

**The Sensitivity of Selected Potentiometric Electrodes for Zn-Monitoring of
Nanofiltration of Industrial Waters**
(Citlivost vybraných potenciometrických elektrod pro sledování Zn při nanofiltraci
průmyslových vod)

Ladislav Novotný, Veronika Kočanová, Libor Dušek, Abraham Kabutey, Renáta Petráňková,
and Aneta Karásková

University Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Department of Environmental and
Chemical Engineering, Studentská 573, CZ-532 10 Pardubice, Czech Republic,
E-mail: nvt.l@seznam.cz

Abstract

The article deals with testing sensitivity and behaviour of selected versions of special electrodes enabling potentiometry of zinc in aqueous solutions. The subject is connected to nanofiltration of industrial waters, testing the zinc electrode ZnE, zinc solid amalgam electrode ZnSAE or other Zn-electrochemically sensitive sensors.

Key words: Potentiometry, Zinc Electrochemically Sensitive Sensors, Nanofiltration, Industrial water.

Úvod

Čištění vod s využitím nanofiltrace patří mezi intenzivně rozvíjené disciplíny^{1,2}. V případě průmyslových vod jsou šance uplatnění této technologie znásobeny tehdy, jedná-li se o roztoky s omezeným počtem přítomných složek. Téma tohoto sdělení je zaměřeno na průmyslové vody obsahující soli zinku, nejčastěji ve formě síranu zinečnatého. Cílem je přitom snížení koncentrace Zn^{2+} nanofiltrací, při souběžné možnosti (byť orientačního) sledování změn koncentrací Zn^{2+} . Běžně se k tomu využívají např. spektrální analytické metody při odběru množství vzorků a jejich odesílání do vybavené analytické laboratoře. Z hlediska provozní praxe je však žádoucí hledat možnosti využití i takových měření, které by mohly poskytovat orientační informace o změnách obsahu Zn^{2+} v uvedených roztocích operativně, pokud možno v blízkosti technologického procesu. Potenciometrická měření mohou takovým požadavkům vyhovovat, jsou-li spojena s využitím potenciometrických elektrod, které poskytují dostatečnou citlivost měření. Přednostně se obvykle pozornost obrací k iontově selektivním elektrodám ISE, jsou-li k dispozici. V případě zinku není však příslušná ISE komerčně běžně k dispozici. Byl proto zvolen postup orientovaný dvěma směry. První z nich byl zaměřen na experimentální zjištění citlivosti komerčně dostupné zinkové elektrody (ZnE) a laboratorní elektrody na bázi pevného amalgámu zinku (ZnSAE). Na něho by pak navázal druhý směr, opírající se o využití pokusného vzorku prototypu Zn-ISE. Otestování potenciometrie se ZnSAE přitom navazovalo na nedávno publikovaná^{3,4} potenciometrická měření s elektrodou typu pevné stříbrné amalgamové elektrody AgSAE, využívané poměrně hojně v oblasti voltametrie⁵⁻⁹. Cílem sdělení je proto poskytnout základní (spíše předběžné) informace, které by ve výsledku umožnily vyhodnotit využitelnost některých řešení pro diskutované účely.

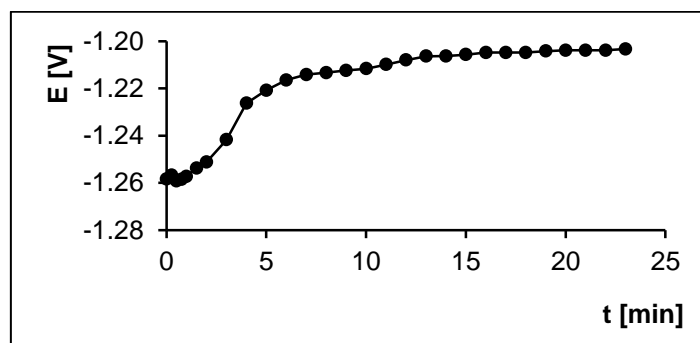
Experimentální část

Pro potenciometrická měření bylo využito uspořádání využívající potenciometrický blok polarografu PA4 (Laboratorní přístroje, Praha) s laboratorně upravenou impedancí, dále průmyslový digitální multimetr IP67 (EXTECH Instruments, USA) s předřazeným laboratorním interface a uspořádání stojanu počítačového Eco-Tribo polarografu s příslušenstvím (ECO-TREND PLUS, Praha). Jako měrné elektrody sloužily zinková elektroda

(Elektrochemické detektory, Turnov), laboratorně připravená pevná zinková amalgámová elektroda ZnSAE popř. i příslušná testovací iontově-selektivní elektroda. Roli referentní elektrody plnila merkurosulfová elektroda (Elektrochemické detektory, Turnov). Roztoky siranu zinečnatého byly připraveny z chemikálií čistoty p.a. za použití demineralizované vody o vodivosti nižší než $0,1 \mu\text{S/cm}$. Během přípravy experimentů byl otestován rozdíl mezi měřeními za přítomnosti a bez přítomnosti vzdušného kyslíku, při laboratorní teplotě. V posledně zmíněné variantě bylo aplikováno bubláni žárovkovým dusíkem čistoty 99,99 % po dobu cca 5 minut. Pro nanofiltraci vodných roztoků ZnSO_4 byla využita aparatura FT 18 (Armfield, UK), chladicí zařízení TAE evo (Armfield, UK) a membrána AFC 40PCI (Membrane Systems, Polsko). Membránový modul zahrnoval 2 ks membránových trubic, jejichž efektivní membránová plocha činila 240 cm^2 , vnitřní průměr 1,25 cm, délka 30 cm.

Výsledky a diskuse

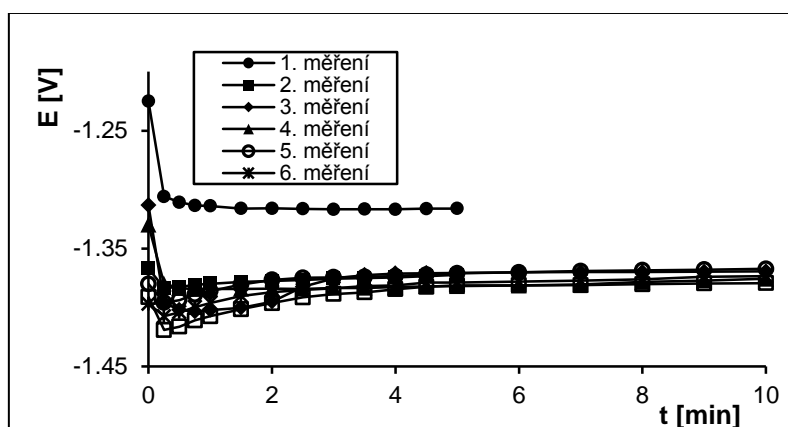
Testovací potenciometrická měření byla prováděna ve vodných roztocích ZnSO_4 v koncentračním rozsahu $1 \cdot 10^{-5}$ až $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l. Nejprve byla pro zmíněné studium použita komerční zinková elektroda ZnE, jejíž detekční část v podobě zinkového drátu o průměru 1 mm vyčnívala z těla elektrody zajišťujícího spolehlivé kontaktování a napojení na měřicí systém. Cylindrický povrch zinkového zakončení byl izolován za horka nalisovaným polypropylenem. Čelo elektrody bylo poté vyleštěno s využitím velmi jemného smirkového kotouče (jemnosti 4000 nebo víc) upevněného na brusku. Takto připravená elektroda napojená přes interface na měřicí systém byla spolu s referentní elektrodou zasunuta do nádoby s měřeným roztokem. V první fázi studia byla sledována závislost potenciálu E elektrody ZnE (vůči referentní elektrodě) na čase t od okamžiku jejího prvního ponoření do roztoku o koncentraci $1 \cdot 10^{-5}$ M ZnSO_4 . Změřená závislost vykazovala výrazně nemonotónní průběh, k jehož ustálení docházelo zhruba po 10 až 15 minutách. Po vyjmutí elektrody z roztoku, jejím následném opětovném ponoření a opakování měření $E-t$ byla získána křivka přibližně monotónního průběhu, vykazujícího dobu potřebnou pro ustálení E opět cca 15 minut – viz Obr. 1. Podobné průběhy se opakovaly i při dalších ponorech.



Obr. 1. Časová závislost potenciálu ($E-t$) ZnE od okamžiku jejího 2. ponoření do roztoku $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l ZnSO_4 .

V následující fázi studia byla měření $E-t$ závislostí uvedeného typu provedena s využitím pevné zinkové amalgámové elektrody ZnSAE. Tato elektroda byla připravena laboratorně pomocí tlakové amalgamace nenaoxidovaného zinku. Geometricky byl její tvar válcovitý a podobně jako v případě AgE povrchově izolovaný nalisovaným polypropylenem, avšak bez mechanického leštění čela elektrody. To vykazovalo vysoký stupeň hladkosti a odlesku již po aplikaci procedury přípravy elektrody. Na Obr. 2 jsou znázorněny i experimentální průběhy $E-t$ závislostí při opakování ponoru ZnSAE a měření v $1 \cdot 10^{-5}$ M ZnSO_4 . V porovnání se ZnE se hodnoty E ustalovaly asi 5krát rychleji, tedy již po 2 až 3 minutách. To naznačuje, že použití

ZnSAE pro potenciometrická měření může být za určitých podmínek výhodnější, než aplikace samotné ZnE. Další systematická měření $E-t$ postupně prováděná při různých koncentracích c ZnSO_4 dle očekávání potvrzovala, že s rostoucím c se čas t potřebný k dosažení první prodlevy $E-t$ zkracoval. Určité rozdíly byly však pozorovány při pokračování registrace $E-t$ závislostí. Testy v přítomnosti vzdušného kyslíku a po jeho vyubublání N_2 ukázaly, že vliv na charakter průběhu $E-t$ neměla přítomnost vzdušného kyslíku v roztoku. Experimentálně získané závislosti změn potenciálu pracovní elektrody ΔE vůči elektrodě referentní vykazovaly v koncentračním rozsahu řádově 10^{-4} až 10^{-2} mol/l přibližně lineární závislost na $\log c$, se strmostí okolo 50 mV na jednotku $\log c$. Na to navazovaly experimenty zaměřené jednak na možnost určení koncentrace ZnSO_4 ve vzorcích z nanofiltračního systému (u nichž byla koncentrace Zn stanovena nezávisle pomocí optické emisní spektrometrie), jednak na možnost sledování Zn^{2+} pomocí příslušné ISE.



Obr. 2. Časové závislosti potenciálu ($E-t$) ZnSAE od okamžiku jejího ponoření do roztoku $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l ZnSO_4 .

Závěr

Získané předběžné výsledky naznačily možnost využití potenciometrických měření na uvedených typech elektrod pro operativní sledování průběhu odstraňování zinku z roztoků ZnSO_4 pomocí nanofiltrace. Zahrnutí dalších dat umožní spolehlivě porovnat testované varianty.

Poděkování

Tato práce vznikla s podporou projektu MSMT č. SGS_2016_002.

Literatura

1. Gherasim C.V., Hancková K., Palarčík J., Mikulášek P.: *J. Membr. Sci.* 490, 46 (2015).
2. Frarès N. B., Taha S., Dorange G.: *Desalination* 185, 245 (2005).
3. Novotný L., Petráňková R.: *Anal. Lett.* 49, 161 (2016).
4. Novotný L., Kočanová V., Langášek P., Petráňková R.: *XXXV. Moderní elektrochemické metody, Jetřichovice, 18. – 22. 5. 2015*, Sborník přednášek (BEST Servis Ústí nad Labem, ed.), str. 108.
5. Novotný L., Yosypchuk B: *Chem. Listy* 94, 1118 (2000).
6. Yosypchuk B., Novotný L.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 141 (2002).
7. Barek J., Fischer, Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B., Zima J.: *Electroanalysis* 19, 2003 (2007).
8. Yosypchuk B., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 189 (2009).
9. Šelešovská R.: *Habilitační práce*. Univerzita Pardubice, Pardubice 2015.