

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Wydział Chemii UMCS

Kazimierz SYKUT, Grażyna DALMATA, Jadwiga SABA, Mirosław KUJAWA

**Zastosowanie tiomocznika do usuwania inhibicji procesów
elektrodowych spowodowanej poliglikolami etylenowymi**

Application of Thiourea in Reducing the Inhibition of Electrode Processes Caused by
Ethylene Polyglycols

Nieaktywne polarograficznie substancje organiczne ulegające specyficznej adsorpcji na powierzchni rtęci wpływają na przebiegające na niej procesy elektrodowe, powodując zmianę ich szybkości. Jako substancje inhibitujące procesy elektrodowe stosowano poliglikole etylenowe (PGE) o różnych masach cząsteczkowych, przewidując różnicę ich wpływu na kinetykę tych procesów.

Łukaszewski [1] stwierdził, że najsłabsze działanie inhibitujące wykazują PGE o najniższych masach cząsteczkowych: 200, 300, 400. Jest to prawdopodobnie związane z innym typem oddziaływania między poszczególnymi merami. Według Roscha [2, 3] w roztworach PEG o liczbie merów $n < 11$ charakteryzują się budową zygzakowatą, a PEG o $n > 11$ – budową meandrową. Budowa PEG jest podobna do wielu produktów technicznych stosowanych jako substancje powierzchniowo aktywne. PEG są dobrze rozpuszczalne w wodzie i ulegają silnej adsorpcji na rtęci.

Adsorpcja niektórych substancji organicznych na rtęci prowadzi także do przyspieszenia procesów elektrodowych, o ile spełnione są warunki określone regułą cap-pair [5, 6]. Wprowadzenie takich substancji do roztworu zawierającego PEG powinno usuwać ich działanie inhibitujące.

W niniejszej pracy zastosowano tiomocznik (TM) do usuwania inhibicji odwracalnej redukcji jonów Cd^{2+} i quasiodwracalnej redukcji jonów Zn^{2+} . Elektrodredukcja tych procesów była inhibitowana obecnością PGE o masach cząsteczkowych 400, 1500, 9000. Wybór TM podyktowany był jego własnościami przyspieszającymi w stosunku do wybranych depolaryzatorów [7, 8].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i odczynniki

Do pomiarów stosowano układ trójelektrodowy:

- kąpiąca elektroda rtęciowa o wydajności $0,908 \text{ mg s}^{-1}$ i czasie kapania 7s przy wysokości zbiornika z rtęcią 50 cm,
- nasycona elektroda kalomelowa wypełniona roztworem NaCl,
- dno rtęciowe lub spirala platynowa jako elektroda pomocnicza.

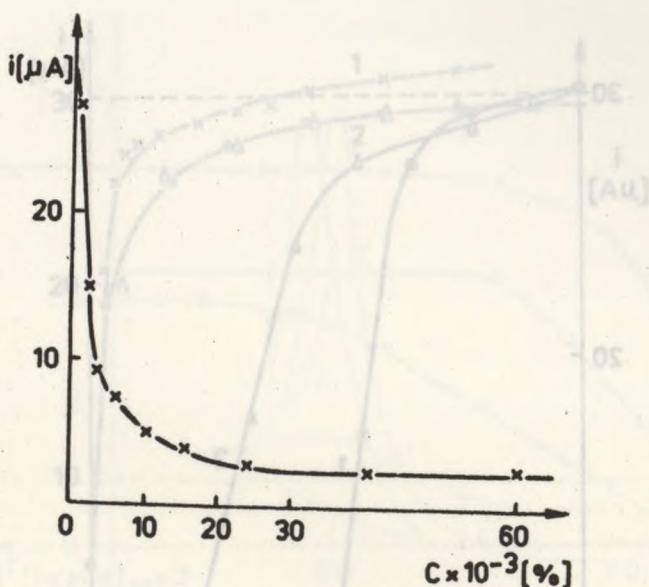
Pomiary prowadzone były przy użyciu polarografów OH-104 firmy Radelkis, PA-4 firmy Laboratorni Pristroje, pehametru N-512-2.

Pojemność różniczkową warstwy podwójnej obliczano ze składowych impedancji mierzonych przy częstotliwości 800Hz za pomocą miernika EIM-2, sterowanego komputerem. Roztwory sporządzano z odczynników cz.d.a. firmy POCh lub Merck i wody redestylowanej. Roztwory doprowadzono do $\text{pH}=5$ za pomocą HClO_4 lub NaOH. Stosowano rtęć dwukrotnie destylowaną. Do odtleniania roztworów używano azot przepuszczony uprzednio przez płuczki zawierające kwaśny roztwór siarczanu wanadylu. Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze $298 \pm 0.1\text{K}$.

WYNIKI I DYSKUSJA

Wprowadzenie PGE do roztworu zawierającego jony Cd^{2+} i Zn^{2+} powoduje wyraźną inhibicję elektrowypróżnienia tych jonów obserwowaną jako zmniejszenie prądu pików sw. Ryciny 1 i 2 przedstawiają zależność prądu pików sw redukcji $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ i Zn^{2+} w $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ przy $\text{pH}=5$ od stężenia PGE 400, 1500 i 9000. Niewielkie stężenia PGE (poniżej 0.001%) hamują nieznacznie redukcję jonów Cd^{2+} . Dalszy wzrost stężenia PGE powoduje gwałtowny spadek prądów pików sw, szczególnie w przypadku PGE 1500 i 9000. Dla stężeń PGE większych od 0.005% uzyskuje się jeszcze niewielkie piki sw kadmu, których wysokość praktycznie nie zmienia się ze wzrostem stężenia PGE. Nieco inną zależność otrzymuje się dla PGE 400, który znacznie słabiej inhibituje elektrowypróżnienie jonów Cd^{2+} . Dla stężeń PGE 400 wyższych od 0,002% występuje coraz wolniejszy spadek wysokości pików kadmu, jednak pozostają one wielokrotnie wyższe niż w obecności PGE 1500 i 9000.

Inhibujące działanie wszystkich badanych PGE na elektrowypróżnienie jonów Zn^{2+} jest identyczne. Dla stężeń PGE w zakresie 0-0.002% obserwuje się wyraźny spadek wysokości pików ze wzrostem stężenia PGE, wyższe stężenia PGE nie wpływają na wysokość pików cynku. Należy podkreślić, że potencjały pików kadmu nie zmieniają się w obecności PGE, natomiast w przypadku redukcji jonów Zn^{2+} wzrost stężenia PGE powoduje przesunięcie potencjałów pików cynku w kierunku potencjałów bardziej ujemnych. Wpływ ten ilustruje tab. 1.



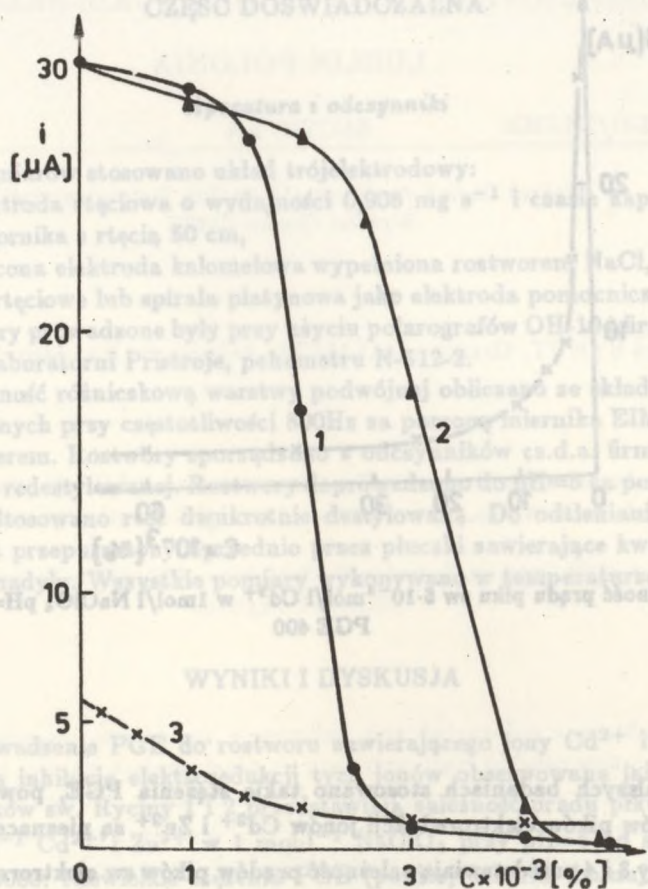
Ryc. 1. Zależność prądu pikowego $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l Cd^{2+} w 1 mol/l NaClO_4 pH=5 od stężenia PGE 400

W dalszych badaniach stosowano takie stężenia PGE, powyżej których zmiany prądów pików elektroredukcji jonów Cd^{2+} i Zn^{2+} są nieznaczne.

Ryciny 3 i 4 przedstawiają zależność prądów pików od elektroredukcji jonów Zn^{2+} i Cd^{2+} w obecności PGE od stężenia TM. Wzrost stężenia TM w roztworze powoduje stopniowe usuwanie inhibującego działania PGE. TM skuteczniej

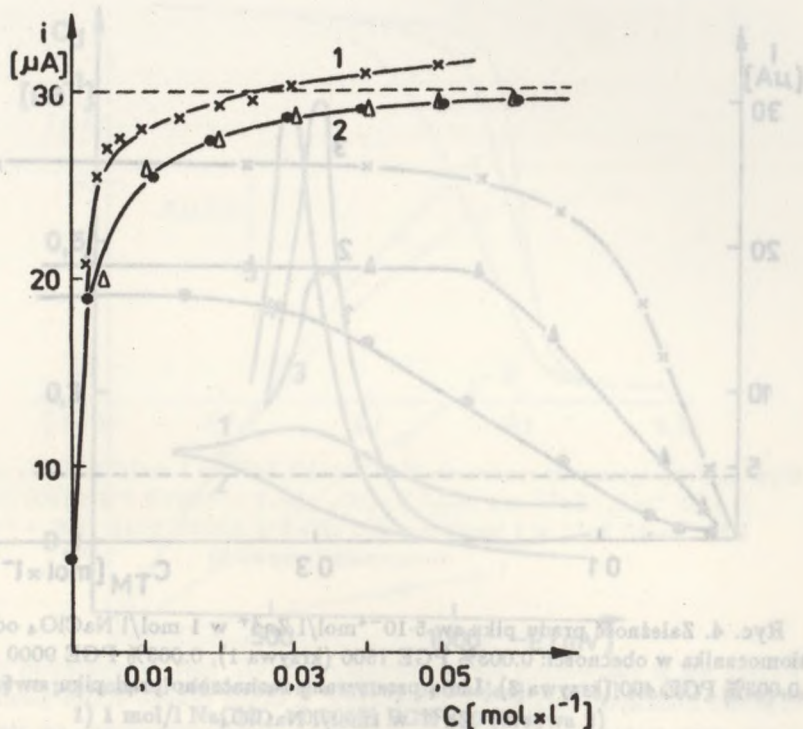
Tab. 1. Potencjały pików od redukcji $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l Zn^{2+} w 1 mol/l NaClO_4 pH=5 dla różnych stężeń PGE 400, 1500 i 9000

Stężenie poliglikoli (%)	Potencjał pikowy (V)		
	PGE 400	PGE 1500	PGE 9000
0	1.02	1.02	1.02
0.001	1.05	1.04	1.02
0.002	1.15	1.17	1.02
0.003	1.17	1.39	1.32
0.004	—	1.43	1.30
0.005	1.20	1.42	1.47



Ryc. 2. Zależność prądu pikowego $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l Cd}^{2+}$ w 1 mol/l NaClO_4 , $\text{pH}=5$ od stężenia PGE 1500 (krzywa 1); PGE 9000 (krzywa 2); $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l Zn}^{2+}$ w 1 mol/l NaClO_4 , $\text{pH}=5$ od stężenia PGE 400 (krzywa 3)

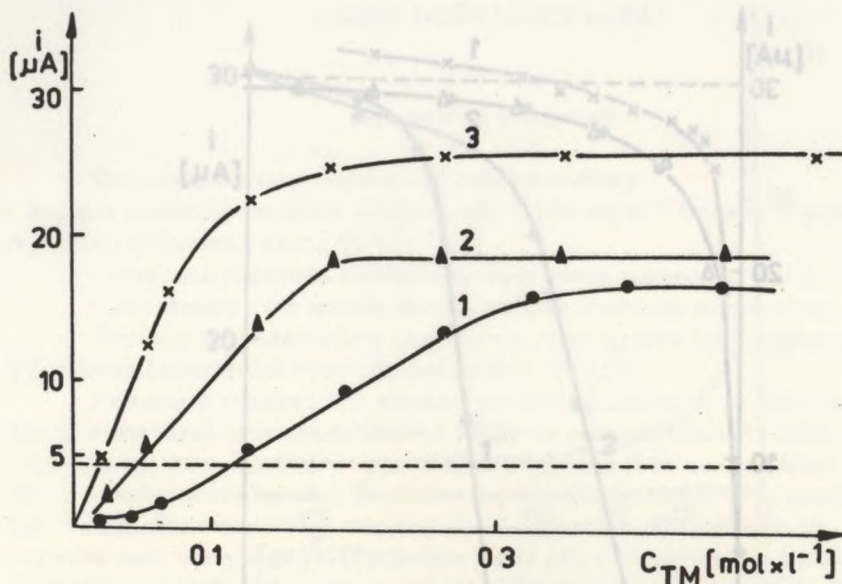
usuwa inhibujący wpływ PGE 400 na elektroredukcję jonów Cd^{2+} , niż PGE 1500 lub PGE 9000. W obecności tych dwóch detergentów przy dostatecznie dużym stężeniu TM uzyskuje się piki kadmu nieco niższe od otrzymanych w nieobecności PGE, natomiast usuwanie inhibicji przez TM w roztworze zawierającym PGE 400 prowadzi dla stężeń TM większych od $0.03 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ do otrzymania pików wyższych niż w roztworze nie zawierającym detergentów.



Ryc. 3. Zależność prądu pikowego $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l Cd}^{2+}$ w 1 mol/l NaClO_4 pH=5 od stężenia tiomocznika w obecności: 0.025% PGE 400 (krzywa 1); 0.003% PGE 1500 lub 9000 (krzywa 2). Linia przerywaną zaznaczono prąd pikowy $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l Cd}^{2+}$ w 1 mol/l NaClO_4 pH=5

Różnice w działaniu TM w przypadku elektroredukcji jonów Zn^{2+} inhibowanej PGE są ewidentne. Całkowite usunięcie inhibicji spowodowanej obecnością PGE 400, 1500 i 9000 następuje po wprowadzeniu do roztworu odpowiednio 0.02, 0.12 i 0.04 mol/l TM. Należy zauważyć, że wprowadzenie większych ilości TM powoduje dalszy wzrost prądów pików sw cynku, aż do uzyskania plateau, przy czym największe efekty przyspieszenia uzyskuje się w obecności PGE 400, nieco mniejsze dla PGE 9000 i PGE 1500. TM jednak nie przyspiesza elektroredukcji cynku w takim stopniu, jak to ma miejsce w roztworach nie zawierających PGE.

Rycina 5 przedstawia krzywe pojemności różniczkowej roztworów $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$, z dodatkiem badanych PGE oraz w obecności TM. Krzywe pojemności różniczkowej roztworów zawierających wszystkie badane PGE mają niemal identyczny przebieg, który wskazuje na adsorpcję PGE na powierzchni KER w całym badanym zakresie potencjałów. Wprowadzenie TM do roztworu NaClO_4 zawierającego każdy z badanych PGE powoduje podwyższenie pojemności różniczkowej.

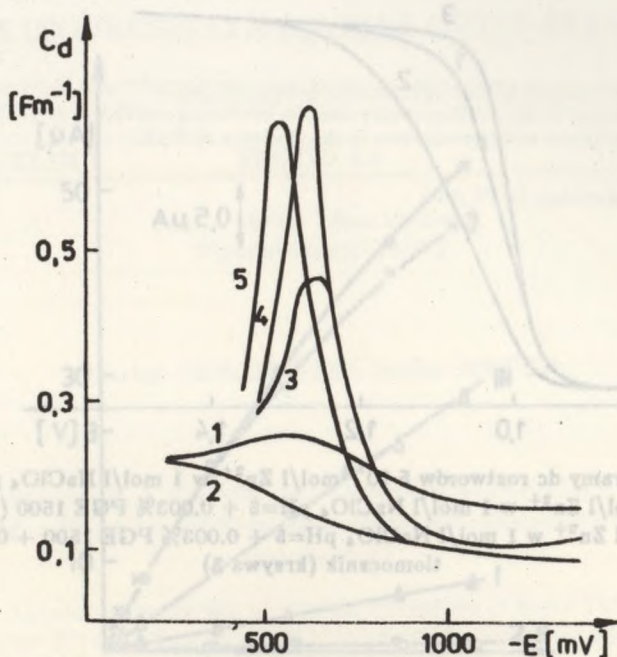


Ryc. 4. Zależność prądu pikowego $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l Zn^{2+} w 1 mol/l $NaClO_4$ od stężenia tiomocznika w obecności: 0.003% PGE 1500 (krzywa 1), 0.003% PGE 9000 (krzywa 2), 0.003% PGE 400 (krzywa 3). Linia przerywana zaznaczono prąd pikowy $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l Zn^{2+} w 1 mol/l $NaClO_4$.

węj w stosunku do roztworu zawierającego detergent. W zakresie potencjałów redukcji jonów Cd^{2+} występuje podwyższenie pojemności różniczkowej także w stosunku do elektrolitu podstawowego w postaci wykształconego pików, którego potencjał rośnie wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej PGE. W obszarze potencjałów redukcji cynku występuje po dodaniu tiomocznika podwyższenie pojemności różniczkowej dla PGE 400 i 1500 w stosunku do elektrolitu zawierającego wyżej wymienione PGE. Zachowanie takie świadczy o powstawaniu mieszanych warstw adsorpcyjnych. Niewielki wzrost pojemności różniczkowej wskazuje na penetrację warstwy adsorpcyjnej przez drobiny TM tworzące kompleks aktywny z jonami Zn^{2+} . Takie zachowanie zaobserwowano także w stosunku do innych detergentów [9, 10].

WNIOSKI

Wprowadzenie poliglikoli do roztworu znacznie zmniejsza prąd pikowy elektroredukcji jonów Cd^{2+} i Zn^{2+} , nie następuje jednak całkowite wytlumienie pików, tak jak to obserwuje się w obecności innych detergentów [9, 10]. Odwracalność redukcji badanych depolaryzatorów zmniejsza się tylko do pewnej granicy i przy dalszym wzroście stężenia PGE w roztworze nie zmienia się. Przesunięcie poten-

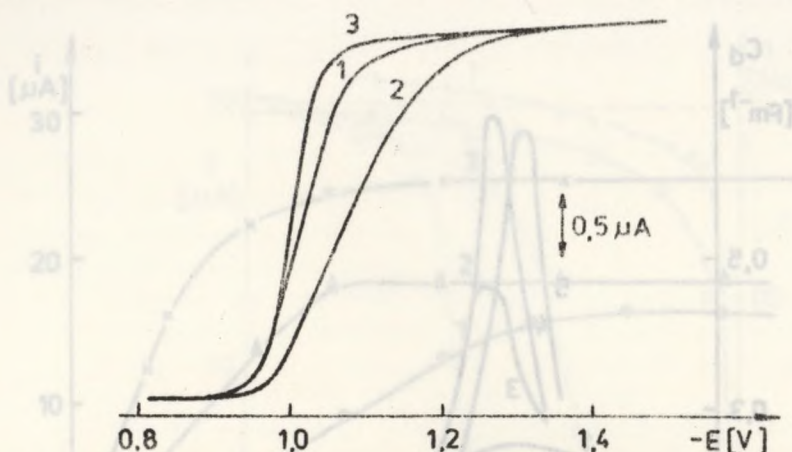


Ryc. 5. Ksrywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej: 1 mol/l NaClO_4 (ksrywa 1)
 1 mol/l NaClO_4 + 0.003% PGE 400 (ksrywa 2)
 1 mol/l NaClO_4 + 0.003% PGE 400 + 0.25 mol/l tiomocznik (ksrywa 3)
 1 mol/l NaClO_4 + 0.003% PGE 1500 + 0.25 mol/l tiomocznik (ksrywa 4)
 1 mol/l NaClO_4 + 0.003% PGE 9000 + 0.25 mol/l tiomocznik (ksrywa 5)

cjału piku redukcji cynku w kierunku potencjałów ujemnych ze wzrostem stężenia PGE może być spowodowane faktem, że jony cynku redukują się w zakresie potencjałów maksymalnej adsorpcji PGE na powierzchni rtęci [1]. Nie można również wykluczyć tworszenia się kompleksów Zn-PGE ze względu na istnienie wolnych par elektronowych przy atomach tlenu poliglikoli.

Działanie poliglikoli etylenowych o wzrastających masach cząsteczkowych na elektroredukcję jonów Zn^{2+} jest bardzo podobne, natomiast w przypadku elektroredukcji jonów Cd^{2+} PGE 400 inhibituje reakcję mniej skutecznie, a do osiągnięcia plateau na ksrywach wymagane jest prawie pięciokrotne wyższe stężenie detergenta, niż w przypadku PGE 1500 lub PGE 9000 (ryc. 1,2). Jest to zgodne z wynikami badań Łukaszeńskiego [1].

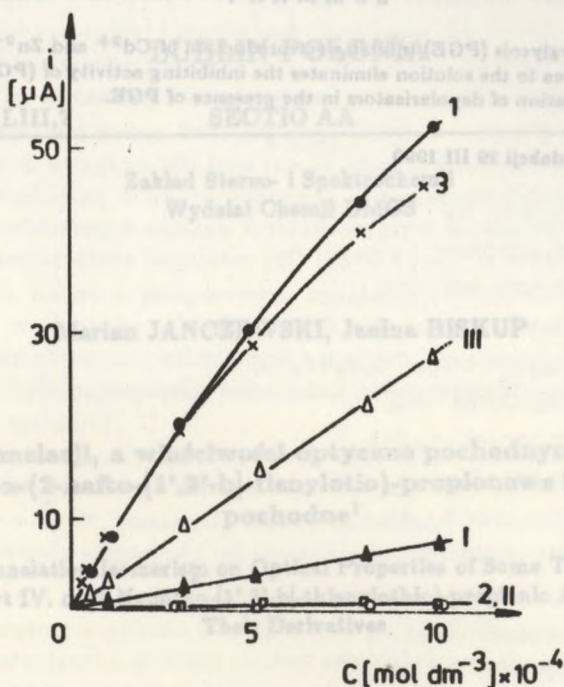
TM usuwa inhibicję procesu elektroredukcji jonów Cd^{2+} i Zn^{2+} spowodowaną przez poliglikole etylenowe. Obecność niewielkich ilości TM w roztworze usuwa inhibicję elektroredukcji jonów Cd^{2+} , lecz nie zawsze uzyskuje się takie wysokości pików jak w roztworach nie zawierających detergentów. Usunięcie inhibicji elektroredukcji jonów Zn^{2+} wymaga znacznie większych ilości TM, otrzymywane piki są



Ryc. 6. Polarogramy dc roztworów $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l Zn^{2+} w 1 mol/l $NaClO_4$ pH=5 (krzywa 1) $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l Zn^{2+} w 1 mol/l $NaClO_4$ pH=5 + 0.003% PGE 1500 (krzywa 2) $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l Zn^{2+} w 1 mol/l $NaClO_4$ pH=5 + 0.003% PGE 1500 + 0.35 mol/l tiomocznik (krzywa 3)

wyższe niż w roztworach nie zawierających PGE. Jest to wynikiem różnej odwracalności badanych reakcji elektrodowych, a także innego stanu powierzchni elektrody przy potencjalach redukcji badanych depolaryzatorów, co jest szczególnie widoczne w przypadku elektroredukcji jonów Cd^{2+} , gdy wprowadzenie TM do roztworu powoduje znaczne zmiany pojemności różniczkowej (ryc. 5). Usuwanie inhibicji elektroredukcji jonów Cd^{2+} i Zn^{2+} związane jest ze wzrostem odwracalności tych procesów elektrodowych w obecności TM. Świadczy o tym zmiana nachylenia fal stałoprądowych (ryc. 6) oraz zmieszenie szerokości pików sw.

Przedstawione rezultaty badań pozwalają na wykorzystanie TM do oznaczania depolaryzatorów w roztworach zawierających PGE. Rycina 7 przedstawia krzywe kalibracyjne dla oznaczania jonów Cd^{2+} i Zn^{2+} . W przypadku redukcji jonów Zn^{2+} otrzymuje się zależność prostoliniową w zakresie stężeń stosowanych w polarografii, natomiast dla redukcji jonów Cd^{2+} liniowość występuje dla stężeń mniejszych od $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Prostoliniowy przebieg krzywych kalibracyjnych umożliwia stosowanie metody dodatku wzorca, która nie wymaga znajomości stężenia detergentów w badanym roztworze.



Ryc. 7. Krzywe kalibracyjne do oznaczania jonów Zn^{2+} w 1 mol/l NaClO_4 (krzywa I) Zn^{2+} w 1 mol/l NaClO_4 + 0.003% PGE 1500 (krzywa II) Zn^{2+} w 1 mol/l NaClO_4 + 0.003% PGE 1500 + 0.35 mol/l tiomocznik (krzywa III) Cd^{2+} w 1 mol/l NaClO_4 (krzywa 1) Cd^{2+} w 1 mol/l NaClO_4 + 0.003% PGE 1500 (krzywa 2) Cd^{2+} w 1 mol/l NaClO_4 pH=5 + 0.003% PGE 1500 + 0.35 mol/l tiomocznik (krzywa 3)

L I T E R A T U R A

- [1] Lukaszewski Z., *Rozprawa habilitacyjna*, Politechnika Poznańska, 1978.
- [2] Rösch M., *Kolloid.Z.* 147, (1956), 80.
- [3] Rösch M., *Kolloid.Z.* 150, (1957), 153.
- [4] Batorycka H., Lukaszewski Z., *Anal.Chim.Acta*, 162 (1984), 215 i 207.
- [5] Sykut K., Dalmata G., Nowicka B., Saba J., *J.Electroanal. Chem.*, 90 (1978) 299.
- [6] Sykut K., Dalmata G., Marczevska B., Saba J., *Pol.J.Chem.*, w druku.
- [7] Souto R.M., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H., *J.Electroanal. Chem.*, 201 (1986) 33.
- [8] Sykut K., Saba J., Marczevska B., Dalmata G., *J.Electroanal. Chem.*, 178 (1984) 295.
- [9] Sykut K., Dalmata G., Nowicka B., Saba J., *Anal. Chem. Acta* 118 (1980), 369.
- [10] Sykut K., Dalmata G., Saba J., Marczevska B., *Chem. Anal.* w druku.

