

от коррозионно-механических разрушений в наводороживающих средах. — Чернигов: ВСНТО, 1983. — 69 с.

10. Беспямятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. — Л.: Химия, 1985. — 528 с.

11. Временный классификатор токсичных промтов. — М.: Минздрав, ГКНТ СССР, 1987. — 25 с.

12. Методические рекомендации по определению ущерба от коррозии. — М.: ВАКОР, 1990. — 39 с.

13. Замай Ж.В. Исследование и разработка мето-

дов утилизации некондиционного пестицида Р в технологии обработки металлов. — Автореф. дис. к.т.н. — Запорожье: ЗГИА, 1997. — 23 с.

14. Інгібітори корозії на основі невикористаних пестицидів / В.Г. Старчак, Ж.В. Замай та ін. // Екологія. Екотехнологія. — 1996. — С.98–110.

15. Протикоррозионные материалы на вторичном сырье / В.Г. Старчак, Ж.В. Замай и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 1996. — № 6. — С.100–103.

Поступила в редакцию 02.11.98

УДК 543.257.5.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД В АНАЛИЗЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА И ДИОКСИБЕНЗОЛОВ

В.И. Супрунович, И.А. Плаксиенко, Ю.И. Шевченко, А.С. Гринько, Е.В. Кублик

Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепродзержинск

Разновидность вольтамперометрии - амперометрическое титрование с двумя поляризующимися электродами остается перспективным для оперативного химического контроля и решения некоторых технологических задач. Индивидуальные формы кривых, характерные для сопряженных и смешанных электрохимически обратимых систем, позволяют, в случае последовательно протекающих реакций в растворе, определять несколько компонентов одним титрованием. Чувствительность метода можно повысить увеличением площади индикаторных Pt электродов, сохраняя правильность и воспроизводимость анализа [1].

При определении ряда органических оксисоединений, в частности и гидрохинона, титриметрическими методами с различными способами фиксации точки эквивалентности используются, наряду с $K_2Cr_2O_7$, растворы перхлората и сульфата церия (IV) [2].

Авторами изучена возможность и найдены оптимальные условия определения пирокатехина (ПК), гидрохинона (ГХ), резорцина (Р), фенола (Ф) и анализа их смесей солями церия (IV) амперометрическим титрованием с двумя индикаторными электродами. В качестве фоновых электролитов применялись 1М раствор H_2SO_4 и 2-6 М - $HClO_4$. Подъем тока после точки эквивалентности выше в перхлоратной среде, так как $E_{Ce^{IV}/Ce^{III}}^0$ на этом фоне самый высокий - 1,7 В. Титрования проводились на биамперометрическом анализаторе-БАН-УНИИЗ.

Кривые титрования ПК и ГХ - контрастны. Они имеют классическую колоколообразную фор-

му (рис. 1, кривая 1). Высота "колокола" зависит от концентраций и налагаемого напряжения (0,025-0,200 В). Мольное соотношение компонентов ПК(ГХ): $Ce(IV)$ в к.т.т стабильно и равно 1:2. Последнее соответствует окислению гидрохинонов в соответствующие хиноны. Для различных количеств ПК и ГХ (от 20 мкг до 28 мг) относительное стандартное отклонение, S_r , меньше 0,03. Минимально определяемые концентрации 2 и 1 мг/л соответственно.

Двухатомный фенол - резорцин, при окислении хиноидных структур не образует. Тем не менее, Р быстро и строго стехиометрично титруется раствором церия (IV) с выделением малора-

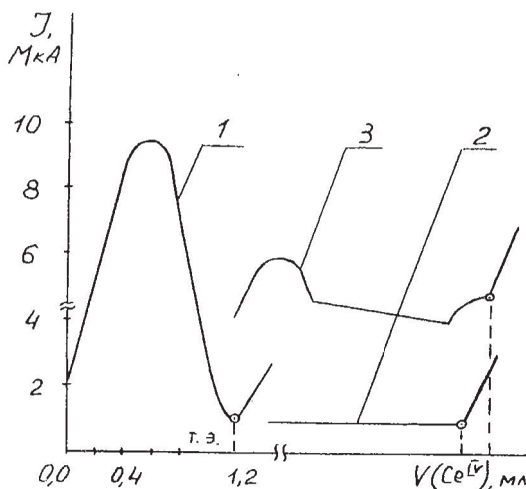


Рис. 1. Индивидуальные формы кривых амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами гидрохинона и пирокатехина (1), резорцина (2), фенола (3) сульфатом церия (IV)

створимого продукта реакции и кривая титрования имеет другую форму (рис. 1, кривая 2). $[P]:[Ce(IV)]$ в к.т.т. составляет 1:5.

Солями церия может быть оттитрован и фенол (0,108 - 3,183 мг). Реакции, проходящие в растворе, носят сложный характер. Механизм протекающих процессов является предметом отдельного исследования. На кривых титрования фиксируются несколько перегибов, соответствующих соотношениям $[Ф]:[Ce(IV)] = 1:2, 1:5$ и $1:6$ (рис. 1, кривая 3). Наиболее четок последний, который и принят за к.т.т. После соотношения 1:6 в растворе появляется избыток титранта и рост тока обусловлен работой обратимой пары Ce^{IV}/Ce^{III} . Минимально определяемые концентрации резорцина и фенола - 4 мг/л.

Определению ПК, ГХ, Р и Ф не мешают ацетон, этиловый спирт, глицерин, так как в условиях проведения анализа они не реагируют с титрантом. Более сильные восстановители, присутствующие в промышленных и сточных водах, окисляются $Ce(IV)$ раньше оксисбензолов. Предложено определение "окисляемости" по церию. Перегиб на кривых позволяет определять в последствии другие компоненты (рис. 2, кривая 1).

Особый интерес представляет возможность амперометрического определения одних оксисбензолов в присутствии других. Для смесей таких соединений найдено ряд закономерностей:

- гидрохинон и пирокатехин, имея разные редокс-потенциалы, окисляются церием (IV) последовательно и титруются дифференцировано (рис. 2, кривая 1). Допустимое значение мольных концентраций ГХ:ПК лежит в пределах 1:6 - 4:1;

- последовательно титруются фенол и резорцин, но кривые менее контрастны;

- в смесях, содержащих ГХ(ПК) ($C > 10^{-4}$ моль/л) и Р(Ф) ($C < 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л),

дифференцировано оттитрованы двух-, трех- и четырехкомпонентные системы ГХ(ПК) - Ф(Р), ГХ - ПК - Р(Ф), ГХ - ПК - Ф - Р (рис. 2, кривые 1-3 и рис. 3).

При более высоких содержаниях Р и Ф по отношению к ПК(ГХ) точная количественная дифференциация компонентов невозможна, но контур кривых сохраняется, и общий расход титранта соответствует сумме всех составляющих. Такие кривые дают качественную характеристику анализируемого раствора и полуколичественную информацию. Для более точной идентификации ПК и ГХ титрование смеси проводится с наложением на электроды разной ЭДС. При $E < 0,025$ В обратима только пара Х/ГХ. Так как "степень обратимости" ПХ около 0,04 В, то колоколообразная форма кривой для этого оксисбензола проявляется только при $E > 0,05$.

Используя общий контур кривой титрования смеси (рис. 3) в качестве теста на содержание в водах диоксисбензолов и фенола, следует обращать внимание на внешние эффекты и поведение редокс-индикатора дипиридила $Fe(II)$. Индикатор меняет окраску после взаимодействия ГХ и ПК с $Ce(IV)$, но перед Ф и Р.

Полученные результаты позволяют рекомендовать сульфат церия (IV) для индивидуального определения ПК, ГХ, Ф и Р в различных материалах. В случае высокого содержания фенола его предварительно отгоняют. Разработанные методики определения диоксисбензолов, отличающиеся простотой выполнения и экспрессностью, использованы в анализе промышленных сточных вод коксохимического производства. При содержании гидрохинона и резорцина 8,1 и 4,2 мг/л найдено $(8,2 \pm 0,04)$ мг/л и $(4,2 \pm 0,07)$ мг/л соответственно. Время проведения анализа по непосредственному определению нелетучих фенолов 10 - 15 мин.

На основании форм общих кривых титрова-

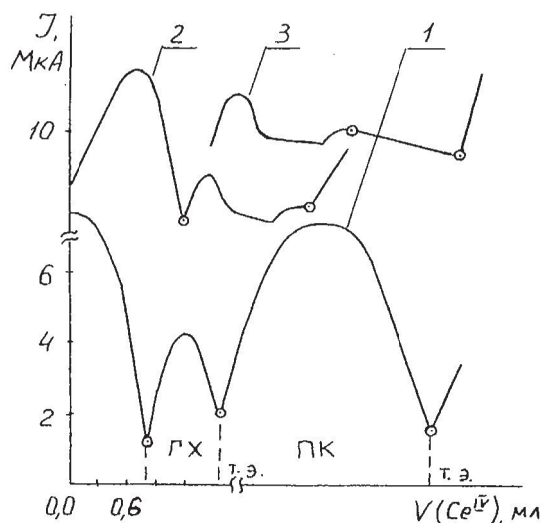


Рис. 2. Кривые амперометрического титрования смесей диоксисбензолов и фенола: окисляемость+ГХ+ПК(1), ПК+Ф(2), Ф+Р(3) раствором $Ce_2(SO_4)_3$; $DE=0,1$ В

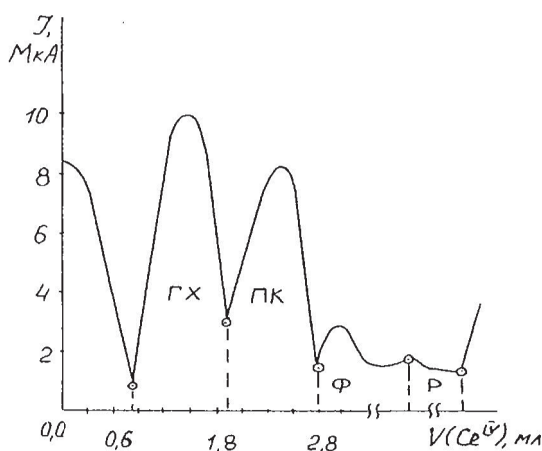


Рис. 3. Общий контур кривых титрования четырехкомпонентной системы (ГХ+ПК+Ф+Р) раствором $Ce_2(SO_4)_3$ на фоне 2М H_2SO_4

ния (учитывая, что каждый компонент имеет свой индивидуальный контур кривой) уточнены условия адсорбционной очистки воды. При выборе эффективных сорбентов использован принцип избирательности адсорбции Нечаева [3,4]. Найдено, что ПК и ГХ хорошо сорбируются на оксиде цинка ($I_p=8,0$ эВ), а Р и Ф - на оксиде марганца ($I_p=8,35$ эВ). Угли БАУ и ОС - 1 сорбируют фенол, но не полностью извлекают пирокатехин. Для количественной сорбции ПК можно применять каолин, ZnO , Al_2O_3 . Зная характер загрязнения вод для полной очистки подбирались комбинированные сорбенты.

УДК 541.138

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ЦИНК-МАРГАНЕЦ

Д.А. СУХОМЛИН, В.В. ГЕРАСИМОВ

Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепрпетровск

Одним из перспективных видов покрытий на основе цинка является цинк-марганцевое, которое при определенном соотношении компонентов обладает высокой коррозионной стойкостью, паяемостью, свариваемостью, способностью к фосфатированию и нанесению полимерных покрытий. Получение подобных сплавов возможно из электролитов, содержащих в качестве комплексонов соли оксикислот. Однако, несмотря на большой интерес, который вызывают эти технологии, особенности электроосаждения сплава $Zn-Mn$ и его антикоррозионные свойства недостаточно изучены [1,2].

Целью настоящей работы было изучение кинетики разряда ионов цинка и марганца из сульфатно-цитратных электролитов, исследование влияния различных факторов на скорость электродных реакций и технологические показатели электроосаждения сплава цинк-марганец, разработка оптимальных условий электролиза, изучение структуры и фазового состава осажденных цинк-марганцевых покрытий, выяснение причин их высокой коррозионной стойкости.

Значительная разность между равновесными электродными потенциалами цинка и марганца предопределяет электроосаждение сплава в условиях, когда разряд ионов цинка происходит на предельном токе, а электроосаждение марганца протекает по электрохимическому механизму [3]. Поэтому с увеличением плотности тока содержание марганца в осадке должно расти, что и наблюдается экспериментально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Супрунович В.И., Усатенко Ю.И., Ямнова Т.П. О возможности применения 8-меркаптохинолина в амперометрическом титровании на двух индикаторных электродах // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 1974. — Вып.34. — С.18 — 25.
2. Кольтгоф И.М., Белчер Р. Объемный анализ. — Т.3. — М.: ГНТИ хим. лит., 1961. — 840 с.
3. Нечаев Е.А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. — Харьков: Вища школа, 1989. — 144 с.

Поступила в редакцию 02.11.98

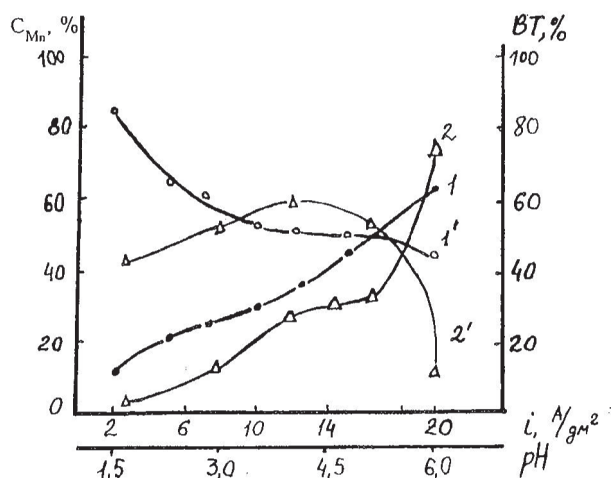


Рис. 1. Зависимость содержания марганца в покрытии (1,2) и выхода сплава по току (1', 2') от: 1 - плотности тока (pH 5,3); 2- кислотности электролита ($i=10$ А/дм²). Состав электролита, М: $ZnSO_4$ -0,25; $MnSO_4$ -0,25; $Na_3C_6H_5O_7$ -0,6

Так, из электролита состава 0,25 М $ZnSO_4$ +0,25 М $MnSO_4$ +0,6 М $Na_3C_6H_5O_7$ (pH 5,3) при плотности тока 2 А/дм² образуются осадки сплава с содержанием марганца 10 %, а при 10 А/дм² - 30% марганца (рис. 1). Выход по току сплава при этом падает с 85% до 55% вследствие увеличения скорости выделения водорода, разряд которого на марганце протекает с меньшим перенапряжением, чем на цинке. Увели-