

родностью и высокой селективностью по отношению к анионам фосфатов. Предложенная методика не требует термостатирования ионообменной колонки и имеет высокую скорость фильтрации жидкости через нее, что позволило значительно сократить время проведения анализа.

Разработанная методика успешно апробирована на реальных объектах пищевого производства и может быть предложена для анализа, как сухих смесей пищевых добавок, так и для анализа любого сырья и готовой пищевой продукции.

Бібліографічні посилання

1. Гончаров Г. Фосфатні препарати: цінні, корисні. / Г. Гончаров, І. Страшинський // Харч. і перероб. пром-сть. – 2002. – № 12, – С. 24–25.
2. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии / М. Мархол – М., 1985. – 264 с.
3. Пат. 10163954 Германия, МПК⁷ А 23 L 3/358. Verwendung einer Phosphatmischung zur Herstellung von konzentrierten Lösungen und Salzlake für die Nahrungsmittelindustrie. / Braun P., Fischer-Nagele U., Neumann F. – N 10163954.6; заявл. 22.12.2001; опубл. 04.09.2003.
4. Пат. 63511 Украина, МПК⁷ А 23 L 1/22. Суміш харчова фосфатна / Г. І. Гончаров, В. В. Фоменко, І. М. Страшинський – N 2003043844 ; заявл. 25.04.2003 ; опубл. 15.01.2004.
5. Перспективная технология вареного сгущенного молока с сахаром. / Л. В. Голубева, Л. Э. Глаголева, Д. В. Ключникова и др. // Теория и практика новых технологий в производстве продуктов питания: Сб. научн. тр. участников Межрегионального научно-практического семинара, 2005. – Омск; 2005, С. 29.
6. Семенова А. А. Законодательные и практические аспекты контроля за применением пищевых фосфатов при производстве мясных продуктов. / А. А. Семенова, Г. П. Горюшко, А. А. Мотовилина, В. В. Тюгай // Все о мясе. – 2004. – № 1, с. 13-18.
7. Уильямс У. Дж. Определение анионов / У. Дж. Уильямс. – М.; 1982. – 624 с.
8. Timoty V. Peters Analysis of mixtures of the condensed phosphates by ion-exchange chromatography / Timoty V. Peters, Wm. Rieman III // Anal. Chem. Acta. – 1956, – V.14, – P 131–135.
9. Zbigniew W. Produkcja MCP i DCP metoda niskotemperaturowa. / W. Zbigniew // Czas. techn., PKrak. – 2001. – № 4, С. 74 – 79.

Надійшла до редакції 15.01.09

УДК 541.13

В.Ф. Варгалюк, В.А. Полонський, О.С. Орленко, Р.С. Вовк

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

ВПЛИВ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ НА ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЮ МІДІ З СУЛЬФАТНОКИСЛИХ РОЗЧИНІВ

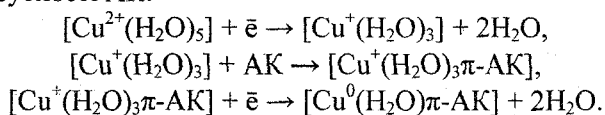
З використанням результатів квантово-хімічного моделювання, хроновольтамперометричних та хронопотенціометричних вимірювань проведено дослідження впливу акрилової кислоти на початкові стадії електрокристалізації міді на пірографітовому електроді з сульфатнокислих розчинів. Наведено міркування відносно механізму впливу добавки на процеси розряду Cu^{2+} -іонів та наступного фазоутворення.

Незважаючи на багаточисленні дослідження дії добавок поверхнево-активних речовин (ПАР) на електродні процеси, механізм їхнього впливу на початкові стадії

електроосадження металів вивчений недостатньо. Це пояснюється великим спектром можливих взаємодій як на границі розділу фаз, так і в об'ємі розчину. ПАР здатні або блокувати поверхню електроду, або приймати безпосередню участь у розряді іонів металу. Серед практично значимих добавок особливе місце займають речовини, які здатні стабілізувати інтермедіати. Зокрема, при електроосадженні міді в якості таких ПАР використовуються деякі похідні акрилової кислоти.

Результати дослідження впливу акрилової кислоти (АК) на кінетику електровідновлення катіонів купруму(II) на ртутному капаючому [2], пірографітовому [3] та мідному електродах [5] свідчать про існування проміжної хімічної стадії у процесі електровідновлення іонів Cu^{2+} у присутності цієї добавки.

Цей факт був підтверджений за допомогою квантово-хімічного моделювання комплексних структур, які можуть утворюватись з реагуючими частками та продуктами відновлення [1]. Згідно результатів розрахунків при заміщенні у аквакомплекс Купруму однієї молекули H_2O на молекулу АК утворюються полілігандні комплекси з різною стехіометрією та різною координацією лігандів. Отримані результати дозволили скласти наступну реакційну схему процесу електровідновлення йонів Cu^{2+} за присутності АК:



Для дослідження закономірностей впливу АК на початкові стадії електрокристалізації міді був використаний метод хронопотенціометрії на пірографітовому електроді.

У роботі використовували комірку з розділеним катодним та анодним простором. Електрод порівняння був підключений за допомогою капіляра Луггіна, винесеного в окрему ємність з робочим розчином. Капіляр заповнювали робочим розчином. Необхідність такого заходу обумовлена тим, що АК за рахунок зв'язування іонів Cu^+ зміщує рівновагу $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ вправо і викликає корозію мідного електрода [4]. Це дестабілізує систему, так як іони Cu^+ ініціюють полімеризацію АК.

Катодна частина комірки містила 50 мл робочого розчину. Використовували робочий електрод з пірографіту площею 1 см^2 , допоміжний електрод та електрод порівняння – мідні. Досліди проводили в деаерованих очищеним азотом розчинах. Для запобігання перемішування електроліту подача газу під час вимірів припинялася.

Гальваностатичні η, t -криві та поляризаційні i, η -залежності реєструвалися планшетним потенціометром. Так як, процес утворення зародків має імовірнісний характер, для кожного значення струму залежно від відтворюваності результатів робили декілька паралельних вимірів η, t -кривих. У роботі наведене усереднені дані. Критерієм контролю для вибраних стандартних умов гальваностатичного зародкоутворення було відтворюваність η, t -залежності.

В експериментах використовували перегнану сульфатну кислоту й двічі перекристалізований сульфат міді.

Для вибору робочої концентрації добавки нами були виміряні відповідні поляризаційні криві, що наведені на рисунку. Як видно при концентрації АК рівній $0,1 \text{ М}$ i, η -крива складається з двох хвиль, що вказує на ЕСЕ-механізм з об'ємним протіканням проміжної хімічної стадії. Таким чином у цьому випадку досліджувати початкові стадії електрокристалізації міді буде неможливо, оскільки при подачі на

електрод катодного імпульсу струму достатньо тривалий час фаза металу взагалі не виділятиметься. Зменшення вмісту АК до 0,01М призводить до деякої депресії струму піка та зникненню першої хвилі. Тому в якості робочого діапазону ми вибрали сантимольярний порядок концентрацій АК.

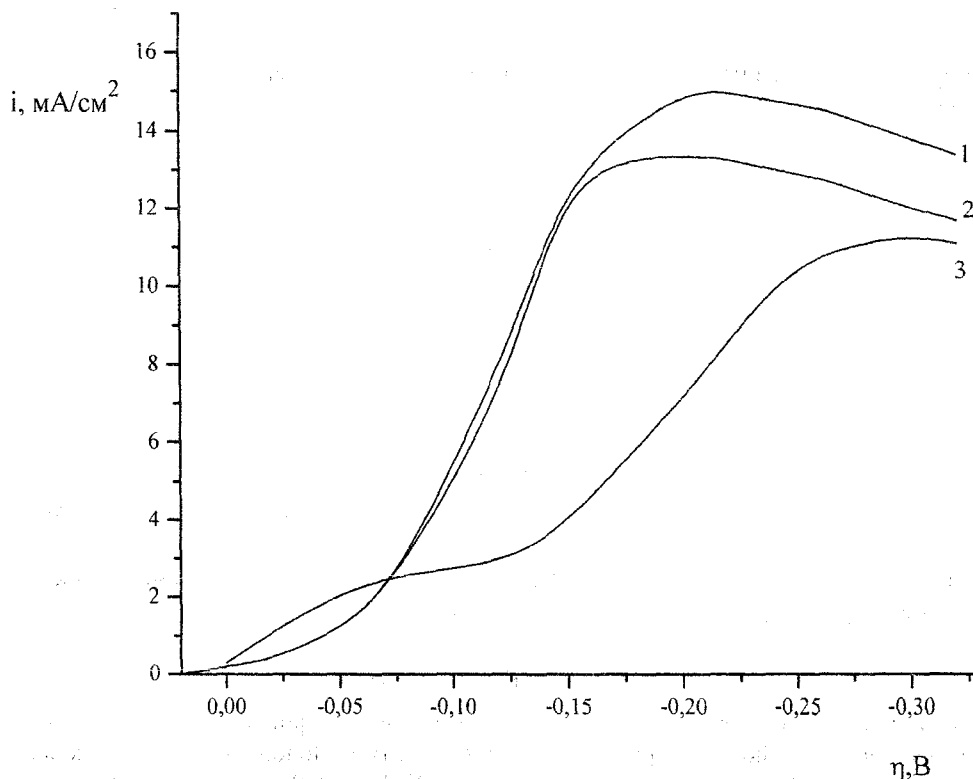


Рис. i, η -криві в розчині 0,1М CuSO_4 , 0,5М H_2SO_4 з різною концентрацією акрилової кислоти, моль/л: 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,1

У таблиці наведені результати проведених хронопотенціометричних досліджень.

Таблиця

Параметри η, t -кривих в розчині 0,1М CuSO_4 на фоні 0,5М H_2SO_4 з різним вмістом акрилової кислоти

$C(\text{AK})$, моль/л	Загальна перенапру- га в точці максимуму $-\eta_r$, мВ	Перехідний час τ , с	Пересичен- ня C_r/C_0	Перенапру- га дифузії в точці мак- симуму $-\eta_d(\tau)$, мВ	Перенапру- га криста- лізації в точці мак- симуму $-\eta_k(\tau)$, мВ	Перенапру- га перехо- ду в точці максимуму $-\eta_r(\tau)$, мВ
0	93	2,9	140	0,6	62,0	30,4
0,01	97	5,3	78	1,0	54,5	41,5
0,02	83	14,8	25	3,7	40,2	39,4

Вимірюване значення перенапруги складається з кількох компонентів:

$$\eta = \eta_k + \eta_d + \eta_r$$

де η – загальна перенапруга, η_k – перенапруга кристалізації, η_d – перенапруга дифузії, η_r – перенапруга переходу (реакції).

Значення перенапруги дифузії оцінювали теоретично

$$\eta_{d(\tau)} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{\tau}{\tau_0} \right)^{1/2},$$

де τ – перехідний час, визначений з експериментальних η, t -залежностей; τ_0 – перехідний час дифузії, що дорівнює

$$\tau_0^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F D^{1/2} c^0}{2i}.$$

Внесок інших компонентів у загальну перенапругу визначався за методикою, що описана в роботі [6].

З таблиці видно, що введення в електроліт АК призводить до закономірного зменшення перенапруги кристалізації та пересичення. Динаміка зміни C_t/C_0 вказує на те, що досліджувана система знаходиться на ділянці ізотерми адсорбції ПАР, яка відповідає різкому підйому. Так при введенні в розчин 0,01М АК C_t/C_0 зменшується в 1,8 разу, а при введенні 0,02М АК це зменшення сягає 5,6 разів.

Речовиною, що адсорбуються в досліджуваній системі може бути як власне молекулярна форма АК, так і продукти її взаємодії з інтермедіатом (Cu^+ -іонами) і кінцевими продуктом електровідновлення – атомами міді.

Для виділення внеску кожного з наведених компонентів у загальний ефект дії ПАР потрібно проведення більш детальних досліджень.

Бібліографічні посилання

1. Варгалюк В.Ф. Квантово-хімічне дослідження впливу олефінових сполук на процес електровідновлення йонів Купруму / В.Ф. Варгалюк, В.А. Полонський, О.С. Орленко // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008, Вип. 399-400. – С. 183-185.
2. Варгалюк В.Ф. Кинетика и механизм электровосстановления ионов меди (II) в присутствии некоторых ненасыщенных органических соединений. Акриловая кислота / В.Ф. Варгалюк, Ю.М. Лошкарёв, В.А. Полонский // Электрохимия. – М., 1985. – Т. 21, № 5. – С. 603–608.
3. Гамали И.В. Исследование влияния акриловой кислоты на электроосаждение и коррозию меди зондовым индикаторным микроэлектродом / И.В. Гамали, А.И. Самсонов // Электрохимия. – М., 1984. – Т. 20, № 11. – С. 1488–1492.
4. Полонский В.А. Исследование реакции диспропорционирования меди в растворах олефиновых соединений / В.А. Полонский, В.В. Кононенко // Тези доповідей IV Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. – Д., 2006 – С. 99.
5. Стец О.С. Исследование электровосстановления ионов меди (II) в присутствии олефиновых соединений / О.С. Стец // Тези доповідей VI регіональної конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. – Д., 2005 – С. 114.
6. Трофименко В.В. О разделении перенапряжений кристаллизации и перехода при электролитическом фазообразовании / В.В. Трофименко, Ю.М. Лошкарёв, В.С. Коваленко // Доклады АН СССР. – 1976. – Т. 227, № 5. – С. 1181-1184.

Надійшла до редколегії 30.01.09