

зации  $R_p$ ,  $C_d$  падают, что связано с тостом толщины пленки и увеличением ее пористости. Коэффициент  $\alpha$  для элемента твердой фазы стремиться к -1, что указывает на наличие псевдоиндуктивности, которая проявляет себя на низких частотах.

5. При увеличении катодной поляризации  $R_p$ ,  $C_d$ ,  $R_1$  уменьшаются, что говорит о изменении структуры и физико-химических свойств поверхностной пленки и, возможно степени окисления алюминия.

6. Коэффициент  $\alpha$ , в условиях катодной поляризации стремится к -0,8 говорит о воз-

можности существования алюминия в переходных степенях окисления.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зарцын И.Д., Самарцев В.М., Маршаков И.К. Кинетика выделения водорода и изменение анодного потенциала алюминия при активации хлорид - ионами // Защита металлов. 1994. т.30, № 1. - С. 45-47.
2. Chu-nan Cao. // Electrochim. Acta. 1990. V.35. № 5. P.831-836.
3. Mansfeld F. Analysis and interpretation of EIS data for metals and alloys // Technical report. 1999. № 26. 77 с

## КОРРОЗИОННОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

С.П. Шавкунов, Е.Ю. Польшина

*В работе представлены данные по изучению коррозионного поведения алюминия в растворах щелочей NaOH, KOH и LiOH. Выявили, что в среде LiOH скорость коррозии ниже, чем в других щелочах, что связано с низкой растворимостью алюминатов лития по сравнению с алюминатами других щелочных металлов. Исследована кинетика протекания электрохимических реакций на алюминиевом электроде методом электродного импеданса в щелочных средах с разным pH. На основе эквивалентной электрической схемы (ЭЭС) рассчитаны параметры модели.*

#### ВВЕДЕНИЕ

Алюминий является коррозионноустойчивым металлом в нейтральных и кислотах растворах за счет образования на поверхности оксидной пленки. В щелочах эта пленка способна растворяться, при этом резко возрастает скорость коррозии.

В работе проведены исследования о влиянии катиона щелочного металла на коррозионное и электрохимическое поведение алюминия в этих растворах с использованием определенного набора постоянно и переменноточковых методов измерений.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие методы: весовой метод, метод измерения поляризационного сопротивления, метод получения вольтамперных поляризационных кривых (ПК). Для выяснения кинетики реакций протекающих на электроде использовали метод электродного импеданса.

Спектр импеданса моделировали с помощью эквивалентной электрической схемы (ЭЭС), содержащей элемент постоянной твердой фазы (СРЕ)

Так как в 0,1 н. растворах щелочей измерить импеданс не удастся из-за химического взаимодействия алюминия с щелочью, опыты проводили в растворах постоянной ионной силы с добавлением щелочи к раствору серной кислоты до заданного значения pH. Диапазон изменения pH от 8-12. В подщелачиваемых растворах pH определяли с помощью стеклянного электрода. Оценку pH больше 10 проводили дополнительным титрованием.

Волкумометрические измерения при контролируемом токе (или без тока) проводили в специальной ячейке, в которой объем выделяющегося водорода определяли методом вытеснения исследуемого раствора электролита из мерного сосуда. При этих опытах алюминиевый электрод анодно поляризовали постоянным током, вспомогательным электродом служил платиновый электрод большой площади.

**Растворы:** в работе использовались водные растворы с постоянной ионной силой:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + хн  $\text{NaOH}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  + хн  $\text{KOH}$  и  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  + хн  $\text{LiOH}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе провели исследования методом снятия ПК на алюминии в растворах 0,1 н.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$ . Данные представлены на рисунках 1, 2.

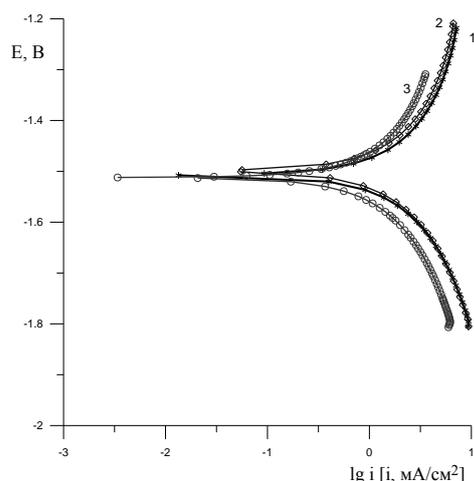


Рисунок 1. Поляризационные кривые алюминия в присутствии кислорода воздуха: 1 –  $\text{NaOH}$ , 2 –  $\text{KOH}$ , 3 –  $\text{LiOH}$

Как видно из графика значение равновесного потенциала  $\phi_0 = -1,47$  В свидетельствует об отсутствии оксидной пленки, в отличие от кислой среды, где  $\phi_0 = -0,7$  В.

В среде, где присутствует кислород (рисунок 2) скорости катодной реакции в  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$  совпадают. В  $\text{LiOH}$  скорость катодной реакции ниже, чем в двух других щелочах. Анодная реакция замедляется в ряду  $\text{NaOH} - \text{KOH} - \text{LiOH}$ . В среде, где отсутствует кислород (рисунок 2) скорости катодной и анодной реакции уменьшаются в ряду  $\text{NaOH} - \text{KOH} - \text{LiOH}$ .

Наклоны анодных и катодных реакций в среде литиевой щелочи выше, чем в растворах калиевой и натриевой щелочей.

На основании ПК рассчитаны тафельские наклоны, представленные в таблице 1. Как видно из таблицы 1 величина наклонов  $b_a$ ,  $b_k$  свидетельствует об отсутствии оксидной пленки, устойчивой в кислых и нейтральных средах на поверхности алюминия. В кислороде содержащих щелочных средах наклоны катодной и анодной реакции несколько ниже по сравнению со средой, где кислород удален.

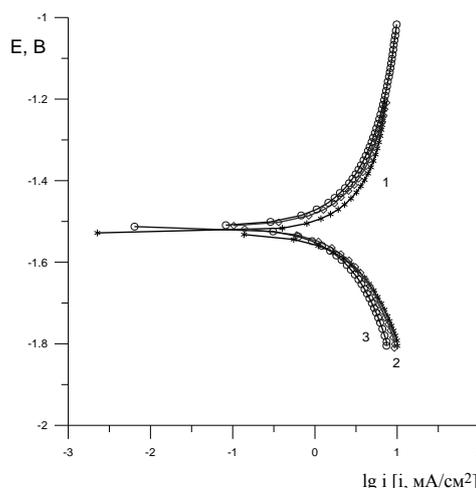


Рисунок 2. Поляризационные кривые алюминия в присутствии аргона: 1 –  $\text{NaOH}$ , 2 –  $\text{KOH}$ , 3 –  $\text{LiOH}$

Сравнительные данные по измерениям скорости коррозии алюминия методами поляризационного сопротивления и гравиметрии представлены в таблице 2.

В щелочной среде скорость коррозии, рассчитанная по теории Штерна-Гири примерно в 10 раз выше, чем в кислой среде. Особо следует отметить, различие коррозионных показателей в  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ , полученные электрометрическими методами и гравиметрией. Эти показатели наглядно демонстрируют соотношения коррозионных потерь при электрохимическом и химическом механизмах коррозии в пользу химического растворения алюминия в этих щелочах. При сравнении  $V_{\text{кор}}$  в щелочах  $\text{Li}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$  получили, что в  $\text{LiOH}$  скорость коррозии по гравиметрии ниже, чем  $V_{\text{кор}}$ , рассчитанная по методу поляризационного сопротивления. Из литературных источников известно, что растворимость алюмината  $\text{Li}$  на 3 порядка ниже, чем у алюминатов  $\text{Na}$  и  $\text{K}$ , что позволяет сделать вывод о том, что в щелочных средах эти соли определяют скорость коррозии алюминия.

Таблица 1

Данные по тафельским наклонам алюминиевого электрода в растворах щелочей.

Среда	$b_a, b_k, (B)$
Естественная аэрация	
$\text{NaOH}$	$b_a = 0,047 \quad b_k = 0,1101$
$\text{KOH}$	$b_a = 0,052 \quad b_k = 0,1102$
$\text{LiOH}$	$b_a = 0,077 \quad b_k = 0,1218$
В среде с аргоном	
$\text{NaOH}$	$b_a = 0,0483 \quad b_k = 0,1124$
$\text{KOH}$	$b_a = 0,0645 \quad b_k = 0,1244$
$\text{LiOH}$	$b_a = 0,0936 \quad b_k = 0,1271$

## КОРРОЗИОННОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Таблица 2

Скорости коррозии алюминия, оцененные методами поляризационного сопротивления и гравиметрии.

Среда	V <sub>кор</sub> (мм/год) (Штерн - Гири)	Гравиметрия (мм/год)	
		Электроды	Образцы свидетели
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,37	0,28	0,13-0,23
NaOH	4,63	19,1	20,1
KOH	3,48	23-24	16
LiOH	3,32	0,9-1,8	1,56

Проведено измерение скорости коррозии алюминия во времени в щелочах с на измерительном комплексе американской фирмы Rorhback Cosasco System по методу линейной поляризации в среде с кислородом и в среде с аргоном. Данные представлены на рисунках 3-5.

В отличие от кислой и нейтральной средах с естественной аэрацией алюминиевая оксидная пленка, которая его защищала от действия агрессивной среды, в щелочной среде разрушается. Поверхность электрода постоянно обновляется. Al взаимодействуя с коррозионной средой покрывается продуктами коррозии - амфотерным гидроксидом алюминия, который в щелочи способен растворяться. Скорости коррозии в растворе с естественной аэрацией большие.

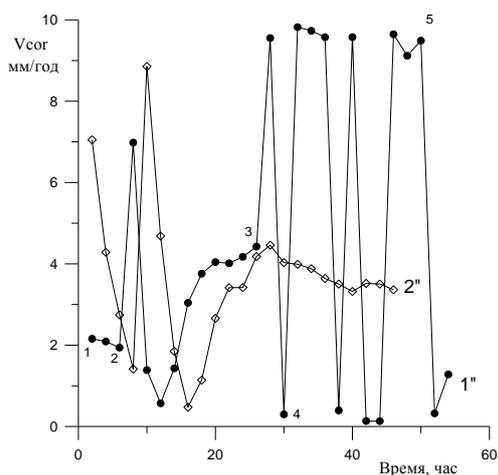


Рисунок 3. Зависимость скорости коррозии Al - электрода от времени в NaOH: 1" – с естественной аэрацией, 2" – с аргоном; 3, 5 – вкл. перемешивание, 2, 4 – выкл. перемешивание

Как видно из рисунка 3 (кривая 1") в первоначальный момент времени скорость коррозии падает за счет присутствия оксидной пленки, которая со временем разрушается и V<sub>кор</sub> увеличивается.

Поверхность алюминия взаимодействует со средой, образуя гидроксид, и скорость коррозии резко падает. При этом оксидная и гидроксидная пленки растрескиваются из-за внутренних напряжений, что вызывает резкий рост V<sub>кор</sub>. Алюминий снова взаимодействует со средой, скорость коррозии падает за счет зарастания трещин в пленке.

В среде с инертным газом гидроксидная пленка со временем растворяется, идет рост скорости коррозии. Алюминий переходит в раствор в виде ионов Al<sup>3+</sup>.

Высокое первоначальное значения питтингово индекса (рисунок 4) свидетельствует о том, что в начальный момент времени на поверхности за счет неравномерного распределения потенциала идет локальная коррозия. В дальнейшем коррозия имеет общий характер в отличие от кислых сред.

Зависимости скоростей коррозии в растворах калиевой и натриевой щелочей совпадают. Наиболее интересны данные, полученные в щелочи лития.

В гидроксиде лития скорость коррозии в течение первых 10 часов возрастала от 0,31 мм/год до 10,48 мм/год (рисунок 5). Это связано с растворением защитной пленки на электроде.

Затем на поверхности алюминиевого электрода образуется трудно растворимый алюминат лития, что приводит к падению V<sub>кор</sub>.

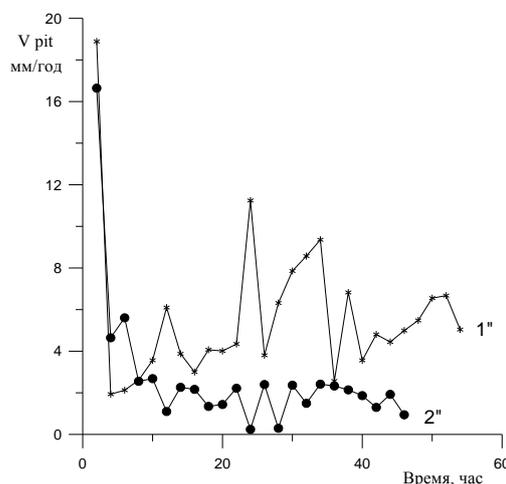


Рисунок 4. Зависимости питтингового индекса Al электрода от времени в NaOH: 1" – с естественной аэрацией, 2" – с инертным газом

Питтинговый индекс в первоначальный момент времени имеет высокие значения коррозии и указывает на локальный характер, а затем резко падает и наступает период равномерной коррозии.

Переменноточковым методом исследовали поведение алюминия в растворах щелочей с разным рН.

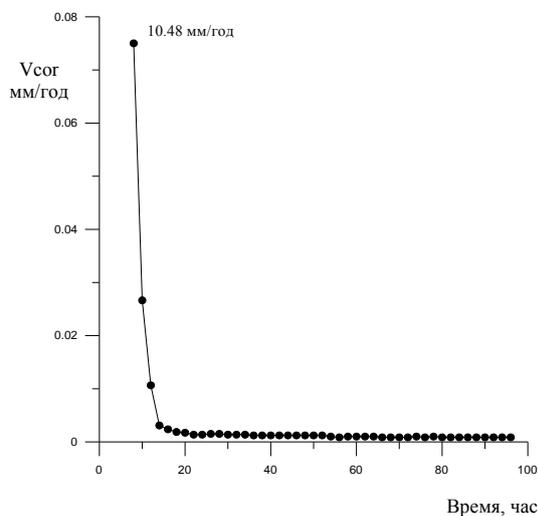


Рисунок 5. Зависимость скорости коррозии алюминиевого электрода от времени в 0,1 н. растворе LiOH с естественной аэрацией

На рисунке 6 представлены спектры импеданса в растворе кислоты с добавлением щелочи. Как видно из графиков в нейтральном растворе увеличивается сопротивление  $R_p$ , Это связано с тем, что в нейтральных растворах пленка на алюминии уплотняется.

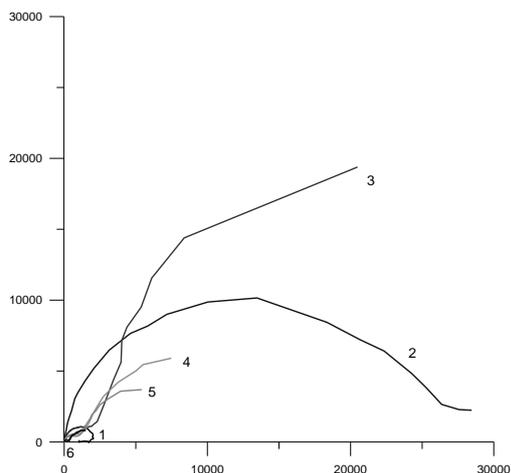


Рисунок 6 Спектр импеданса Al электрода в  $H_2SO_4$  с естественной аэрацией с добавлением щелочи натрия: 1 – рН = 0,44; 2 – рН=7; 3 – рН = 8,4; 4 - рН = 8,8; 5 - рН = 9,6; 6 - рН = 11,5

При увеличении рН в сторону щелочных растворов изменяется вид спектра импеданса. Он состоит из двух полуокружностей. Чем выше рН, тем меньше диаметр второй полу-

окружности. Это связано с растворением пленки на поверхности алюминия.

Спектр импеданса в растворе щелочи Na при анодной поляризации представлены на рисунке 8.

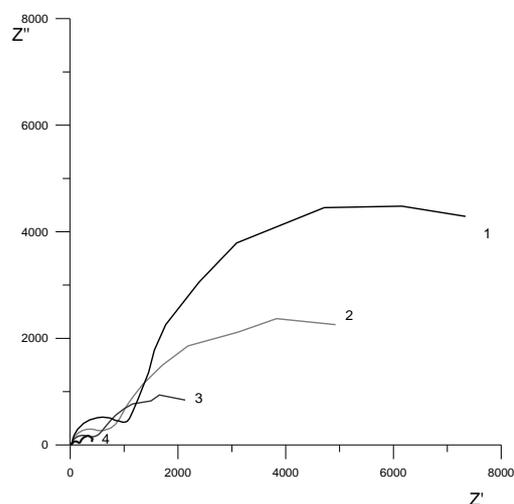


Рисунок 7. Спектр импеданса Al электрода в  $H_2SO_4$  с естественной аэрацией с добавлением NaOH рН=11,7: 1 –  $\varphi=-1,13$  В; 2 –  $\varphi=-1,2$  В; 3 –  $\varphi=-1,3$  В; 4 -  $\varphi=-1,4$  В.

Рассчитанные параметры ЭЭС представлены в таблице 3. Данные спектра импеданса алюминия в щелочи натрия рН=11,7 при катодной поляризации представлены на рисунке 7.

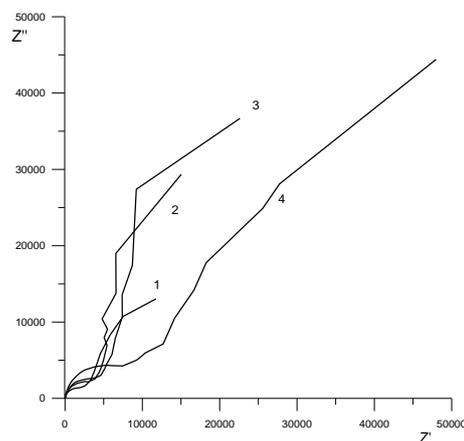


Рисунок 8. Спектр импеданса Al электрода в  $H_2SO_4$  с естественной аэрацией с добавлением NaOH рН=11,7: 1 –  $\varphi=-1,12$  В; 2 –  $\varphi=-1$  В; 3 –  $\varphi=-0,9$  В; 4 -  $\varphi=-0,7$  В

Как видно из таблицы 3 при переходе в нейтральные растворы  $R_p$  возрастает, что связано с изменением состава поверхностной пленки. Затем в щелочных растворах поляризационное сопротивление падает, что свидетельствует о растворении пленки при этом  $C_d$

## КОРРОЗИОННОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

увеличивается, что указывает на утончение пленки.

В щелочной среде уменьшение  $R_1$  свидетельствует об уменьшении барьерного слоя пленки для диффузии ионов алюминия.  $Q$  с ростом pH падает, идет разрыхление

пленки и при pH = 11,5 пленка начинает активно растворяться.

При анодной поляризации реакция идет с большим перенапряжением и  $C_d$  падает за счет роста пленки.

Таблица 3

Расчетные параметры ЭЭС в NaOH

Условия			$R_0$ (Ом*см <sup>2</sup> )	$R_p$ (Ом*см <sup>2</sup> )	$C_d$ (мкФ/см <sup>2</sup> )	$R_1$ (Ом*см <sup>2</sup> )	$Q$ (Ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup> с <sup>α</sup> )	$\alpha$
E (В)	I (мА/см <sup>2</sup> )	pH						
-0,743	0	7	25,00	26273	17,09	248	14,039	0,704
-1,043	0	8,4	23,86	58364	30,7	2535	467	0,925
-1,167	0	8,8	24,10	17201	36,18	1257	691	0,82
-1,249	0	9,6	23,73	11244	43,66	1056	1102	0,83
-1,356	0	11,5	23,97	2696	45,58	307,95	29,85	0,753
Анодная поляризация pH 11,7								
-1,13	0		24	42894	42,9	2938	527	0,87
-1	0,001		24	90942	44,35	5623	507	1,049
-0,9	0,003		24	75653	38,97	7283	405	1,076
-0,7	0,004		24	75364	31,32	12906	160	0,966
Катодная поляризация pH 11,7								
-1,12	0		16	10972	30,39	1191	782,8	0,93
-1,2	-0,003		15,6	6563	42	809	1135	0,85
-1,3	-0,0085		15	3307	41,4	466	1886	0,723
-1,4	-0,023		16,6	501	37,8	202	3430	0,753

Таблица 4

Данные по волюмометрии и гравиметрии

Среда	Q, Кл	$M_0 \cdot 10^2$ г	$M_{эл/хим} \cdot 10^2$ г	$M_{хим} \cdot 10^2$ г	M по $V_H \cdot 10^2$ г	$V_H/t$ (мл/мин)*10 <sup>2</sup> г
естественная аэрация						
0,1н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99,8	0,55	0,931	-	0,2714	3,42
естественная аэрация						
0,1н. NaOH	48,06	3,37	0,448	2,922	2,37	39,05
0,1н. KOH	64,44	2,43	0,556	1,874	2,065	22,43
0,1н. LiOH	53,1	0,59	0,490	0,10	0,704	8,3
с деаэрацией						
0,1н. NaOH	39,9	2,2	0,372	1,828	1,937	36,12

Коэффициент  $\alpha$  стремится к 1 и  $Q$  имеет размерность - мкФ/см<sup>2</sup>. При катодной поляризации  $R_p$  падает, что указывает на уменьшение перенапряжения выделения водорода. Уменьшение  $R_1$  связано со спадом сопротивления в пленке.

Проведено волюмометрическое определение объема выделяющегося водорода при анодной поляризации алюминиевого электрода в разных средах.

Данные этих измерений представлены в таблице 4, где  $M_0$  – масса общих потерь Al;  $M_{эл/хим}$  – масса потерь, рассчитанная по количеству пропущенного электричества;  $M_{хим}$  –

масса химических потерь, рассчитанная как разница между  $M_0$  и  $M_{эл/хим}$ ; M по  $V_H$  – масса потерь, рассчитанная по количеству выделившегося водорода.

Как видно из таблицы, в кислой среде  $M_{эл/хим}$  выше, чем масса общих потерь. Это может быть связано с тем, что продукты коррозии (оксиды алюминия) накапливаются на поверхности электрода, образуя плотный слой. В данном случае продукты коррозии имеют однородный состав, что и защитная пленка на поверхности алюминия. Параллельно в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> также протекает химическое взаимодействие со средой, что подтверждает

ется заметным количеством выделяющегося водорода.

В щелочной среде большая потеря массы электрода связана с химическим взаимодействием металла с электролитом, при этом на долю электрохимических потерь приходится примерно 10%. Масса потерь металла, рассчитанная по количеству выделившегося водорода сопоставима с массой химических потерь.

удаление кислорода из раствора не повлияло на характер коррозионного процесса.

## ВЫВОДЫ

1. Проведены исследования электрохимического поведения алюминия в щелочных растворах с разным рН.

2. Показано, что скорость растворения алюминия зависит в щелочных средах от природы катиона и определяется растворимостью алюмината.

3. В щелочных средах основной вклад в коррозионные потери металла вносит химическая стадия взаимодействия алюминия со средой.

## ПОЛИМЕРНЫЕ АДсорбЕНТЫ АФФИННОГО ТИПА В ИССЛЕДОВАНИИ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ. XXV. НОВЫЕ АЗОЭПОКСИАДсорбЕНТЫ НА ОСНОВЕ ВАНИЛИНГИДРАЗОНОВ О-(ОКСИ,АМИНО)ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ В НЕКЛАССИЧЕСКОЙ АФФИННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В.В. Халахин, А.А. Дудин, П.В. Кузнецов

*В настоящей работе впервые использовали в качестве аффинных лигандов ванилин гидразоны о-(окси,амино)замещенных бензойных кислот. В качестве эпоксиазоадсорбента применялась сефароза 4В, эпоксиактивированная реактивом Хуберта (диглицидиловый эфир 1,2-этандиола). Один из полученных эпоксиазоадсорбентов (на основе ванилингидразона салициловой кислоты) использовали для хроматографического изучения препарата Танакан методом неклассической аффинной хроматографии. Показано, что хроматографическое разделение экстракта Гинкго Билоба на ключевые фракции наблюдалась только на азоэпоксиадсорбенте.*

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что разнообразные азоэпоксиадсорбенты аффинного типа (азо-ААФТ) хорошо зарекомендовали себя в очистке и анализе природных соединений, в том числе некоторых типов флавоноидов (ФЛ). Так, методом неклассической аффинной хроматографии (НАФХ) удалось не только успешно разделять 5-7 компонентные смеси ФЛ, но и выделять их высокочистые глюкуронидные ФЛ-аналоги [1].

Недавно нами, для отделения (и накопления) флавоноидной фракции экстракта Гинкго Билоба (ЭГБ) из ряда препаратов, рекомендован азо-ААФТ на основе 4-аминоантипирина [2]. В работе [3] сообщается о возможности применения йодированных производных ванилингидразонов антралиновой кислоты (ВГАНК) в качестве оригиналь-

ных лигандов в методе аффинной хроматографии для изучения белков сыворотки крови человека.

Цель данной работы: синтез новых азо-ААФТ на основе ВГАНК (и его салицилового аналога), и их применение в исследовании ФЛ-фракции ЭГБ (препарат Танакан).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали гидразиды салициловой кислоты (Вектон, Россия), антралиновой кислоты (Пермская государственная фармацевтическая академия, образец лаборатории проф. А.Г. Михайловского), сефароза 4В (Pharmacia, Швеция), диглицидиловый эфир 1,2 – этандиола (ДГЭЭД, реактив Хуберта, г. Новосибирск). Ванилин и другие реактивы и реагенты квалификации ч.д.а. или х.ч.