

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- V. Некрисов. Курс общей химии. Москва (1961)
Я. Буно. Защита металлов с.50 T.1 (1967)
М. Решетников. Ингибиторы кислотной коррозии металлов.
«Химия» Ленинград (1986)
М. Колтыркин. Защита металлов Том XXX (1962)
Thị Như Xuyên, Trịnh Xuân Sên
Tạp chí Hóa học. T25. N° 3 (1987)
Thị Như Xuyên, Trịnh Xuân Sên
Tạp chí Công nghiệp hóa chất. Số 2 (1988).

THỊ NHƯ XUYỀN, TRỊNH XUÂN SÊN

INFLUENCE OF SO_4^{2-} AND Cl^- ANIONS ON THE QUALITY OF THE
BROMATE PASSIVE MEMBRANCE ON THE SURFACE OF Ni AND ALL-
CuNi IN THE AQUEOUS SOLUTIONS OF H_2SO_4 .

The influence of SO_4^{2-} and Cl^- ions on the quality of the bichromate passive membrane (BPM) on the surface of Ni and alloy CuNi 65 in H_2SO_4 10⁻²N has been studied. These anions destroyed the BPM by the various mechanism competition.

Journal of Applied Chemistry

Received July 10, 1989

TẠP CHÍ KHOA HỌC TRƯỜNG ĐẠI HỌC TỔNG HỢP HÀ NỘI, số 1—1990

ĐỘ BỀN CỦA DIOXIN KHI DÙNG NATRIBOHYDRUA

ĐỖ QUANG HUY, NGUYỄN XUÂN DŨNG, NGUYỄN ĐỨC HUỆ

1 — BÀI VĂN BẰNG

Dioxin có tới 75 đồng phân, trong đó có 1 số đồng phân rất độc. Hiện nay nhà khoa học đang nghiên cứu tìm cách làm giảm độ độc của các đồng phân. Những xu hướng chính của các nghiên cứu đó là: phân hủy nhiệt [1/], phân hủy hóa [2/3/], declohydro hóa bằng xúc tác [4/], phân hủy vi sinh [5/], phân điện hóa [6/]. Đóng góp vào những hướng nghiên cứu này chúng tôi nghiên cứu declohydro hóa dioxin bằng natribohyrua.

II - THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất, thiết bị:

Chất chuẩn 1, 2, 3, 4 - tetraclorodibenzo - p - dioxin (1234 - TCDD) nồng độ $88 \mu\text{g/ml}$.

Bột natribohđrua.

Dung dịch nikenclorua 2M.

Metanol, 1 - propanol siêu tinh khiết.

n - Hexan siêu tinh khiết.

Nước cất 2 lần.

Thiết bị: Sử dụng máy sắc ký khí Packard 428, detector 63 Ni, mao quản fused silica BD - 5, $30\text{m} \times 0,25\text{mm}$, $df = 0,25 \mu\text{m}$; chương trình độ cột 170°C 10 phút, $4^\circ\text{C}/\text{phút}$, 300°C 20 phút; nhiệt độ detector 330°C ; bơm mẫu trực tiếp vào cột (On - column); khí mang Argon + 5% C_2H_6 .

2. Tiến hành thực nghiệm: một lượng dung dịch 1234 - TCDD $88 \mu\text{g/ml}$ cho vào bình thủy tinh hình quả lê 200ml, làm bay hơi dung dịch trong dòng nitơ sạch, cho vào bình 20ml metanol hoặc 1 - propanol, lắc để chất tan đều vào dung môi. Cân trực tiếp vào bình một lượng xác định. Nhiệt độ phản ứng được duy trì nhờ máy điều nhiệt. Thêm dần dần từng lượng 1ml dung dịch NiCl_2 2M vào bình phản ứng. Trong quá trình xảy ra phản ứng, hỗn hợp phản ứng được khuấy nhẹ. Sau khoảng thời gian xác định 100ml nước cất vào hỗn hợp phản ứng. Để nguội hỗn hợp phản ứng, lọc hỗn hợp phản ứng 3 lần, mỗi lần 10ml hexan. Gộp dịch chiết lại, cho bay hơi thể tích hằng thể tích dung dịch 1234 - TCDD sử dụng ban đầu. IPhan chiết thu được trên máy sắc ký khí. Kết quả và điều kiện phản ứng được trình bày trong bảng 1.

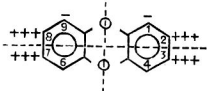
Bảng 1 - Kết quả và điều kiện phản ứng.

Lượng dung dịch h		NaBH ₄ đã dùng (g)	dung môi sử dụng	Nhiệt độ phản ứng (°C)	Thời gian phản ứng (giờ)	% hiệu suất phân tích
1234 - TCDD (μl)	NiCl ₂ (ml)					
400	1	0,48	metanol	25	0,5	100
400	1	0,48	1 - propanol	25	3	100
200	1	0,48	--	25	4	100
200	1	0,52	--	40	4	100
200	1	0,52	--	40	5	100
200	1	0,80	--	50	1	100

Để xác định phần trăm suy giảm 1234 - TCDD ta dựa trên đường cong hiệu chuẩn với hiệu suất phân tích.

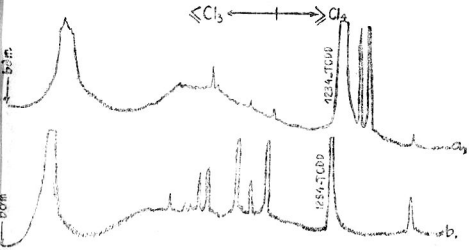
II - THẢO LUẬN KẾT QUẢ :

Khả năng phản ứng cộng - loại xảy ra đối với các chất dạng aryl - halogenua cực kỳ kém, thường phải có điều kiện đặc biệt kèm theo thì phản ứng mới ra. Dioxin có vòng dibenzo - p-dioxin (DD) như hình 1.



Hình 1 - Ảnh hưởng khác nhau của các nhóm thế clo ở các vị trí khác nhau của vòng DD/7/.

Các đồng phân Dioxin có cấu trúc phẳng, có hai trục đối xứng. Các nhóm halogen vào khung - đặc biệt là các vị trí 2, 3, 7, 8 của vòng làm cho vòng vốn vững lại càng bền vững hơn. Khi trong vòng có thêm các nhóm mang điện âm như clo thì mật độ điện tích, tính bazơ của vòng giảm làm cho các đồng phân dioxin rất bền nhiệt và bền với hóa chất /8/. Tính độc của Dioxin phụ thuộc nhiều vào vị trí và số lượng clo có trong vòng. Nếu các vị trí 2, 3, 7, 8 - nói cách khác các vị trí bên cạnh của vòng có đủ 4 clo thế vào thì độ độc của clo là lớn nhất /6/. Khi sử dụng các phản ứng declo - hydro hóa, chúng tôi xảy ra sự hạ cấp clo trong vòng DD - hình 2.



Hình 2 - Sắc đồ a) dung dịch 1234 - TCDD chuẩn;

b) dịch chiết sau khi thực hiện phản ứng declo - hydro hóa.

Bằng phản ứng giữa $NiCl_2$ với $NaBH_4$ trong môi trường 1 - propanol /9/, clo mới sinh, và niken mới sinh trong phản ứng đã giúp cho phản ứng cộng xảy ra được trên vòng DD. Ở đây môi trường phản ứng hết sức có ý nghĩa. Lượng hydro do $NaBH_4$ giải phóng ra tùy thuộc vào môi trường phản ứng bị trường nào. Khi sử dụng môi trường là metanol, chỉ trong vòng 0,5 giờ lượng $NaBH_4$ đã phản ứng hết, dẫn đến sự suy giảm 1234 - TCDD trong phân chỉ đạt 2%. Với môi trường là 1 - propanol phản ứng diễn ra êm dịu hơn, lượng hydro và niken xúc tác sinh ra phù hợp cho phản ứng cộng - loại trên DD.

Mặc dù phản ứng ở nhiệt độ 25°C cũng đã xảy ra, nhưng phản ứng giảm 1234 - TCDD ở nhiệt độ này thấp hơn ở nhiệt độ 40°C. Khi tăng phản ứng lên 50°C thì phản ứng kết thúc nhanh chóng; và phần trăm của 1234 - TCDD cũng thấp.

Trên hình 2 chúng ta thấy sản phẩm phản ứng sinh ra phức tạp, và là sản phẩm bị hạ cấp clo. Việc kéo dài thêm thời gian phản ứng chắc kèm hiệu quả, bởi vì các sản phẩm hạ cấp clo mới sinh ra có thể chiếm hơn ở loại phản ứng cộng — loại này. Trong bảng 1 chỉ ra rằng nếu kéo dài thêm 1 giờ thì phần trăm suy giảm của 1234 - TCDD chỉ tăng 0,5%. 1234 - TCDD tiếp tục phản ứng thì cần bổ sung thêm NiCl_2 và NaBH_4 bỏ sản phẩm phản ứng. Tuy vậy phương pháp declo — hydro hóa theo này vẫn có ưu điểm hơn các phương pháp nhiệt phân, oxy hóa, quang hóa vì không đòi hỏi phải có thiết bị phức tạp, nhưng vấp phải khó khăn dùng hóa chất NaBH_4 đắt tiền.

IV — KẾT LUẬN:

Bằng việc sử dụng phản ứng giữa NiCl_2 và NaBH_4 có thể hạ cấp clo đồng phân Dioxin ở điều kiện nhiệt độ phản ứng, và dung môi đã sử dụng lượng Dioxin bị hạ cấp cao nhất là 31,5%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1 — H. Vogg, L. Stieglitz: Chemosphere 15, 373, 1986.
- 2 — Buser, H.R.: J. Chromatogr. 129, 303, 1976.
- 3 — Liberti, A., D. Bocco, I. Allergini, and G. Bertoni: Dioxin: Toxicological and Chemical Aspects, p. 195. New York, London: S.P. Medical Sci. Books (1978).
- 4 — Ayres, D.C.: Nature 210, 323, 1981.
- 5 — Klecka, G.M., and D.T. Gibson: Appl. Environ. Microbiol.: 39, 280.
- 6 — Fleet, B.: Environmental and Monitoring, Inc., Rexdale, Ontario. Personal communication (1982).
- 7 — S.H. Safe: Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol. 26, 371, 1986.
- 8 — Nguyễn Đức Huệ, Đỗ Quang Huy: sách: Hội thảo quốc gia lần II về quả chiến tranh hóa học ở Việt nam, 15 — 18, Hà nội 1986.
- 9 — W.H. Dennis, W.J. Cooper: Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2, 750, 1980.

ĐO QUANG HUY, NGUYEN XUAN DUNG, NGUYEN ĐỨC HUỆ THE DURABILITY OF DIOXIN WITH THE SODIUM BOROHYDRIDE

The reaction of the 1, 2, 3, 4 — tetrachlorodibenzo — p — dioxin (1234 — TCDD) with the Sodium borohydride was investigated. The effects of the experimental conditions were discussed. The reaction products were complicated. After 12 hours the 1234 — TCDD was decreased 31%. When prolongation of the reaction time the decrease in 1234 — TCDD was increased a little.

Khoa Hóa DHTH Hà Nội