

ПОСТ-ЭФФЕКТ ДЕЙСТВИЯ ГАЗОВЫХ РАЗРЯДОВ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия*

Введение

Действие газовых разрядов на растворы электролитов инициирует протекание в них окислительно-восстановительных процессов. В работах [1, 2] на примере плазмоинициированного окисления красителя метиленового синего наблюдался пост-эффект – протекание окислительного процесса после прекращения действия разряда. Целью данной работы было расширение круга объектов исследования и получение новых данных для последующего анализа механизма процесса.

Методика эксперимента

Схемы экспериментальных установок приведены в [1]. Ток тлеющего разряда составлял 10 – 40 мА, время предварительной обработки – 5 – 45 мин; ток диафрагменного разряда – 100 – 150 мА, время обработки 5 – 10 мин. В предварительно обработанный в плазме газового разряда (активированный) раствор (вода с добавлением H_2SO_4) вводили концентрированный раствор изучаемого вещества до получения нужной концентрации. При этом разбавление составляло 3:1, 5:1, либо его можно было не учитывать. Серную кислоту добавляли к дистиллированной воде с целью увеличения проводимости для устойчивого горения диафрагменного разряда. Растворы выдерживали сутки, измеряя оптическую плотность вещества в области максимумов поглощения. Для того, чтобы учитывать влияние образовавшегося в процессе горения разряда пероксида водорода на растворенное вещество параллельно проводили холостой опыт, используя вместо активированного раствора исходный раствор, в который добавлялся пероксид водорода в концентрациях, равных получаемым под действием разряда в условиях проводимых экспериментов. Содержание H_2O_2 в активированном растворе определяли методом иодометрического титрования с молибдатом аммония [3]. Объемы проб составляли 10 – 200 мл. В данной работе использованы красители различных классов:

1. Метиленовый синий (тиазиновый) (рис. 1.1).
2. Метиловый оранжевый (азокраситель) (рис. 1.2).

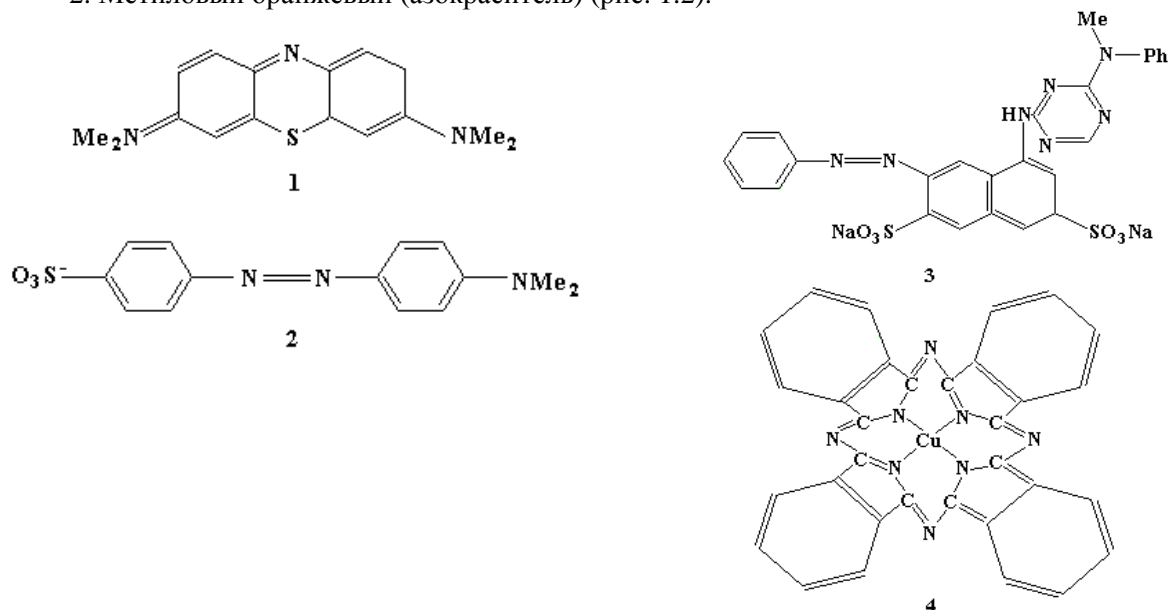


Рис. 1. Структурные формулы красителей. 1 – метиленовый синий, 2 – метиловый оранжевый, 3 – активный ярко-красный, 4 – прямой бирюзовый

3. Активный ярко-красный С (рис. 1.3).

4. Прямой бирюзовый (фталоцианиновый) (рис. 1.4).

Кроме того, использовались: фенол, перманганат калия KMnO_4 , оксиацетат хрома $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+\text{CH}_3\text{COO nH}_2\text{O}$, нитрат хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Изучалось влияние предварительной обработки растворителя в тлеющем и диафрагменном разрядах атмосферного давления на растворенное вещество. Исследования проводили спектрофотометрическим методом (Specord M400, Specol 1100).

Результаты и обсуждение

При добавлении органических красителей к активированным газовыми разрядами растворам наблюдалось уменьшение их концентрации при выдерживании в течение суток. Для красителей различных классов эта величина неодинакова, так же как она различается и для случаев тлеющего и диафрагменного разрядов (см. табл.1, 2).

Таблица 1. Предварительная обработка электролита тлеющим разрядом

Вещество	Условия плазменной обработки	Результат	Примечание
Фенол $C_0 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$V = 500 \text{ мл}$, ток 40 мА, $t_{\text{обр}} = 45 \text{ мин}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Добавка H_2SO_4 до $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	Содержание фенола снижается на 7,3%	Соотношение активированный раствор: исходный раствор фенола 3:1
Органические красители: метиленовый синий (тиазиновый), $C_0 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	Условия те же	C_0 красителя снижается на 58 – 62%	5:1
	Время обработки 15 – 60 мин	С увеличением времени предварительной обработки конечное содержание красителя уменьшается (56 – 78%)	
Метиловый оранжевый (азокраситель), $C_0 = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	Время обработки 45 мин	C_0 красителя снижается на 21%	5:1
Активный ярко-красный $C_0 = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	То же	C_0 красителя снижается на 64%	5:1
Прямой бирюзовый (фталоцианиновый), $C_0 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	“–“	C_0 красителя снижается на 21%	5:1
Перманганат калия KMnO_4 , $C_0 = 0,8 \text{ г/л}$	Время обработки 30 мин	Выпадает мелкодисперсный коричневый осадок, предположительно MnO_2 , $m_{\text{ос}} = 0,016 \text{ г}$	
Оксиацетат хрома $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+\text{CH}_3\text{COO n H}_2\text{O}$ $C_0 = 0,02 \text{ M}$	Время обработки 45 мин	Спектр раствора изменился, вместо $\lambda_{\text{макс}} = 425 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{макс}} = 370 \text{ нм}$, что соответствует CrO_3^-	5:1 Изменения происходят в течение 5 мин
	Добавка H_2SO_4 до 0,055 M		
Нитрат хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		Спектр раствора при выдержке сутки и более не изменился ни по характеру, ни по величине оптической плотности	5:1

То же самое можно было наблюдать и для раствора фенола, хотя в данном случае предварительная обработка обоими типами разряда приводила к близким результатам (см. табл.1, 2).

Таблица 2. Предварительная обработка электролита диафрагменным разрядом

Вещество	Условия плазменной обработки	Результат	Примечание
Фенол, $C_0 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ М}$	$V = 350 \text{ мл}$, ток до 150 мА, $t_{\text{обр}} = 5 \text{ мин.}$ $C_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ Добавка H_2SO_4 до 0,055 М	C_0 фенола снижается на 9,4%	Соотношение активированный раствор: исходный раствор фенола 3:1
Органические красители: метиленовый синий (тиазиновый), $C_0 = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ М}$	Условия те же	C_0 красителя снижается на 81 – 95%	5:1
Метиловый оранжевый (азокраситель), $C_0 = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ М}$	“_”	C_0 красителя снижается на 12%	5:1
Активный ярко-красный, $C_0 = 6 \cdot 10^{-6} \text{ М}$	“_”	C_0 красителя снижается на 4%	5:1
Прямой бирюзовый (фталоцианиновый), $C_0 = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ М}$	“_”	C_0 красителя снижается на 19%	
Перманганат калия KMnO_4 , $C_0 = 0,8 \text{ г/л}$	Время обработки 5 мин	Выпадает мелкодисперсный коричневый осадок, предположительно MnO_2 , $m_{\text{ос}} = 0,0276 \text{ г}$	
Оксиацетат хрома $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+ \text{CH}_3\text{COO} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ $C_0 = 0,02 \text{ М}$	То же	Выпадает серо-голубой осадок, предположительно $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Изменения происходят в течение 5 мин
Нитрат хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	“_”	Выпадает серо-голубой осадок, предположительно $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	

Добавление раствора KMnO_4 к активированному плазмой раствору приводит к выпадению коричневого осадка MnO_2 , причем в случае диафрагменного разряда масса осадка больше.

Щелочной раствор оксиацетата хрома при сливании с электролитом, активированным тлеющим разрядом, в течение нескольких минут меняет окраску с зеленого на желтую, спектр поглощения раствора меняется, и вместо максимума $\lambda = 425 \text{ нм}$ появляется максимум $\lambda = 375 \text{ нм}$, что соответствует появлению в растворе CrO_4^{2-} , то есть Cr^{3+} переходит в Cr^{6+} (рис. 2). Если увеличить кислотность активированного в тлеющем разряде электролита до 0,055 М H_2SO_4 (то есть как при обработке в диафрагменном разряде), то наблюдаемая картина не меняется. При добавлении к оксиацетату хрома раствора, активированного в диафрагменном разряде, выпадает серо-голубой осадок, вероятнее всего, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Такой же осадок выпадает, если вместо раствора оксиацетата хрома взять раствор нитрата хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. При этом добавление активированного в тлеющем разряде электролита не вызывает никаких изменений в растворе нитрата хрома, его спектр поглощения остается неизменным в течение нескольких суток. Холостые опыты во всех случаях показали, что простое добавление реактивов (H_2O_2 , H_2SO_4) в соответствующих концентрациях без предварительной разрядной активации растворов не оказывает описанного выше воздействия на растворенные вещества.

На примере красителя метиленового синего изучали влияние времени хранения активированных растворов на наличие пост-эффекта (рис. 3). Отмечено, что пост-эффект практически не проявляется после двух суток хранения активированных растворов.

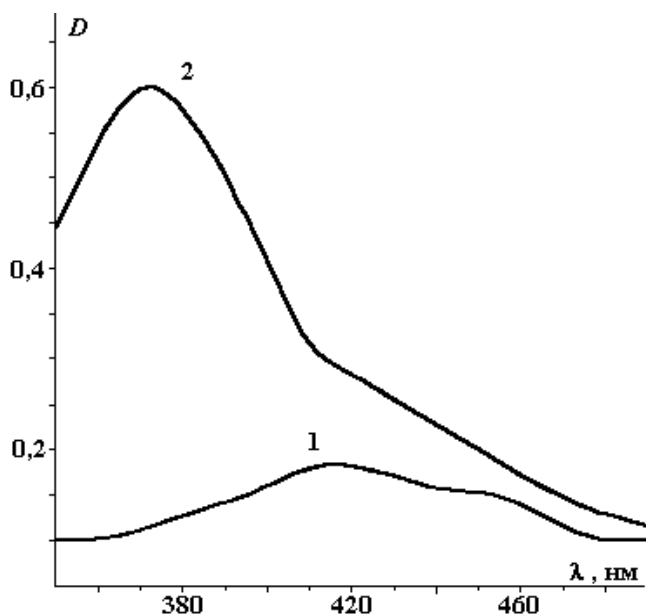


Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов оксиацетата хрома: 1 – исходный раствор, 2 – после добавления к исходному раствору активированного в плазме тлеющего разряда электролита ($H_2O + H_2SO_4$)

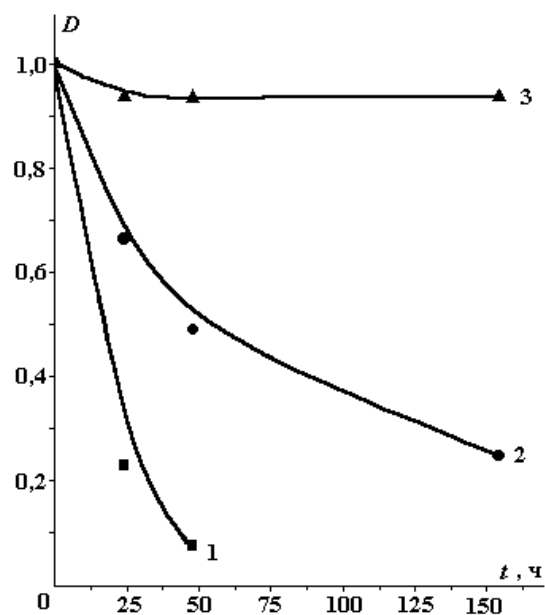


Рис. 3. Изменение оптической плотности красителя метиленового синего в растворе, предварительно активированном в тлеющем разряде.

1 – непосредственно после активации, 2 и 3 – раствор выдерживали соответственно сутки и двое суток после активации

Исследовалось также зависимость величины пост-эффекта (уменьшения концентрации красителя в растворе) от объема активированного раствора и от исходной концентрации растворенного вещества (рис. 4, 5).

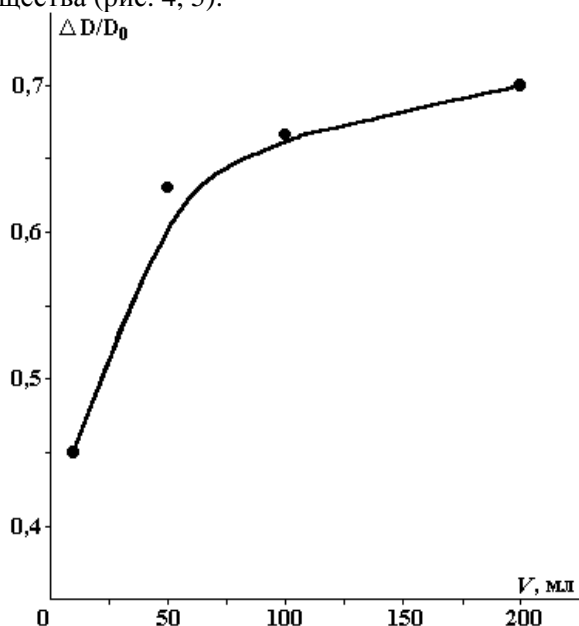


Рис. 4. Изменение оптической плотности красителя метиленового синего в растворе ($H_2O + H_2SO_4$ $6,8 \cdot 10^{-6} M$), предварительно обработанном в тлеющем разряде в зависимости от его объема. Ток разряда 40 мА, время обработки 45 мин

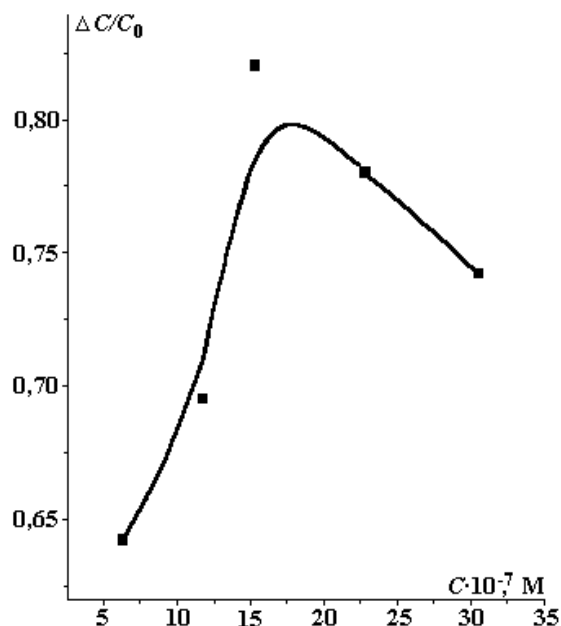


Рис. 5. Изменение оптической плотности красителя метиленового синего в растворе ($H_2O + H_2SO_4$ $6,8 \cdot 10^{-6} M$), предварительно обработанном в тлеющем разряде в зависимости от исходной концентрации красителя. Ток разряда 40 мА, время обработки 45 мин

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что характер пост-эффекта зависит от множества факторов: типа разряда, времени предварительной плазменной обработки, pH среды, свойств и концентрации растворенного вещества, отношения объемов активированного раствора и раствора добавляемого вещества, времени хранения активированного раствора.

Анализируя полученные результаты, можно сказать, что процессы, протекающие при непосредственном воздействии разрядов на раствор, в основном имеют место и при предварительной активации растворителя, хотя и с меньшей эффективностью. Это свидетельствует о том, что окислительно-восстановительные процессы, инициируемые действием газовых разрядов на растворы, не могут быть объяснены только взаимодействием растворенного вещества с короткоживущими первичными активными частицами, генерируемыми в растворе, или прямой активацией растворенного вещества. Вероятно, необходимо учитывать действие разряда на структурные свойства раствора, влияющие на кинетику (а возможно, и термодинамику), протекающих в растворе процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сергеева И.Н., Титова Ю.В., Максимов А.И.* Исследование действия тлеющего и диафрагменного разрядов атмосферного давления на раствор метиленового синего // *Электронная обработка материалов*. 2002. Т. 216. № 4. С. 34 – 39.
2. *Стройкова И.К., Максимов А.И.* Обеззараживание растворов тлеющим и диафрагменным разрядами атмосферного давления // *Электронная обработка материалов*. 2002. Т. 218. № 6. С. 43 – 50.
3. *Bark Yu. B., Barkhudarov E.M., Kozlov Yu.N. et al.* / Slipping surface discharge as a source of hard UV radiation // *Journal of Physics, D: Applied Physics*. 2000. 33. P. 859–863.
4. *Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И., Титов В.А.* Физико-химические и технологические проблемы исследований плазменно-растворных систем // *Сборник материалов 3-го Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии*. 16–21 сентября 2002, Плес, Россия. Т. 1. С. 47 – 51.

Поступила 29.04.03

Summary

The existence of post-effects in aqueous solutions after plasma treatment by glow discharge and by diaphragm discharge at atmospheric pressure was the subject of our investigations. Organic dyes, phenol, compounds of Cr^{3+} , Mn^{7+} were under our study. It was revealed that processes taking place in solution under plasma treatment proceed while activated by discharge electrolyte being added to the starting solution. The existence of the post-effect and its magnitude were found to be in dependence of different factors, i.e. from the type of discharge, the time of activation, the time between the treatment and the use of the solution, properties and concentration of dissolved substance, pH of solution.
