

Аналитический контроль соединений марганца в растворах, обработанных неравновесной плазмой Ф.А. Чмиленко, А.А. Пивоваров, Т.М. Деркач, Н.М. Щеголихина

Неравновесная низкотемпературная плазма находит широкое применение в химическом и физико-химическом анализе. В результате ее действия можно осуществить основные стадии подготовки образцов, включающие низкотемпературное окисление органических, биологических и полимерных материалов, удаление органической матрицы из анализируемого неорганического образца и т. д. [1]. Представляет интерес использование неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления для пробоподготовки химических растворов в атомно-абсорбционном анализе.

Для описания химизма процессов, протекающих при обработке неравновесной плазмой жидких сред, исследовано воздействие ее на растворы различных соединений марганца (MnII, MnVII). В качестве объектов исследования выбраны водные растворы ацетата марганца и перманганата калия с концентрацией по марганцу от $3,7 \times 10^{-5}$ до $177,3 \times 10^{-5}$ моль/л.

Целью исследования являлось экспериментальное определение характера изменения валентности марганца в жидкой среде, активированной в условиях, когда один из электродов находился над поверхностью обрабатываемой жидкости, а другой заглублен в нее.

Анализ содержания общего марганца и калия проводился с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра «Сатурн 3П-1». Количественное и качественное определение марганца в той или иной степени окисления осуществлялось титриметрическими методами, описанными в работе [2]. В результате действия неравновесной плазмы в растворе генерируются радикалы, электроны, ионы, атомы, возбужденные активные частицы, стабильны молекулы. Между этими продуктами протекают различные реакции. Взаимодействуя с молекулами растворителя, они способствуют протеканию окислительных и восстановительных процессов, с вовлечением в реакцию растворенных веществ [2]. При этом превращение марганца в разбавленных растворах происходит в результате взаимодействия

с продуктами плазмохимического воздействия на растворитель. В более концентрированных растворах, в которых электронная доля марганца становится значимой, заметным становится прямое действие плазмы на растворенное вещество - следует предположить, что образуются продукты его ионизации и возбуждения, что приводит к изменению характера превращения растворенного марганца.

Зависимости изменения значений рН и концентрации марганца от времени обработки плазмой при $P=1 \times 10^{-4}$ Па и $I=15$ мА для водного раствора перманганата калия с различным исходным содержанием марганца (от $3,7 \times 10^{-5}$ до $35,0 \times 10^{-5}$ моль/л) приведены на рис. 1.

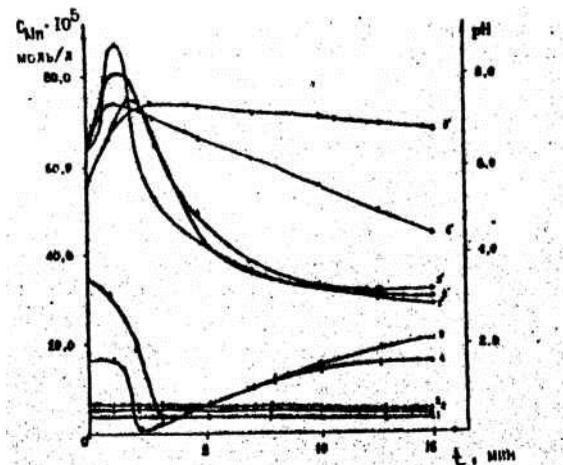
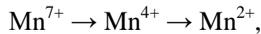


Рис. 1 Изменение содержания марганца (кривые 1, 2, 3, 4, 5) и pH растворов (кривые 1', 2', 3', 4', 5') от времени обработки плазмой в водных растворах перманганата калия с исходной концентрацией марганца: 1, 1' - $3,70 \times 10^{-5}$ моль/л; 2, 2' - $5,55 \times 10^{-5}$ моль/л; 3, 3' - $5,80 \times 10^{-5}$ моль/л; 4, 4' - $17,30 \times 10^{-5}$ моль/л; 5, 5' - $35,00 \times 10^{-5}$ моль/л

Представленные данные свидетельствуют о том, что характер изменений pH во времени для растворов различен. Для разбавленных - имеет место ярко выраженный всплеск pH в период от одного до трех минут обработки (кривые 1, 2, 3), при этом наблюдается активное обесцвечивание раствора. При увеличении времени обработки pH растворов снижается от 8,7 до 3,1, в растворе образуется небольшое количество осадка. Для растворов с концентрацией марганца $17,3 \times 10^{-5}$ и $35,0 \times 10^{-5}$ моль/л (кривые 4, 5) наблюдается некоторое повышение pH с последующим его снижением с ростом времени обработки,

что указывает на возможное, как было ранее отмечено, участие растворенного марганца в физико-химических превращениях при контакте с плазмой. Следует отметить также существенное снижение содержания марганца в растворах с начальной концентрацией $17,3 \times 10^{-5}$ и $35,0 \times 10^{-5}$ моль/л (кривые 4, 5). Очевиден факт влияния действия плазмы на такой раствор, на всплеск его pH при одновременном падении концентрации марганца в растворе, в результате образования осадка. С последующим увеличением времени обработки наблюдается процесс растворения образованного осадка, в результате его химического взаимодействия с накопившимися активными восстановителями. Предполагаемый механизм химических превращений может быть представлен в виде:



что подтверждено результатами химического анализа на содержание марганца указанных валентностей.

На рис. 2 (а, б) представлены аналогичные зависимости для растворов, содержащих различные исходные концентрации ацетата марганца. Показано, что для всех растворов величины pH и концентрации марганца плавно уменьшаются. Экспериментально наблюдалось лишь образование осадков. Необходимо отметить, что остаточные после 15 - минутной обработки раствора значения pH зависят от исходной концентрации растворов. Схема процесса окисления такова:

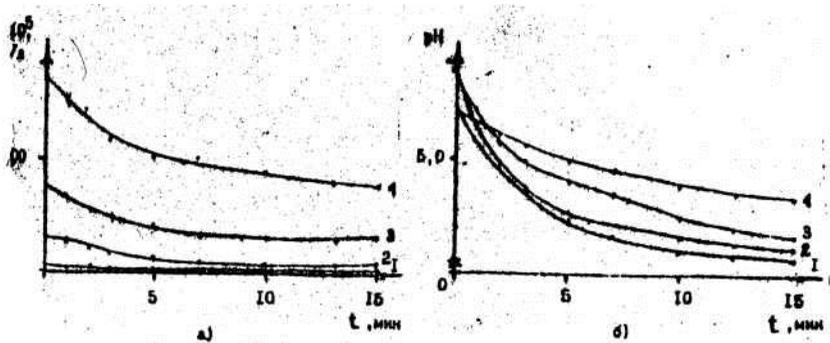
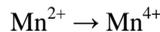


Рис.2. Изменение содержания марганца (а) и величины pH (б) от времени обработки плазмой в водных растворах ацетата марганца с входной концентрацией марганца:

- 1 - $3,8 \times 10^{-5}$ моль/л; 2 - $15,0 \times 10^{-5}$ моль/л;
3 - $79,5 \times 10^{-5}$ моль/л; 4 - $177,3 \times 10^{-5}$ моль/л

Особенностью плазмохимической обработки марганецсодержащих растворов является возможность варьирования параметрами процесса таким образом, чтобы в одном случае имело место максимальное выпадение осадков марганца, а в другом - последующее растворение такого осадка с изменением валентности марганца. В первом случае процесс ведут при условиях: $P=2,5 \times 10^4$ Па, $I=15$ мА, $t=1-3$ мин; во втором - $P=1,5 \times 10^4$ Па, $I=25-50$ мА, при времени контакта раствора с плазмой $t=10-15$ мин.

Таким образом, установлен эффект изменения валентности марганца в растворах различного состава в результате действия на них контактной неравновесной плазмы. Варьируя параметрами генератора плазмы, можно управлять процессом.

Литература

1. Л.Т. Бугаенко, М.Г. Кузьмин, Л.С. Полак. Химия высоких энергий. - М.: Химия, 1988 - 364 с.
2. И. Кольтоф и В. Стенгер. Объемный анализ. • Госхимиздат, 1952, т.2. - 444с.