

Бібліографічні посилання

1. Медико-биологические требования качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. МУ № 5069-90.
2. Методические рекомендации по обнаружению, идентификации и определения содержания афлатоксинов В₁, В₂, В₁, В₂, в пищевых продуктах. МУ № 2273-80. -М.: Минздрав СССР. -1981. - 17с.
3. Методические указания по обнаружению, идентификации и определения содержания афлатоксинов В₁, В₂, В₁, В₂, М₁, в продовольственном сырье и пищевых продуктах с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУ № 2082-86. - М.: Минздрав СССР. - 1986. - 12с.,
А.Тутельян В. А. Микотоксины. М.: Медицина. -1989. - 250с.

УДК 543.070

Ф.А. ЧМИЛЕНКО, Т.М. ДЕРКАЧ, А.А. ПИВОВАРОВ, Н.М. ЩЕГОЛИХИНА

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МАРГАНЦА ПРИ ОБРАБОТКЕ РАСТВОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ

В статье говорится о том, что впервые изучено влияние низкотемпературной неравновесной плазмы пониженного давления на растворы, содержащие марганец. Показана возможность управления процессами превращения марганца под действием такой плазмы: либо выделение его в виде осадка, либо переводение его в другую степень окисления.

Прикладная плазмохимия охватывает широкий круг процессов, представляющих значительный интерес для различных областей народного хозяйства: химической, металлургической, электронной, радиотехнической промышленности и др. Кроме того, в последние годы сферы применения плазмохимических процессов постоянно расширяются [1]. Новые направления использования плазмы, а именно, применение плазмохимической пробоподготовки в атомно-абсорбционном анализе [2] вызывает необходимость привлечения химиков к исследованию различных процессов и явлений в плазме. Главной особенностью плазмы является коллективный характер всех взаимодействий и состояний составляющих ее частиц, в связи с чем изучать и описывать плазму сложно [3]. Нами для описания с химической точки зрения процессов, происходящих в неравновесной низкотемпературной плазме пониженного давления, было исследовано воздействие плазмы на водные растворы различных соединений марганца, в которых этот элемент в исходном состоянии находился в различных степенях окисления (два и семь).

Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М., Пивоваров А.А., Щеголихина Н.М., 1998

Модельные растворы перманганата калия и ацетата марганца обрабатывались в лабораторной установке с фиксируемыми параметрами генератора плазмы, включающей в себя реактор, описанный в работе [4] Специфика используемой плазмы в том, что она генерировалась в условиях, когда один из электродов находился над поверхностью обрабатываемой жидкости, а другой был заглублен в нее. Время обработки варьировалось от 30 с до 15 мин. При воздействии низкотемпературной плазмы происходили визуально наблюдаемые изменения (обесцвечивание раствора, выпадение осадка и его последующее растворение), что позволило предположить переход марганца в другие степени окисления. В процессе плазмохимической обработки производились измерения pH растворов на иономере 130-М, перманганатометрическое и йодометрическое количественное определение перекисных соединений [5], а также содержания общего марганца и калия на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн-3П1». Оптимальные условия определения названных элементов приведены в табл.1. В зависимости от исходной концентрации марганца и калия для анализа обработанные растворы разбавлялись в 5-50 раз.

Таблица 1

Оптимальные условия атомно-абсорбционного определения марганца и калия в модельных растворах

Элемент	Тип лампы	Ток лампы, мА	Резон. линия, им	Щель моно-хром. мм	Пост. интегрирования	Чувствительность	Расход, л/ч	
							ацетилен	воздух
Mn	ЛСП-1	25	279,5	0,1	1	1:1	815	205
K	ВСБ	100	766,5	м	5	2:1	660	160

Зависимости изменения значений pH растворов и концентраций марганца от времени обработки низкотемпературной неравновесной плазмой при $P=1 \times 10^4$ Па и $I=15$ мА для перманганата калия представлены на рис.1 и рис.2 соответственно. Из рисунков видно, что при общей тенденции к первоначальному повышению pH растворов с дальнейшим его понижением - форма кривых зависимостей pH от времени (t) различна (рис.1). Для разбавленных растворов ($3,7 \times 10^{-5}$ - $5,8 \times 10^{-5}$ моль/л) кривые имеют ярко выраженные пики. Для более концентрированных растворов ($1,7 \times 10^{-4}$ - $3,5 \times 10^{-4}$ моль/л) форма кривых сглаживается. С повышением исходных концентраций марганца увеличивается остаточное для 15 мин. значение pH.

При проведении эксперимента визуально наблюдалось изменение окраски растворов. Для разбавленных растворов происходило полное обесцвечивание их течение 1-3 минут, что соответствует по рис.1 максимальным значениям pH. Для более концентрированных растворов - обесцвечивание происходило наряду с образованием осадка, поэтому изменение окраски можно было фиксировать только после фильтрования растворов. Время обесцвечивания фильтрованных проб, совпадало с временем максимального выпадения осадка и составляло 2-3 мин., максимальные значения pH также приходились на указанный момент времени. Сказанное выше подтверждается ходом кривых зависимости содержания марганца в растворе от времени обработки плазмой, изображенных на рис.2. Видно, что для

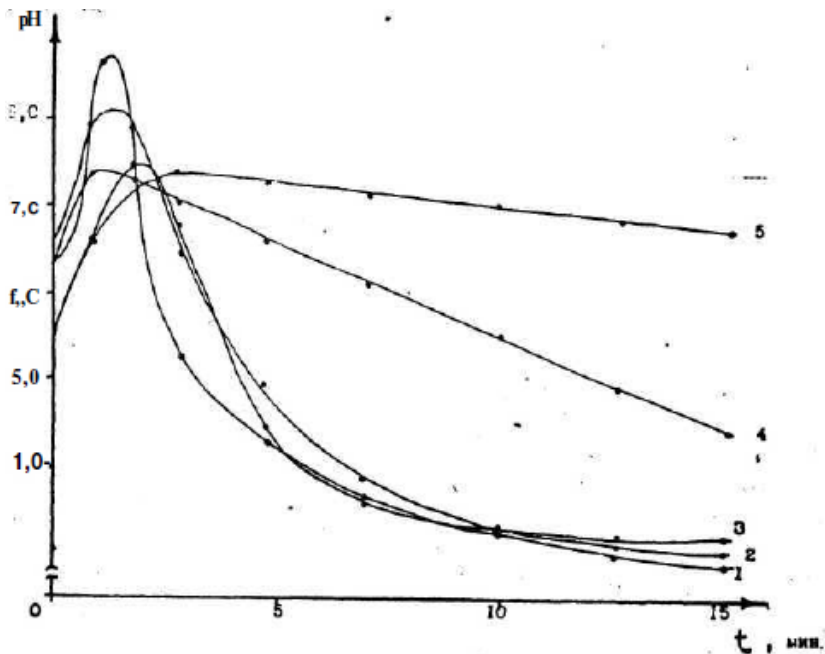


Рис.1 Изменение величины pH от времени обработки плазмой водных растворов $KMnO_4$ с исходным содержанием марганца:

- 1 - $3,70 \times 10^{-5}$ моль/л; 2 - $5,55 \times 10^{-5}$ моль/л; 3 - $5,80 \times 10^{-5}$ моль/л;
4 - $17,30 \times 10^{-5}$ моль/л; 5 - $35,00 \times 10^{-5}$ моль/л

разбавленных растворов изменение концентрации незначительно в сторону уменьшения, (после 5-7 мин. обработки на фильтре появляется небольшое количество коричневого мелкодисперсного осадка). Для более концентрированных растворов кривые имеют ярко выраженные минимумы, которые совпадают с моментами максимального выпадения осадка (на фильтре - большое количество мелкодисперсного коричневого осадка). В зависимости от времени обработки растворов плазмой структура осадка меняется (он укрупняется, на фильтре - черные точки), его становится все меньше и к моменту времени 15 мин. - практически не остается, при этом раствор полностью обесцвечивается.

На рис.3 и 4 представлены аналогичные зависимости для растворов, содержащих различные исходные концентрации ацетата марганца. Показано, что для всех растворов величины pH и концентрации марганца плавно уменьшаются. Изменения окраски растворов не происходило, при проведении эксперимента наблюдалось лишь образование осадков. Необходимо отметить, что остаточные для 15 мин. значения pH зависят от исходной концентрации растворов (рис.4).

При обработке раствора перманганата калия с исходной концентрацией по марганцу $3,5 \times 10^{-4}$ моль/л превращения марганца проявлялись наиболее заметно

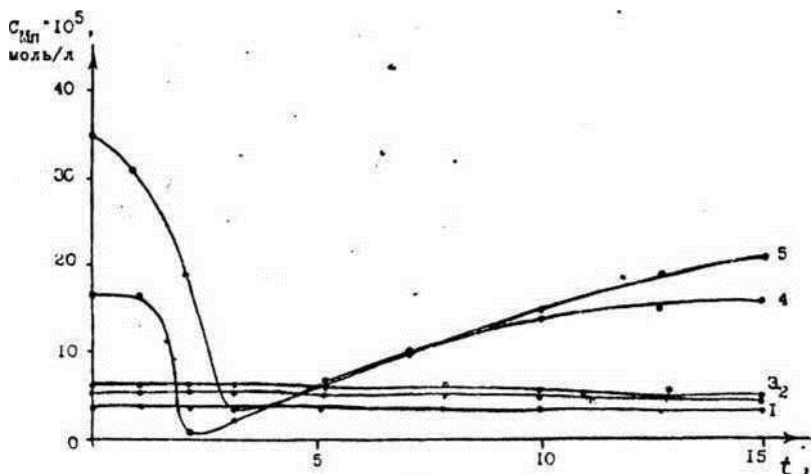


Рис. 2. Изменение содержания марганца от времени обработки плазмой в водных растворах $KMnO_4$ с исходной концентрацией марганца: 1 - $3,70 \times 10^{-5}$ моль/л; 2 - $5,55 \times 10^{-5}$ моль/л; 3 - $5,80 \times 10^{-5}$ моль/л; 4 - $17,30 \times 10^{-5}$ моль/л; 5 - $35,00 \times 10^{-5}$ моль/л;

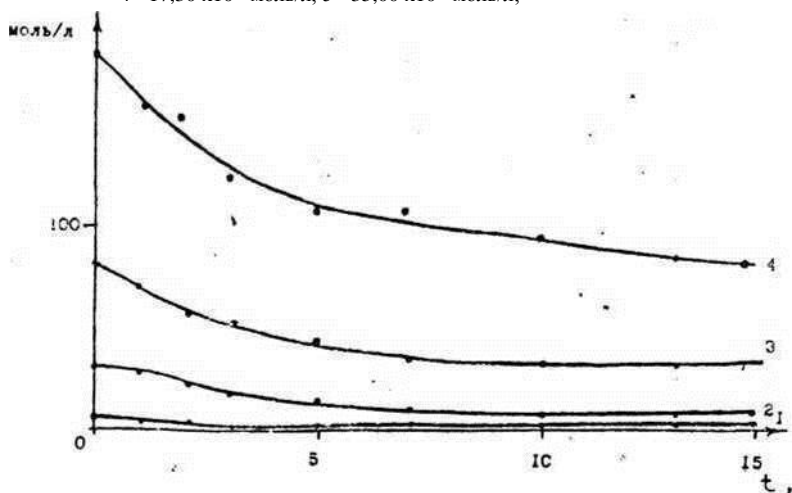


Рис. 4. Изменение содержания марганца от времени обработки плазмой в водных растворах ацетата марганца с исходной концентрацией марганца: 1 - $3,8 \times 10^{-5}$ моль/л; 2 - $15,0 \times 10^{-5}$ моль/л; 3 - $79,5 \times 10^{-5}$ моль/л; 4 - $177, \times 10^{-5}$ моль/л

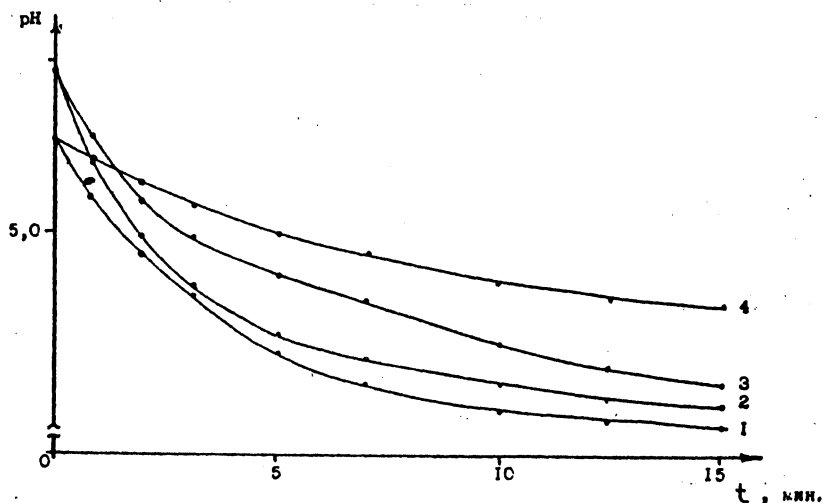


Рис. 4. Изменение величины pH от времени обработки плазмой водных растворов ацетата марганца с исходной концентрацией марганца:
 1 - $3,8 \times 10^{-5}$ моль/л; 2 - $15,0 \times 10^{-5}$ моль/л;
 3 - $79,5 \times 10^{-5}$ моль/л; 4 - $177,3 \times 10^{-5}$ моль/л

(см. рис.2). Были подобраны оптимальные условия выпадения осадка и его растворения. Для этого подвергали воздействию плазмы определенный объем (48 мл) раствора перманганата с концентрацией по марганцу $3,4 \times 10^{-4}$ моль/л. Время обработки соблюдалось постоянным (3 и 10 мин), условия обработки варьировались - изменялось давление и сила тока. Зависимости концентрации марганца от силы тока при фиксированном давлении и давления при фиксированной силе тока отображены на рис. 5 и 6, из которых видно, что оптимальными условиями выпадения осадка являются: $P=2,5 \times 10^4$ Па и $I=15$ мА; а последующего его растворения с обесцвечиванием раствора: $P=2,5 \times 10^4 - 1 \times 10^4$ Па и $I=25 - 40$ мА (интервал указан, так как на кривых имеется несколько пиков, что может быть связано с нестабильностью плазмы при длительном времени обработки). Ввиду того, что условия обработки низкотемпературной плазмой для максимального образования осадка и максимального его растворения различны, наиболее приближенными к оптимальным, то есть наиболее ярко проявляющим переходные состояния марганца, условиями приняты следующие параметры: $P=2,0 \times 10^4$ Па и $I=25$ мА.

Кривые, позволяющие сравнить поведение марганца в различных условиях обработки плазмой, представлены на рис.7. Оптимальные условия проведения, при которых достигается максимальная степень плазмохимического марганца, выбраны верно, так как при трехминутной обработке Mn практически полностью выделялся в осадок, а затем при увеличении времени

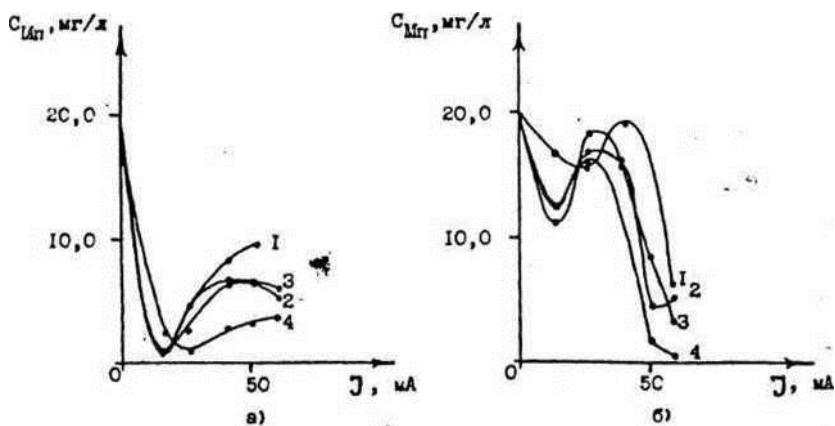


Рис. 5. Зависимость содержания марганца в растворе $KMnO_4$ от изменения силы тока при трехминутной (а) и десятиминутной (б) обработке плазмой для фиксированного давления:
 1 - $P = 2,5 \times 10^4$ Па; 2 - $P = 2,0 \times 10^4$ Па;
 3 - $P = 1,5 \times 10^4$ Па; 4 - $P = 1,0 \times 10^4$ Па;

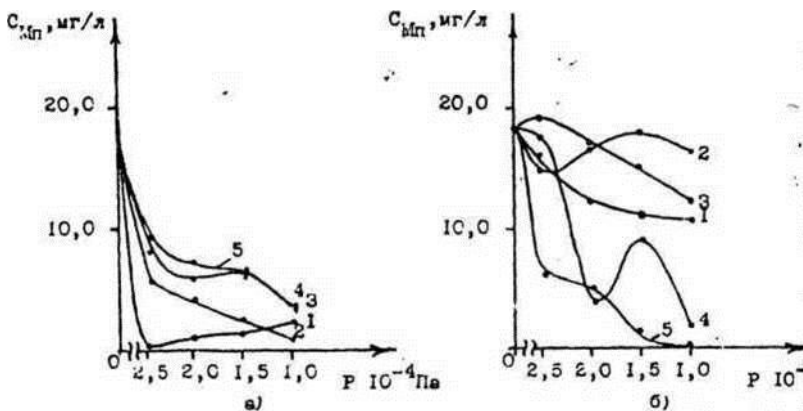


Рис. 6. Зависимость содержания марганца в растворе $KMnO_4$ от давления при трехминутной (а) и десятиминутной (б) обработке плазмой для фиксированной силы тока:
 1 - $I = 15$ мА; 2 - $I = 25$ мА; 3 - $I = 40$ мА; 4 - $I = 50$ мА; 5 - $I = 62$ мА

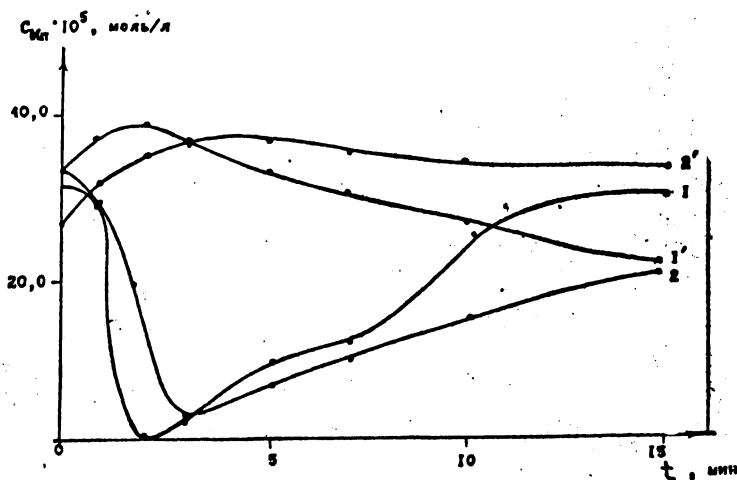


Рис. 7. Изменение содержания марганца (кривые 1, 2) и pH раствора KMnO_4 (кривые 1', 2' соответственно) от времени обработки плазмой при следующих параметрах: 1,1 – $P=2,0 \times 10^4 \text{ Па}$, $I=25 \text{ мА}$; 2,2'- $P=1,0 \times 10^4 \text{ Па}$, $I=15 \text{ мА}$

обработки - растворялся с достижением прежней концентрации его в растворе. Во время формирования осадка pH растворов увеличивается, а в щелочном растворе перманганаты восстанавливаются до гидрата двуокиси марганца [6], поэтому можно предположить, что под действием плазмы происходит восстановление Mn(VII) до Mn(IV) в виде бурого осадка гидрата двуокиси марганца, который при увеличении времени обработки продолжает восстанавливаться до Mn^{2+} .

Плазма генерирует различные продукты: радикалы, электроны, ионы, атомы, нейтральные частицы и т.д. Между этими продуктами протекают разнообразные реакции. Взаимодействуя с молекулами растворителя они образуют окислительные и восстановительные частицы, которые затем вступают в реакцию с растворенным веществом [1]. Причем превращение марганца в более разбавленных растворах происходит в результате взаимодействия с продуктами плазмохимического действия, на воду. В более концентрированных растворах, в которых электронная доля марганца становится более значимой, заметным становится и прямое действие плазмы на растворенное вещество – возможно, появляются продукты его ионизации и возбуждения, чем и можно объяснить изменение характера кривых для различных концентраций марганца на рис.1 и 2.

Для уточнения состава осадка и раствора после обработки неравновесной низкотемпературной плазмой пониженного давления были проделаны следующие эксперименты. После растворения навески осадка, которую получили по разности фильтра с осадком и без него, в смеси взятых в равных объемах серной и фосфорной кислот

(разб. 1:1) и последующего атомно-абсорбционного определения содержания марганца получили стехиометрическое соотношение моль оставшейся части на один атом марганца. Это соотношение составило 3,75 : 1, что согласуется с формулой $MnO_2 \cdot 2H_2O$. Осадки, полученные после 3 мин. обработки, были оттитрованы на фильтре в виде диоксида. Количество Mn^{2+} в растворе определяли по методу Фольгарда [7].

Для процесса обработки низкотемпературной плазмой модельных растворов ацетата марганца также были изучены полученные осадки. Результаты проведенных анализов подтвердили предположение о том, что получается диоксид марганца.

Таким образом, установлено, что под действием низкотемпературной неравновесной плазмы пониженного давления на растворы, содержащие марганец в различных степенях окисления, протекают окислительно-восстановительные процессы, благодаря которым можно, задавая определенные параметры, управлять процессом: либо выделить марганец в виде осадка двуокиси, либо перевести его в другую степень окисления.

Библиографические ссылки

1. Бугаенко П.Т., Кузьмин М.Г., Полян Л.С. Химия высоких энергий. - М.: Химия, 1988. – 364 с.
2. Чмиленко Ф.А., Пивоваров А.А., Деркач Т.М., Куксенко А.Н. Плазмохимическая пробоподготовка в атомно-абсорбционном определении серебра в технологических растворах // Журн. аналит. химии. - 1997. - Т.52, № 4.
3. Котельников Д.И. Сюрпризы плазмы. - Киев: Техника, 1990. - 158 с.
4. Пивоваров А. А., Чмиленко Ф. А., Деркач Т.М. и др. Плазмохимическое обезвреживание циан-содержащих сточных вод// Химия и технология воды. - 1996. - Т.18, № 4 -С.417-420.
5. Кольтгоф И. Объемный анализ. - Госхимиздат, 1952. - Т.2, С.391.
6. Реми Г. Курс неорганической химии. - М.: Мир, 1974. - Т.2. - С.207.
7. Давыдов А.М. Технический анализ руд и металлов. - Metallurgizdat, 1949. - С. 116-120.

Поступила в редакцию 9. 06. 1997г.