

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНДЕНСАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ НЕРАВНОВЕСНОМ ИСПАРЕНИИ РАСТВОРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, kav@isc-ras.ru
*Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия

При горении тлеющего разряда с электролитным катодом наблюдается перенос в газовую фазу как растворителя, так и растворенных веществ. Ранее были произведены исследования кинетики такого неравновесного испарения растворителя и экспериментально доказано накопление в конденсате переносимых из раствора ионов калия, хлора, нитрита и нитрата [1, 2].

Цель данной работы – исследование переноса растворенного вещества путем сопоставления спектров поглощения конденсата и исходного раствора.

Методика эксперимента

Электрическая схема установки представлена на рис. 1. Для исследования была изготовлена ячейка, схема которой приведена на рис. 2.

Рабочий объем ячейки составлял 230 мл. Материалом для катода служила медная проволока, для анода – медный и ниобиевый стержни. В ходе экспериментов обрабатывались окрашенные растворы NiSO₄, NiCl₂, Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, FeCl₃. Концентрации растворов изменялись в пределах 0,1–1,0 моль/л. Ток разряда варьировался от 15 до 35 мА. Межэлектродное расстояние составляло 1–1,5 мм. В ходе эксперимента собирался конденсат, который анализировался спектрофотометрически, а также методами качественного анализа на присутствие ионов.

Спектрофотометрические исследования проводились на спектрофотометрах SPECOLL – 11 с диапазоном длин волн 330–750 нм и СФ-103 – 190–1100 нм.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов с использованием качественного анализа конденсата на катионы и анионы показали, что действие тлеющего разряда на растворы электролитов приводит к накоплению в конденсате анионов и катионов растворенных нелетучих соединений (см. таблицу).

Данные качественного анализа конденсата, собранного в процессе неравновесного испарения под действием тлеющего разряда

Исходный раствор, концентрация, ток разряда, время обработки	Качественные реакции на соответствующий ион
FeCl ₃ 0,2 моль/л, I=25 мА, t = 40 мин	Fe ³⁺ + nSCN ⁻ → Fe(SCN) ₃ ↓ красный осадок
Co(NO ₃) ₂ 0,2Ммоль/л, I=20 мА, t = 45 мин	Co ²⁺ + 4SCN ⁻ → [Co(SCN) ₄] ²⁻ ↓ синее окрашивание
BaCl ₂ 1 моль/л, I=25 мА, t = 40 мин	Ba ²⁺ + SO ₄ ²⁻ → BaSO ₄ ↓ белый осадок
NiCl ₂ 0,5 моль/л I=25 мА, t = 40 мин	Ni ²⁺ + (CH ₃ CNOH) ₂ → Ni(CH ₃ CNO) ₂ + 2H ⁺ сине-фиолетовое окрашивание
BaCl ₂ 1моль/л, NiCl ₂ 0,5 моль/л, I=25 мА, t=40 мин	Cl ⁻ + Ag ⁺ → AgCl ↓ белый осадок

Влияние тлеющего разряда на спектр поглощения раствора неорганической соли показано на примере хлорида никеля (рис. 3). Как видно из приведенных данных, спектры исходного раствора и раствора, подвергнутого действию разряда, отличаются незначительно. В то же время спектр поглощения конденсата, полученного неравновесным испарением, принципиально отличается как от спектра конденсата, полученного равновесным испарением, так и от спектра исходного раствора. Очевидно, что различия спектров исходного раствора и неравновесного конденсата нельзя объяснить только лишь малой концентрацией растворенного вещества в конденсате. Аналогичные соотношения наблюдались и при исследовании других окрашенных растворов солей.

Следует отметить, что у конденсата, собираемого при неравновесном испарении, всегда более кислая среда, чем у исходного раствора. Так, например, исходный раствор NiCl_2 имеет начальное значение $\text{pH}=5,5$, а конденсат – $\text{pH}=1,5$. Вероятно, основной вклад в увеличение кислотности конденсата вносят образующиеся в зоне плазмы оксиды азота NO_2 , N_2O_3 . Предполагается, что этот факт может быть причиной существенного отличия спектра поглощения конденсата от спектра исходного раствора.

Однако непосредственное добавление азотной кислоты в раствор к таким изменениям спектра не приводит. В то же время воздействие тлеющего разряда на раствор азотной кислоты является причиной накопления ее конденсата, спектр поглощения которого в коротковолновой области резко отличается от спектра исходной кислоты (рис. 4). Следовательно, изменением спектров поглощения конденсата, наблюдающихся при неравновесном испарении, как растворов солей, так и кислоты, является различие в структурных состояниях водных растворов при этом процессе, приводящее к изменениям характеристик гидратации ионов, а значит, и их спектров.

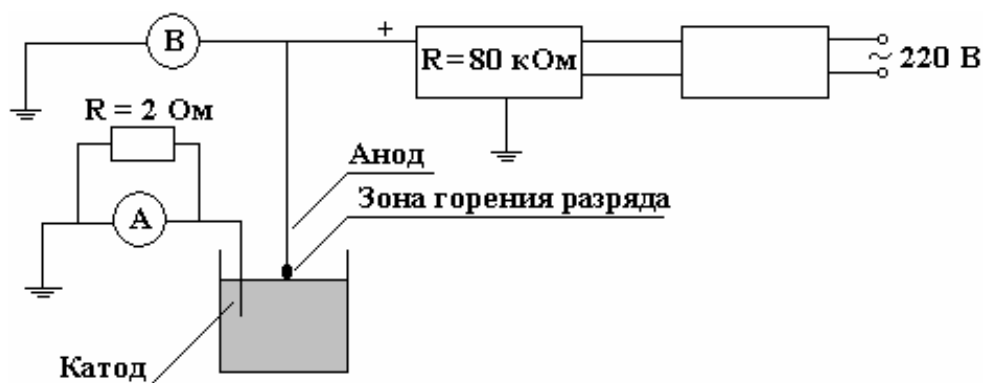


Рис. 1. Электрическая схема рабочей установки для исследования процессов переноса с использованием фотометрических методов

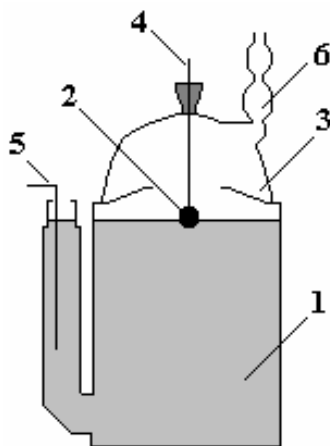


Рис. 2. Вид рабочей ячейки для исследований процессов переноса. 1 – раствор; 2 – зона горения разряда; 3 – место сбора конденсата; 4 – анод; 5 – металлический катод; 6 – обратный холодильник

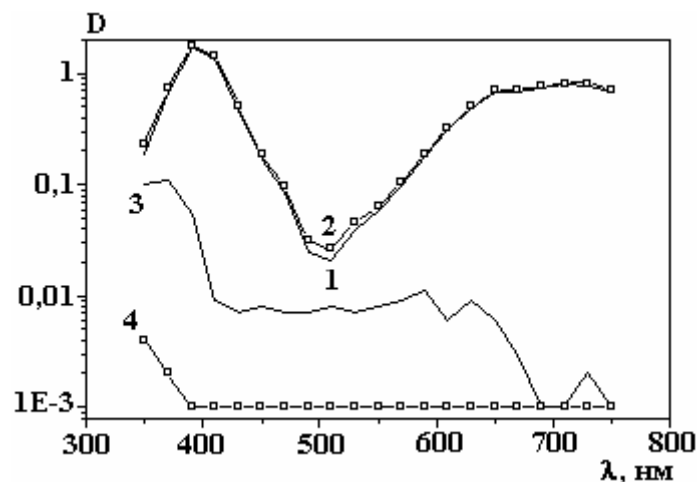


Рис. 3. Спектры поглощения необработанного (кривая 1), обработанного (кривая 2) и неравновесного конденсатов (кривая 3), а также конденсата при равновесном (термическом) испарении (кривая 4) раствора $NiCl_2$ с начальной концентрацией 0,5 моль/л. Ток разряда 20 мА

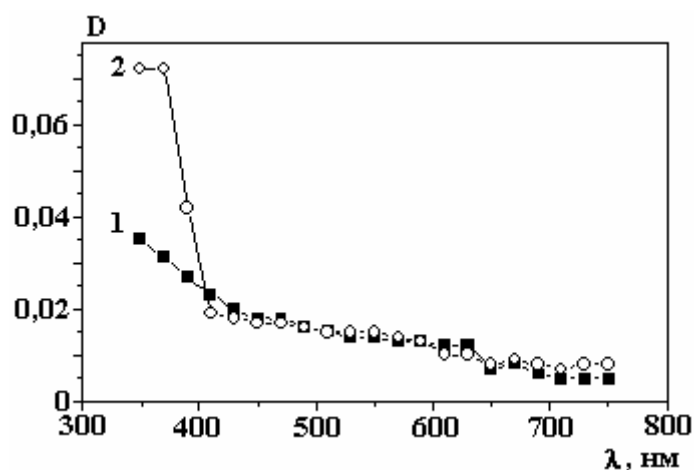


Рис. 4. Спектры поглощения азотной кислоты до воздействия на нее тлеющего разряда (кривая 1) и конденсата (кривая 2), который образовался в процессе горения разряда. Значение pH раствора до воздействия и в конденсате составляло 1,5. Ток разряда 25 мА

Выводы

В ходе неравновесного испарения водных растворов электролитов под действием тлеющего разряда атмосферного давления происходят перенос в газовую фазу и последующая конденсация не только растворителя (воды), но и нелетучих растворенных веществ. При этом состояние конденсата отличается от исходного раствора в связи с инициируемыми разрядом структурными изменениями растворителя. Это проявляется в качественном изменении спектров поглощения растворов окрашенных неорганических солей.

Работа выполнена на базе Ивановского государственного химико-технологического университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хлюстова А. В., Максимов А. И. Перенос компонентов раствора в зону плазмы в условиях тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом // Электронная обработка материалов. 2003. № 1. С. 44–47.

2. Хлюстова А. В., Дыдыкин М. Г., Максимов А.И., Поляков М.С. Исследование кинетики переноса растворителя весовым методом в условиях тлеющего разряда атмосферного давления // Электронная обработка материалов. 2007. № 5. С. 48–51.

Поступила 16.11.07

Summary

The spectrophotometric studies of colored solution of the inorganic salts before and after glow discharge action and condensates obtained at non-equilibrium evaporation are presented in that paper. Experimental results showed that absorption curves of the condensates are to differ from absorption curves of the initial and treated solutions. These absorption spectra of the non-equilibrium condensates are differ from absorption spectrum of the condensate obtained at equilibrium (thermal) evaporation.
