

04.1

Воздействие плазмы многоискрового разряда на растворы этилендиаминтетрауксусной кислоты

© В.В. Гудкова^{1,2}, В.Д. Борзосекон^{1,2}, А.М. Давыдов¹, И.В. Моряков¹, Е.М. Кончечков¹¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия² Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: gudkova-vi@fpl.gpi.ru

Поступило в Редакцию 21 августа 2023 г.

В окончательной редакции 17 сентября 2023 г.

Принято к публикации 29 сентября 2023 г.

Проведено исследование влияния плазмы многоискрового разряда на растворы этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее динатриевой соли в различных концентрациях. Показано, что при наблюдаемой эрозии электродов можно варьировать качественный и количественный состав частиц в растворе путем изменения параметров жидкости. Измерены концентрации пероксида водорода, ионов железа, а также сделаны предположения относительно образования хелатных соединений и наблюдаемых форм осадка.

Ключевые слова: многоискровой разряд, наночастицы, эрозия электродов, пероксид водорода, ЭДТА.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.01.56917.19710

Изучение физико-химических процессов, происходящих в жидкости при воздействии на нее низкотемпературной плазмы газового разряда, активно развивается в настоящее время [1–3]. Особое внимание уделяется системам в случае, когда один или оба электрода погружены в обрабатываемую среду и в процессе разряда происходит их эрозия. Одно из направлений применения таких систем (помимо образования в жидкости активных форм кислорода и азота, гидратированных электронов и т.д.) — синтез наночастиц для задач медицины, сельского хозяйства, химической промышленности, техники [4,5].

Часто для химического синтеза наночастиц используется этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) в качестве восстановителя или обогащающего компонента с целью адсорбции ионов металлов из водных растворов [6,7]. С одной стороны, мы рассматриваем возможность абсорбции ионов металла из обработанного разрядом раствора ЭДТА и ее динатриевой соли для создания их хелатных соединений с содержанием пероксида водорода в качестве удобрения растений. С другой стороны, вызывает интерес контролируемое получение частиц материала электродов в зависимости от проводимости раствора, что влияет на эрозийные процессы в газоразрядной обработке. В [8] отмечено, что, когда источником металлических наночастиц является материал электрода, синтез происходит либо за счет электрохимической эрозии электродов, либо за счет их распыления аналогично классическому распылению в плазме. Обработанная плазмой жидкость выполняет функции стабилизатора или восстановителя (или обе функции одновременно). Стабилизация наночастиц предполагает прекращение процесса агломерации. Варьируя условия эксперимента (рабочий газ, материал электродов, продолжительность воздействия, обрабатываемая

жидкость), можно контролировать состав как получаемых наночастиц, так и раствора.

В настоящей работе исследовался процесс получения оксидов железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), которые могут быть использованы в том числе для медицинских приложений [9]. Также исследовалось образование хелатных соединений железа [10] для сельского хозяйства. В работе применялась установка (рис. 1) с реализацией высоковольтного импульсно-периодического многоэлектродного кольцевого разряда в жидкости с инъекцией газа в межэлектродных промежутках [11,12]. Напряжение, подаваемое на разрядник, составляло $U = 20 \text{ kV}$, а частота следования высоковольтных импульсов $f = 50 \text{ Hz}$, длительность импульса $2 \mu\text{s}$. Энергия, вложенная в разряд, составляла $\sim 0.5 \text{ J}$. Концентрация плазмы (10^{17} cm^{-3}) была определена в [12]. Температура тяжелых частиц $T = 4000\text{--}5000 \text{ K}$ по континууму излучения. В представленном эксперименте электроды были выполнены из нержавеющей стали 12X18H10T, а в качестве рабочего газа использовался аргон с расходом 6 l/min . Время воздействия 10 min , объем жидкости 120 ml .

Исследовалось воздействие на водные растворы ЭДТА с концентрацией $300 \mu\text{M}$, 3 mM и ЭДТА– Na_2 (Трилон Б) с концентрацией $300 \mu\text{M}$, 3 mM , 30 mM , где M — mol/l . Концентрация пероксида водорода измерялась с помощью реактива FOX (ferrous oxidation-xylenol orange) [13] по спектру поглощения на длине волны 560 nm , а концентрация ионов металлов $3+$ — с помощью реактива XO (xylenol orange) [14] по спектру поглощения на длине волны 560 nm с помощью спектрофотометра HACH LANGE DR-5000 (HACH LANGE GmbH, Германия). Гидродинамический радиус частиц (рис. 2) определялся с помощью динамического рассеяния све-

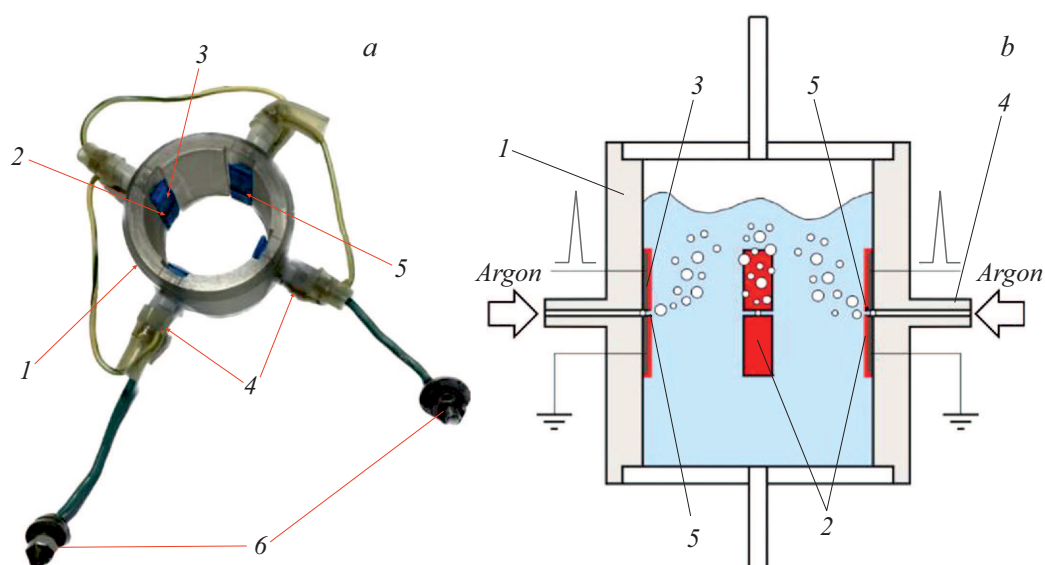


Рис. 1. *a* — одна из секций реактора; *b* — сечение разрядной камеры. 1 — диэлектрическая камера; 2 — электроды; 3 — электроизоляционный материал; 4 — патрубок для инъекции газа в отверстие 5; 6 — клеммы для подачи высоковольтного напряжения.

та (DLS) (Zetasizer ULTRA, Malvern Panalytical, Ltd., Великобритания). Проводимость, водородный показатель, окислительно-восстановительный потенциал среды определялись с помощью многоканального измерителя SevenExcellence (Mettler Toledo, Швейцария).

Наблюдалось три характерных вида осадка (см. таблицу): 1 — оранжевый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{FeO}(\text{OH})$, переходящий в Fe_2O_3 в α -фазе, являющийся слабым ферромагнетиком при комнатной температуре, что в эксперименте подтвердилось медленной реакцией на постоянный магнит из неодима; 2 — смешанный оксид Fe_3O_4 (магнетит) черного цвета, который проявляет сильные магнитные свойства и быстро притягивается к магниту, является ферримагнетиком; 3 — серые неуставленные частицы, проявляющие более слабые магнитные свойства, чем осадок 2. Для образцов, кроме ЭДТА 3 мМ, помимо осадка с помощью DLS также зафиксировано наличие коллоида с агрегатами наночастиц (рис. 2).

При повышении концентрации ЭДТА– Na_2 происходило снижение концентрации ионов Fe^{3+} (рис. 3), что, вероятно, связано с образованием $\text{Fe}(\text{II})$ –ЭДТА либо $\text{Fe}(\text{III})$ –ЭДТА. Хелатное соединение на основе железа стабильно и не дает зафиксировать ионы со степенью окисления +3 с помощью ХО [15]. Использование растворов ЭДТА и ее динатриевой соли также сказывалось на концентрации пероксида водорода. Экспериментально обнаружено снижение концентрации H_2O_2 и соответственно его разрушение или образование комплекса с ЭДТА. Пероксид водорода участвует в реакциях окисления $\text{Fe}(\text{II})$ –ЭДТА + $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$ –ЭДТА + $\text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$ и др. [16] и образовании комплекса $\text{Fe}(\text{II})$ –ЭДТА– H_2O_2 [17], что согласуется

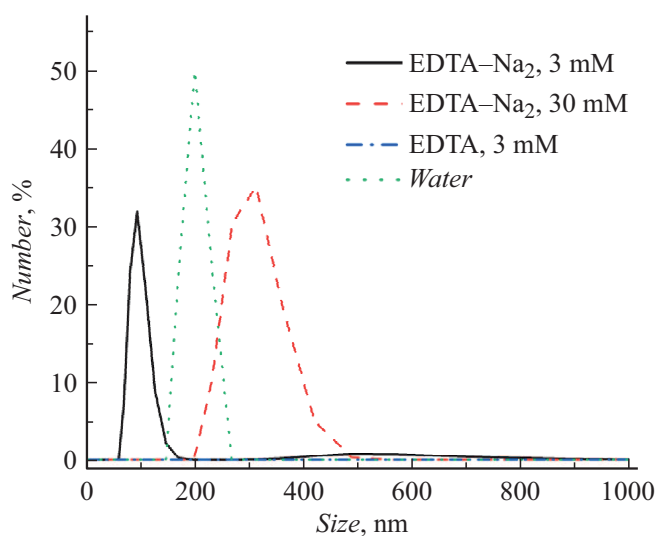


Рис. 2. DLS образцов после 10 min воздействия многоискровым разрядом с инъекцией аргона в межэлектродные промежутки.

с уменьшением концентрации H_2O_2 по сравнению с результатом в деионизированной воде. Следует отметить, что наибольшая концентрация пероксида водорода диагностировалась в ЭДТА– Na_2 с концентрацией 30 мМ и, возможно, данный факт связан с отличным от других растворов ЭДТА– Na_2 результатом по pH.

Увеличение проводимости раствора в деионизированной воде связано с появлением ионов металла в растворе. При использовании растворов ЭДТА становится существенным вклад электрохимической эрозии, так как начальная проводимость растворов составляет

Параметры водных растворов до (величины с индексом 1) и после (величины с индексом 2) воздействия многоискровым разрядом с инжекцией аргона

| Вещество | C, mM | σ_1 , $\mu\text{S/cm}$ | σ_2 , $\mu\text{S/cm}$ | pH ₁ | pH ₂ | Redox ₁ , mV | Redox ₂ , mV | Частицы |
|----------------------|-------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|---|
| ЭДТА | 0.3 | 191.6 | 46.0 | 3.5 | 4.9 | 505 | 305 | Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ |
| | 3 | 727.2 | 333.9 | 2.9 | 3.5 | 491 | 278 | Fe ₃ O ₄ , * |
| ЭДТА–Na ₂ | 0.3 | 67.4 | 60.7 | 5.0 | 6.7 | 429 | 218 | Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ |
| | 3 | 469.9 | 411.4 | 4.9 | 7.1 | 439 | 160 | Fe ₃ O ₄ |
| | 30 | 3663.2 | 3223.2 | 4.7 | 5.5 | 420 | 210 | Fe ₃ O ₄ , * |
| Вода | | 0.1 | 25.0 | 5.7 | 5.7 | 420 | 368 | Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ |

Примечание. C — концентрация; звездочкой отмечены частицы неустановленной формы.

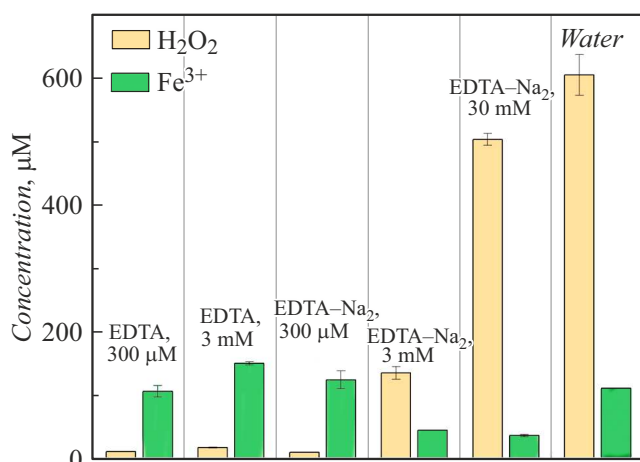


Рис. 3. Концентрации пероксида водорода H₂O₂ и ионов железа Fe³⁺ в растворах после 10 min воздействия многоискровым разрядом с инжекцией аргона в межэлектродные промежутки.

от 67.4 до 3663.2 $\mu\text{S/cm}$. Отметим, что после обработки она уменьшалась при использовании ЭДТА в несколько раз и незначительно уменьшалась при использовании ЭДТА–Na₂. Данный факт свидетельствует об ингибировании перенасыщения раствора [18]. В случае ЭДТА–Na₂ взамен связанного в комплекс иона металла выделяются ионы натрия, в связи с чем проводимость раствора уменьшается незначительно, что также косвенно подтверждает образование хелатных соединений.

Таким образом, проведено первое экспериментальное исследование газоразрядной обработки растворов ЭДТА. Качественно продемонстрировано образование хелатных соединений и агломератов частиц Fe₂O₃, Fe₃O₄. Показано, что, варьируя концентрации ЭДТА в растворе, можно влиять на процессы эрозии, состав частиц и водорастворимых соединений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Laroussi, S. Bekeschus, M. Keidar, A. Bogaerts, A. Fridman, X. Lu, K. Ostrikov, M. Hori, K. Stapelmann, V. Miller, S. Reuter, C. Laux, A. Mesbah, J. Walsh, C. Jiang, S.M. Thagard, H. Tanaka, D. Liu, D. Yan, M. Yusupov, IEEE Trans. Rad. Plasma Med. Sci., **6** (2), 127 (2022). DOI: 10.1109/TRPMS.2021.3135118
- [2] E.M. Konchekov, L.V. Kolik, Y.K. Danilejko, S.V. Belov, K.V. Artem'ev, M.E. Astashev, T.I. Pavlik, V.I. Lukanin, A.I. Kutyrev, I.G. Smirnov, S.V. Gudkov, Plants, **11** (10), 1373 (2022). DOI: 10.3390/plants11101373
- [3] E.M. Konchekov, A.P. Glinushkin, V.P. Kalinitchenko, K.V. Artem'ev, D.E. Burmistrov, V.A. Kozlov, L.V. Kolik, Front. Phys., **8**, 616385 (2021). DOI: 10.3389/fphy.2020.616385
- [4] G. Schmid, D.V. Talapin, E.V. Shevchenko, *Nanoparticles: from theory to application*, 2nd ed. (Wiley-VCH, Weinheim, 2010), p. 355.
- [5] S.V. Gudkov, D.E. Burmistrov, D.A. Serov, M.B. Rebezov, A.A. Semenova, A.B. Lisitsyn, Antibiotics, **10** (7), 884 (2021). DOI: 10.3390/antibiotics10070884
- [6] H. Dozol, G. Mériguet, B. Ancian, V. Cabuil, H. Xu, D. Wang, A. Abou-Hassan, J. Phys. Chem. C, **117** (40), 20958 (2013). DOI: 10.1021/jp4067789
- [7] Z. Zou, Z. Shi, L. Deng, RSC Adv., **7** (9), 5195 (2017). DOI: 10.1039/C6RA26821H
- [8] N. Sirotkin, A. Khlyustova, Plasma Chem. Plasma Process., **42** (5), 1003 (2022). DOI: 10.1007/s11090-022-10263-1
- [9] Ф.Г. Рутберг, В.А. Коликов, В.Н. Снетов, Д.И. Субботин, А.И. Жерновой, И.А. Черепкова, С.В. Дьяченко, ТВТ, **54** (2), 180 (2016). DOI: 10.7868/S0040364416020198 [F.G. Rutberg, V.A. Kolikov, V.N. Snetov, D.I. Subbotin, A.I. Zhernovoi, I.A. Cherepkova, S.V. Dyachenko, High Temp., **54** (2), 170 (2016). DOI: 10.1134/S0018151X16020188].
- [10] I.S.S. Pinto, I.F.F. Neto, H.M.V.M. Soares, Environ. Sci. Pollut. Res., **21** (20), 11893 (2014). DOI: 10.1007/s11356-014-2592-6
- [11] А.М. Анпилов, Э.М. Бархударов, Ю.Н. Козлов, И.А. Коссий, М.А. Мисакян, И.В. Моряков, М.И. Тактакишвили, Н.М. Тарасова, С.М. Темчин, Физика плазмы, **45** (3), 268 (2019). DOI: 10.1134/S036729211902001X [A.M. Anpilov, E.M. Barkhudarov, Yu.N. Kozlov, I.A. Kossyi, M.A. Misakyan, I.V. Moryakov, M.I. Taktakishvili, N.M. Tarasova, S.M. Temchin, Plasma Phys. Rep., **45** (3), 246 (2019). DOI: 10.1134/S1063780X19020016].

- [12] А.М. Анпилов, Э.М. Бархударов, И.А. Коссий, М.А. Мисакян, И.В. Моряков, М.Г. Смирнов, И.М. Тактакишвили, *ЖТФ*, **91** (5), 772 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.05.50688.311-20 [А.М. Anpilov, E.M. Barkhudarov, I.A. Kossyi, M.A. Misakyan, I.V. Moryakov, M.G. Smirnov, I.M. Taktakishvili, *Tech. Phys.*, **66** (5), 675 (2021). DOI: 10.1134/S1063784221050029].
- [13] S.P. Wolff, *Meth. Enzymol.*, **233**, 182 (1994). DOI: 10.1016/S0076-6879(94)33021-2
- [14] M. Otomo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36** (7), 809 (1963). DOI: 10.1246/bcsj.36.809
- [15] O.J.V. Belleza, A.J.L. Villaraza, *Inorg. Chem. Commun.*, **47**, 87 (2014). DOI: 10.1016/j.inoche.2014.07.024
- [16] X.-F. Yang, X.-Q. Guo, *Analyst*, **126** (6), 928 (2001). DOI: 10.1039/b100085n
- [17] J. De Graft-Johnson, D. Nowak, *Molecules*, **22** (1), 59 (2016). DOI: 10.3390/molecules22010059
- [18] F. Jones, P. Jones, M.I. Ogden, W.R. Richmond, A.L. Rohl, M. Saunders, *J. Colloid. Interface Sci.*, **316** (2), 553 (2007). DOI: 10.1016/j.jcis.2007.09.005