

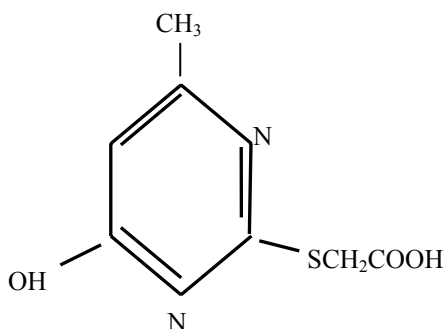
Molekulių skilimo skatinimas ultragarsu

Ev. L. Garška, R. Giriūnienė, V. Šalna

Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas,
Saulėtekio al. 9, 3 r., 2040 Vilnius

Fizinių ir cheminių procesų skatinimas ultragarsu technikoje nėra naujiena. Tobulinant šios srities technologijas, atsiranda vis naujų interesų: dažnai yra naudojami vandeniniai tirpalai, kurių savybės priklauso nuo vandens molekulių disociacijos intensyvumo. Ultragarso sukelta vandens molekulių disociacija jau seniai žinoma [1] ir pagal sukurtųjų jonų skaičių nustatomas ultragarso intensyvumas. Ištyrę šį procesą ultragarsinės kavitacijos srityje [2], nustatėme kaip keičiasi įvairios sudėties vandens elektrinis laidumas [3]. Paaiškėjo, kad procesą sąlygoja keletas elektrokinetinių vyksmų. Iš jonų koncentracijos relaksacinių kreivių nustatėme, kad jonų koncentracijos didėjimo srityje jonų gyvavimo trukmė yra nepastovi, o jų rekombinacijai turi įtakos ultragarso intensyvumas [4]. Tokio pobūdžio pokyčiai ne tikai skatina vandens molekulių disociaciją (pvz., vandenilio gavybos procese), bet ir padeda įvertinti vandeninių mišinių (tirpalų) stabilumą; šių mišinių savybių kitimą sąlygoja ultragarso skatinami cheminiai vyksmai, ženkliai keičiantys mišinio sudėtį (pvz., jie sukelia plovimo mišinių degradaciją). Neretai vieni cheminiai junginiai virsta kitais.

Šių tyrimų tikslas - modeliuoti procesus chemiškai sudėtingos medžiagos vandeniniame tirpale. Tam panaudojome 4-hidroksi-6-metil-2-pirimidinilsulfanil-acto rūgštį $C_7H_8N_2O_3S$. Šio heterociklinio junginio struktūrinė forma yra tokia:



Matome, kad molekulė pasižymi radikalų atšakomis. Čia uždarosios ciklinės molekulės grupės suirimo energija yra palyginti didelė (per 700^0 C), tačiau pakaitalo SCH_2COOH atskyrimo energija yra nedidelė ir dėl šios priežasties ultragarso poveikis paskatintų tokios molekulės disociaciją.

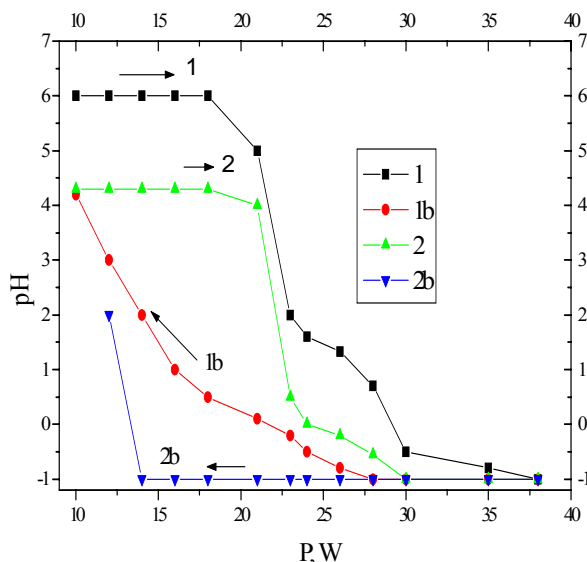
Atlikome įvairios molinės koncentracijos tirpalų tyrimus. Kiekybiniu tyrimų rodikliu pasirinkome vandenilio potencialą pH . Analizei atlikti rėmėms eksperimentiniais duomenimis; išmatavome, kaip laikui bėgant keičiasi tirpalo pH , esant įvairioms ultragarso ekspozicijoms, taip pat kaip tai priklauso nuo ultragarso intensyvumo (galios). Šio vandeninio tirpalo, panašiai kaip ir gryno vandens, savybės daugiausiai keitėsi dėl

ultragarsinės kavitacijos. Jame išryškėjo negrįžtamųjų procesų sąlygotas savybių pokytis po ultragarsinės ekspozicijos. Todėl tirpalui kiekybiškai apibudinti po ekspozicijos atlikome jo spektrinę analizę ultravioletinėje srityje ir nustatėme, kad spektrinės charakteristikos pasikeitė: šioje elektromagnetinių bangų srityje po ultragarsinės ekspozicijos padidėjo sugertis, o sugerties maksimumas, didėjant ekspozicijai, slinko į ilgesnių bangų pusę.

Šiuo darbu norėtume papildyti mūsų ankstesniojo darbo [4] išvadą, kaip dėl technologinio ultragarso poveikio, keičiasi technologinių mišinių savybės ir mišinius degradoja. Tačiau turint omenyje ultragarso įtaką fiziniams ir cheminiams vyksmams, mūsų gautieji duomenys leidžia nuo praktinio pobūdžio išvadų pereiti prie analitinio vyksmų modeliavimo.

Matavimus atlikome panaudodami eksperimentinę ultragarsinio plovimo vonelę, kurios keitiklių spinduliuotės intensyvumas buvo keičiamas, keičiant juos maitinančių elektrinių virpesių galią. Naudojome 34 kHz dažnio keitiklius. Vonelė buvo pripildoma vandens; bangos ilgis vandenyje buvo apie 4,1 cm. Prieš atlikdami matavimus, vonelėje taškiniu pjezoelektriniu jutikliu ištyrėme ultragarsinio lauko vienalytiškumą ir apibrėžėme zoną, kurioje laukas yra pakankamai vienalytiškas. Taupydami medžiagas, tiriamąjį tirpalą supildavome į mažo tūrio plonasienį mėgintuvėlį, ir panardindavome į vonelę. Šiuo atveju ultragarsinės galios nuostolius dėl akustinių varžų nevienodumo nustatėme atskirai jutikliu išmatuodami ultragarso intensyvumą vonelėje – vandenyje ir mėgintuvėlyje – tirpale. Kaip ir tikėtasi, tokio pobūdžio nuostoliai nebuvo dideli – kavitacijos procesas nesunkiai buvo sukeliamas mėgintuvėlio tūryje. pH -metro matuojamasis elektrodas būdavo įmerkiamas į mėgintuvėlyje esantį skystį. Kaip ir ankstesniuose darbuose [2,3], galimą ultragarso įtaką elektrodui mes įskaitėme atlikę lyginamuosius matavimus.

Aptarkime gautuosius matavimų rezultatus. 1 pav. parodyta, kaip keičiasi tirpalo vandenilio potencialas pH keičiantis ultragarso intensyvumui P esant dviem skirtingoms tirpalo molinėms koncentracijoms: 1 $-1 \cdot 10^{-4}$ M/l, 2 $-5 \cdot 10^3$ M/l. Kreivės 1 ir 2 apibūdina procesą didinant ultragarso intensyvumą, o kreivės 3 ir 4 – mažinant. Kokybinė kreivių eiga yra labai panaši į analogiškas grynojo vandens [2] priklausomybes. Pirmiausia krinta į akis staigus pH kritimas, pasiekus atitinkamą ultragarso intensyvumą. Šis kritimas abiem atvejais yra sąlygotas ultragarsinės kavitacijos slenkščio viršijimo ir intensyvios molekulių “erozijos” atsiradimo. Grynojo vandens atveju mes tai paaiškinome vandens molekulių disociacija ir staigiu vandenilio jonų koncentracijos padidėjimu. Tačiau tirdami tirpalą

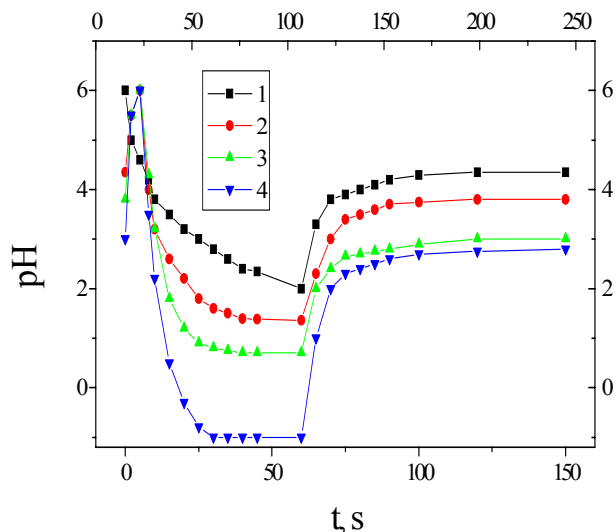


1 pav. Vandenilio potencialo rodiklio pH priklausomybė nuo ultragarso intensyvumo P , esant skirtingoms molinėms koncentracijoms M : 1, 1b – $1 \cdot 10^{-4}$ M/l, 2, 2b – $5 \cdot 10^{-3}$ M/l didinant P – 1 ir 2 bei mažinant P – 1b ir 2b.

pastebėjome du ryškesnius savitumus. Pirmą – vandenilio potencialas didėjo taip intensyviai, kad, esant tam tikroms molinėms koncentracijoms, atlikti matavimus visame intensyvumų diapazone turimomis priemonėmis negalėjome, nes tiriamojo tirpalo pH reikšmė išeidavo už naudojamo prietaiso matavimų skalės ribų. Antra – tirpalai pasižymėjo ryškia pH "histereze", kurios pradžia ir pabaiga gerokai nesutapdavo. Todėl pateikiame duomenis tiksliai esant toms dviem koncentracijoms, kai galima atlikti kiekybiškai visą matavimų ciklą. Iš šių duomenų matyti, kad (1 kreivė) kai $M = 1.10 \cdot 10^{-4}$ M/l, tirpalo $pH = 6$, dėl ultragarso poveikio, esant maksimaliam intensyvumui, pH pakinta iki -1; tačiau mažinant intensyvumą P (1b kreivė) ankstesnės tirpalo savybės nebeatsistato – tirpalas lieka rūgštesnis, jo rodiklis $pH = 4,2$; didesnės koncentracijos tirpalo, kurio $M = 5 \cdot 10^{-3}$ M/l atitinkami rodikliai tokie: pradinis $pH = 4,3$ (2 kreivė), po ekspozicijos $pH = 2$ (2b kreivė). Dėl tokios proceso histerezės matavimų metu, pakeitę ultragarso intensyvumą, turėjome laukti, kol nusistovės proceso pusiausvyra; preliminariai galima teigti, kad nusistovėjimo trukmė buvo keliolika sekundžių. Laikui bėgant ankstesnės tirpalo savybės neatsistatė.

Proceso dinamiką ištyrėme išmatuodami laikinę rodiklio pH priklausomybę.

2 pav. yra pavaizduota ši priklausomybė esant skirtingiems ultragarso intensyvumams, kai molinė koncentracija $M = 1 \cdot 10^{-4}$ M/l. Laiko ašyje nulis atitinka ultragarso ekspozicijos pradžią, o laikas $t' = 60$ s – pabaigą. Iš šių duomenų matyti, kad, išjungus ultragarso pH keičiasi nepriklausomai nuo ekspozicijos ir šis procesas vyksta sparčiau nei ekspozicijos metu. Ekspozicijai ultragarso, pH kitimo procesas esti kiek sudėtingesnis ir priklauso nuo tirpalo priešistorės. Pirminės ekspozicijos metu pH kito nuo 6 iki 2 ir nusistovėjo maždaug po 30 s. Išjungus ultragarso, pH padidėjo ir po relaksacijos laiko – maždaug po 7 s nusistovėjo $pH = 4,3$. Paskui padidindavome intensyvumą ir atlikdavome kitą matavimų ciklą. Čia



2 pav. Vandenilio potencialo rodiklio pH laikinė priklausomybė, esant įvairiems ultragarso intensyvumams P , W: 1 – 15; 2 – 23; 3 – 30; 4 – 38, kai molinė koncentracija $M = 1 \cdot 10^{-4}$ M/ltr. $t = 0$ – ekspozicijos pradžia, $t' = 60$ s – ekspozicijos pabaiga

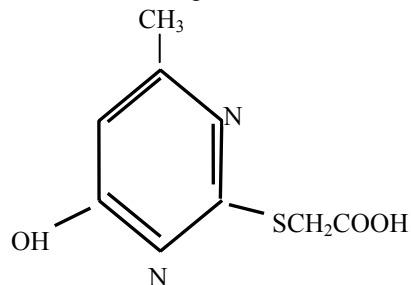
išryškėjo viena vandenilio potencialo elgsenos ypatybė: pradinės ekspozicijos metu pH didėjo nuo 4,3 iki 6, o paskui pH pradėjo mažėti ir pasiekė stacionarią reikšmę $pH = 1,3$, būdingą šiam intensyvumui, o išjungus ultragarso padidėjo iki reikšmės $pH = 3,8$. Tolesniuose matavimų cikluose padidinus intensyvumą rodiklio reikšmė pradinės ekspozicijos metu padidėdavo iki ankstesniosios, t.y. ultragarso nepaveikto tirpalo būdingos (šiai koncentracijai M) reikšmės, ir tik tada pH reikšmė pradėdavo mažėti. Tokia elgsena mums buvo netikėta todėl kokių nors išvadų negalime daryti.

Apibendrinant 1 ir 2 paveiksluose pateiktus rezultatus, galima teigti, kad po ultragarso ekspozicijos tirpalo struktūra pasikeitė – susidarė nauja kiek pakitusių savybių struktūra. Proceso negrįžtamumas leidžia teigti, kad naujoji struktūra yra stabilesnė. Šis teiginys pasitvirtino išmatavus ekspozicijos metu tirpalo spektrines charakteristikas. Buvo atlikti tiek ultragarso nepaveikto, tiek jo paveikto tirpalo struktūriniai tyrimai po ultragarso ekspozicijos. Tarp ultragarso ir spektrinių matavimų praedavo šioks toks laiko tarpas – 10-15 min. nors, atrodo, kad šis laikas nebuvo kritiškas – savybės išliko stabilios.

Tirpalas tirtas ir spektriniais metodais. Užregistruoti ultragarso nepaveikto ir įvairių laikų jo veikto tirpalo elektroniniai sugerties spektrai (3 paveiksle pateikta būdingoji spektro dalis). Matome, kad tirpalas turi sugerties juostą (300-340) nm spektro ruože, kuri yra sąlygojama π elektroninės 4-hidroksi-6-metil-2-pirimidinilsulfanilacto rūgšties struktūros, t.y. dvejopų jungčių.

Šios molekulos struktūra yra gana sudėtinga. Tirpalo molekulos gali dalyvauti įvairaus pobūdžio molekulinėse sąveikose. Labai tikėtinas ir vandenilinis ryšys – tiek vidinis, tiek išorinis, juo labiau, kad kaip tirpiklis naudotas vanduo. Todėl tirpale susidaro sudėtinga molekulių sistema – įvairaus pobūdžio molekuliniai kompleksai. Natūralu, kad ultragarso veikia šią sistemą ir dėl to poveikio gali pakisti molekulių tarpusavio išsidėstymas bei

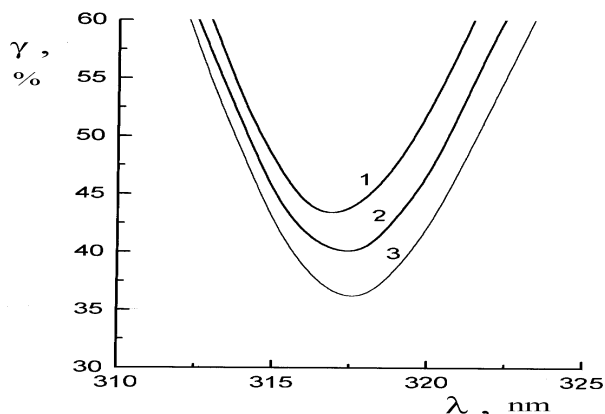
atskirų grupių orientacija molekulės viduje. Pastebėti elektroninės sugerties spektrų pokyčiai – sugerties juostos poslinkis į mažesnių dažnių pusę bei nedidelis sugerties intensyvumo padidėjimas – gali būti aiškinami tuo, kad, veikiamą tokios galios ultragarso, suyra jungtis C-S. Pradiniame tirpale 4-hidroksi-6-metil-2-pirimidinilsulfanilacto rūgšties molekulėje merkptoacetinės rūgšties radikalas iškreipia elektroninę šios molekulės struktūrą, nes merkpto grupė, palyginti su vandeniliu, pasižymi dideliu elektronų akceptoriskumu savotišku lauko efektu:



Išjungus ultragarso, suirusioje jungtyje C-S merkptoacetinės rūgšties radikalą pakeičia vandenilio jonas ir π elektroninė struktūra įgauna taisyklingą formą, todėl sugerties maksimumas pasislenka į mažesnių dažnių pusę, o sugertis padidėja.

Literatūra

1. Домрачев Г. Ф., Майорова А. В., Родычин Ю. Л., Селивановский Д. А. Акуст. Журн., т. 39, вып. 2, с. 258-265 (1993).
2. Гаршка Э., Гирюнене Р., Сакалаускас К. Liet. fiz. žurn. 36, Nr. 3, 265-267 (1996).
3. Giriūnienė R., Garška E. ISSN 1392-2114 Ultrasound (Ultragarsas) Nr. 2(28), 25-27 (1997).
4. Garška E., Giriūnienė R. ISSN 1392-2114 Ultrasound (Ultragarsas) (spaudoje).



3 pav. Tirpalo praleidimo koeficiento γ priklausomybė nuo elektromagnetinės bangos ilgio λ esant įvairioms ultragarso veikimo trukmėms: 1 – neveiktas, 2 – 15 min, 3 – 30 min.

Ev. L. Garška, R. Giriūnienė, V. Šalna

Stimulation of chemical decomposition of molecules by ultrasound

Summary

The stability of 4-hydroxy-6-methyl-2-pyrimidinethioacetic acid aqueous solution when solution is affected by ultrasonic waves is investigated. The bath used for investigations had ultrasound transducer with the frequency 34 kHz. The quantitative analysis is based on measurements of a hydrogen potential. The pH dependencies of the solution versus ultrasonic waves power and time have been measured. It has been established that when intensity of the ultrasonic waves is higher than a cavitation threshold, the intensive erosion of molecules in solution begins and causes irrevocable change of the properties of the solution. The spectral analysis showed that the ultrasonic wave influence at the solution and made the structure more stable.

Pateikta spaudai 1999 12 21