

УДК 544.576

Способ количественной оценки монооксида азота, полученного сонолизом водных растворов

Кокорин Никита Алексеевич^()*

nkokorin074@gmail.com

SPIN-код: 3762-3239

Халаджан Евгения Арменовна

jane@durt.su

SPIN-код: 4312-5229

Богатов Никита Алексеевич

nikitabogatov@list.ru

SPIN-код: 5809-8601

Зоткин Александр Павлович

zotkin.working@gmail.com

SPIN-код: 7027-5890

Козлова Анастасия Михайловна

nast200311@gmail.com

SPIN-код: 6222-5740

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Аннотация. В работе изложена методика косвенного количественного определения монооксида азота, образующейся в водном растворе, подвергнутом низкочастотному кавитационному воздействию. Методика основана на быстром окислении оксида азота (II) перманганатом калия в нейтральной среде, концентрация рассчитывается по данным оптической спектроскопии образца до и после воздействия. Определены оптимальные параметры анализа, приводятся данные количественных выходов при различных частотах воздействия. Выявлена тенденция увеличения выхода монооксида с повышением частоты воздействия. Перечисляются перспективы применения данной методики анализа к дальнейшим исследованиям в области кавитационных полей.

Ключевые слова: кавитация, низкочастотное воздействие, ультразвук, железо, оксиды азота, восстановительная активность

Method for quantifying nitric oxide produced by sonolysis of aqueous solutions

Kokorin Nikita Alekseevich^()*

nkokorin074@gmail.com

SPIN-code: 3762-3239

Khaladzhani Evgeniya Armenovna

jane@durt.su

SPIN-code: 4312-5229

Bogatov Nikita Alekseevich

nikitabogatov@list.ru

SPIN-code: 5809-8601

Zotkin Aleksandr Pavlovich

zotkin.working@gmail.com

SPIN-code: 7027-5890

Kozlova Anastasiya Mikhailovna

nast200311@gmail.com

SPIN-code: 6222-5740

Mendeleev University, Moscow, Russia

Abstract. The paper describes a method for indirect quantitative determination of nitric oxide monoxide formed in an aqueous solution subjected to low-frequency cavitation. The

method is based on the rapid oxidation of nitric oxide (II) by potassium permanganate in a neutral environment, and the concentration is calculated based on the optical spectroscopy data of the sample before and after the treatment. The optimal analysis parameters have been determined, and the quantitative yields at different treatment frequencies have been reported. A trend towards an increase in the yield of nitric oxide monoxide with increasing treatment frequency has been observed. The article lists the prospects for applying this analysis method to further research in the field of cavitation fields.

Keywords: cavitation, low-frequency exposure, ultrasound, iron, nitric oxides, redox-activity

Введение. В предшествующих публикациях нами продемонстрирован эффект восстановления соли железа (III), наблюдавшийся в условиях воздействия низкочастотной кавитации [1]. Исследовательский интерес к данному явлению вызван в первую очередь преимущественно окислительным характером жидких сред, подвергнутых воздействию ультразвуковой кавитации [2, 3]. Низкочастотная кавитация, таким образом, демонстрирует нетривиальное и специфичное восстановительное действие, природу которого следует изучить и объяснить.

Логично предположить, что за восстановление соли железа в водном растворе ответственны восстановительно-активные интермедиаты, образующиеся при мощной кавитации вне зависимости от ее частоты. Такие интермедиаты и продукты действительно существуют: множество публикаций указывают на формирование в акустическом поле оксидов азота, нитрит- и нитрат-ионов, активных форм кислорода и перекисных радикалов [2–5]. В случае редокс-пары ионов железа (III) и (II) наиболее вероятными претендентами на данную роль выступают именно окисленные формы азота — нитрит-ионы и оксиды в промежуточных степенях окисления, которые формируются в результате высокоэнергетического связывания атмосферных газов.

Подробное рассмотрение данного процесса с детальным анализом предполагаемого механизма приведено в [5]. Авторы предлагают механизм последовательного образования азотистых соединений. Согласно ему, на первом этапе происходит активация молекул кислорода, приводящая к радикальному соединению с молекулой азота и образованию молекулы закиси азота N_2O , окисляющейся до малорастворимой монооксида NO , а затем — до NO_2 , диспропорционирующего при растворении на NO_2^- и NO_3^- . Авторы судят об эффективности протекания кавитации в системе именно по накоплению в ней нитрит- и нитрат-ионов. В действительности описанный механизм формирует сложную окислительно-восстановительную систему, включающую большое количество промежуточных соединений. Стабильность тех или иных продуктов может существенно меняться в зависимости от условий воздействия, иногда приводя к принципиально иному качественно-количественному составу.

Этот довод косвенно подтверждается специфичностью реакции восстановления соли железа (III) в низкочастотном поле. В рамках контрольного

опыта мы помещали идентичный раствор в ультразвуковую ванну с рабочей частотой 40 кГц, однако по прошествии нескольких минут наблюдали лишь интенсификацию гидролиза раствора. Качественная реакция с ортофенантролином в полученных пробах не протекала, что указывает на полное отсутствие ионов железа (II) в растворе. Данные о термодинамике внутри кавитационного пузыря, изложенные в [5] позволяют предположить, что причина невозможности восстановления железа в ультразвуковом поле состоит в преимущественном окислении NO до NO₂ растворенным кислородом. В таком случае различия в пути протекания данных реакций в двух полях можно объяснить тем, что температура и давление при низкочастотном воздействии иначе распределяются внутри кавитационной каверны, чем при воздействии ультразвуком, что делает более выгодным окисление монооксида именно ионами железа (III).

Резюмируя все вышесказанное, заметим, что описанное здесь явление представляет прежде всего исследовательский интерес: необходимо понять причину восстановительной активности системы, ранее изученные аналоги которой демонстрировали преимущественно окислительную. Практическая сторона вопроса состоит в возможности использования кавитации для промышленного связывания атмосферного азота, к примеру, при производстве азотных удобрений. Проблематика данной темы уже была детально описана в [5], однако авторы, стремясь адаптировать ультразвуковую кавитацию к нуждам промышленности, предлагают применять барботаж реакционной смеси благородными газами, что экономически нецелесообразно. Понижение частоты воздействия рассматривается нами как возможный альтернативный способ интенсификации синтеза азотных удобрений.

Выявление закономерностей связывания атмосферного азота в условиях низкочастотной кавитации требует точной количественной оценки выхода продуктов подобного взаимодействия. Ключевая проблема состоит в том, что малорастворимый оксид азота (II), предположительно, стабилизируется системой от окисления растворенным кислородом. В то же время, образовавшийся NO, будучи несолесобразующим оксидом, имеет крайне низкую растворимость в воде, ввиду чего его длительное накопление в системе невозможно. Иными словами, нельзя количественно оценить интегральный выход NO в образце по истечении некоторого времени воздействия. Следовательно, произвести такую оценку можно только по восстановительной активности среды в процессе воздействия. С этой целью необходимо использовать типичный сильный окислитель, хорошо растворимый в воде, способный быстро реагировать с NO, в том числе на границе раздела раствора с парогазовой фазой, не влияющий на pH и прочие ключевые параметры среды или же влияющий незначительно. В качестве такого окислителя нами был выбран перманганат калия.

Ключевая сложность подобной методики состоит в выборе оптимальной концентрации перманганата. Изначально предполагалось, что малоконцентрированный раствор будет недостаточно быстро связывать весь образую-

щийся NO. Слишком концентрированный раствор, напротив, связывал бы оксид очень быстро и с минимальными потерями, однако влияние электролита в нем было бы слишком высоко: сонохимическая реакция требует наличия в воде растворенных газов, которые в концентрированных растворах солей часто вытесняются (эффект высаливания), также присутствие солей в водных растворах увеличивают поверхностное натяжение, затрудняя разрыв сплошности (увеличение работы когезии).

Методы и материалы. Для сообщения низкочастотных колебаний в реакционную среду применялось устройство, по принципу работы схожее с описанным в патенте [6]. По сравнению с запатентованным вариантом существенно (до сотых долей миллиметра) уменьшен зазор между стенкой сосуда и фторопластовой головкой поршня. Перетекание жидкости в пристеночном пространстве затруднено, что делает возможным разрыв сплошности раствора и протекание кавитации. Привод устройства был значительно усилен, колба реактора для повышения износостойкости произведена из нержавеющей стали. Нижний предел частоты колебаний составляет 13,7 Гц, максимальная же частота, задействованная в рамках данной работы — 26 Гц. Схема устройства изображена на рис. 1.

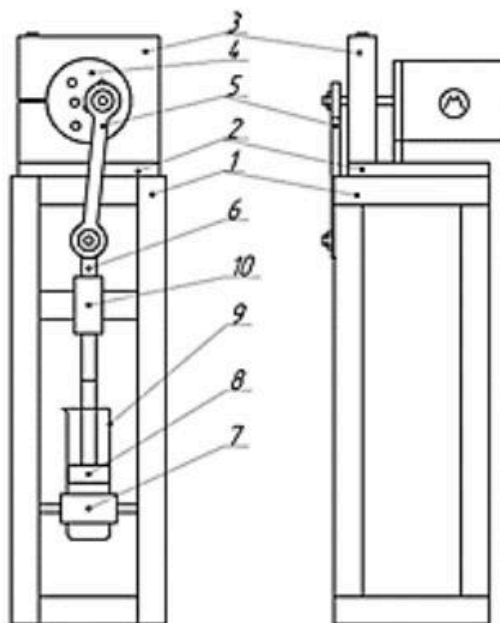


Рис. 1. Схема устройства подачи колебаний в реакционную среду:

1 — корпус, 2 — опорная пластина, 3 — пластина кривошипа, 4 — эксцентриковый диск для установки амплитуды, 5 — шатун, 6 — направляющая, 7 — опора реакционной емкости, 8 — поршень-волновод, 9 — реакционный сосуд, 10 — центрирующая втулка направляющей

Фотометрические измерения в работе производились при помощи спектрофотометра UNICO 1201 на стеклянных кюветах с толщиной пропускающего слоя 1 см. Спектры снимались с разрешением 5 нм в диапазоне от 320 до 700 нм.

Результаты. Для определения оптимальной концентрации окислителя была проанализирована восстановительная активность среды в зависимости от содержания перманганата в водном растворе. Экспериментальная серия включала растворы с концентрацией перманганата от 0,01 до 0,80 г/л. Все растворы готовились разведением в соответствующей пропорции рабочего раствора с концентрацией 1 г/л непосредственно перед опытом. Далее 55 мл приготовленного раствора помещались в реактор и подвергались кавитационному воздействию с частотой 21 Гц в течение 15 минут. Концентрацию перманганата в исходном и подвергнутом воздействию растворе определяли спектрофотометрически. С этой целью нами проанализированы электронные спектры растворов в диапазоне длин волн от 320 до 700 нм (рис. 2, а).

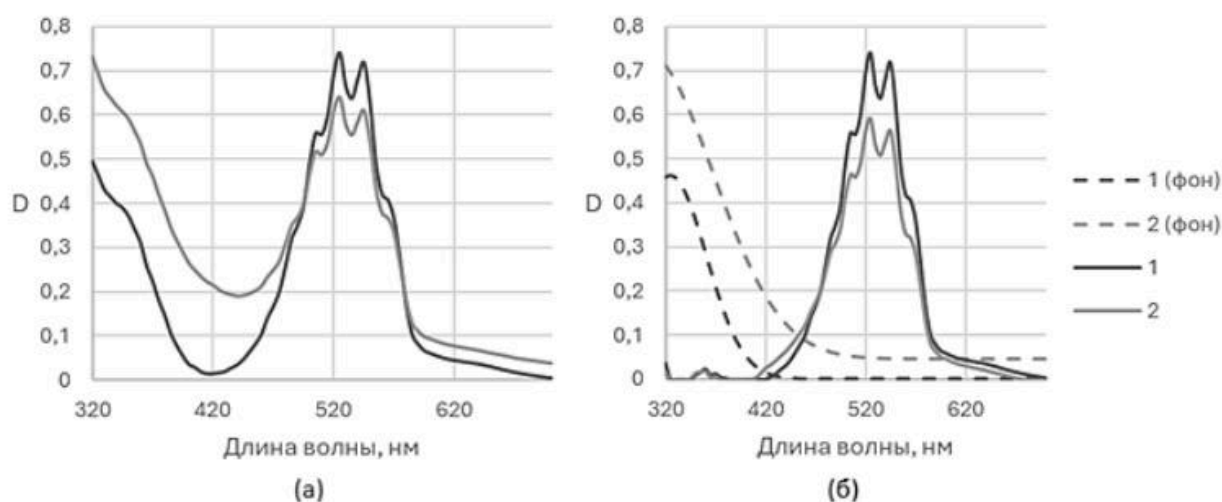


Рис. 2. Электронные спектры исходного (1) и подвергнутого 15-минутному воздействию кавитации частотой 21 Гц (2) растворов перманганата при исходной концентрации 0,05 г/л (а) и сопоставление спектров исходного (1) и подвергнутого воздействию (2) образцов после вычитания фонового сигнала (б)

Как видно, спектр исходного раствора содержит систему пиков Mn (VII) с основным максимумом светопоглощения при 520 нм. Также есть коротковолновой пик, лежащий вне области измерений, однако он почти не влияет на положение и интенсивность основного. Растворы, подвергнутые низкочастотной обработке, приобретали выраженный красноватый оттенок или, в случае наиболее низких концентраций, полностью изменяли свою окраску на бледно-коричневую. Учитывая нейтральный характер среды, подобные изменения, вероятнее всего, указывают на образование микродисперсного осадка диоксида марганца MnO_2 . Эти изменения отразились на спектре появлением коротковолновой полосы. С целью точного определения восстановительной активности в каждой экспериментальной точке снимался полный спектр образца, после чего основная система пиков отделялась от фонового шлейфа при помощи алгоритма разделения пиков (рис. 2, б). Изменение содержания перманганата оценивалось через сравнение интенсивностей сигнала при 520 нм.

Данный алгоритм обработки позволяет получить зависимость восстановительной активности от исходной концентрации перманганата (рис. 3).

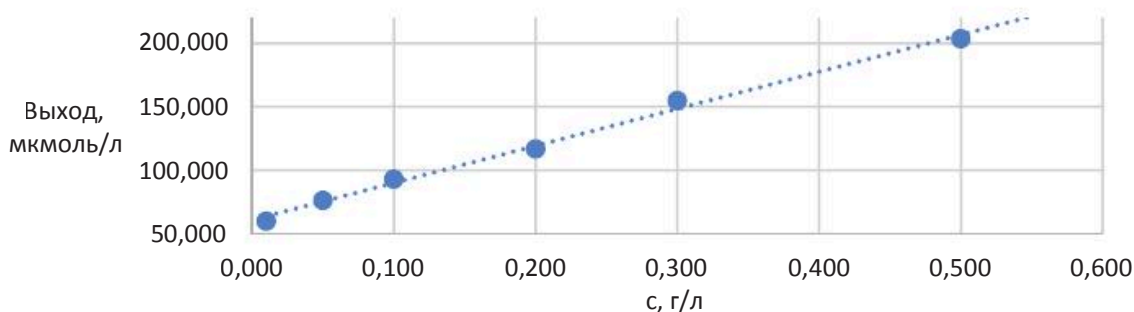


Рис. 3. Зависимость убывания концентрации перманганата (выхода) от его изначального содержания в образце

Зависимость носит линейный характер, экстремумов в изученном диапазоне концентраций не наблюдается. Важное наблюдение сделано при попытке подвергнуть воздействию неразбавленный рабочий раствор (1 г/л): в этом случае опыты не демонстрируют должной сходимости, наибольшие изменения (237,9 мкмоль/л) замечены при воздействии на раствор, приготовленный непосредственно перед опытом, наименьшие (47,1 мкмоль/л) — для раствора, который был смешан за несколько дней до проведения эксперимента. Вероятно, в данном диапазоне концентраций влияние высаливания газов настолько велико, что получаемые результаты не подлежат адекватной интерпретации. При разведении же в любой пропорции содержание атмосферных газов оказывается достаточным для полноценного протекания реакции.

Раствор перманганата с концентрацией 0,05 г/л использовался для сравнения количественных выходов реакции при трех различных частотах воздействия в течение 15 минут. Результаты сведены в таблице.

Сопоставление средних выходов (мкмоль/л) для различных частот кавитационного воздействия

13,7 Гц	21 Гц	26 Гц
52,3±6,9	63,7±18,6	94,0±21,7

Как видно, восстановительная активность с повышением частоты колебаний растет.

Обсуждение полученных результатов. Из зависимости на рис. 3 можно сделать вывод о том, что скорость окисления прямо пропорциональна количеству добавленного окислителя. При этом фактически ни в одном из случаев не была достигнута предельная точка протекания реакции, как если бы восстановитель находился в большом избытке по отношению к перманганату. Это возможно в том случае, если восстановителем выступает малостабильный интермедиат, склонный к диссоциации. Моноокись азота подходит на

роль такого интермедиата: в исходных условиях получения она неустойчива и склонна диссоциировать на молекулярный азот и различные активные формы кислорода. Однако в присутствии окислителя часть интермедиата переходит в окисленную форму (например, нитрат-ион), также характеризующуюся минимумом энергии. Этот результат крайне важен в практическом смысле, т.к. указывает на возможность дополнительной интенсификации связывания азота, однако для этого нужно определить степень влияния на процесс перекисных радикалов, также образующихся при протекании кавитации. Одним из способов такой интенсификации, как было показано в табл. 1, выступает увеличение частоты воздействия.

Заключение. Нами изучена восстановительная активность реакционной среды, представляющей собой дистиллированную воду, помещенную в условия низкочастотной кавитации. Результаты указывают на то, что данный параметр существенно возрастает с повышением частоты воздействия и концентрации добавленного окислителя. Установлено также, что некоторые из наблюдаемых закономерностей расходятся с привычным представлением об акустической кавитации как таковой. Это делает низкочастотную кавитацию принципиально иным типом воздействия, отличным от кавитации, создаваемой ультразвуком.

Предложенная нами методика анализа показывает потенциальные пути увеличения восстановительной активности изученной системы. Если дальнейшие исследования подтвердят, что эта активность обусловлена именно присутствием нитрит- и нитрат-ионов, такие факторы как частота и концентрация окислителя могут существенно продвинуть данную методику в направлении промышленного синтеза соединений азота.

Список источников

- [1] Кокорин Н.А., Богатов Н.А., Халаджан Е.А., Зоткин А.П. Кавитационное нитрирование в условиях воздействия низких частот. *Физика водных растворов: VIII Всерос. конф.: сб. тез.* Москва, ИОФ РАН, 2025, с. 91.
- [2] Маргулис М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях). Москва, Высшая школа, 1984, 272 с.
- [3] Прутенская Е.А., Сульман Э.М., Сульман М.Г., Селиванова Е.В. *Использование ультразвука в химии и биотехнологии.* Тверь, ТвГТУ, 2011, 92 с.
- [4] Mišík V., Riesz P. Detection of primary free radical species in aqueous sonochemistry by EPR spectroscopy. *Nato Science Series C*, 1999, no. 524, pp. 225–236. <https://doi.org/10.1007/978-94-015-9215-4>
- [5] Qureishy T., Løyland S., Jørgensen S.J., Færgestad E.M. et al. Mechanisms for sonochemical oxidation of nitrogen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, no. 24, pp. 15357–15364. <https://doi.org/10.1039/D2CP01995G>
- [6] Богатов Н.А., Болдырев В.С., Савина А.С., Зоткин А.П., Пентюхин Е.И. *Устройство для акустической интенсификации физико-химических процессов в жидких растворах.* Патент № 213619 U1 РФ, 2022, бюл. № 26.