

Instalație de curgere oprită pentru studiul cineticii reacțiilor rapide în soluții

Reacția dintre Cu^{2+} cu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

MIHAELA LIGIA UNGUREȘAN^{1*}, GAVRIL NIAC², EMANOIL SURDUCAN², VASILE SURDUCAN¹

¹ Universitatea Tehnică Cluj-Napoca, Str. Constantin Daicoviciu, Nr. 15, 400020, Cluj, Romania

² INCDTIM Cluj-Napoca, Str. Dontah, Nr. 71-103, 400293, Cluj, Romania

A stopped flow apparatus has been achieved, with the purpose of studying the kinetics of the reaction of Cu(II) with thiosulphate ions. The apparatus includes the supply tanks, the system for thermostating, dosing and introduction of the reactants, the measure cell with a toroidal mixing chamber, the monochromatic lightning source, the detection and registering system, the oscilloscope. The reactants have been introduced in the mixing chamber from two syringes, whose pistons have been manually pushed with a lever. The reaction's very short period of time (15-150 ms, depending on the concentration of the reactants) has imposed small volumes of the mixing chamber (0.017 cm³) and of the measure cell (0.02 cm³). Kinetic recordings have been found to correspond well with the ones achieved with a classic Sutin apparatus, for concentrations of the reactants between 0.05 and 0.001M.

Keywords: rapid redox reactions in solutions, stopped-flow apparatus, Cu(II) ions, thiosulphate ions

Pentru studiul cinetic în mediu acid al reacției redox rapide a Cu(II) cu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, studiată anterior doar în mediu amoniacal [1] (unde viteza este cu un ordin de mărime mai mică), s-a construit o instalație de curgere oprită, cu înregistrare spectrofotometrică. Aparatul urmărește evoluția reacției prin înregistrarea intensității luminoase transmise în funcție de timp, intensitate care variază puternic datorită apariției aproape instantanee a unui complex colorat CuS_2O_3 și dispariția rapidă a acestuia.

Printre cei care au contribuit la perfecționarea aparaturii de urmărire cinetică a reacțiilor rapide se citează Wagner și Strehlow [2,3], Sutin [4-7], Barat [8], Goez [9] și Comerford [10].

Prima instalație "stopped-flow" construită la Facultatea de Chimie din Cluj-Napoca, s-a bazat pe antrenarea pistoanelor de către un motor electric prin fricțiune a unei roți cauciucate pe un disc metallic, fixat la capătul unei țije cu șanț elicoidal. Lumina provenea de la un spectrofotometru și se detecta cu un fotomultiplicator electronic. Această instalație s-a utilizat la urmărirea cineticii reacției MnO_4^- cu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. [11]

Descrierea aparaturii de laborator

Pentru măsurarea cineticii reacției redox rapide Cu^{2+} cu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ s-a utilizat instalația experimentală prezentată în figura 1.

Celula de măsură (fig. 2) din plexiglass este alcătuită din camera de amestecare CA (1) de formă toroidală, două camere pentru intrarea celor doi reactanți prin ștuțurile (2) și (3), reactorul propriu-zis (cameră de măsură CM) (4) și o cameră de evacuare a produșilor de reacție prevăzută cu ștuțul de evacuare (5).

Compartimentele de intrare comunică cu camera de amestecare prin canale oblice amplasate echidistant și decalate între ele. Astfel, se realizează o curgere turbulentă asigurând o amestecare aproape perfectă.

Camera de amestecare CA are diametrul exterior d_{CAmax} = 0,65 cm, diametrul interior al torului d_{CAmin} = 0,25 cm și lungimea L_{CA} = 0,06 cm (fig. 3).

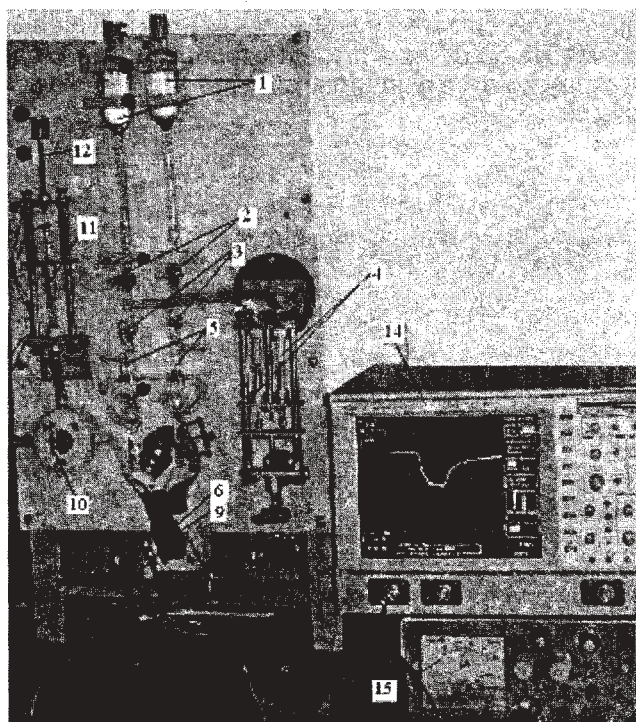


Fig. 1. Instalația experimentală de laborator pentru determinarea cineticii Cu^{2+} cu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

În camera de măsură CM (4) de formă cilindrică cu diametrul d_{CM} = 0,25 cm și lungime L_{CM} = 0,4 cm are loc reacția Cu^{2+} cu ioni tiosulfat, cu apariția intermediarului de reacție CuS_2O_3 , a cărui studiu cinetic se urmărește.

Cele două seringi identice (4) din sticlă cu pistoane de teflon sunt utilizate pentru dozarea simultană a celor doi reactanți, în cantități egale, volumul pompat fiind de 3 ml reactant pe fiecare seringă în parte.

Refrigerenții (5) sunt utilizați pentru termostatarea soluțiilor de reactanți la temperatura dorită, necesară efectuării măsurătorilor cinetice.

* mihaela@chimie.utcluj.ro

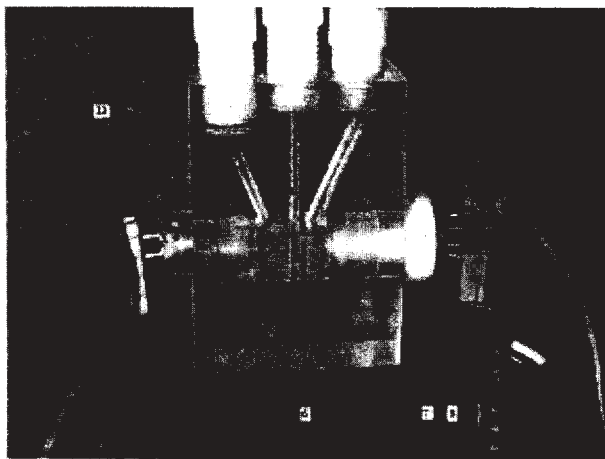


Fig. 2. Celula de măsură cu cameră de amestecare toroidală

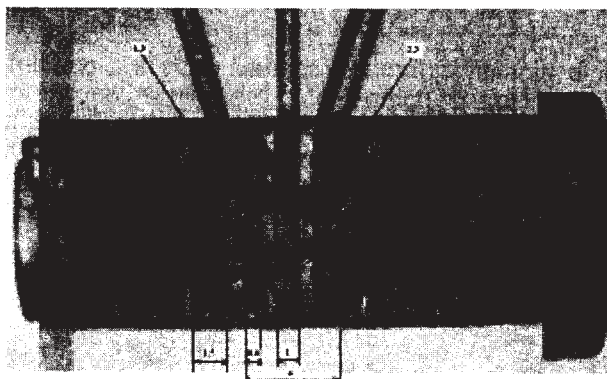


Fig. 3. Celula de măsură - imaginea dimensionată în cm. privită la microscop

Camera de amestecare, în care are loc reacția dintre ionii Cu^{2+} și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, are două ferestre din cuarț care permit trecerea fluxului luminos monocromatic de la sursa de lumină (13) spre detectorul (7) conectat la circuitul electronic pentru prelucrarea semnalului (8).

Ca detector s-a utilizat o fotodiodă OPT 301 [1] care poate fi operată în domeniul $\pm 2,25$ la ± 18 V, la un curent de alimentare de $400 \mu\text{A}$. Ea este încapsulată ermetic într-un corp metalic (TO-99) prevăzută cu fereastră de sticlă putând lucra la temperaturi cuprinse în intervalul: -40°C și 85°C . Fotodioda prezintă un răspuns bun atât în vizibil cât și în domeniul ultraviolet, dimensiunile ei sunt de $2,29 \times 2,29$ mm. Răspunsul spectral al fotodiodei în domeniul 200 - 1100 nm este prezentat în figura 4.

Fotodioda prezintă un răspuns bun pentru lungimea de undă de interes 430 nm, egal cu $0,18 \text{ A/W}$ și $0,18 \text{ V}/\mu\text{W}$ pentru tensiunea de ieșire. Intensitatea luminoasă a acesteia este de 6 cd.

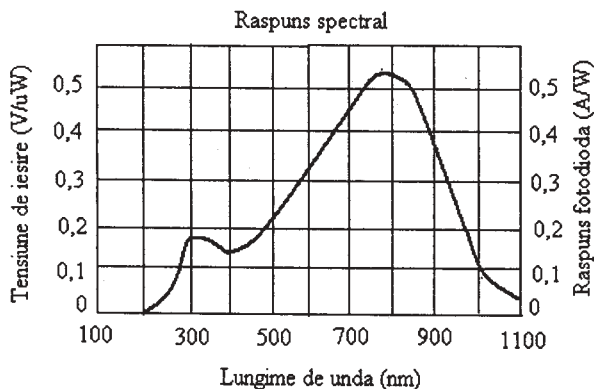


Fig. 4. Răspunsul spectral al fotodiodei

Semnalul obținut la ieșirea amplificatorului fotodiodei este aplicat unui osciloscop digital Le Croy LT 262 DSO,

350 MB, 1GS/s [1] Osciloscopul lucrează în banda 0 - 350 MHz și este prevăzută cu memorie proprie și floppy-disk pentru salvarea datelor experimentale obținute.

Momentul începerii înregistrării pe osciloscop a curbei variației intensității luminoase transmise în funcție de timp este comandat automat de contactul electric realizat între electrodul mobil (11) și electrodul fix (12) figura 1. Electrodul mobil este rigid legat de pistonul din teflon al seringii în care produșii de reacție sunt evacuați. Seringa este montată invers astfel încât pistonul este deplasat pe verticală de lichidul acumulat. Momentul realizării contactului între cei doi electrozi (11) și (12) este momentul opririi curgerii prin celula de măsură. Concomitent, pistonul (11) fiind blocat de electrodul fix (12), începe înregistrarea fotometrică a apariției și apoi a dispariției intermediarului de reacție colorat în albastru, cei doi electrozi având rolul unui întrerupător închis - deschis în circuitul osciloscopului.

Robinetul cu trei căi (10) confecționat din sticlă permite direcționarea soluției care părăsește celula de măsură direct spre evacuare (în timpul spălării instalației) sau spre seringă cu electrodul mobil (11), când proba este măsurată.

Microampermetrul (15) permite vizualizarea continuă a curentului prin fotodiodă, el având și rolul de protecție în cazul depășirii valorii maxime admise de $400 \mu\text{A}$.

Datele pot fi editate sub formă tabelară txt (peste 10000 de puncte experimentale pe secundă) sau sub formă jpg. diagramă intensitate luminoasă transmisă în funcție de timp.

Calculul vitezei probei în celula de măsură

O condiție importantă care trebuie îndeplinită în cazul determinărilor cinetice a reacțiilor rapide este ca viteza de curgere a probei în celula de măsură să fie mai mare cu unul sau cu două ordine de mărime decât viteza de reacție studiată.

Această condiție impune ca timpul de staționare (t_{CA}) al probei ce curge prin camera de amestecare și prin reactorul propriu-zis (camera de măsură) (t_{CM}) pe durata pomparii (t_p) să fie mult mai mic decât timpul de formare (t_f) și cel de descompunere (t_d) al compusului intermediar.

$$t_{CA} + t_{CM} < t_f + t_d \quad (1)$$

Dacă această condiție nu este îndeplinită, măsurătorile experimentale vor fi supuse unor erori care pot influența semnificativ determinările parametrilor cineticii de reacție. Această condiție poate fi îndeplinită dacă volumul camerei de amestecare este mic, dar nu atât de mic încât amestecarea să nu aibă loc. Legătura camerei de amestecare cu reactorul trebuie să fie cât mai scurtă posibil.

Timpii t_f și t_d depind în principal de concentrația reactanților.

Dacă:

$$t_{CA} \geq t_f + t_d \quad (2)$$

$$t_{CM} \geq t_f + t_d \quad (3)$$

$$t_{CA} + t_{CM} \geq t_f + t_d \quad (4)$$

formarea și descompunerea intermediarului de reacție au loc în camera de amestecare, înainte ca proba să ajungă în reactorul propriu-zis (2) sau în timpul curgerii prin reactor (3) detectorul de măsură neavând posibilitatea sesizării apariției și dispariției lui prin variația de culoare a probei.

Cele două pistoane fiind legate rigid între ele sunt acționate concomitent, debitul probei care trece prin celula de măsură este:

Tabelul 1
VALORILE TIMPILOR t_p , t_{CA} și t_{CM}

Nr. crt.	t_p [s]	t_{CA} $\cdot 10^3$ [s]	t_{CM} $\cdot 10^3$ [s]	$t_{CA} + t_{CM}$ $\cdot 10^3$ [s]	Observații
1.	0,25	0,70	0,82	1,52	$t_{CA} + t_{CM} \ll t_f + t_d$
2.	0,50	1,40	1,63	3,03	$t_{CA} + t_{CM} \ll t_f + t_d$
3.	0,75	2,11	2,45	4,56	$t_{CA} + t_{CM} \ll t_f + t_d$
4.	1,00	2,82	3,27	6,09	$t_{CA} + t_{CM} \ll t_f + t_d$
5.	3,46	9,75	11,31	21,07	$t_{CA} + t_{CM} \approx t_f$
6.	20,00	56,4	65,4	123,04	$t_{CM} \approx t_f + t_d$

$$D_p = V_p / t_p \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]} \quad (5)$$

unde: t_p reprezintă timpul de pompare, egal cu timpul scurs de la momentul începerii pomparei probei și până în momentul stopării.

Cunoscând lungimea L_{CM} și secțiunea camerei de măsură S_{CM} :

$$S_{CM} = \frac{\pi d_{CM}^2}{4} \text{ [cm}^2\text{]} \quad (6)$$

se determină viteza probei în timpul pomparei cu ajutorul relației:

$$v_{CM} = \frac{D_p}{S_{CM}} \text{ [cm s}^{-1}\text{]} \quad (7)$$

Timpul de staționare (t_{CM}) a probei în camera de măsură, pe durata pomparei (t_p), devine:

$$t_{CM} = \frac{L_{CM}}{v_{CM}} \text{ [s]} \quad (8)$$

Utilizând relațiile (5 - 8) și valorile:

$d_{CM} = 0,25$ cm; $L_{CM} = 0,4$ cm; $V_p = 6$ cm³, timpul de staționare t_{CM} al probei ce curge prin camera de măsură este:

$$t_{CM} = \frac{\pi \cdot d_{CM}^2 \cdot L_{CM}}{4V_p} \cdot t_p = 3,27 \cdot 10^{-3} \cdot t_p \text{ [s]} \quad (9)$$

Analog, se calculează timpul de staționare al probei în camera de amestecare t_{CA} :

$$t_{CA} = \frac{\pi \cdot (d_{CAmax}^2 - d_{CAmin}^2) \cdot L_{CA}}{4V_p} \cdot t_p \text{ [s]} \quad (10)$$

unde: $L_{CA} = 0,06$ cm, $d_{CAmax} = 0,65$ cm, diametrul exterior al camerei de amestecare; $d_{CAmin} = 0,25$ cm, diametrul interior al camerei de amestecare considerat egal cu diametrul camerei de măsură.

Înlocuind datele de mai sus în relația (10) se obține:

$$t_{CA} = 2,82 \cdot 10^{-3} t_p \text{ [s]} \quad (11)$$

Valorile timpilor de staționare ale reactanților t_{CA} și t_{CM} în funcție de timpul de pompare t_p sunt prezentate în tabelul 1.

Experiențele efectuate cu celula de măsură prezentată, au permis înregistrarea pe osciloscop a curbei intensității luminoase transmise de la oprirea curgerii până la terminarea reacției, cuprinzând apariția intermediarului de

reacție precum și dispariția acestuia (tabelul 1, poz. 1-4) pentru un timp de pompare $t_p < 1$ s și diferite concentrații ale reactanților. Pentru exemplificare, se reproduce curba din figura 5. Porțiunea descendentă corespunde formării, cea ascendentă descompunerii complexului colorat.

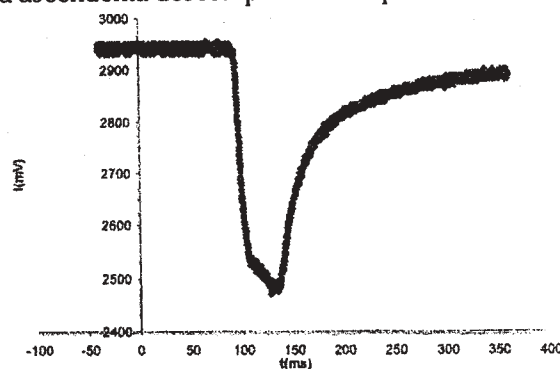


Fig. 5. Variația intensității luminoase transmise I (mV) în funcție de timpul t (ms) pentru $[Cu^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ M; $[S_2O_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3}$ M; $\lambda = 430$ nm; $T = 21^\circ C$

Pentru timpi de pompare comparabili cu timpii de apariție și dispariție ai compusului intermediar (tabelul 1, poz. 5), curba intensității luminoase transmise prezintă un palier care indică existența compusului intermediar de reacție în mod continuu în proba care curge prin reactorul propriu-zis (fig. 6).

Curba variației intensității luminoase transmise I (mV) = $f(t)$ (ms) prezintă un palier corespunzător valorii medii

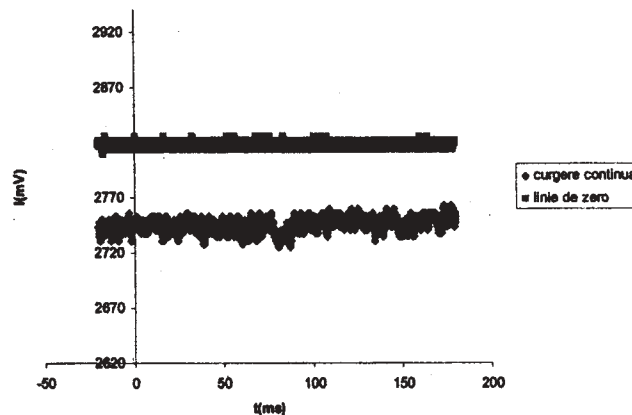


Fig. 6. Variația intensității luminoase transmise I (mV) în funcție de timpul t (ms) pentru $[Cu^{2+}] = 10^{-3}$ M; $[S_2O_3^{2-}] = 10^{-3}$ M; $\lambda = 430$ nm; $T = 21^\circ C$; curgere continuă

$I \approx 2743$ mV (□ curba curgere continuă) comparativ cu „linia de zero” a osciloscopului corespunzătoare transmitanței $T = 100\%$ (□ curba „linie de zero”), având valoarea medie $I_0 \approx 2820$ mV.

Modul de lucru

Înainte de a efectua măsurătorile cinetice, se obține fascicolul luminos cu un ecran din hârtie neagră, determinându-se $I_0 = 5,5$ mV pentru transmitanță $T = 0\%$.

S-au pregătit soluții de $[Cu^{2+}] = [5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-2}]$ M și $[S_2O_3^{2-}] = [5 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2}]$ M.

Datele experimentale au fost memorate în fișiere txt. sub forma a două coloane cu: intensitate luminoasă transmisă I (mV) funcție de timpul t (ms).

Datele au fost importate în fișiere Excel pentru a putea fi reprezentate grafic. Pentru fiecare set de concentrații ale celor doi reactanți, au fost efectuate minim 20 experimentări.

Concluzii

Instalația experimentală în ansamblul ei asigură o bună fiabilitate și reproductibilitate a rezultatelor obținute [1]. Rezultatele experimentale permit calcularea ordinului de reacție în raport cu compusul intermediar, precum și a constantei de viteză și a vitezei de reacție, aducând noi contribuții la elucidarea mecanismului de reacție $Cu(II)$ cu $S_2O_3^{2-}$.

Ăceste cercetări au o importanță deosebită în studiul reacțiilor rapide prin metoda curgerii oprite în enzimologie, îndeosebi a ionilor Cu^{2+} și Fe^{3+} care participă în reacții de transfer de electron și în acest fel catalizează reacțiile redox din corpul uman [2]. Astfel, fierul și cuprul generează radicali liberi care activează calea de transmitere pentru proliferarea celulei [3]. Celulele canceroase necesită mai mult fier și cupru în creșterea lor, metabolismul normal

făcând ca celulele să se odihnească. Prin urmare, agenții care afectează homeostaza cuprului și fierului în celulă sunt de un interes deosebit în terapia cancerului. De asemenea este evidențiată și determinarea Cu^{2+} în alimente și în sânge [4].

Bibliografie

1. BYERLEY, JOHN J., FOU DA, SAFAA A., Rempel, Garry L., J.C.S. Dalton, 1973, p. 889
2. WAGNER, I., STREHLOW, H., BUSSE, G., Z. Physik. Chem., 123, 1, 1980
3. STREHLOW, H., KRIZAN, M., Chem. Instrum., 5, 99, 1973
4. SUTIN, N., GORDON, B. M., J. Am. Chem. Soc., 83, 70, 1961
5. GORDON, B. M., WILLIAMS, L. L., SUTIN, N., J. Am. Chem. Soc., 83, 70, 1961, 2061
6. HEREMANS, K., SNAUWAERT, J., RIJKENBERG, J., Rev. Sci. Instrum. 51, 6, 1980
7. BERGER, R.L., BALKO B., CHAPMAN, H., Rev. Sci. Instrum. 39, 493, 1968
8. BARAT, F., GILLES, L., HICKEL B., SUTTON J., J. Chem. Soc. (A), 1982, 1970
9. GOEZ, M., Ber. Bunsenges, 91, 616, 1987
10. COMERFORD, J., MULGRAVE, Victoria, Australia, February, 1998
11. NIAC, G., GIURGIU M., Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Series Chemia, Fasciculus 1, Cluj-Napoca, 1971, p. 43-49.
12. *** Burr Brouwn IC, Data Book – Linear Products, 2002
13. *** Le Croy Corporation, Test & Measurement Products Catalog, 700 Chestnut Ridge Road, NY 10977, 2000
14. UNGUREȘAN, M. L., Cinetica reacțiilor redox rapide $Cu(II)$ cu tiocombinații, CNCSIS, Comisia de Inginerie, Contract nr. 33532/2003, Tema nr. 17, Cod CNCSIS 143, 2003
15. EASMON, J., Expert Opin Ther Patents 2002, 12: 6: 789
16. GALIJASEVIC, S., KRYLOVA, K., KOENIGBAUER, M.J., JAEGER, G.S., BUSHENDORF J.D., HEEG M.J., OCHRYMOWYCZ L.A., TASCHNER M.J., RORABACHER D.B., Dalton Transactions, 8, 2003, p. 1577
17. LÁZARO, F., LUQUE DE CASTRO, M. D., VALCÁRCEL, M., Analytica Chimica Acta, 165, 1984, p. 177

Intrat în redacție: 27.11. 2006