

О. М. Бакланов – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач кафедри загальнонаукових дисциплін Української інженерно-педагогічної академії, м. Харків;

Ф. О. Чмиленко – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії Дніпропетровського національного університету;

Н. І. Євграфова – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та охорони праці Донбаської державної машинобудівельної академії;

О. Є. Поляков – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та охорони праці Донбаської державної машинобудівельної академії

Сонолюмінесцентна спектроскопія в аналізі розсолів

Роботу виконано в УІПА та ДДМА

Розглянуто використання нового методу аналізу “сонолюмінесцентна спектроскопія” для визначення вмісту основної речовини і макродомішок у розсолах. Показано, що порівняно з гравиметрією новий метод має більшу експресність, з титриметрією і полум’яною атомно-абсорбційною спектроскопією – кращі метрологічні характеристики.

Ключові слова: ультразвук, сонолюмінесцентна спектроскопія, розсоли, основна речовина, макродомішки.

Бакланов А. Н., Чмиленко Ф. А., Євграфова Н. І., Поляков А. Е. Сонолюминесцентная спектроскопия в анализе рассолов. Рассмотрено использование нового метода анализа “сонолюминесцентной спектроскопии” для определения содержания основного вещества и макропримесей в рассолах. Показано, что в сравнении с гравиметрией новый метод имеет большую экспрессность, с титриметрией и пламенной атомно-абсорбционной спектроскопией – лучшие метрологические характеристики.

Ключевые слова: ультразвук, сонолюминесцентная спектроскопия, рассол, основное вещество, макропримеси.

Baklanov A. N., Chmilenko F. A., Evgraphova N. I., Polyakov A. E. Sonoluminescence Spectroscopy in Analysis of Brines. The use of new method of analysis is considered “Sonoluminescence spectroscopy” of determination of maintenance of basic matter and micro compounds in brines. It is retined that by comparison to a gravimetric a new method has large quickly, with titrimetric and flaming atomic-absorption spectrometry are the best metrology descriptions.

Key words: ultrasound, sonoluminescence spectroscopy, brines, basic matter, macroadmixtures.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. При виробництві кухонної солі з розсолів вакуум-випарним способом важливою характеристикою, що впливає на ефективність роботи вакуум-випаровувальних апаратів, є вміст основної речовини і макродомішок – кальцію і магнію [1].

Для контролю вмісту основної речовини і макродомішок у розсолах у соляній промисловості та галузгггг використовуються гравиметрія, титриметрія і полум’яна атомно-абсорбційна спектроскопія [2]. Проте перші два методи мають недостатню експресність, атомно-абсорбційна спектроскопія при визначенні основної речовини вимагає значного розбавлення проби, що знижує точність аналізу [2]. Крім того, використання декількох методів подовжує і ускладнює аналіз, що є небажаним в умовах промислового виробництва [1; 2]. Потенціометрія з іонселективними електродами не може бути використана при аналізі більшості природних розсолів родовищ України із-за значного вмісту органічних речовин, які створюють на мембранах іонселективних електродів плівки, що важко видаляються [3].

Авторами робіт [4; 5] уперше проведено систематичні дослідження сонолюмінесценції як джерела аналітичного сигналу – емісійних спектрів елементів. Показано [5], що спектри сонолюмінесценції можуть бути зареєстровані для елементів, які в металічному стані мають температури кипіння ≤ 2700 °С і енергію іонізації $\leq 7,65$ еВ. Розроблено теоретичні основи нового спектроскопічного

методу аналізу – сонолюмінесцентної спектроскопії. Метод дає змогу проводити прямий аналіз розчинів солей у діапазоні концентрацій від 5–10 г/л до насиченої [6].

Пропоновану роботу присвячено проблемі аналізу природних розсолів із використанням нового методу аналізу – сонолюмінесцентної спектроскопії [4].

Матеріали і методи. Застосовували сонолюмінесцентний спектрометр на базі атомно-абсорційного спектрометра атомної спектроскопії ААС-3 (Німеччина), описаний у роботі [5]. Ультразвукові коливання ініціювали стандартними п'єзоелектричними випромінювачами з робочими частотами УЗ 500 кГц, 1 МГц, 2 МГц і 2,5 МГц типу ЦТС-19, підключеними до лампового генератора типу 24-УЗГИ-К-1,2, що дозволяє змінювати частоти УЗ від 50 кГц до 2,5 МГц [7]. Розчини насичували інертним газом аргон, сорт вищий. Використовували реактиви кваліфікації не нижче ч. д. а. Розчини готували на дистильованій воді.

Методика проведення експерименту. У 500 см³ досліджуваного розчину вводили 15,00 г хлориду цезію і перемішували до повного розчинення. Отриманий розчин вводили у реактор, насичували аргоном протягом 0,5 год 20 см³/хв і впливали УЗ частотою 500 кГц, 1 МГц, 2 МГц, 2,5 МГц, інтенсивністю від 1 до 12 Вт/см². Настроювали сонолюмінесцентний спектрометр на відповідні аналітичні лінії Цезію, Натрію, Калію і Літію згідно з [5] і визначали вміст кожного елемента. Під час дослідів подачу газу не припиняли, щоб уникнути дегазації розчину. Досліди із вивчення впливу частоти УЗ на інтенсивність сонолюмінесценції проводилися з використанням максимальної можливої інтенсивності УЗ – 12 Вт/см², обмеженою можливостями використовуваного устаткування, зокрема – механічною міцністю п'єзокерамічного випромінювача [7].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Інтенсивність сонолюмінесценції одних і тих же елементів під час переходу частоти УЗ від 500 кГц до 2,5 МГц знижувалася, причому значне зменшення інтенсивності сонолюмінесценції спостерігалось при переході від 1,0 до 2,5 МГц (табл. 1). Це пояснюється тим, що для досягнення певного рівня активності кавітації, при якій відбувається максимально можлива інтенсивність сонолюмінесценції, необхідна і відповідна величина інтенсивності УЗ, яка зростає зі збільшенням частоти [8]. Слід зазначити також, що аналогічні результати були отримані і для природного розсолу Слов'янського родовища (табл. 1).

Максимуми всіх спектрів сонолюмінесценції, що вивчалися, при підвищенні частоти УЗ були трохи зміщені в інфрачервону область (табл. 1) і приблизно відповідали спектрам, використовуваним в емісійній спектроскопії, що також підтверджує зроблений нами раніше висновок щодо емісійної природи спектрів сонолюмінесценції [4]. Це справедливо як для синтетичних, так і для природних розсолів (табл. 1).

Таблиця 1

Інтенсивність сонолюмінесценції елементів у водних розчинах хлоридів елементів залежно від частоти ультразвуку і концентрації розчинів

| Компонент, що визначається. Концентрація розчину, г/л | | Інтенсивність сонолюмінесценції, від. од. | | | |
|---|-----|---|-------|-------|---------|
| | | 500 кГц | 1 МГц | 2 МГц | 2,5 МГц |
| NaCl | 50 | 3,5 | 1,5 | 0,7 | 0,5 |
| | 100 | 7,1 | 3,1 | 1,4 | 1,0 |
| | 200 | 14,0 | 6,3 | 3,1 | 2,1 |
| | 300 | 18,5 | 9,2 | 4,1 | 3,2 |
| | нм | 589,8 | 590,0 | 590,1 | 590,1 |
| NaCl* | 210 | 14,8 | 6,7 | 3,4 | 2,3 |
| | нм | 589,7 | 590,0 | 590,1 | 590,1 |
| KCl | 50 | 6,5 | 2,1 | 1,2 | 1,0 |
| | 100 | 12,8 | 4,0 | 2,0 | 1,9 |
| | 200 | 24,0 | 8,1 | 4,0 | 3,9 |
| | нм | 766,6 | 766,8 | 766,8 | 766,9 |
| KCl* | 18 | 2,3 | – | – | – |
| | нм | 766,5 | – | – | – |
| LiCl | 100 | 5,8 | 2,1 | 0,4 | 0,3 |

| | | | | | |
|--|-----|-------|-------|-------|-------|
| | 200 | 12,0 | 4,0 | 0,9 | 0,6 |
| | 300 | 17,5 | 6,2 | 1,2 | 0,9 |
| | 400 | 22,1 | 8,1 | 1,8 | 1,3 |
| | нм | 670,9 | 671,1 | 671,2 | 671,3 |

У цій таблиці, як і наступних, представлено усереднені результати шести дослідів. Інтенсивність УЗ – 12 Вт/см².

* Природний розсіл Слов'янського родовища.

Інтенсивності сонолюмінесценції від концентрації хлоридів натрію, калію і літію мали пропорційний характер при використанні УЗ частотою від 500 кГц до 2,5 МГц (табл. 1).

Інтенсивність сонолюмінесценції елементів при підвищенні інтенсивності ультразвуку зростала аж до максимально можливої інтенсивності УЗ – 12 Вт/см² (табл. 2). Очевидно, що, як і у разі використання УЗ низьких частот (18–47 кГц), повинна спостерігатися оптимальна величина інтенсивності УЗ, що відповідає максимально можливій інтенсивності сонолюмінесценції для цієї системи [8; 9].

Таблиця 2

Інтенсивність сонолюмінесценції елементів у водних розчинах хлоридів елементів залежно від інтенсивності ультразвуку і концентрації розчинів

| Компонент, що визначається. Концентрація розчину, г/л | | Інтенсивність сонолюмінесценції, від. од. | | | |
|---|-----|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | 9 Вт/см ² | 10 Вт/см ² | 11 Вт/см ² | 12 Вт/см ² |
| NaCl | 200 | 3,5 | 5,0 | 5,8 | 6,3 |
| | 300 | 5,1 | 7,3 | 8,5 | 9,2 |
| NaCl* | 210 | 3,7 | 5,3 | 6,2 | 6,7 |
| KCl | 100 | 1,8 | 2,5 | 3,2 | 4,0 |
| | 200 | 3,6 | 5,0 | 6,4 | 8,1 |
| LiCl | 300 | 1,9 | 3,2 | 4,2 | 6,2 |
| | 400 | 2,4 | 4,1 | 5,5 | 8,1 |

Частота УЗ – 1 МГц.

* Природний розсіл Слов'янського родовища.

Розроблено методику експресного аналізу розсолів на вміст основної речовини. Правильність методики перевірено методом “введено–знайдено”, аналізом одних і тих же проб методами полум'яної спектроскопії, титриметрії і потенціометрії з іонселективними електродами (табл. 3).

Таблиця 3

Результати визначення основної речовини в розсолах

| Проба | Уведено, г/л | Знайдено, г/л (n = 6) | | | | | | | | | |
|--|-----------------|---------------------------------|----------------|---------|----------------|-----------------------------------|----------------|------------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|
| | | сонолюмі- несцентним методом | | | | потенціо- метричним методом | | атомно- абсорбційним методом | | титро- метричним методом* | |
| | | 500 кГц | | 1,0 МГц | | x | S _r | x | S _r | x | S _r |
| | | x | S _r | x | S _r | | | | | | |
| Розсіл на основі NaCl Сереговського родовища (Росія) | 0 | 138 | 0,03 | 132 | 0,06 | 121 | 0,11 | 113 | 0,12 | 128 | 0,05 |
| | 20 | 152 | 0,03 | 144 | 0,05 | 135 | 0,11 | 121 | 0,12 | 140 | 0,05 |
| Розсіл на основі NaCl Слов'янського родовища (Україна) | 0 | 185 | 0,03 | 179 | 0,05 | 159 | 0,10 | 162 | 0,12 | 178 | 0,04 |
| | 20 | 203 | 0,02 | 195 | 0,05 | 175 | 0,12 | 170 | 0,11 | 190 | 0,03 |

* Аргентометричним методом [2].

Висновки. Найкращі метрологічні характеристиками при визначенні основної речовини в розсолах мають титриметричний і сонолюмінесцентний методи, проте титриметричний метод

поступається сонолюмінесцентному в експресності, у той же час титрометричний метод простіше сонолюмінесцентного в апаратурному оформленні. Методи атомно-абсорбційної спектрометрії, потенціометрії з іонселективними електродами мають гірші метрологічні характеристики, ніж метод сонолюмінесцентної спектрометрії (табл. 3). Подальше застосування методу сонолюмінесцентної спектрометрії полягає, на нашу думку, в автоматизації визначення; метод може бути використаний для автоматичного визначення основної речовини в розсолах безпосередньо в свердловинах, що особливо важливе для визначення вмісту основної речовини в глибоких свердловинах, де тиск розсолу вище атмосферного.

Методика визначення елементів методом сонолюмінесцентної спектроскопії в розсолах. У 500 см³ розсолу вводять 15,00 г хлориду цезію і перемішують до повного розчинення. Отриманий розчин вводять у реактор, насичують аргоном протягом 30 хв 20 см³/хв і діють УЗ частотою 2,5 МГц, інтенсивністю 12 Вт/см². Настроюють сонолюмінесцентний спектрометр на відповідні аналітичні лінії Цезію, Натрію, Калію і Літію та визначають вміст кожного елемента. Під час дослідів подачу газу не припиняють щоб уникнути дегазації розчину.

Література

1. Фурман А. А., Бельды М. П., Соколов И. Д. Поваренная соль. Производство и применение в химической промышленности.– М.: Химия, 1989.– 272 с.
2. Чмиленко Ф. А., Безкровный Г. М., Бакланов А. Н. Анализ поваренной соли и рассолов.– Днепропетровск: Изд-во ДГУ, 1994.– 276 с.
3. Камман К. Работа с ионселективными электродами.– М.: Мир, 1980.– 280 с.
4. Бакланова Е. А., Чмиленко Ф. А. Сонолюминесцентная спектроскопия – новый перспективный метод анализа // Изв. вузов. Химия и хим. технология.– 2005.– Т. 48, № 1.– С. 3–6.
5. Бакланов А. Н., Чмиленко Ф. А. Использование высокочастотного ультразвука в сонолюминесцентной спектрофотометрии. Усиление аналитического сигнала // Изв. вузов. Химия и химтехнология.– 2001.– Т. 44, № 6.– С. 45–51.
6. Бакланов А. Н., Чмиленко Ф. А. Сонолюминесцентная спектрофотометрия. Возможности метода. Перспективы использования в аналитической химии // Изв. вузов. Химия и химтехнология.– 2001.– Т. 44, № 2.– С. 59–63.
7. Фридман В. М. Ультразвуковая химическая аппаратура.– М.: Машиностроение, 1967.– 211 с.
8. Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция.– М.: Химия, 1986.– С. 288.
9. Чмиленко Ф. А., Бакланов А. Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика.– Днепропетровск: Изд-во Днепропетр. ун-та, 2001.– 264 с.

Статтю подано до редколегії
30.09.2008 р.