

Т.В. Гордейчук

## Об использовании спектров сонолюминесценции для определения элементного состава жидких сред

Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток

Поступила в редакцию 6.09.2004 г.

Исследованы спектры сонолюминесценции (кавитационного свечения) водных растворов хлоридов натрия, магния, кальция, насыщенных аргоном, при различных значениях гидростатического давления. Результаты показывают, что увеличение давления в растворе приводит к быстрому росту интенсивности линий излучения возбужденных состояний атомов металлов в спектрах. Наблюдаемый эффект объясняется увеличением температуры внутри кавитационных пузырьков и позволяет повысить эффективность использования спектров сонолюминесценции для определения содержания металлов в жидких средах.

### Введение

Облучение жидкой среды ультразвуком вызывает образование в ней нелинейно пульсирующих парогазовых пузырьков — акустическую кавитацию. Стремительное сжатие кавитационных пузырьков сопровождается звукохимическими реакциями и световым излучением в широкой полосе частот — сонолюминесценцией (СЛ) [1, 2]. СЛ вызвана эффективным концентрированием энергии звукового поля, что приводит к формированию внутри пузырька возбужденных состояний атомов и молекулярных частиц [3].

Спектры СЛ используют при изучении механизма и энергетики процессов, протекающих внутри кавитационного пузырька [4]. Спектральный состав СЛ определяется, прежде всего, природой жидкости и растворенных веществ. При облучении ультразвуком водных растворов солей металлов в спектрах СЛ наблюдаются эмиссионные линии возбужденных состояний атомов металлов [5]. СЛ может быть использована в качестве метода для определения качественного и количественного состава жидких сред и растворов.

Авторами [6] была предложена методика определения концентрации щелочных и щелочноземельных металлов (натрия, магния, кальция) в растворах хлорида натрия и поваренной соли по спектрам СЛ. Было показано, что при высоких концентрациях металлов метод СЛ обеспечивает значительно лучшие метрологические характеристики по сравнению с атомно-абсорбционным методом, поскольку не требует многократного разбавления образца. При низких концентрациях металлов использование метода СЛ было затруднено из-за низкой интенсивности эмиссионных линий металлов в спектрах.

Известно [7], что интенсивность линий металлов в спектрах СЛ зависит от частоты и интенсивности ультразвука и от растворенного газа. Влия-

ние гидростатического давления на интенсивность линий металлов в спектрах СЛ водных растворов солей металлов до сих пор не исследовалось.

В данной статье исследованы спектры СЛ водных растворов хлоридов натрия, магния и кальция, насыщенных аргоном, в условиях меняющегося гидростатического давления. Полученные результаты показывают, что интенсивность эмиссионных линий металлов в спектрах СЛ водных растворов солей может быть значительно увеличена путем повышения гидростатического давления в растворе.

### Экспериментальная часть

Для изучения спектров СЛ была использована специально созданная экспериментальная установка (рис. 1) [8], центральной частью которой является оригинальная ультразвуковая ячейка, представляющая собой цилиндр из нержавеющей стали (внутренний диаметр 2 см, объем 50 мл), снабженный рубашкой охлаждения.

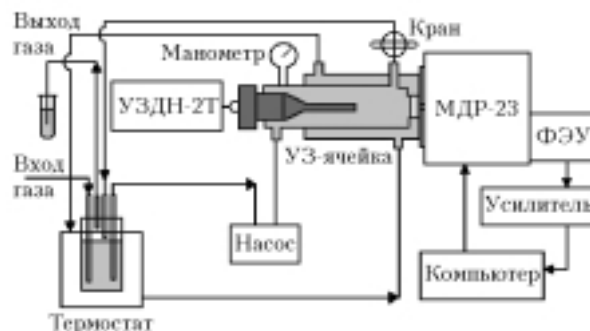


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения спектров сонолюминесценции

С одного торца в ячейку вводили наконечник магнитострикционного излучателя, подключенного

к ультразвуковому диспергатору УЗДН-2Т, что позволяло создавать внутри ячейки ультразвуковые колебания частотой 22 кГц, интенсивностью 23 Вт/см<sup>2</sup>. Второй торец ячейки был закрыт кварцевым окном, совмещенным с окном монохроматора. Ячейка была снабжена термистором и манометром для контроля температуры и давления раствора. Спектры были получены от интенсивной кавитационной области вблизи источника ультразвука (расстояние между наконечником излучателя и кварцевым окошком ультразвуковой ячейки составляло 10 мм).

Навеску соли (1,5 М) растворяли в 1 л бидистиллята. Точное содержание металла определяли титрованием раствора. Раствор насыщали аргоном 2 ч до эксперимента и в течение всего эксперимента в термостатируемой стеклянной колбе (объем раствора — 0,5 л) и непрерывно прокачивали через ультразвуковую ячейку. Дополнительное давление в ячейке создавали с помощью перистальтического насоса. Температуру раствора внутри ячейки поддерживали равной (9 ± 1) °С.

Спектры СЛ анализировали с помощью монохроматора МДР-23 (фокусное расстояние 0,6 м, дифракционная решетка 1200 штр./мм, обратная линейная дисперсия 1,3 нм/мм). В качестве детектора служил ФЭУ-100, калиброванный в диапазоне от 200 до 800 нм. Режим сканирования и обработка спектров осуществлялись с помощью компьютера. Для обработки данных использовались стандартные программы Microsoft Excel, Microcal Origin, Mathcad.

## Результаты и обсуждение

Экспериментальные результаты представлены на рис. 2–4. Спектры СЛ водных растворов солей щелочных и щелочноземельных металлов, насыщенных инертным газом, состоят из широкого континуума, образованного несколькими перекрывающимися полосами излучения [3], полос излучения возбужденного гидроксил-радикала при 280, 310, 340 нм и атомных эмиссионных линий металлов, наблюдаемых на фоне континуума (рис. 2).

Увеличение гидростатического давления ( $P_r$ ) в растворах приводило к изменению в спектрах СЛ.

При повышении  $P_r$  от 1 до 1,8 атм интенсивности эмиссионных линий Na\* на длине волны 590 нм (см. рис. 2,а) и Mg\* при 285 нм (см. рис. 2,б) увеличивались в 9 и в 6 раз соответственно (концентрация натрия в растворе 34 г/л, магния — 32,4 г/л). В спектрах СЛ раствора хлорида кальция (см. рис. 2,в) (содержание металла 54 г/л) при увеличении  $P_r$  от 1 до 2,6 атм интенсивность линии Ca\* при 423 нм возрастала в 13 раз. Приведенные изменения интенсивностей эмиссионных линий металлов в спектрах СЛ наглядно демонстрирует рис. 3.

Дальнейшее повышение  $P_r$  приводило к снижению общей интенсивности СЛ (в результате уменьшения количества кавитационных пузырьков, излучающих свет [9]), соответственно интенсивность линий металлов в спектрах также уменьшалась (см. рис. 3). Тем не менее относительная ин-

тенсивность излучения линии Na\*, Mg\*, Ca\* (по отношению к интегральной интенсивности излучения континуума  $I_k$ , см. рис. 4) в спектрах СЛ оставалась достаточно высокой.

Подобный эффект (более быстрый рост эмиссии металлов по сравнению с излучением континуума СЛ при увеличении гидростатического давления в растворе) наблюдался впервые в данной работе.

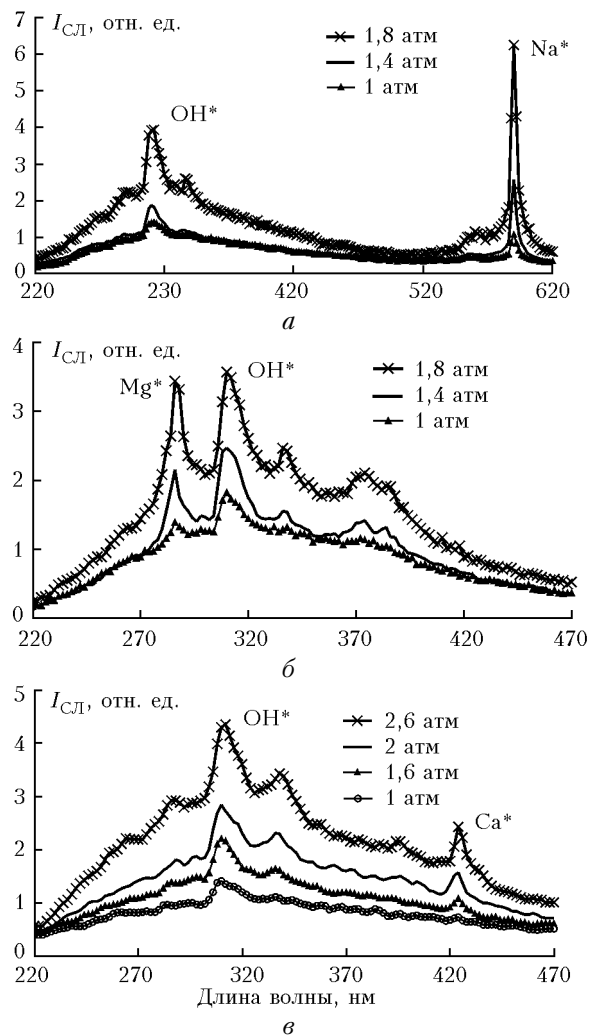


Рис. 2. Спектры СЛ насыщенных аргоном водных растворов NaCl (а), MgCl<sub>2</sub> (б), CaCl<sub>2</sub> (в)

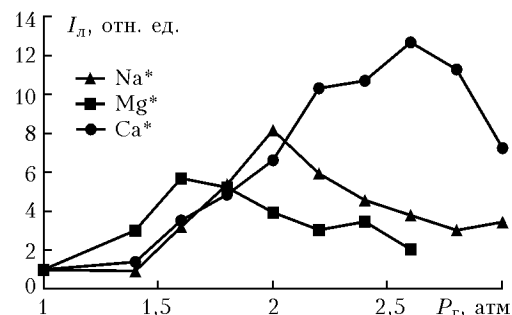


Рис. 3. Изменение интенсивности эмиссионных линий атомов металлов в спектрах СЛ водных растворов NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> под влиянием давления. Значения нормированы на величину интенсивности при нормальном давлении

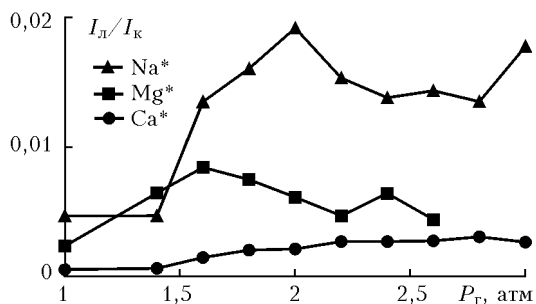


Рис. 4. Отношение интенсивности эмиссионных линий атомов металлов к интегральной интенсивности континуума ( $I_l/I_k$ ) в спектрах СЛ для различных значений гидростатического давления

Механизм появления линий излучения атомов металлов в спектрах СЛ до сих пор остается открытым. Экстремальные условия внутри кавитационного пузырька (до 3000–5000 К и до 500 атм к моменту излучения) достаточны для возбуждением атомов на более высокие энергетические уровни. Не ясно, каким образом происходит формирование нейтральных атомов из ионов. Возможно предположить, что стремительный коллапс пузырька, сопровождаемый быстрым повышением температуры внутри его, приводит к резкому испарению раствора с поверхности раздела пузырек/раствор. Внутри пузырька под действием высокой температуры соль «теряет» свою воду и проходят реакции диссоциации молекул соли с образованием возбужденного атома металла. Элементарные процессы диссоциации и возбуждения галогенидов MeHal описываются уравнением



Наблюдаемый рост интенсивности эмиссии металлов в спектрах СЛ означает, что количество молекул соли, попадающих в кавитационные пузырьки, увеличивается с давлением. Повышение гидростатического давления в растворе приводит к более интенсивному коллапсу кавитационных пузырьков и, как следствие, к увеличению температуры, достигаемой внутри кавитационного пузырька в течение его стремительного сжатия. Необходимо отметить, что увеличение конечной температуры существенным образом влияет на спектральное распределение СЛ [10, 11]. В условиях более высокой температуры внутри кавитационного пузырька процессы испарения и диссоциации галогенидов будут проходить более интенсивно. Таким образом, причиной увеличения интенсивности эмиссионных линий атомов металлов в спектрах СЛ водных растворов солей является рост конечной температуры

внутри кавитационных пузырьков, вызванный повышением давления в растворе.

## Заключение

Обнаруженный в работе эффект — быстрый рост эмиссии металлов при увеличении гидростатического давления в растворе — представляет интерес не только для дальнейшего изучения механизма появления эмиссионных линий возбужденных состояний атомов металлов в спектрах СЛ, но и для повышения эффективности использования спектров при определении содержания металлов в жидких средах. Использование спектров СЛ в качестве аналитического метода возможно для широкого круга задач, связанных, например, с мониторингом загрязнения водных сред, анализом элементного состава биологических объектов, таких как растительные и животные клетки, в том числе клетки фитопланктона.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Приморье № 01-02-96901, международного проекта ДВО РАН № 03-3-B-02-009.

1. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях. Физическая акустика / Под ред. Б. Мэзона. М.: Мир, 1967. Ч. 1Б. С. 7–138.
2. Кнэпп Р., Дейли Дж., Хэммит Ф. Кавитация. М.: Мир, 1974. 687 с.
3. Didenko Y.T., Pugach S.P. Spectra of water sonoluminescence // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 39. P. 9742–9749.
4. McNamara III W.B., Didenko Y.T., Suslick K.S. Sonoluminescence temperatures during multi-bubble cavitation // Nature (London). 1999. V. 401. P. 772–775.
5. Sehgal C., Steer R.P., Sutherland R.G., Verrall R.E. Sonoluminescence of argon saturated alkali metal salt solutions as a probe of acoustic cavitation // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. N 5. P. 2242–2248.
6. Taylor K.J., Jarman P.D. The spectra of sonoluminescence // Aust. J. Phys. 1970. V. 23. N 3. P. 319–334.
7. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Определение щелочных и щелочноземельных элементов в поваренной соли и хлориде натрия методом сонолюминесценции // Ж. анал. химии. 2000. Т. 55. № 12. С. 1281–1284.
8. Didenko Y.T., Gordeychuk T.V., Koretz V.L. The effect of ultrasound power on water sonoluminescence // J. Sound and Vibr. 1991. V. 147. N 3. P. 409–416.
9. Henglein A., Gutierrez M. Sonochemistry and sonoluminescence: Effect of external pressure // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 1. P. 158–162.
10. Didenko Y.T., Gordeychuk T.V. Multi-bubble sonoluminescence spectra of water, which resemble single-bubble sonoluminescence // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. N 24. P. 5640–5643.
11. Гордейчук Т.В. Спектры сонолюминесценции кавитационной области воды в атмосфере инертных газов // Тр. XIII Сессии РАО. Москва, август 2003. М.: ГЕОС, 2003. Т. 1. С. 25–28.

### T. V. Gordeichuk. On the use of sonoluminescence spectra for determination of the elemental composition of liquid media.

Sonoluminescence (cavitation glow) spectra of argon-saturated aqueous solutions of sodium, magnesium, and calcium at different values of the hydroacoustic pressure have been investigated. The results indicate that the increase of solution pressure leads to the fast increase of the spectral intensity of excited metal lines. This effect can be explained by the growth of temperature inside cavitation bubbles, and it allows sonoluminescence spectra to be used efficiently for determination of the content of metals in liquid media.