ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ОСНОВНОЇ РЕЧОВИНИ ТА ХЛОРИДІВ КАЛІЮ І ЛІТІЮ У ПРИРОДНИХ РОЗСОЛАХ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ РОЗЧИНАХ МЕТОДОМ СОНОЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Черножук Т.В.
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
61022, Харків, майдан Свободи, 4; chernozhuk@karazin.ua

Експресне і точне визначення вмісту основної речовини у висококонцентрованих розчинах дуже важливе для ядерної енергетики та соляної промисловості. У першому випадку від цього залежить безпека та ефективність роботи ядерних реакторів, де використовується система охолодження на основі сольових теплоносіїв типу “CsCl-1” (600 г/л), “CsCl-2” (400 г/л) та “LiCl” (400 г/л) [1, 2]. У другому випадку, у соляній промисловості визначення вмісту основної речовини у висококонцентрованих розчинах використовується для підтримки ефективних теплофізичних характеристик вакуум-випарних апаратів. Отже, необхідна інформація щодо вмісту натрій хлориду у природних розсолах (290 - 430 г/л) [1]. Також дуже важливим є визначення вмісту макродомішок природних розсолів для безпеки вакуум-випарних апаратів. Використання для ініціалізації сонолюмінесценції одночасної дії ультразвуку двох різних частот в методі аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія призводить до зменшення нижньої межі визначення калію та літію в розсолах. При чому, ефект зменшення нижньої межі визначення тим більший, чим більшою є різниця частот двочастотного ультразвуку, що використовується для ініціалізації сонолюмінесценції [1, 3].На теперішній час досліджено використання для ініціалізації сонолюмінесценції в методі аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія одночасної дії ультразвуку високої та низької частот [1, 3].

Запропонована робота присвячена подальшому розвитку сонолюмінесцентної спектроскопії, можливості застосування сонолюмінесцентної спектроскопії з ініціюванням сонолюмінесценції дією надвисокочастотного ультразвуку при визначенні вмісту основної речовини у висококонцентрованих технологічних розчинах та природних розсолах, а також використанню для ініціалізації сонолюмінесценції в методі аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія одночасної дії ультразвуку надвисокої частоти (≥ 30,0 МГц) та ультразвуку низької частоти (18 – 100 кГц). 1000 мл аналізованого розчину під дією тиску в системі (2,5 атм) подавали в камеру ємністю 1200,0 мл, насичували аргоном протягом 5 хв. Далі охолоджували до температури (20,0 ± 1,0) °С. Аналізовані розчини насичували аргоном (витрати 20 мл/хв) протягом 0,5 год. Впливали ультразвуком відповідних параметрів. Налаштовували сонолюмінесцентний спектрометр на відповідні аналітичні лінії натрію, цезію та літію згідно [11, 15] та визначали вміст основного компонента. Під час дослідів подачу аргону не припиняли, щоб уникнути дегазації розчину. Досліди щодо вивчення впливу частоти ультразвуку на інтенсивність сонолюмінесценції проводили з використанням максимальної можливої інтенсивності ультразвуку – 20 Вт/см², обмеженої можливостями обладнання, у тому числі – механічною міцністю ультразвукового випромінювача [2]. Інтенсивність сонолюмінесценції хлоридів цезію, літію та натрію при переході частоти УЗ від 10 МГц до 25 МГц зазнавала наступних змін. При переході від 10 до 15 МГц інтенсивність сонолюмінесценції всіх досліджуваних хлоридів різко знижувалася. Далі інтенсивність сонолюмінесценції для всіх хлоридів, від цезію до натрію підвищувалася та досягала максимуму при 20-22 МГц, потім знов різко знижувалася. Це свідчить про тотожність процесів утворення та схлопування кавітаційних пухирців для розчинів всіх хлоридів лужних металів [1, 8-10].

Також із табл.1 видно, що залежність інтенсивності сонолюмінесценції від концентрації аналітів в діапазоні 100 – 600 г/л має лінійний характер при використанні для ініціалізації сонолюмінесценції ультразвуку частотою 18-25 МГц. При використанні для ініціалізації сонолюмінесценції ультразвуку частотою 10 та 15 МГц залежність інтенсивності сонолюмінесценції від концентрації аналітів в області надвисоких концентрацій (600 г/л) не має лінійного характеру.

Слід також зазначити, що інтенсивність сонолюмінесценції хлориду натрію розсолів різних родовищ відрізнялася від інтенсивності сонолюмінесценції синтетичного розсолу.

Таблиця 1.

Залежність інтенсивності сонолюмінесценції хлоридів натрію, літію та цезію від частоти ініціюючого ультразвуку

Проба та концентрація розчину	Інтенсивність сонолюмінесценції хлориду елемента (відн.од.) при частоті ультразвуку					
	10МГц	15 МГц	18 МГц	20 МГц	22 МГц	25 МГц
Розчин CsCl, 100 г/л	19,54	1,50	4,05	7,92	8,80	1,22
Розчин CsCl, 200 г/л	40,00	3,11	8,10	15,85	17,61	2,50
Теплоносій «CsCl-1», 400 г/л	80,02	6,23	16,21	31,71	35,23	5,01
Теплоносій «CsCl-2», 600 г/л	118,11	9,22	24,31	47,52	52,84	7,52
Розчин LiCl, 100 г/л	5,77	0,40	1,80	2,41	2,50	0,30
Розчин LiCl, 200 г/л	11,56	0,85	3,65	4,83	5,08	0,70
Теплоносій «LiCl», 400 г/л	23,13	1,72	7,33	9,67	10,16	1,42
Розчин LiCl, 600 г/л	30,12	2,29	10,29	14,49	15,24	2,10
Розчин хлориду натрію - 100 г/л	2,32	0,08	0,23	0,94	1,00	0,14
Розчин хлориду натрію - 200 г/л	4,76	0,21	0,46	1,89	2,02	0,30
Розчин хлориду натрію - 400 г/л	9,54	0,42	0,92	3,78	4,03	0,63
Розчин хлориду натрію - 600 г/л	14,24	0,72	1,41	5,24	6,01	0,82
Хлоридонатрієвий розсіл Слов'янського родовища (408 г/л)	9,52	0,48	1,03	3,92	4,20	0,56
Хлоридонатрієвий розсіл Дрогобицького родовища (389 г/л)	11,06	0,59	1,07	3,34	3,38	0,63

Наведено усереднені результати шести дослідів. Інтенсивність ультразвуку – 20 Вт/см². Температура розчину 20,0 ± 1,0 °С.

Це пояснюється наступним: 1) різною концентрацією хлориду натрію в розсолах різних родовищ (387 - 406 г/л), 2) наявністю в природних розсолах домішок органічних речовин – гумінових та фульвокислот, які впливають на величину інтенсивності сонолюмінесценції. При цьому інтенсивність сонолюмінесценції менш концентрованого розсолу Дрогобицького родовища (мінералізація 389 г/л, середній вміст гумінових кислот – 0,035 мг/л, фульвокислот - 8,74 мг/л) є більшою ніж Слов'янського родовища (мінералізація - 408 г/л, середній вміст гумінових кислот – 0,014 мг/л, фульвокислот - 1,07 мг/л) [1]. Інтенсивність сонолюмінесценції хлоридів цезію, літію та натрію при підвищенні інтенсивності ультразвуку збільшувалася до максимально можливої інтенсивності 20 Вт/см², що обмежено механічною міцністю існуючих на даний час п'єзоелектричних випромінювачів [1]. Встановлено відмінності між значеннями інтенсивності сонолюмінесценції для природних хлоридно-натрієвих розсолів різного походження та синтетичних аналогічних розчинів. Це зумовлено двома основними чинниками:

1.Варіацією концентрації основного компонента (NaCl) у межах 387–406 г/л.

2.Присутністю домішок природних органічних сполук (гумінових та фульвокислот), які суттєво впливають на інтенсивність сонолюмінесценції.

Зокрема, інтенсивність сонолюмінесценції розсолу Дрогобицького родовища (мінералізація 389 г/л; середній вміст гумінових і фульвокислот — 0,035 та 8,74 мг/л відповідно) виявилася вищою порівняно з розсолом Слов'янського родовища (мінералізація 408 г/л; вміст гумінових і фульвокислот — 0,014 та 1,07 мг/л відповідно) [1, 5].

Розроблено методику визначення основної речовини в висококонцентрованих технологічних розчинах хлоридів лужних металів, а також у природних розсолах. Правильність методики перевіряли аналізом одних і тих самих проб альтернативним методом, у якості якого було використано гравіметричний метод (табл.2). Метод сонолюмінесцентної спектроскопії, що використовує для ініціювання сонолюмінесценції ультразвук надвисокої частоти, забезпечує отримання результатів визначення основної речовини в висококонцентрованих технологічних розчинах хлоридів лужних металів, а також у природних хлоридонатрієвих розсолах з кращими метрологічними характеристиками, ніж метод сонолюмінесцентної спектроскопії з використанням низькочастотного та високочастотного ультразвуку (табл. 2).

Таблиця 2

Результати визначення вмісту основної речовини в розсолах і висококонцентрованих технологічних розчинах (n = 6; P = 0,95)

Проба	Введено, г/л	Знайдено, г/л сонолюмінесцентним методом						гравіметричним методом [3]	
		УЗ 22,0 кГц		УЗ 12,0 МГц		УЗ 22,0 МГц			
		$\bar{C}$	S_r	$\bar{C}$	S_r	$\bar{C}$	S_r	$\bar{C}$	S_r
Теплоносій «LiCl», 400 г/л	-	381	0,042	392	0,032	398	0,011	397	0,011
	50	412	0,044	428	0,031	441	0,012	442	0,012
Теплоносій «CsCl-1», 400 г/л	-	381	0,042	391	0,026	392	0,011	394	0,011
	50	402	0,041	421	0,027	443	0,013	448	0,010
Теплоносій «CsCl-2», 600 г/л		571	0,042	572	0,037	591	0,012	594	0,011
	100	646	0,047	687	0,038	692	0,013	673	0,011
Хлоридонатрієвий розсіл Слов'янського родовища (406 г/л)	–	381	0,045	388	0,032	404	0,016	402	0,012
	50	412	0,044	423	0,033	448	0,017	446	0,012
Хлоридонатрієвий розсіл Дрогобицького родовища (387 г/л)	–	364	0,051	375	0,035	381	0,017	381	0,013
	50	402	0,052	418	0,034	431	0,015	433	0,014
Синтетичний розсіл - 400 г/л	–	374	0,051	383	0,033	391	0,014	393	0,012
	50	402	0,053	421	0,033	442	0,015	442	0,013
Синтетичний розсіл - 600 г/л	–	558	0,051	572	0,037	589	0,016	591	0,011
	100	617	0,053	678	0,037	681	0,015	649	0,011

Література

[1] Oleg Yurchenko, Oleksandr Baklanov, Tatyana Chernozhuk. Chemical applications of ultrasound. On the use of ultrasound in the analyses and technology. 2021. LAP LAMBERT Academic Publishing. 185 p.

[2] Yurchenko O.I., Chernozhuk T.V., Baklanov A.N., Kravchenko A.A. Sonoluminescent spectroscopy for determining the main substance in highly concentrated technological solutions. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2022, V. 89, N. 3, P. 400 – 404 .

[3] *Юрченко О.І., Черножук Т.В., Пантелеймонов А.В. та ін*. Аналітична хімія кухонної солі, розсолів і високомінералізованих вод: монографія. – Харків: Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, 2023. – 298 с.

Для визнчення вмісту калію та літію у підземних розсолах використовували метод аналізу сонолюмінісцентна спектроскопія із застосуванням для ініціювання сонолюмінісценції одночасну дію ультразвуку надвисокої частоти та ультразвуку низької частоти.

Частота ультразвуку надвисокої частоти, який використовувався для ініціювання сонолюмінісценції, впливала на величину інтенсивності сонолюмнісценції хлоридів калію та літію (табл.3). З табл. Звиходить, що найбільша величина інтенсивності сонолюмінесценції хлоридів калію та літію спостерігається в діапазоні частот ультразвуку надвисокої частоти 47-48 МГц. Імовірно, що це пов'язано зі зміною характеру утворення та схлопування кавітаційних бульбашок, а також їх кількістю на одиницю об'єму розчину [9]. Ймовірно, що в даному частотному діапазоні ультразвуку надвисокої частоти утворюється максимально можливе число кавітаційних бульбашок для даної системи, що і призводить до підвищення інтенсивності сонолюмінісценції хлоридів калію та літію (табл.3). Про це свідчить значне збільшення інтенсивності соноспалахів. Також із табл. Звиходить, що зміна частоти надвисокочастотного ультразвуку більше 49 МГц призводить до різкого зменшення кавітаційної активності сумарного впливу на систему ультразвуку надвисокої частоти та ультразвуку низької частот. Це випливає з різких коливань інтенсивності сонолюмінесценції хлоридів калію та літію при частоті ультразвуку надвисокої частоти більше 22 МГц (табл.3) [1].

Таблиця 3

Інтенсивність сонолюмінесценції хлоридів калію та літію в залежності від частоти ультразвуку надвисокої частоти

Компонент, що визначається. Концентрація розчину визначаємого компоненту (г/л)		Інтенсивність сонолюмінесценції (відн.од.) при частоті *ультразвуку*				
		45 МГц	46 МГц	47 МГц	48 МГц	49 МГц
KCl	0,01	-	0,02	0,22	0,23	0,03
	0,02	-	0,04	0,42	0,45	0,05
	0,04	-	0,08	0,87	0,92	0,09
	0,10	0,07	0,20	2,18	2,35	0,23
	0,20	0,14	0,37	4,32	4,38	0,39
LiCl	0,01	-	-	0,10	0,11	-
	0,02	-	0,01	0,26	0,21	0,07
	0,04	-	0,02	0,51	0,42	0,14
	0,10	0,04	0,05	1,05	1,04	0,35
	0,20	0,08	0,10	2,09	2,07	0,68

В цій таблиці і у наступних наведено: 1)усереднені результати шести дослідів, 2)для аналізу використаний синтетичний розсіл з концентрацією натрію хлориду – 800 г/л з концентрацією KCl і LiCl по 0,04 г/л, 3) тиск у реакторі – 3 атм.

Частота низькочастотного ультразвуку – 22 кГц. Інтенсивність низькочастотного ультразвуку - 1,5 Вт/см^2. Інтенсивність ультразвуку надвисокої частоти - 29 Вт/см^2.

Встановлено вплив на інтенсивність сонолюмінісценції хлоридів калію та літію інтенсивності ультразвуку надвисокої частоти. При інтенсивності ультразвуку надвисокої частоти 28 Вт/см^2 - інтенсивність сонолюмінісценції хлориду літію складає 0,22 від. од., а інтенсивність хлориду калію – 0,34 від.од. При переході до інтенсивності ультразвуку в 29 Вт/см^2 спостерігається різке зростання інтенсивності сонолюмінісценції хлоридів калію і літію. Імовірно це пов`язано зі збільшенням кавітаційної активності саме при переході до інтенсивності в 29 Вт/см^2. Про свідчить зростання кавітаційного шуму та інтенсивності соноспалахів. При інтенсивності ультразвуку гіперчастоти інтенсивність сонолюмінісценції хлоридів калію і літію зменшується, при цьому спостерігається також і зменшення кавітаційної активності. Про свідчить зменшення кавітаційного шуму та інтенсивності соноспалахів. Хлорид натрію сприяє підвищенню інтенсивності сонолюмінесценції хлоридів калію та літію при використанні в якості джерела сонолюмінесценції одночасного впливу ультразвуку надвисокої частоти та ультразвуку низької частот (табл.2). Ефект збільшення інтенсивності сонолюмінесценції починав виявлятися для хлориду калію з концентрації хлориду натрію в 10 г/л, а при концентрації хлориду натрію 30 г/л досягав свого максимально можливого значення і далі від концентрації хлориду натрію не залежав (табл.2). Для хлориду літію ефект збільшення інтенсивності сонолюмінесценції починав виявлятися з концентрації хлориду натрію в 300 г/л, а при концентрації хлориду натрію 400 г/л досягав свого максимально можливого значення і далі від концентрації хлориду натрію не залежав (табл.2). Слід зазначити, що аналогічний ефект впливу високих концентрацій хлориду натрію на збільшення інтенсивності емісійних ліній калію та літію спостерігався і методі аналізу сонолюмінісцентна спектроскопія з ініціюванням сонолюмінісценції ультразвуку низької частоти, а також в методі аналізу атомно-емісійна спектрометрія. Тобто вплив високих концентрацій хлориду натрію на інтенсивність сонолюмінісценції калію і літію, імовірно, пов'язаний з можливим зменшенням тмператури кипіння калію і літію у металевому стані у присутності значної кількості натрію, тобто спостерігається аналогія з матричним впливом великих концентрацій хлориду натрію на інтенсивність калію і літію у атомно-емісійному методі аналізу [1]. З результатів дослідів, також виходить, що максимально можлива інтенсивність сонолюмінесценції калію та літію досягається при частоті низькочастотного ультразвуку 19 – 22 кГц. Ймовірно, що в даному частотному діапазоні низькочастотного ультразвуку утворюється максимально можливе число кавітаційних бульбашок для даної системи [1]. При інтенсивності низькочастотного ультразвуку менше ніж 1,3 Вт/см^2 кавітаційна активність системи є незначною. Про це говорить значне зростання інтенсивності сонолюмінесценції калію та літію при переході від інтенсивності низькочастотного ультразвуку від 1,2 до 1,3 Вт/см^2. Так, для калію інтенсивність сонолюмінесценції зросла з 0,10 до 0,93, для літію - з 0,04 до 0,41. Зменшення інтенсивності сонолюмінесценції калію та літію при підвищенні інтенсивності низькочастотного ультразвуку більше 1,5 Вт/см2 очевидно пов'язане зі зменшенням синергізму одночасної дії ультразвуку надвисокої та низької частот [1].

Вплив інтенсивності ультразвуку надвисокої частоти на інтенсивність сонолюмінесценції калію та літію менш виражений, ніж вплив інтенсивності ультразвуку низької частоти. Це говорить про менший вплив величини інтенсивності ультразвуку надвисокої частоти на синергізм одночасної дії ультразвуку надвисокої частоти та ультразвуку низької частот [1]. Розроблено методику визначення калію та літію в хлоридонатрієвих розсолах. Правильність методики підтверджена аналізом методом «введено-знайдено», а також аналізом одних і тих же проб альтернативними методами: сонолюміцентною спектроскопією з використанням для ініціювання сонолюмінісценції ультразвуку надвисокої та низької частот, а також полум'яною атомно-емісійною спектрометрією (табл.3).

З табл. 3 також виходить, що метод сонолюмінісцентної спектроскопії, що використовує для ініціювання сонолюмінісценції одночасний вплив ультразвуку надвисокої частоти та ультразвуку низької частот на відміну від сонолюмінісцентної спектроскопії з ініціюванням сонолюмінісценції одночасною дією ультразвуку надвисокої та низької частот забезпечує отримання результатів аналізу з меншим відносним стандартним відхиленням та меншою нижньою межею визначаємих концентрацій хлоридів калію та літію (табл.3). При використанні одночасного впливу ультразвуку надвисокої частоти та ультразвуку низької частот нижня межа визначаємих концентрацій хлоридів калію та літію в розсолах знизилася в 12 -15 разів у порівнянні з використанням ультразвуку надвисокої та низької частот і склала відповідно 0,007 та 0,008 г/л (табл.3) [1].

Таблиця 2

Вплив концентрації хлориду натрію на інтенсивність сонолюмінесценції хлоридів калію та літію

Компонент, що визначається. Концентрація розчину визначаємого компоненту (г/л)		Інтенсивність сонолюмінесценції (відн.од.) при *концентрації хлорида натрію в г/л*								
		200	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
KCl	0,04	0,21	0,22	0,70	0,90	0,91	0,90	0,92	0,92	0,93	0,92
	0,08	0,40	0,43	1,40	1,79	1,34	1,80	1,83	1,80	1,84	1,82
LiCl	0,04	0,12	0,12	0,32	0,43	0,42	0,40	0,42	0,42	0,42	0,41
	0,08	0,23	0,22	0,61	0,85	0,84	0,80	0,79	0,81	0,83	0,82

Частота ультразвуку надвисокої частоти – 48 МГц. Частота низькочастотного ультразвуку 22 кГц. Інтенсивність низькочастотного ультразвуку-1,5 Вт/см^2, інтенсивність надвисокочастотного ультразвуку-29 Вт/см^2

Таблиця 3

Результати визначення вмісту хлоридів калію та літію у розсолах

Компонент, що визначається	Введено, г/л	Найдено, г/л: сонолюмінесцентним методом, УЗ 22 кГц+22 МГц $\bar{C}$	УЗ 22 кГц+22 МГц S_r	УЗ 22 кГц+48 МГц $\bar{C}$	УЗ 22 кГц+48 МГц S_r	Атомно-емісійним методом [3] $\bar{C}$	Атомно-емісійним методом [3] S_r
Синтетичний розсіл 800 г/л NaCl, по 0,040 г/л KCl и LiCl							
KCl	-	-	-	0,038	0,025	0,035	0,061
	0,100	0,079	0,081	0,133	0,021	0,126	0,062
LiCl	-	-	-	0,043	0,021	0,039	0,063
	0,100	0,064	0,060	0,138	0,024	0,124	0,062
Підземний розсіл Слов'янського родовища, 615 г/л							
KCl	-	0,072	0,070	0,078	0,022	0,070	0,061
	0,100	0,163	0,072	0,173	0,022	0,162	0,062
LiCl	-	0,143	0,073	0,149	0,023	0,135	0,060
	0,100	0,237	0,074	0,241	0,023	0,214	0,063
Підземний розсіл Дрогобицького родовища, 608 г/л							
KCl	-	0,105	0,078	0,109	0,028	0,100	0,067
	0,200	0,278	0,076	0,291	0,027	0,275	0,066
LiCl	-	0,114	0,074	0,117	0,026	0,110	0,067
	0,200	0,283	0,074	0,310	0,027	0,285	0,063