

Ф.А. ЧМИЛЕНКО, А.Н. БАКЛАНОВ, О.В. ТЕРЕЩЕНКО, Л.В. БАКЛАНОВА

## СОНОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ ВАКУУМ-ВЫПАРНЫХ АППАРАТОВ

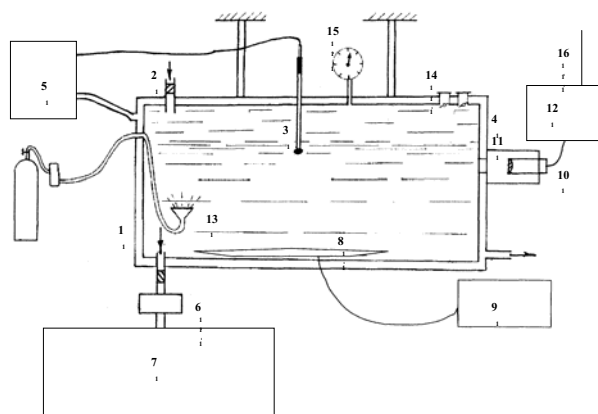
Днепропетровский национальный университет им. Олесь Гончара  
Украинская инженерно-педагогическая академия, г. Харьков  
Кировоградский государственный университет им. Владимира Винниченко

Сконструирован и реализован датчик к сонолюминесцентному спектрометру для измерения концентрации галлургических рассолов в автоматизированной системе безопасной работы вакуум-выпарных аппаратов.

Вакуум-выпарной аппарат — сложная система, безопасная работа которой требует непрерывной информации о содержании в природных рассолах основного вещества и макропримесей — кальция и магния [1]. Применение для этого гравиметрии, титриметрии, пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии и даже стационарного варианта сонолюминесцентной спектроскопии не удовлетворяют требованиям современного производства по экспрессности и точности [2,3]. В основном, это связано с аperiodичным циклическим характером изменения состава рассола в каждой конкретной скважине. Кроме того, после отбора пробы рассола с глубины 300–400 м, вследствие изменения давления, происходит изменение его первичного состава. В то же время, в вакуум-выпарных аппаратах рассол попадает практически под тем же давлением, под которым он находился в природных условиях. Вследствие этого, имеется несоответствие в составах рассола в пробе для анализа и в его технологическом варианте. В связи с чем, снижается эффективность работы вакуум-выпарных аппаратов [1–3].

Использовали сонолюминесцентный спектрометр на базе атомно-абсорбционного спектрометра ААС-3 (Германия). Отбор проб и измерение содержания основного вещества проводили в сонолюминесцентной камере — 1, помещаемой непосредственно в скважину (рисунок). Рассол через впускной клапан — 2 под действием давления в системе (1,2–1,4 атм.) подавали в камеру вместимостью 1000 мл. С помощью автоматической системы поддержания необходимой температуры, состоящей из термopары — 3, помещенной в защитный кожух, специальной рубашки для прокачки охлаждающей жидкости — 4 и блока прокачки и охлаждения — 5, устанавливали соответствующую температуру рассола и проводили измерение. Далее рассол откачивали с помощью микронасоса — 6 в накопитель — 7 и оттуда вновь сбрасывали в скважину. Затем цикл повторялся вновь. Об-

новление пробы рассола в сонолюминесцентной камере и последующее измерение происходили каждые 25 мин, что соответствует технологическому циклу подачи рассола в вакуум-выпарные аппараты [1]. Причем, результаты анализа, предшествуют технологическому циклу, что позволяет вовремя скорректировать параметры работы вакуум-выпарного аппарата.



Сонолюминесцентный спектрометр: 1 — сонолюминесцентная камера; 2 — впускной клапан; 3 — термopара; 4 — рубашка для прокачки охлаждающей жидкости; 5 — блок прокачки; 6 — микронасос; 7 — накопитель; 8 — пьезоэлектрический ультразвуковой излучатель; 9 — генератор ультразвука; 10 — фотоумножитель; 11 — кварцевое окно; 12 — усилитель; 13 — барботер; 14 — клапаны безопасности; 15 — контрольный манометр; 16 — антенна

Камеру изготавливали из кварцевого стекла толщиной 20–22 мм и устанавливали во внутренний защитный стальной кожух. Источником ультразвуковых колебаний служили стандартные пьезоэлектрические излучатели — 8 с рабочими частотами УЗ 500 кГц, 1 МГц, 2 МГц и 2,5 МГц типа ЦТС–19, изготовленные из цирконата титана–свинца [4,5]. Питание пьезоэлектрического

излучателя осуществляли от лампового генератора типа 24–УЗГИ–К–1,2 – 9, позволяющего изменять частоты УЗ от 50 кГц до 2,5 МГц [5]. Сонолюминесцентное излучение регистрировали фотомножителем ФЭУ-109 – 10 через прозрачное кварцевое окошко – 11. Рассол насыщали аргоном (сорт высший) через барботер – 13. Клапаны безопасности – 14 были рассчитаны на давление 20 атм, имели обводные микроканалы с ключами для сбрасывания давления в камере. Использовали реактивы не ниже «ч.д.а.». Растворы готовили на дистиллированной воде.

**Методика эксперимента**

1000 см<sup>3</sup> раствора рассола под действием давления в системе (1,2–1,4 атм) подавали в камеру вместимостью 1000 мл, насыщали аргоном в течение 5 мин, охлаждали до определенной температуры, вводили хлорид цезия до концентрации, примерно, 30 г/л и воздействовали ультразвуком частотой 1 МГц, 2 МГц, 2,5 МГц, интенсивностью от 1 до 12 Вт/см<sup>2</sup>. Настраивали сонолюминесцентный спектрометр на соответствующие аналитические линии натрия и кальция согласно [4] и определяли содержание основного компонента и макропримеси. Во время опытов подачу газа не прекращали во избежание дегазации раствора. Опыты по изучению влияния частоты УЗ на интенсивность сонолюминесценции проводились с использованием максимально возможной интенсивности УЗ – 12 Вт/см<sup>2</sup>, ограниченной возможностями используемого оборудования, в частности – механической прочностью пьезокерамического излучателя [4]. Весь процесс протекал в автоматическом режиме.

**Результаты и их обсуждение**

Максимумы всех зарегистрированных спектров сонолюминесценции при повышении частоты УЗ были сдвинуты в инфракрасную область (табл. 1) и примерно соответствовали спектрам используемым в эмиссионной спектрометрии, что также подтверждает сделанный нами ранее вывод об эмиссионной природе спектров сонолюминесценции [5]. Интенсивность сонолюминесценции одних и тех же элементов при переходе частоты УЗ от 500 кГц до 2,5 МГц снижалась, причем значительное уменьшение интенсивности сонолюминесценции наблюдалось при переходе от 1,0 до 2,5 МГц (табл. 1). Это объясняется тем, что для достижения определенного уровня кавитационной активности, при которой происходит максимально возможная интенсивность сонолюминесценции, необходима и соответствующая величина интенсивности УЗ, которая возрастает с увеличением частоты [5–7].

Следует отметить, что зависимость интенсивности сонолюминесценции от концентрации хлоридов элементов носила прямо пропорциональный характер при использовании УЗ частотой от 500 кГц до 2,5 МГц. Интенсивность сонолюми-

несценции элементов при повышении интенсивности ультразвука возрастала вплоть до максимально возможной интенсивности УЗ – 12 Вт/см<sup>2</sup> (табл. 2). Очевидно, что, как и в случае использования УЗ низких частот (18–47 кГц), должна наблюдаться оптимальная величина интенсивности УЗ, соответствующая максимально возможной интенсивности сонолюминесценции для данной системы [5,6].

Таблица 1

**Интенсивность сонолюминесценции элементов в водных растворах хлоридов элементов в зависимости от частоты ультразвука и концентрации растворов**

Определяемый компонент	Концентрация раствора, г/л	Интенсивность сонолюминесценции, отн.ед.			
		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
	λ, нм	589,8	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
	λ, нм	766,6	766,8	766,8	766,9

Примечание: в таблице представлены усредненные результаты шести опытов. Интенсивность УЗ – 12 Вт/см<sup>2</sup>

Таблица 2

**Интенсивность сонолюминесценции элементов в водных растворах хлоридов элементов в зависимости от интенсивности ультразвука и концентрации растворов**

Определяемый компонент	Концентрация раствора, г/л	Интенсивность сонолюминесценции, отн.ед.			
		9 Вт/см <sup>2</sup>	10 Вт/см <sup>2</sup>	11 Вт/см <sup>2</sup>	12 Вт/см <sup>2</sup>
NaCl	200	3,5	5,0	5,8	6,3
	300	5,1	7,3	8,5	9,2
KCl	100	1,8	2,5	3,2	4,0
	200	3,6	5,0	6,4	8,1

Примечание. В таблице представлены усредненные результаты шести опытов. Частота УЗ – 1 МГц для растворов NaCl, KCl.

Из результатов опытов, приведенных в табл. 3 и 4 следует, что наилучшими метрологическими характеристиками при определении высоких концентраций растворов солей обладают гравиметрический и сонолюминесцентный методы, однако гравиметрический метод – длителен и трудоемок. Остальные методы имеют худшие метрологические характеристики, чем метод сонолюминесцентной спектрометрии [8].

Результаты определения основного вещества в рассолах

Проба	Введено, г/л	Найдено, г/л (n=6)							
		Сонолюминесцентным методом				Потенциометрическим или гравиметрическим* методом [7]		Атомно-абсорбционным методом [7]	
		УЗ 2,0 кГц		УЗ 2,5 МГц		x	S <sub>r</sub>	x	S <sub>r</sub>
Рассол на основе NaCl	0	185	0,03	179	0,05				
	20	203	0,02	195	0,05	175	0,12	170	0,11
Рассол на основе LiCl	0	–	–	55	0,02	50	0,11	48	0,05
	100	132	0,08	151	0,02	147	0,12	150	0,08
Рассол на основе KCl	0	125	0,04	119	0,05	120	0,06	119	0,12
	50	170	0,02	172	0,02	177	0,07	165	0,11

Примечание: \* – Анализ выполнен аргентометрическим методом.

Таблица 4

Результаты определения основного вещества в галургических рассолах

Проба	Найдено, г/л (n=6)			
	Гравиметрическим методом*		Титриметрическим методом*	
	x	S <sub>r</sub>	x	S <sub>r</sub>
Рассол на основе NaCl	187	0,01	180	0,04
Рассол на основе KCl	123	0,01	119	0,05

Примечание: \* – анализ выполнен химлабораторией Украинского научно-исследовательского института соляной промышленности.

### Выводы

Таким образом, показана возможность использования сонолюминесцентной спектроскопии в автоматизированной системе безопасной работы вакуум-выпарных аппаратов.

При этом, относительное стандартное отклонение результатов определения содержания хлорида натрия не превышало 0,02, а калия – 0,08, что ниже, чем в гравиметрическим методом – 0,01, но выше, чем атомно-абсорбционным методом (0,11 и 0,12 соответственно).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фурман А.А., Бельды М.П., Соколов И.Д. Поваренная соль. Производство и применение в химической промышленности. – М.: Химия, 1989. – 272 с.
2. Фурман А.А., Шрайбман С.С. Приготовление и очистка рассола. – М.: Химия, 1966. – 232 с.
3. Бакланова Е.А., Чмиленко Ф.А. Сонолюминесцентная спектроскопия – новый перспективный метод анализа // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2005. – Т.48. – № 1. – С.3-6.
4. Фридман В.М. Ультразвуковая химическая аппаратура. – М.: Машиностроение, 1967. – 211 с.
5. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. – Д.: Изд-во Днепропетр. ун-та, 2001. – 224 с.
6. Ультразвук. Маленькая энциклопедия / Ред. И.П. Голямина – М.: Сов. энцикл., 1979. – 400 с.
7. Чмиленко Ф.А., Безкровный Г.М., Бакланов А.Н. Анализ поваренной соли и рассолов. – Д.: Изд-во Днепропетр. ун-та, 1994. – 276 с.
8. Аналітична хімія кухонної солі та розсолів / О.М. Бакланов, О.П. Авдеєнко, Ф.О. Чмиленко, Л.В. Бакланова. – Краматорськ: ДДМА, 2011. – 284 с.

Поступила в редакцию 9.12.2011