

## СОНОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА В ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

О. И. Юрченко, Т. В. Черножук, А. Н. Бакланов, А. А. Кравченко\*

УДК 628.54:331.46

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-3-400-404>

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина,  
Харьков, Украина; e-mail: [alekseykravch@ukr.net](mailto:alekseykravch@ukr.net)

(Поступила 20 января 2022)

*Изучены зависимости интенсивности сонолюминесценции цезия, лития и натрия в водных растворах их солей при концентрации 400—600 г/л от частоты и интенсивности ультразвука. Разработаны методики сонолюминесцентного определения цезия, лития и натрия в высококонцентрированных растворах на примере водных растворов солевых теплоносителей атомных электростанций (АЭС) и рассолов. Показано, что относительное стандартное отклонение результатов определения цезия, лития и натрия в высокоминерализованных растворах их солей уменьшается при увеличении частоты ультразвука, инициирующей сонолюминесценцию, до 10—12 МГц при интенсивности 20 Вт/см<sup>2</sup>. Разработана методика определения содержания основного вещества в растворах солевых теплоносителей АЭС и рассолах. Результаты проверены методом добавок и с помощью анализа проб альтернативными методами — гравиметрией и атомно-абсорбционной спектрометрией. Полученные результаты не содержат значительных систематических погрешностей. Установлена возможность анализа горячих теплоносителей АЭС до температуры 150 °С.*

**Ключевые слова:** сонолюминесцентная спектроскопия, параметры ультразвука, цезий, литий, натрий, технологический раствор, основное вещество, метрологические характеристики.

*The dependences of the intensity of sonoluminescence of cesium, lithium and sodium in aqueous solutions of their salts with a concentration of 400—600 g/L on the frequency and intensity of ultrasound have been studied. Techniques for the sonoluminescence determination of cesium, lithium and sodium in highly concentrated solutions have been developed on the example of aqueous solutions of nuclear power plants (NPP) salt heat carrier and brines. It is shown that the value of the relative standard deviation of the results of the determination of cesium, lithium and sodium in highly mineralized solutions of their salts decreases with an increase in the frequency of ultrasound initiating sonoluminescence to an ultrasound frequency of 10—12 MHz at an intensity of 20 W/cm<sup>2</sup>. A technique of determining the content of the main substance in solutions of NPP salt heat carrier and brines has been developed. The correctness of the obtained results has been checked by the method of additions, as well as by the analysis of the same samples by alternative methods, namely, gravimetric and atomic absorption spectrometry. The obtained results do not contain significant systematic errors. The possibility of analyzing hot NPP heat carriers up to a temperature of 150 °C has also been shown.*

**Keywords:** sonoluminescent spectroscopy, ultrasound parameters, cesium, lithium, sodium, technological solution, main substance, metrological characteristics.

---

## SONOLUMINESCENT SPECTROSCOPY IN THE DETERMINATION OF THE MAJOR SUBSTANCE OF HIGHLY CONCENTRATED TECHNOLOGICAL SOLUTIONS

О. И. Yurchenko, Т. V. Chernozhuk, А. N. Baklanov, А. А. Kravchenko\* (V. N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine, Kharkiv; e-mail: [alekseykravch@ukr.net](mailto:alekseykravch@ukr.net))

**Введение.** Сонолюминесцентная спектроскопия — эффективный метод определения содержания основного вещества в высококонцентрированных технологических растворах, таких как солевые теплоносители атомных электростанций (АЭС) и рассолы [1—10]. Известно использование сонолюминесцентной спектроскопии для определения содержания основного вещества в растворах солевых теплоносителей АЭС CsCl-1, CsCl-2, LiCl с концентрациями основного вещества 400, 600 и 400 г/л соответственно [11]. Описано также использование сонолюминесцентной спектроскопии для определения основного вещества в хлоридно-натриевых подземных рассолах (глубина залегания 300—350 м). При этом с повышением частоты инициирующего сонолюминесценцию ультразвука улучшались метрологические характеристики результатов анализа [12]. В [5] для инициирования сонолюминесценции использован ультразвук частотой до 3 МГц, получено относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) результатов определения основного вещества в теплоносителях и подземных рассолах 0.056—0.079, однако использование для инициирования сонолюминесценции высокочастотного ультразвука частотой  $\geq 5$  МГц не рассматривалось.

Цель данной работы — определение основного вещества в высококонцентрированных растворах (400—600 г/л) с использованием высокочастотного ультразвука частотой  $\geq 5$  МГц для инициирования сонолюминесценции и разработка методики определения аналитов с улучшенными метрологическими характеристиками.

**Эксперимент.** В сонолюминесцентном спектрометре на базе атомно-абсорбционного спектрометра ААС-3 (Германия) [2] вместо горелки или графитовой печи устанавливали реактор, в который поочередно вводили пьезоэлектрические излучатели ультразвука (УЗ). Пьезоэлектрические излучатели УЗ с рабочими частотами 5—15 МГц типа ЦТС-19М, изготовленные из цирконата титана-свинца с защитным покрытием из фторопласта, подключались к ламповому генератору типа 24-УЗГИ-К-1,24М, позволяющему изменять частоты УЗ в диапазоне 5.0—15.0 МГц, интенсивностью до 20 Вт/см<sup>2</sup> [2, 5]. Применяли сертифицированные пьезоэлектрические излучатели с резонансными частотами 5, 8, 10, 12, 13 и 15 МГц производства опытного машиностроительного завода Украинского научно-исследовательского института соляной промышленности [2].

Для анализа использовали синтетические хлоридно-натриевые рассолы с концентрацией хлорида натрия 400 г/л (аналог подземных рассолов Славянского месторождения), приготовленные в реакторе под давлением 2.0 атм [5], а также солевые теплоносители АЭС CsCl-1, CsCl-2, LiCl с концентрациями основного вещества 400, 600 и 400 г/л, находящиеся в реакторе под давлением 2.0 атм [2]. Анализируемый раствор (1000 мл) под действием давления в системе (2.0 атм) подавали в камеру вместимостью 1200 мл, насыщали аргоном в течение 5 мин, охлаждали до определенной температуры. В хлоридно-натриевый рассол и теплоноситель LiCl вводили хлорид цезия до концентрации  $\sim 30$  г/л. Анализируемые растворы насыщали аргоном (расход 20 мл/мин) в течение 0.5 ч. Воздействовали ультразвуком 12 МГц интенсивностью 12 Вт/см<sup>2</sup>. Сонолюминесцентный спектрометр настраивали на соответствующие аналитические линии натрия, цезия и лития и определяли содержание основного компонента [2]. В ходе эксперимента подачу аргона не прекращали во избежание дегазации раствора. Влияние частоты УЗ на интенсивность сонолюминесценции изучалось с использованием максимально возможной интенсивности УЗ 20 Вт/см<sup>2</sup>, ограниченной возможностями оборудования, в том числе механической прочностью УЗ-излучателя [11]. Температура теплоносителя в процессе производства электроэнергии непрерывно изменяется даже при измерении в одной и той же точке [11], поэтому изучена зависимость интенсивности сонолюминесценции цезия, лития и натрия от температуры раствора при изменении УЗ-параметров — частоты и интенсивности. Использовали бидистиллированную воду и химические реактивы квалификации не ниже ч.д.а.

**Результаты и их обсуждение.** Частота УЗ, используемого для инициирования сонолюминесценции, влияет на интенсивность сонолюминесценции (табл. 1). Видно, что интенсивность сонолюминесценции элементов при переходе частоты УЗ от 5 до 15 МГц снижается, при этом существенно при переходе от 12 до 15 МГц. При использовании УЗ высоких частот максимумы спектров сонолюминесценции примерно соответствуют максимумам спектров этих же элементов, полученных при воздействии УЗ низких частот (18—47 кГц) [1]. Как и в случае низких частот УЗ, интенсивность сонолюминесценции элементов пропорционально возрастает при увеличении концентрации их солей (табл. 1), что объясняется однотипным влиянием УЗ высоких и низких частот на интенсивность сонолюминесценции [1, 2]. Интенсивность сонолюминесценции одних и тех же элементов при повышении интенсивности УЗ увеличивается до максимально возможной 20 Вт/см<sup>2</sup>, что ограничено механической прочностью существующих пьезоэлектрических излучателей [2] (табл. 2).

**Т а б л и ц а 1. Интенсивность сонолюминесценции (отн. ед.) компонентов в растворах в зависимости от частоты ультразвука**

Определяемый компонент	Концентрация раствора, г/л	Параметр	Частота ультразвука, МГц					
			5	8	10	12	13	15
LiCl	400	$I$ , отн.ед.	39.4	32.5	23.1	19.3	5.8	1.7
		$\lambda$ , нм	670.8	670.7	670.7	671.5	671.6	671.7
CsCl	400	$I$ , отн.ед.	120.6	99.3	80.0	55.7	18.0	6.2
	600	$I$ , отн.ед.	179.5	148.3	118.1	83.3	27.1	8.0
		$\lambda$ , нм	852.0	852.0	852.1	852.5	852.5	852.6
NaCl	400	$I$ , отн.ед.	12.2	10.0	9.5	8.1	0.9	0.4
		$\lambda$ , нм	590.0	590.3	590.4	590.4	590.4	590.5

Примечание. Представлены усредненные результаты шести опытов; интенсивность УЗ 20 Вт/см<sup>2</sup>; температура раствора 20.0±0.5 °С.

**Т а б л и ц а 2. Интенсивность сонолюминесценции (отн. ед.) элементов в растворах в зависимости от интенсивности ультразвука**

Определяемый компонент	Концентрация раствора, г/л	Параметр	Интенсивность ультразвука, Вт/см <sup>2</sup>			
			17	18	19	20
LiCl	400	$I$ , отн.ед.	9.1	12.6	16.1	19.3
		$\lambda$ , нм	670.8	670.7	670.7	671.5
CsCl	400	$I$ , отн.ед.	20.1	37.2	44.3	55.7
	600	$I$ , отн.ед.	39.8	73.9	88.1	83.3
		$\lambda$ , нм	852.5	852.5	852.5	852.5
NaCl	400	$I$ , отн.ед.	2.1	4.0	6.3	8.1
		$\lambda$ , нм	590.4	590.4	590.4	590.4

Примечание. Представлены усредненные результаты шести опытов; частота УЗ 12 МГц; температура раствора 20.0±0.5 °С.

В процессе работы АЭС температура теплоносителя изменяется, в связи с чем изучена возможность определения содержания основного вещества при повышенной температуре теплоносителя. Установлено, что при повышении температуры раствора интенсивность сонолюминесценции цезия несколько снижается и достигает минимального значения при температуре 80—82 °С и далее повышается, а при 97—100 °С достигает максимально возможного значения и снова снижается (табл. 3). Интенсивность сонолюминесценции лития также уменьшается при снижении температуры раствора, но это понижение менее выражено, чем у цезия. Последнее можно объяснить тем, что температура кипения металла лития больше, также больше энергия возбуждения уровня по сравнению с цезием [5].

**Т а б л и ц а 3. Интенсивность сонолюминесценции (отн. ед.) элементов в водных растворах хлоридов элементов в зависимости от температуры и концентрации растворов**

Определяемый компонент	Концентрация раствора, г/л	$T$ , °С					
		20	80	100	120	130	150
LiCl	400	19.3	16.2	11.4	9.3	6.2	5.41
CsCl	400	55.7	58.1	58.2	22.8	14.5	9.3
	600	83.3	87.0	86.9	34.1	21.7	13.9

Примечание. Частота УЗ 12 МГц, интенсивность УЗ 12 Вт/см<sup>2</sup>.

**Т а б л и ц а 4. Результаты определения основного вещества (г/л) в растворах теплоносителей при воздействии различных температур**

$T$ , °C	Введено, г/л	LiCl				CsCl-2			
		УЗ 22 кГц		УЗ 12 МГц		УЗ 22 кГц		УЗ 12 МГц	
		$x$	$S_r$	$x$	$S_r$	$x$	$S_r$	$x$	$S_r$
20	0	397	0.034	389	0.011	597	0.036	597	0.011
	50	446	0.035	441	0.012	645	0.038	649	0.010
80	0	571	0.057	390	0.024	589	0.060	591	0.024
	50	618	0.061	438	0.026	644	0.062	617	0.024
100	0	376	0.079	385	0.041	562	0.065	587	0.038
	50	427	0.083	429	0.042	618	0.090	639	0.041
120	0	365	0.131	367	0.050	549	0.101	556	0.052
	50	400	0.132	418	0.057	583	0.111	605	0.055
150	0	321	0.161	335	0.065	496	0.142	537	0.060
	50	402	0.180	368	0.064	510	0.151	561	0.062
170	0	303	0.230	309	0.109	476	0.172	512	0.110
	50	311	0.284	339	0.116	517	0.151	556	0.114

**Т а б л и ц а 5. Результаты определения основного вещества (г/л) в растворах теплоносителей и рассолах ( $n = 6$ ,  $P = 0.95$ ) различными методами**

Проба	Введе- но, г/л	Метод							
		сонолюминесцентный				гравиметрический		атомно-абсорб- ционный [11]	
		УЗ 22.0 кГц		УЗ 12.0 МГц		[11]		[11]	
		$\bar{C}$	$S_r$	$\bar{C}$	$S_r$	$\bar{C}$	$S_r$	$\bar{C}$	$S_r$
Теплоноситель CsCl-2	–	378	0.029	399	0.011	374	0.010	361	0.123
	50	429	0.031	448	0.011	490	0.010	390	0.143
Теплоноситель CsCl-2	–	597	0.036	597	0.011	581	0.010	510	0.122
	50	645	0.038	649	0.010	679	0.010	531	0.121
Теплоноситель LiCl	–	397	0.034	389	0.011	395	0.010	364	0.120
	50	446	0.035	441	0.012	488	0.010	335	0.118
Рассол. Славянская соледобывающая ком- пания, скважина 1	–	325	0.033	329	0.012	321	0.010	312	0.121
	50	369	0.032	375	0.012	360	0.012	329	0.11

Даже при значительном повышении температуры растворов сохраняется прямо пропорциональная зависимость интенсивности сонолюминесценции от концентрации солей элементов, что позволяет проводить их определение и при повышении температуры (табл. 3 и 4). Однако при этом  $S_r$  результатов также увеличивается. Используя для инициирования сонолюминесценции УЗ высокой частоты 12 МГц, можно вести прямое определение основного вещества до температуры теплоносителя 150 °C. Таким образом, показана возможность использования высокочастотного УЗ в сонолюминесцентной спектроскопии для определения основного вещества в высококонцентрированных растворах — растворах солевых теплоносителей АЭС и рассолах. Разработаны методики определения аналитов в высококонцентрированных растворах.

Правильность результатов анализа подтверждена методом введено/найдено, а также с помощью анализа одних и тех же проб альтернативными методами — сонолюминесцентной спектроскопией с использованием для инициирования сонолюминесценции низкочастотного УЗ, а также гравиметрией и атомно-абсорбционной спектрометрией (табл. 5). Метод сонолюминесцентной спектроскопии с УЗ высокой частоты обеспечивает получение результатов определения основного вещества в высококонцентрированных растворах с улучшенными метрологическими характеристиками по сравнению с низкочастотным УЗ. Метод гравиметрии имеет практически такие же метрологические характеристики, как и метод сонолюминесцентной спектроскопии с высокочастотным УЗ, но уступает ему в экспрессности.

**Заключение.** Изучены зависимости интенсивности сонолюминесценции цезия, лития и натрия в водных растворах их солей с концентрацией 400—600 г/л от частоты и интенсивности ультразвука. Разработаны методики определения цезия, лития и натрия в высококонцентрированных растворах на примере водных растворов солевых теплоносителей атомных электростанций и рассолов. Показано, что относительное стандартное отклонение результатов определения цезия, лития и натрия в высокоминерализованных растворах их солей уменьшается при увеличении, инициирующего сонолюминесценцию частоты ультразвука до 10—12 МГц при интенсивности 20 Вт/см<sup>2</sup>. Разработана методика определения содержания основного вещества в растворах солевых теплоносителей атомных электростанций и рассолах. Правильность результатов анализа оценена методом добавок, а также с помощью анализа одних и тех же проб альтернативными методами гравиметрии и атомно-абсорбционной спектроскопии. Показано, что значимые систематические погрешности отсутствуют. Установлена возможность анализа горячих теплоносителей атомных электростанций до 150 °С.

- [1] **О. И. Юрченко, О. С. Калинин, А. Н. Бакланов, Е. А. Белова, Л. В. Бакланова.** Журн. прикл. спектр., **83**, № 1 (2016) 118—126 [**O. I. Yurchenko, O. S. Kalinenko, A. N. Baklanov, E. A. Belova, L. V. Baklanova.** J. Appl. Spectr., **83** (2016) 105—110]
- [2] **Oleg Yurchenko, Alexander Baklanov, Tatyana Chernozhuk.** Chemical Applications of Ultrasound. On the Use of Ultrasound in the Analyses and Technology of Brains and Sodium Chloride Solutions. Lambert Academic Publishing (2021) 180—185
- [3] **L. Van, L. Guo-Yuan.** Spectroscopy and Spectral Analysis, **22**, N 6 (2002) 1030—1032
- [4] **L. Van, J. Chinece.** Spectroscopy Lab., **18**, N 1 (2001) 75—78
- [5] **H.-B. Lee, P.-K. Choi.** Ultrasonics Sonochem., **21**, N 6 (2014) 132—139
- [6] **S. Merouani, H. Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini.** Ultrasonics Sonochem., **22** (2015) 51—58
- [7] **S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini.** Ultrasonics Sonochem., **22** (2015) 41—50
- [8] **A. Tuulmets, S. Piiskop, J. Järv, S. Salmar.** Ultrasonics Sonochem., **21**, N 3 (2014) 997—1001
- [9] **C. Cairós, J. Schneider, R. Pflieger, R. Mettin.** Ultrasonics Sonochem., **21**, N 6 (2014) 2044—2051
- [10] **Raed A. Al-Juboori, T. Yusaf, L. Bowtell, V. Aravinthan.** Ultrasonics, **57** (2015) 18—30
- [11] **О. И. Юрченко, Л. В. Бакланова, Т. В. Черножук, О. М. Бакланов.** Сонолюмінісценція в хімічному аналізі: монографія, Харків, ХНУ імені В. Н. Каразіна (2016) 110—112
- [12] **О. М. Бакланов, А. П. Авдєєнко, Ф. О. Чмиленко, Л. В. Бакланова.** Аналітична хімія кухонної солі та розсолів: монографія, Краматорск, ДДМА (2011) 104—214