

УДК 628.54

АВТОМАТИЗОВАНИЙ АНАЛІЗ РОЗСОЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СОНОЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

*Марченко І.Л., Бакланов О.М., Чмиленко Ф.О.

**Донбаська державна машинобудівна академія, м. Краматорськ
Українська інженерно-педагогічна академія, м. Харків*

Виробництво спеціальних видів хлориду натрію шляхом вакуумного випаровування потребує безперервної інформації про вміст в природних розсолах основної речовини і макродомішок – хлориду кальцію [1-3]. В основному, це пов'язано з аперіодичним циклічним характером зміни складу розсолу в кожній конкретній свердловині. Крім того, після відбору проби розсолу з глибини 300-400 м, зміни тиску, відбувається зміна його первинного складу [1]. У вакуум-випарні апарати розсіл практично під тим же тиском, під яким він у природних умовах. Внаслідок цього, виникає невідповідність у складах розсолу в пробі для аналізу і в його технологічному варіанті, що знижує ефективність роботи вакуум-випарних апаратів [1-3].

Застосування для цього гравіметрії, титриметрії, полум'яної атомно-абсорбційної спектроскопії і навіть стаціонарного варіанту сонолюмінесцентної спектроскопії не задовольняють вимогам сучасного виробництва з експресності і точності [4, 5].

Потенціометрія з іонселективними електродами для прямого визначення основної речовини в природних розсолах (200-400 г/л) не використовується у зв'язку з утворенням на поверхні мембрани електроду органічних плівок, що важко видаляються [4, 5].

Нами запропонований автоматизований варіант сонолюмінесцентної спектроскопії, при якій розсіл під дією власного тиску надходить безпосередньо свердловини в сонолюмінесцентну камеру, при цьому датчик тиску опускається безпосередньо в розсіл в свердловині, сонолюмінесцентна камера знаходиться безпосередньо в свердловині над рівнем розсолу.

Сонолюмінесцентний спектрометр на базі атомно-абсорбційного спектрометра ААС-3 (Німеччина) знаходиться від свердловини на відстані не більше ніж 40 м [4]. Останнє обмежене, передачі інформації від сонолюмінесцентної камери до основного приладу. Схема сонолюмінесцентної камери приведена на рис.1. Розсіл через впускний клапан (2) під дією тиску в системі (1,5-1,6 атм) подавали в камеру ємністю 1200 мл. За допомогою автоматичної системи підтримки необхідної температури, що складається з термопари (3), спеціальної сорочки для прокачування рідини (4) та блоку прокачування і 5), встановлювали відповідну температуру розсолу і проводили вимірювання. Далі розсіл відкачували за допомогою мікронасоса (6) в накопичувач (7). Потім цикл повторювали знов. Тривалість циклу складала 25 хв., що відповідає циклу роботи вакуум-випарного апарату. Камеру виготовляли з кварцового скла товщиною 20-22 мм і встановлювали у внутрішній захисний сталевий кожух. Подача розсолу, його охолодження до відповідної температури, вимірювання і відкачування в накопичувач проводилося автоматично. Джерелом ультразвукових (УЗ) коливань слугували стандартні п'єзоелектричні випромінювачі (8) з робочими частотами УЗ 500 кГц, 1 МГц, 2 МГц і 2,5 МГц типу ЦТС-19, виготовлені з цирконату титану, плюмбуму [5]. Живлення п'єзоелектричного випромінювача здійснювали від лампового генератора типу 24-УЗГИ-К-1,2 (9), що дозволяє змінювати частоти УЗ від 50 кГц до 2,5 МГц [5]. Сонолюмінесцентне випромінювання реєстрували фотопідсилувачем ФЕУ-109 (10) через прозоре кварцове віконце (11). Аналітичний сигнал

спрямовував на підсилювач (12) і далі по спеціальному кабелю на реєструючу систему атомно-абсорбційного спектрометра ААС-3. Розчини насичували аргоном через барботер (13). Канали безпеки (14) були розраховані на тиск 20 атм, мали обвідні мікроканали з клапанами для зменшення тиску в камері при подачі розсолу. Використовували реактиви не нижче ч.д.а. Розчини готували з використанням дистильованої води.

Методика експерименту. 1000 мл розсолу подавали в камеру ємністю 1200 мл, насичували аргоном протягом 5 хв, охолоджували до певної температури (при подачі розсолу в камеру відбувалося його додаткове розігрівання на 5-12⁰С в залежності від горизонту, з якого відбирався розсіл у свердловині), вводили хлорид цезію до концентрації приблизно 30 г/л і піддавали опромінюванню УЗ частотою 1 МГц, 2 МГц,

2,5 МГц інтенсивністю від 1 до 12 Вт/см². Налаштовували сонолюмінесцентний спектрометр на відповідні аналітичні лінії натрію і кальцію згідно [5] і послідовно визначали їх вміст. Під час дослідів подачу газу не припиняли, щоб уникнути дегазації розчину. Досліди по вивченню впливу частоти УЗ на інтенсивність сонолюмінесценції проводили з використанням максимальної можливої інтенсивності УЗ – 12 Вт/см², обмеженою можливостями, зокрема – механічною міцністю п'єзокерамічного випромінювача [5]. Весь процес проходив у автоматичному режимі. Інтенсивність сонолюмінесценції одних і тих же елементів під час збільшення 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).

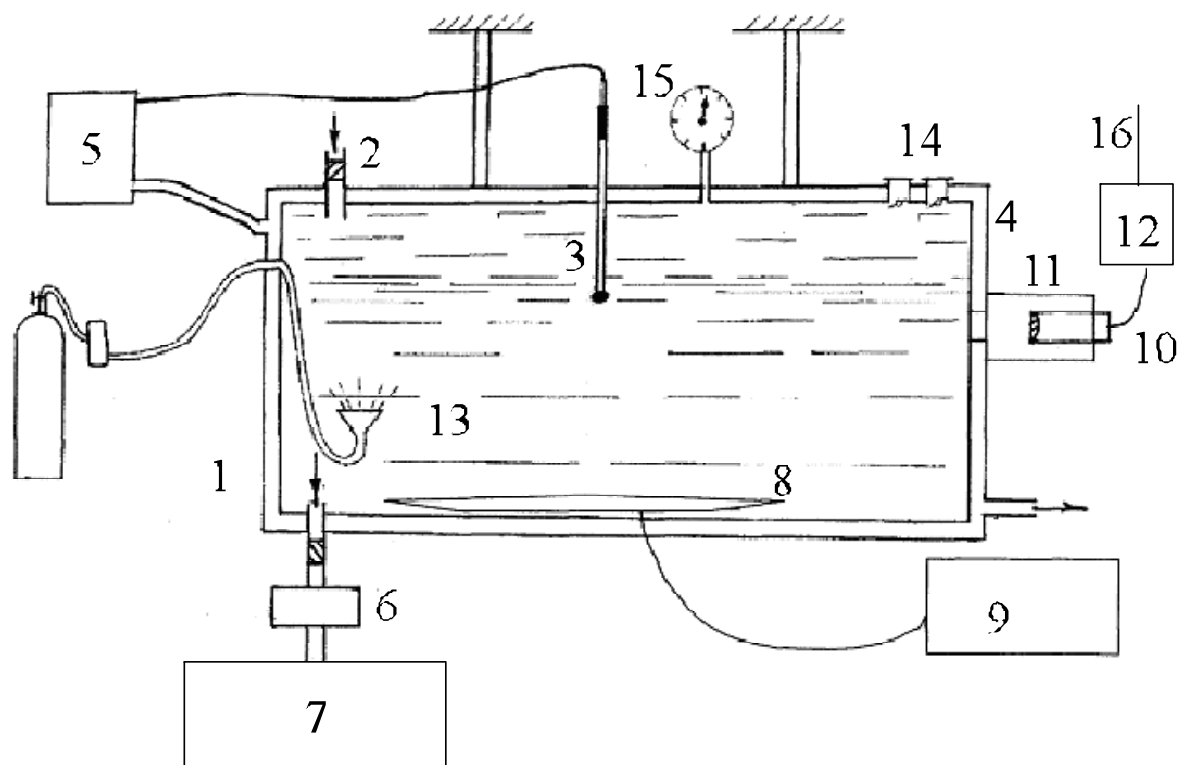


Рис. 1. Сонолюмінесцентна камера

1 – сонолюмінесцентна камера; 2 – впускний клапан; 3 – термопара; 4 – сорочка для прокачування охолоджуючої рідини; 5 – блок прокачування; 6 – мікронасос; 7 – накопичувач; 8 – п'єзоелектричний ультразвуковий випромінювач; 9 – генератор ультразвуку; 10 – фотопомножувач; 11 – кварцове вікно; 12 – підсилювач; 13 – барботер; 14 – клапани безпеки; 15 – контрольний манометр; 16 – кабель.

Таблиця 1. Інтенсивність сонолюмінесценції елементів у розсолі залежно від частоти ультразвуку і концентрації розсолу

Визначуваний компонент. Концентрація розсолу, г/л		Інтенсивність сонолюмінесценції, від.од.			
		500 кГц	1 МГц	2 МГц	2,5 МГц
CaCl ₂	200	0,12	-	-	-
	400	0,22	-	-	-
	λ _{нм}	422,7	422,8	422,9	422,9
NaCl	200	35,0	6,4	2,7	2,7
	400	51,5	10,8	6,3	4,1
	λ _{нм}	589,6	589,8	590,0	590,1

Прим. У таблиці (як і представлені середні результати шести дослідів. Інтенсивність УЗ – 12 Вт/см². Концентрація кальцію в розсолі 200 г/л – (0,58±0,04) г/л, в розсолі 400 г/л – (1,23±0,09) г/л.

Таблиця 2. Інтенсивність сонолюмінесценції елементів у водних розчинах хлоридів елементів залежно від інтенсивності ультразвуку і концентрації розчинів

Визначуваний компонент. Концентрація розсолу, г/л		Інтенсивність сонолюмінесценції, від.од.			
		9 Вт/см ²	10 Вт/см ²	11 Вт/см ²	12 Вт/см ²
CaCl ₂	200	-	-	0,09	0,12
	400	-	-	0,16	0,22
NaCl	200	1,1	1,6	2,0	2,7
	400	2,2	3,1	4,3	6,3

Прим. Частота УЗ – 500 кГц для CaCl₂; 2 МГц для NaCl.

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 із збільшенням частоти [6].

Слід зазначити, що залежність інтенсивності сонолюмінесценції від концентрації хлоридів елементів має прямо пропорційний характер при використанні УЗ частотою від 500 кГц до 2,5 МГц.

Інтенсивність сонолюмінесценції елементів при підвищенні інтенсивності ультразвуку зростала аж до максимально можливої інтенсивності УЗ – 12 Вт/см² (табл.2). Вочевидь, як і у разі використання УЗ низьких частот (18–47 кГц), повинна спостерігатися оптимальна величина інтенсивності УЗ, яка відповідає

максимально можливої інтенсивності сонолюмінесценції для даної системи [5, 6].

У таблиці 3 приведений порівняльний аналіз розсолів з використанням автоматичного сонолюмінесцентного методу і традиційного сонолюмінесцентного методу. Метрологічні характеристики автоматичного сонолюмінесцентного методу поступаються традиційному сонолюмінесцентного методу. Відносно стандартне відхилення результатів визначення вмісту хлориду натрію не перевищувало 0,08, а кальцію – 0,12, що гірше, ніж в стаціонарному варіанті – 0,02 і 0,05 відповідно. На нашу думку, це можна пояснити великим рівнем шуму апаратури в автоматичному методі. Деяке неспівпадання результатів аналізу в області високих концентрацій розсолу можна пояснити різним тиском розсолу, що у вакуум-

випарний апарат і розсолу, що відбирається традиційним способом для аналізу (при пониженні тиску відбувається зменшення

розчинності солей натрію і кальцію і їх випадання в осад).

Таблиця 3. Результати аналізу розсолів.

Визначуваний компонент	Передбачувана концентрація розсолу (по глибині відбору проби)	Знайдено, г/л (n=6)			
		Автоматичним сонолюмінесцентним методом		Традиційним сонолюмінесцентним методом	
		x	S _r	x	S _r
CaCl ₂	200	195	0,05	197	0,01
	300	291	0,05	294	0,01
	400	389	0,08	305*	0,02
NaCl	200	0,58	0,10	0,59	0,05
	300	0,80	0,12	0,74	0,04
	400	1,23	0,12	1,29	0,04

Прим. *Результат підтверджений титрометрично (301 г/л при S_r=0,02).

На даний час проводяться роботи по вдосконаленню процесу вимірювання і апаратного оформлення в плані зниження рівня шуму апаратури, передачі аналітичного сигналу від датчика до основного приладу на частотах 400-990 Мгц і автоматичного реагування автоматики настройки параметрів вакуум-випарного апарату від зміни складу розсолу.

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.Фурман А.А., Шрайбман С.С. Приготовление и очистка рассола.–М.: Химия, 1966.– 232 с.

3.Высоцкий Е.А., Желнин А., Здановский А.Б. Галургия.– Ленинград.: Химия, 1999.– 360 с.

4.Чмиленко Ф.А., Безкровный Г.М., Бакланов А.Н. Анализ поваренной соли и рассолов.– Д.: Изд-во ДГУ, 1994.–276 с.

5.Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика.–непропетровск: Изд-во Днепропетр. ун-та, 2001.– 264 с.

6.Ультразвук. Маленькая энциклопедия / Гл.ред. И.П. Голямина – М.: Сов. энцикл., 1979.– 400 с.

AUTOMATIC ANALYSIS OF THE BRINES APPLICATION OF SONOLYUMINESCENCE SPECTROSCOPY

Marchenko I.L., Baklanov O.M., Chmilenko F.O.

Studied of the application of sonolyuminescence spectroscopy in the automated analysis of brines. Advantages of automated sonolyuminescence spectroscopy are rotined in comparing to traditional sonolyuminescence spectroscopy for determination of maintenance of basic matter in brines.

The automatic analysis of the CaCl₂ and NaCl brines was studied by the sonolyuminescence spectroscopy method.