

DOI: 10.15643/swipc-2024-10

# Применение однопузырьковой сонолюминесценции для определения содержания металлов в морской воде и товарных образцах морской соли

Б. М. Гареев\*, А. М. Абдрахманов,  
Л. Р. Якшембетова, Г. Л. Шарипов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

\*Email: gareev-bulat@yandex.ru

Рассмотрено применение сонолюминесцентной спектроскопии для определения содержания металлов в морской воде и товарных образцах морской соли. С этой целью описана методика подготовки образцов морской воды для спектрального анализа и регистрации аналитических спектров люминесценции этих образцов. В качестве таких спектров впервые получены со спектральным разрешением  $\Delta\lambda = 1,5$  нм спектры однопузырьковой сонолюминесценции в режиме движения пузырька для коллоидных суспензий в додекане наночастиц  $\text{SiO}_2$  размерами 15-25 нм, насыщенных ионами металлов путем адсорбции из вод Черного, Средиземного и Красного морей. В этих спектрах идентифицированы атомарные и ионные линии металлов, входящих в состав солей в морской воде: Na, K, Mg,  $\text{Mg}^+$ , Ca,  $\text{Ca}^+$ . Для моделирующей морскую воду раствора построены концентрационные зависимости интенсивностей аналитических линий данных металлов в спектре сонолюминесценции на длинах волн их максимального свечения: Na = 589 нм, K = 766 нм, Mg = 518 нм,  $\text{Ca}^+$  = 393 нм. По полученным данным оценено содержание металлов в воде Черного моря. Проведено сравнение экспериментально полученных спектров сонолюминесценции солей из морской воды и товарных образцов морской соли.

**Ключевые слова:** однопузырьковая сонолюминесценция, коллоидная суспензия наночастиц, морская вода, морская соль, диоксид кремния

Однопузырьковая сонолюминесценция (ОПСЛ) – это свечение, возникающее в результате периодического схлопывания одиночного пузырька, левитирующего в жидкости, в центре колбы-резонатора под действием акустических колебаний в стоячей ультразвуковой

волне большой мощности [1-3]. Изменения акустического давления в центре резонатора позволяют наблюдать и свечение пузырька, движущегося по ломаной траектории возле этого центра, которое получило название ОПСЛ в режиме движения (ОПСЛ-РД) пузырька [4,5]. В неподвижный пульсирующий пузырек из окружающей жидкости могут испаряться молекулы растворителя, растворенных в ней газов и некоторых летучих веществ. Все эти компоненты парогазовой смеси в конце цикла сжатия пузырька разогреваются до  $10^4$  К и более, разлагаются и ионизируются при столкновениях, образуя неравновесную плазму [6,7]. Испускание света пузырьковой плазмой, спектрально наблюдаемое в виде характеристических полос или линий молекулярных, радикальных, атомарных и ионных компонентов этой плазмы на фоне широкополосного бесструктурного континуума, и есть ОПСЛ, которую можно использовать для спектральной идентификации летучих компонент растворов. При ОПСЛ-РД, наряду с плазменными спектральными линиями, обусловленными, как и при ОПСЛ, испарением в пузырек легколетучих веществ, наблюдают и линии, обусловленные попаданием в пузырек нелетучих веществ, таких как неорганические соли металлов [8,9]. Их проникновение в пузырек возникает вследствие сильной деформации сферической поверхности интенсивно движущегося пузырька, приводящей к инжекции микро- и наночастиц раствора в его горячий газовый объем [9]. Таким образом, ОПСЛ-РД расширяет круг веществ, спектрально регистрируемых при сонолизе и сонолюминесценции. Недавно показано, что при ОПСЛ-РД возможна регистрация спектральных линий не только нелетучих растворимых веществ, но и веществ, образующих нерастворимые наночастицы коллоидных суспензий, или входящих в состав таких наночастиц [10,11]. Наночастицы до 50 нм могут проникать в движущийся пузырек совместно с наночастицами и обуславливать появление плазменных линий компонент этих наночастиц в спектре ОПСЛ-РД коллоидных суспензий. На основании этих работ предложена новая методика спектрального сонолюминесцентного анализа металлов в коллоидных суспензиях [12].

Данная работа посвящена изучению возможности применения этой методики регистрации атомарных и ионных линий металлов для определения содержания металлов в морской воде или твердых образцах солей по интенсивностям линий в спектрах ОПСЛ-РД коллоидных суспензий наночастиц  $\text{SiO}_2$ , насыщенных данными металлами адсорбцией из водных растворов. В качестве объектов исследования были выбраны воды Черного, Средиземного и Красного морей. С целью экспериментальной проверки соответствия продаваемых в торговых сетях морских солей их подлинным образцам, рассмотрены также образцы морской и пищевой соли, растворяемые перед исследованием в бидистиллированной воде.

В работе диспергирующей фазой коллоидной суспензии служил додекан фирмы Acros. Пробы морской воды были взяты из поверхностного слоя соответственно Черного, Средиземного и Красного моря. Твердые образцы морской и пищевой соли приобретены в сетевых магазинах. Для приготовления исходного водного раствора, содержащего ионы металлов, использовали данные воды и соли. Морские воды упаривали в 2 раза. Далее по методике, описанной в работе [11], микромезопористый порошок  $\text{SiO}_2$  (0,1 г) насыщали

ионами металлов, содержащимися в упаренной морской воде путем адсорбции, высушивали вакуумированием и диспергировали в течение одного часа в 20 мл додекана при многопузырьковом сонолизе на диспергаторе УЗДН-Т ( $f = 22$  кГц), с последующим фильтрованием для выделения конечной фракции коллоидной суспензии с наночастицами размером менее 50 нм и разбавлением до 100 мл. Частицы большего размера быстро разрушают пузырек и не позволяют наблюдать ОПСЛ-РД. Размер и распределение наночастиц по размерам определяли методом спектроскопии кросс-корреляции фотонов на приборе Nanophox Symphatec GmbH. Методика регистрации однопузырьковой сонолюминесценции в сферическом резонаторе описана в работе [11]. Акустическое давление  $p_a$  в центре колбы-резонатора, необходимое для поддержания режима ОПСЛ-РД, измерялось при помощи гидрофона 8103 Bruel&Kjaer. Все спектры, полученные с использованием сканирующего монохроматора МДР-206 и счетчика фотонов PCU-100, исправлены на спектральную чувствительность регистрирующей аппаратуры.

На рисунке 1а приведено распределение по размерам полученных ультразвуковым диспергированием в додекане наночастиц  $\text{SiO}_2$ , с солями металлов, адсорбированными из морской воды Черного моря. Средний размер наночастиц в конечной коллоидной фракции суспензии составил около 15-25 нм (для солей других морей полученные аналогичным методом наночастицы не отличаются по размерам).

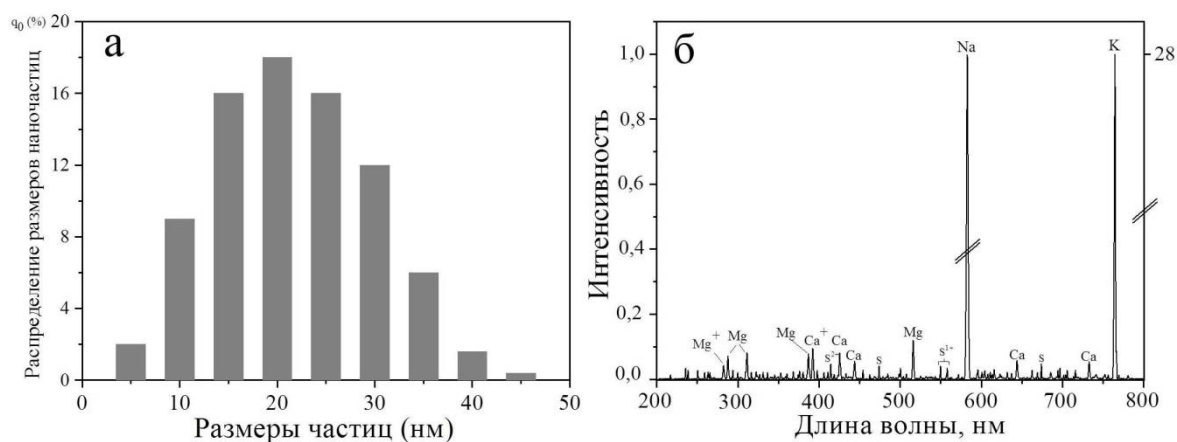


Рис. 1. Коллоидная суспензия наночастиц, насыщенных солями из морской воды Черного моря, в додекане: а – распределение наночастиц по размерам; б – спектр ОПСЛ-РД ( $p_a = 1,28$  бар,  $\Delta\lambda = 1,5$  нм)

На рисунке 1б представлен усредненный по результатам 5-ти съемок спектр ОПСЛ-РД синтезированной коллоидной суспензии при спектральном разрешении  $\Delta\lambda = 1,5$  нм. При этом разрешении в спектре четко идентифицированы по [13,14] линии Na при 589 нм, K при 766 нм, Mg, ( $\text{Mg}^+$ ) (280), 285, 310, 384, 518 нм, Ca, ( $\text{Ca}^+$ ) (393), 422, 445, 646, 733 нм.

На фоне интенсивной линии натрия линии других металлов малоинтенсивны. Для успешной регистрации и отображения на спектрах линий остальных металлов за точку отчета

принята интенсивность линии К. Она оказалась в 28 раз ниже интенсивности атомарной линии натрия, хотя у обоих металлов условная интенсивность линий равна 9000 [13]. Данные отличия связаны с разной концентрацией ионов металлов в морской воде [15]. Наглядно данную картину иллюстрирует экспериментально полученная гистограмма интенсивностей атомарных линий основных металлов, входящих в состав воды Черного моря (рис. 2).

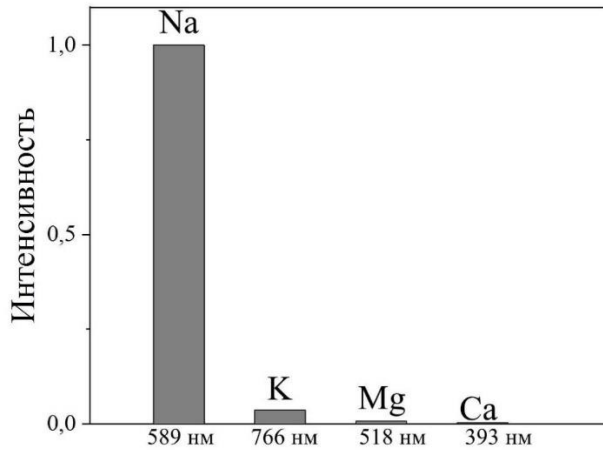


Рис. 2. Сравнительная гистограмма интенсивностей атомарных линий металлов в воде Черного моря при ОПСЛ-РД

Кроме атомарных линий металлов, в данном спектре присутствуют малоинтенсивные атомарные и ионные линии серы при 416 ( $S^{2+}$ ), 470 (S), 605 (S) и 675 (S) нм. Полученные данные свидетельствуют о наличии в Черном море соединений серы. Действительно, одной из отличительных особенностей черноморской воды является присутствие в ней больших количеств гидросульфидов [16]. Для неподвижного пузырька при данных условиях съемки в спектре ОПСЛ ( $p_a = 1,07$  бар) атомарные эмиттеры, обусловленные наличием в водном растворе нелетучих компонент, не регистрируются.

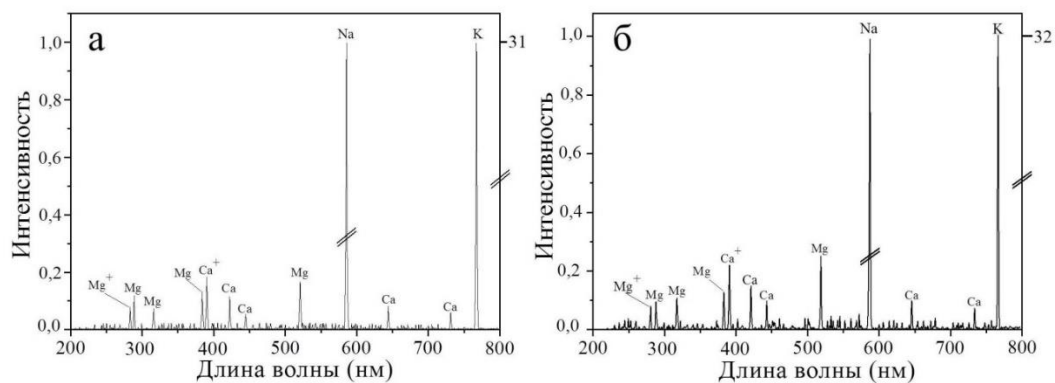


Рис. 3. Спектры ОПСЛ-РД суспензий в додекане ( $p_a = 1,28$  бар,  $\Delta\lambda = 1,5$  нм), приготовленные на основе воды: а – Средиземного моря; б – Красного моря

Аналогичным методом были получены спектры однопузырьковой сонолюминесценции для суспензий наночастиц, содержащих соли из воды Средиземного и Красного морей. Для каждого из них зарегистрированы атомарные и ионные линии Na, K, Ca и Mg (рис. 3). Из полученных спектров видно, что для каждой суспензии интенсивность атомарных линий металлов разная, данные отличия свидетельствуют о разных концентрациях солей металлов в исходных растворах морских вод.

С целью количественной оценки содержания металлов в морской воде были приготовлены модельные растворы, которые содержали от  $2 \cdot 10^{-2}$  до 0,18 моль/л (в исходном объеме 2 мл) ионов Na, K, Mg и Ca. Спектр ОПСЛ-РД коллоидной суспензии наночастиц  $\text{SiO}_2$ , приготовленной на основе такого модельного раствора, представлен на рисунке 4а. С использованием подобных спектров для каждого соединения металла была построена концентрационная зависимость интенсивности сонолюминесценции на длине волны максимального свечения металла: Na = 589 нм, K = 766 нм, Mg = 518 нм,  $\text{Ca}^+$  = 393 нм (рис. 4б). Используя полученные линейные зависимости, можно оценить содержание солей металлов в различных морских водах. Так, для морской воды Черного моря данным методом были определены концентрации основных металлов: Na  $\approx$  0,18 моль/л, K  $\approx$   $6,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, Ca  $\approx$   $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, Mg  $\approx$   $4,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

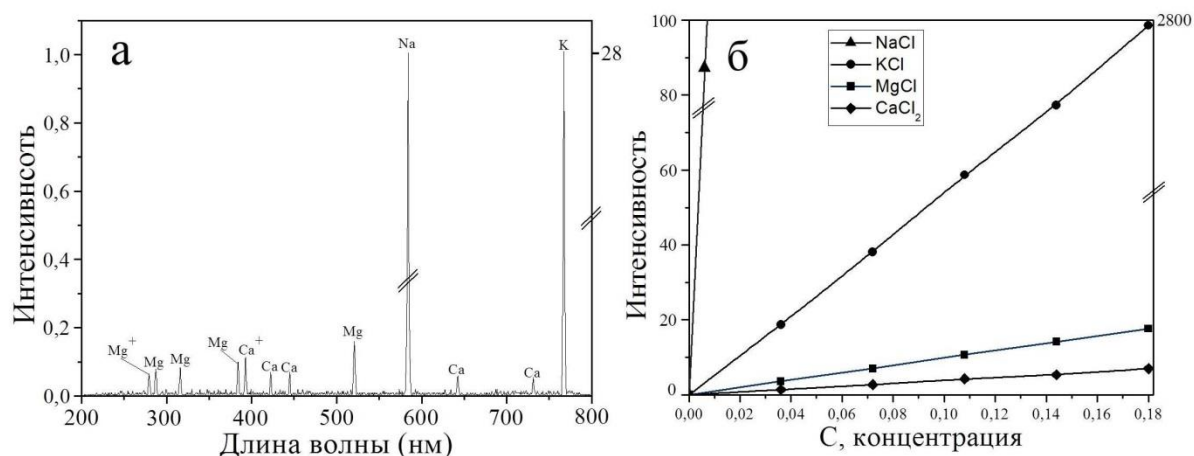


Рис. 4. а – спектр ОПСЛ-РД модельной суспензии наночастиц, содержащих соли Na, K, Mg и Ca; б – концентрационные зависимости интенсивностей атомарных линий металлов на длине волны их максимального свечения

Данным методом также были исследованы образцы морских солей, представленных в торговых сетях. Так, на рисунке 5 приведены спектры данных солей при ОПСЛ-РД суспензий, приготовленных на их основе (а-в). Концентрацию всех исходных растворов для насыщения порошков диоксида кремния подбирали 0,18 моль/л, данная концентрация соответствует концентрации соли в морской воде Черного моря. В спектрах а и б образцов № 1 и № 2 состав металлов и их концентрации совпадают со значениями для спектра суспензии на основе воды Черного моря. Это может свидетельствовать о том, что данные соли получены методом

упаривания морской воды. В образце № 3 содержание металлов, кроме Na, оказалось в 3,5 раза ниже, чем в предыдущих образцах и морской воде. Поэтому, несмотря даже на повышение чувствительности регистрирующей аппаратуры в два раза, не удалось идентифицировать все атомарные и ионные линии для Mg и Ca. Возможно, данный образец морской соли разбавлен пищевой солью. Как известно, пищевую соль при производстве получают из каменной соли – галита, которая затем подвергается очистке от примесей и содержание других металлов, кроме натрия, становится незначительным ( $\leq 0,05\%$ ) [17]. Так, на рисунке 4г представлен спектр ОПСЛ-РД суспензии на основе пищевой соли сорта «Экстра». В данном спектре отсутствуют линии металлов, характерные для морской воды, регистрируется лишь одна интенсивная атомарная линия натрия при 589 нм.

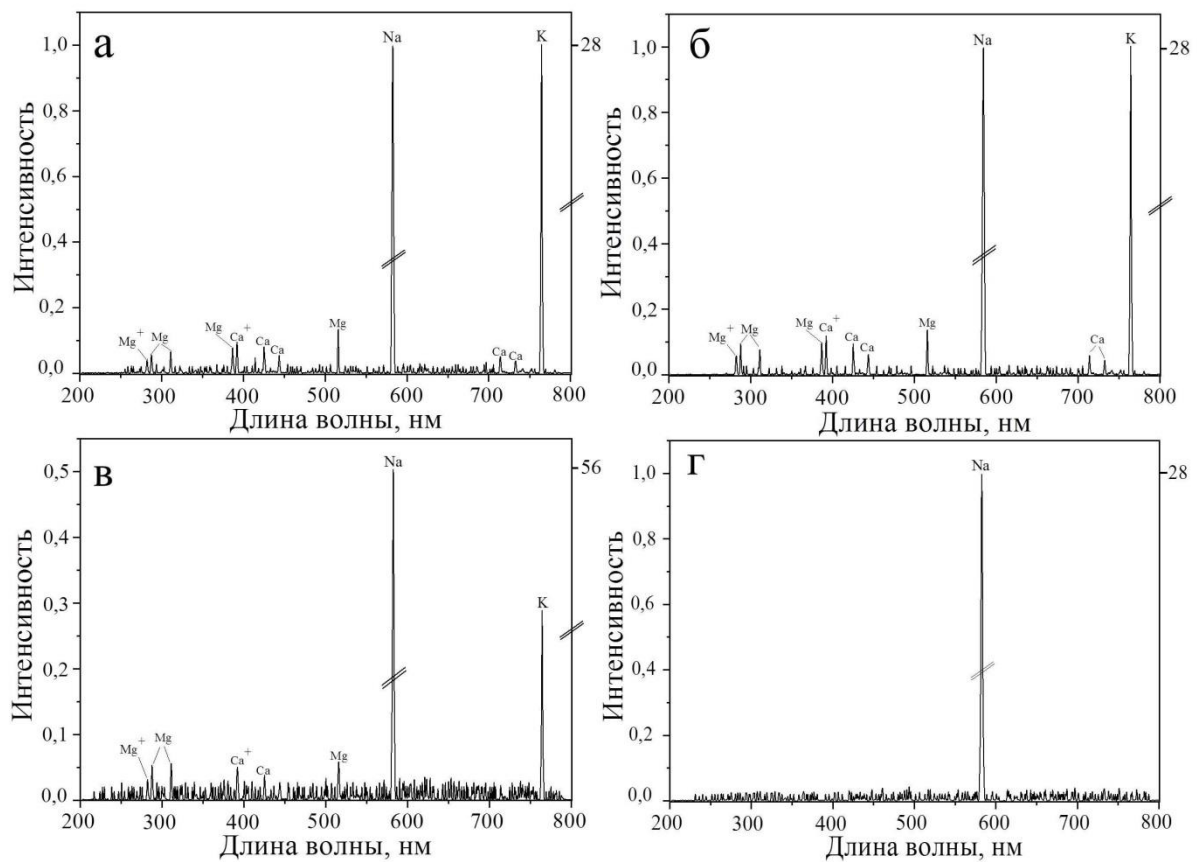


Рис. 5. Спектры ОПСЛ-РД ( $C = 0,18$  моль/л): а – морская соль № 1; б – морская соль № 2; в – морская соль № 3; г – пищевая соль «Экстра»

Таким образом, с применением техники ОПСЛ-РД коллоидных суспензий зарегистрированы характеристические атомарные и ионные линии металлов в спектрах коллоидных суспензий от осажденных морских вод и товарных образцов морской соли, пригодные для целей сонолюминесцентного спектроскопического анализа. Определены концентрации основных металлов, входящих в состав морской воды Черного моря: Na  $\approx 0,18$  моль/л, K  $\approx 6,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, Ca  $\approx 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, Mg  $\approx 4,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Выявлен факт

несоответствия спектра товарного образца морской соли характеристическим спектрам сонолюминесценции для морских вод.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0077).*

## Литература

1. Gaitan D.F., Crum C.C., Churh C.C., Roy R.A. Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable, cavitation bubble // J. Acoust. Soc. Am. 1992. 78. P. 3166–3183.
2. Brenner M., Hilgenfeldt S., Lohse D. Single-Bubble Sonoluminescence // Rev. Mod. Phys. 2002. 74, №2. P. 425–484.
3. Маргулис М.А. Сонолюминесценция // Успехи физических наук. 2000. 170, №3. С. 263–287.
4. Didenko Y., McNamara III W.B., Suslick K.S. Molecular emission from single-bubble sonoluminescence // Nature. 2000. 407. P. 877–879.
5. Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Гареев Б.М. Люминесценция ионов  $Tb^{3+}$  и  $Gd^{3+}$  при сонолизе в режиме движущегося одиночного пузырька в водных растворах  $TbCl_3$  и  $GdCl_3$  // Журнал технической физики. 2013. Т. 83, №2. С. 107–110.
6. Flannigan D.J., Suslick K.S. Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation // Nature. 2005. 434. P. 52–55.
7. Nikitenko S.I. Plasma formation during acoustic cavitation: toward a new paradigm for sonochemistry // Adv. Phys. Chem. 2014. Is.1. P. 1–8.
8. Flannigan D.J., Suslick K.S. Emission from electronically excited metal atoms during single-bubble sonoluminescence // Phys. Rev. Lett. 2007. 99. P. 134301.
9. Xu H., Eddingsaas N.C., Suslick K.S. Spatial separation of cavitating bubble populations: the nanodroplet injection model // J. Am. Chem. Soc. 2009. 131. P. 6060–6061.
10. Sharipov G.L., Gareev B.M., Abdrakhmanov A.M. Mechanism of multibubble sonochemiluminescence of  $Ru(bpy)_3^{2+}$  in neutral aqueous solutions // Ultrasonics Sonochemistry. 2019. 51. P.178–181.
11. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M., Tukhbatullin A.A. Porous  $SiO_2$  nanoparticles containing ruthenium or sulfur compounds: Sonochemical producing and sonoluminescence in aqueous suspensions // Ultrasonics Sonochemistry. 2020. 61. 104842.
12. Gareev B.M., Abdrakhmanov A.M., Sharipov G.L. Single-bubble sonoluminescence of colloidal suspensions as a new technique for sonoluminescent spectroscopic analysis // Applied Spectroscopy. 2022. 76. № 11. P. 1375-1380.
13. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М. Славный. В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969. С. 439.
14. Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., and NIST ASD Team (2022). NIST Atomic Spectra Database (version 5.10), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [Tue Jul 18 2023]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.



15. Бирюк В.В., Анисимов М.Ю., Горшкалев П.А., Теплых С.Ю., Шершакова А. А. Получение воды питьевого качества для населенных пунктов Черноморского побережья // Вестник Международной академии холода. 2019. № 4. С. 26–31.
16. Sigora G. A., Nichkova L. A., Khomenko T. Y., Anisimov M. Y. Preparing the distillate for drinking: chemical and ecological aspects // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. April 2019. Vol. 264. Issue 1. Article number 012027.
17. Капитонец Е.Ю., Басалай И.А. Технологические и экологические особенности производства поваренной пищевой соли // Горная механика и машиностроение. 2018. № 3. С. 17–26.

---

## Application of single-bubble sonoluminescence to the determination of metal content in seawater and commercial sea salt samples

B. M. Gareev\*, A. M. Abdrakhmanov,  
L. R. Yakshembetova, G. L. Sharipov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences  
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

\*Email: gareev-bulat@yandex.ru

The application of sonoluminescence spectroscopy for determination of metal content in seawater and commercial sea salt samples is considered. For this purpose, the method of preparation of seawater samples for spectral analysis and recording of analytical luminescence spectra of these samples is described. As such spectra, single-bubble sonoluminescence spectra in the bubble motion mode for colloidal suspensions of SiO<sub>2</sub> nanoparticles of 15-25 nm in size in dodecane, saturated with metal ions by adsorption from seawater of the Black, Mediterranean and Red Seas, were obtained for the first time with a spectral resolution of  $\Delta\lambda = 1,5$  nm. In these spectra, atomic and ionic lines of metals included in the salts in seawater were identified: Na, K, Mg, Mg<sup>+</sup>, Ca, Ca<sup>+</sup>. For a solution simulating seawater, concentration dependences of the intensities of analytical lines of these metals in the sonoluminescence spectrum at wavelengths of their maximum luminescence were constructed: Na = 589 nm, K = 766 nm, Mg = 518 nm, Ca<sup>+</sup> = 393 nm. The content of metals in the Black Sea water was estimated based on the data obtained. A comparison was made between the experimentally obtained sonoluminescence spectra of salts from seawater and commercial samples of sea salt.

**Keywords:** single-bubble sonoluminescence, colloidal suspension of nanoparticles, sea water, sea salt, silicon dioxide