

УДК 544.778.3 + 535.378 + 544.174.2

DOI: 10.31040/2222-8349-2026-0-3-64-68

ПРИМЕНЕНИЕ СОНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ

© Б.М. Гареев, Г.Л. Шарипов

Впервые зарегистрирована атомарная однопузырьковая сонолюминесценция Hg и Pb в режиме движения пузырька в стоячей ультразвуковой волне в коллоидных додекановых суспензиях наночастиц SiO₂, содержащих HgCl₂ и PbCl₂. В спектрах данной сонолюминесценции с разрешением $\Delta\lambda = 1.5$ нм зарегистрированы атомарные линии Hg и Pb в области от 230 до 600 нм совместно с молекулярными линиями SiO, обусловленные попаданием наночастиц в пузырек при сонолизе суспензии и последующим столкновительным возбуждением эмиттеров в пузырьковой плазме, периодически возникающей при акустических колебаниях в ультразвуковом поле. По данным анализа, нижние пределы определения ртути и свинца в исходных для насыщения наночастиц SiO₂ ионами металлов водных растворах HgCl₂ и PbCl₂ по интенсивности аналитических линий (Hg при 436 нм, Pb при 405 нм) в спектре однопузырьковой сонолюминесценции синтезированной суспензии, составили 10^{-4} моль/л.

Ключевые слова: однопузырьковая сонолюминесценция, диоксид кремния, HgCl₂, PbCl₂, вода, додекан, суспензия, спектроскопия.

Введение. Обнаружение в спектрах сонолюминесценции (СЛ) водных растворов атомарных линий щелочных и щелочноземельных металлов [1] послужило началом развития сонолюминесцентной спектроскопии [2–3]. Этот новый метод люминесцентного анализа позволяет идентифицировать и количественно определять элементы, в основном металлы, в растворах, анализируя их характерные линии в спектрах СЛ. Изучение этих спектров также дает возможность измерять температуру и давление в среде, где атомы элементов излучают свет [4]. До недавнего времени атомарные спектры СЛ получали для растворов соединений металлов при традиционном режиме сонолиза, который характеризуется образованием множества кавитационных пузырьков, движущихся в жидкости под действием ультразвука. Этот режим, известный как многопузырьковая сонолюминесценция (МПСЛ) [1–4], позволял регистрировать линейчатые спектры. Однако при другом режиме сонолиза, когда одиночный неподвижный пузырек пульсирует в пучности стоячей ультразвуковой волны, генерируя однопузырьковую сонолюминесценцию (ОПСЛ) [5], получение линейчатых атомарных спектров металлов долгое время считалось невозможным. В этом случае регистрировалась лишь широкая бесструктурная полоса свечения пузырьковой плазмы [6]. Причина заключалась в том,

что большинство соединений металлов представляют собой малолетучие соли. Их попадание при ОПСЛ в неподвижный пузырек, где возбуждение атомов происходит в неравновесной плазме [7], путем простого испарения со стенок пузырька, было неэффективным. В режиме МПСЛ соли металлов попадали в газовый объем пузырьков через деформированные стенки движущихся пузырьков, увлекаемые микроструями жидкости по механизму инъекции нанок капель. Тем не менее, этот механизм позволял получать спектры металлов лишь при относительно высоких концентрациях их соединений в растворе (порядка 0.1 моль/л и выше). Более того, для металлов с высокой энергией ионизации (≥ 7.65 эВ) и высокой температурой кипения (≥ 2700 °C), таких как Cu, Cd, Sc, атомарные спектры не удавалось зарегистрировать даже при таких высоких концентрациях их солей в водных растворах с использованием техники МПСЛ [4,5]. Дальнейшие исследования показали, что наилучшие результаты в получении атомарных спектров металлов достигаются при использовании однопузырьковой сонолюминесценции в режиме движения (ОПСЛ-РД) пузырька в растворах [8]. Позднее было установлено, что техника ОПСЛ-РД также эффективна в коллоидных суспензиях (КС). При ОПСЛ-РД-КС определяемые металлы, входящие в состав наночастиц КС, попадают в пузырько-

ГАРЕЕВ Булат Махмутович – к.ф.-м.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: gareev-bulat@yandex.ru

ШАРИПОВ Глюс Ляйбович – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: glus@anrb.ru

вую плазму вместе с инжектируемыми нанокластерами [9]. Перевод ионов металлов из водных растворов в наночастицы коллоидных суспензий легко осуществляется, например, путем адсорбции на пористых наночастицах SiO_2 . Применение техники ОПСЛ-РД КС позволяет получать характерные спектры металлов при более низких концентрациях, чем при МПСЛ, а также регистрировать спектры металлов, которые ранее не удавалось получить методом МПСЛ. Так, недавно с помощью ОПСЛ-РД КС были зарегистрированы ранее неизвестные атомарные спектры для Cu и Ru [10], а также для Cd , Al , Pt , Ni , Ti [11]. Легко заметить, что среди них Cu , Ru , Cd , Pt относятся к элементам с нерегистрируемыми при МПСЛ, по отмеченным выше критериям [4, 5], характеристическими атомарными спектрами.

При поиске новых объектов для сонолюминесцентного анализа интерес представляют тяжелые металлы. Дело в том, что антропогенное загрязнение водных ресурсов тяжелыми металлами, например, такими как свинец и ртуть, представляет серьезную экологическую угрозу [12]. Эти элементы обладают выраженной токсичностью, способностью к биоаккумуляции в пищевых цепях и вызывают необратимые нарушения в физиологических процессах живых организмов.

В связи с изложенным, предметом настоящей работы явилось получение характеристических атомарных линий Hg и Pb в сонолюминесцентных спектрах, полученных по технике ОПСЛ-РД коллоидных додекановых суспензий с возможностью применения этих спектров в аналитических целях.

Экспериментальная часть. Вся описанная в этой части экспериментальная работа проводилась в соответствии с методикой, описанной ранее в работах [11, 13]. Диспергирующей фазой коллоидной суспензии служил додекан фирмы Acros. Для приготовления исходного водного раствора использовали бидистиллированную воду, HgCl_2 и PbCl_2 «хч». Микромезапористый (средний размер пор 5.8 нм) порошок SiO_2 (100–300 мкм) получали по методике [13]. Порошок (0.1 г) насыщали ионами металлов путем адсорбции из водных растворов соединений металлов (2 мл, по 5 мг HgCl_2 и PbCl_2) высушивали вакуумированием и диспергировали (30 мин) в 100 мл додекана при многопузырьковом сонолизе на частоте ультразвука 22 кГц ($P = 30$ Вт), с последующим фильтрованием для выделения конечных фракций суспензий с наночастицами размером менее 50 нм, как описано [11]. Распределение наночастиц по размерам в этих коллоидных фракциях суспензий определяли методом

спектроскопии кросс-корреляции фотонов на приборе Nanophox Symphatec GmbH. ОПСЛ неподвижного пузырька и ОПСЛ-РД для всех суспензий генерировались и регистрировались на установке ультразвукового облучения растворов и суспензий со сферическим резонатором, работающим в режиме левитации светящегося пузырька в пучности стоячей волны на частоте около 27 кГц. Объем ячейки-резонатора – 100 мл, аргонный пузырек запускался в центр ячейки через стеклянный капилляр, раствор специально инертным газом не насыщался. Свет от пузырька к монохроматору МДР-206 проводился кварцевым световодом толщиной 1 мм. Все суспензии были подготовлены для регистрации спектров СЛ путем вакуумирования (0.01 Торр, 30 мин) для удаления растворенных газов. Во время записи спектров температуру поддерживали около 0°C путем обдувания резонатора парами жидкого азота. Акустическое давление p_a в центре колбы-резонатора, необходимое для поддержания режимов ОПСЛ ($p_a = 1.06$ бар) и ОПСЛ-РД ($p_a = 1.28$ бар), измерялось при помощи гидрофона 8103 Bruel & Kjaer. Подробная методика регистрации и обработки спектров СЛ, поглощения растворов и суспензий описана в работе [11]. Все спектры люминесценции исправлены на спектральную чувствительность регистрирующей аппаратуры.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, а приведено распределение по размерам полученных ультразвуковым диспергированием в додекане наночастиц SiO_2 , содержащих HgCl_2 , средний размер которых составил около 25 нм. На рис. 1, б представлен усредненный по результатам 10 съемок спектр ОПСЛ-РД синтезированной коллоидной суспензии при спектральном разрешении $\Delta\lambda = 1.5$ нм. При этом разрешении в спектре идентифицированы по [14] линии Hg при 254, 313, 366, 436 и 577 нм. Наряду с атомарными линиями ртути в этом спектре присутствуют и малоинтенсивные линии молекулярного эмиттера SiO , продукта разложения SiO_2 в пузырьке. Для неподвижного пузырька при данных условиях съемки в спектре ОПСЛ атомарные и молекулярные эмиттеры не регистрируются.

Аналогичным образом были получены суспензии наночастиц SiO_2 , содержащих соли свинца, в додекане, средний размер которых также составил около 20–30 нм (рис. 2, а). Спектр ОПСЛ-РД данной суспензии представлен атомарными линиями Pb при 239, 266, 283, 363 и 405 нм (рис. 2, б). Наиболее интенсивной среди зарегистрированных линий является линия при

405 нм. По данным аналитическим линиям ртути и свинца можно оценить содержание ионов металлов в исходных водных растворах.

Так, с целью количественной оценки содержания металлов были построены концентрационные зависимости интенсивностей свечения от содержания солей металлов. На рис. 3 приведены данные зависимости по наиболее интенсивным атомарным линиям при 436 нм для ртути и 405 нм для свинца.

Используя полученные зависимости, можно оценить содержание металлов в исходных

водных растворах. Для примера, на рис. 4 приведены спектры ОПСЛ-РД с произвольным содержанием ионов металлов в исходных водных растворах для солей ртути и свинца.

Сравнивая интенсивности аналитических линий, зарегистрированных в данных спектрах, с полученными концентрационными кривыми (рис. 3), можно оценить концентрации металлов в исходных водных растворах. Для водного раствора хлорида ртути концентрация составила $4.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, для свинца $4.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

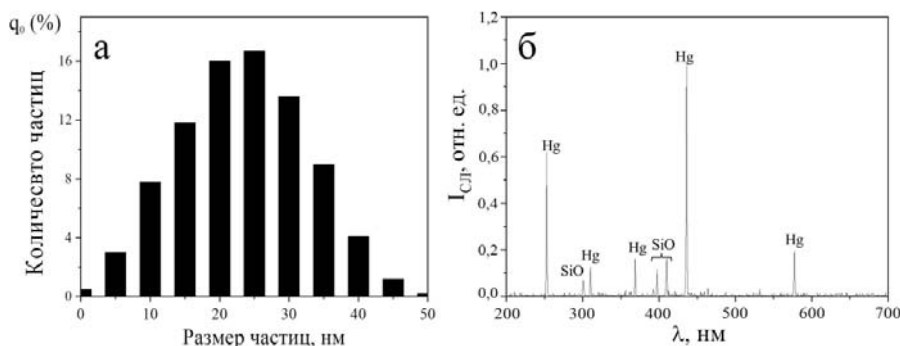


Рис. 1: *а* – размеры наночастиц SiO₂, содержащих HgCl₂, в додекане; *б* – спектр ОПСЛ-РД данной суспензии ($\Delta\lambda = 1.5$ нм)

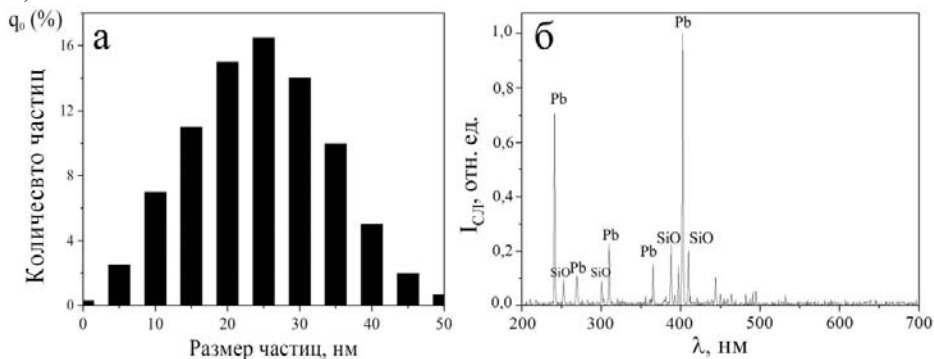


Рис. 2: *а* – размеры наночастиц SiO₂, содержащих PbCl₂, в додекане; *б* – спектр ОПСЛ-РД данной суспензии ($\Delta\lambda = 1.5$ нм)

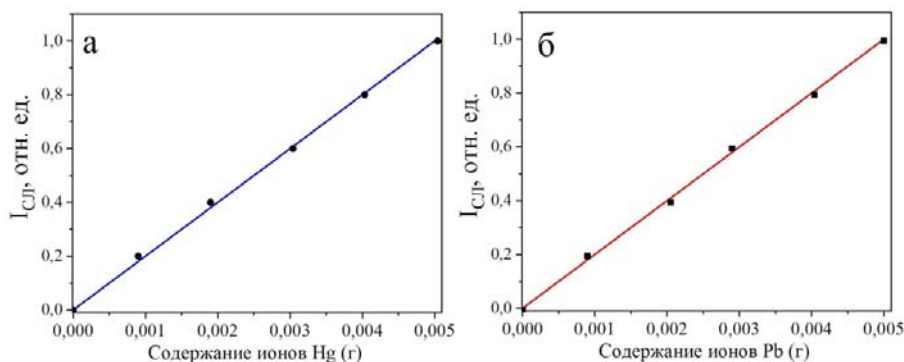


Рис. 3. Зависимости интенсивностей свечения атомарных линий ртути (*а*) при $\lambda = 436$ нм и свинца (*б*) при $\lambda = 405$ нм от концентрации солей металлов в исходных водных растворах (содержание соли металла 0.001 г соответствует концентрация $1.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л для ртути и $1.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л для свинца)

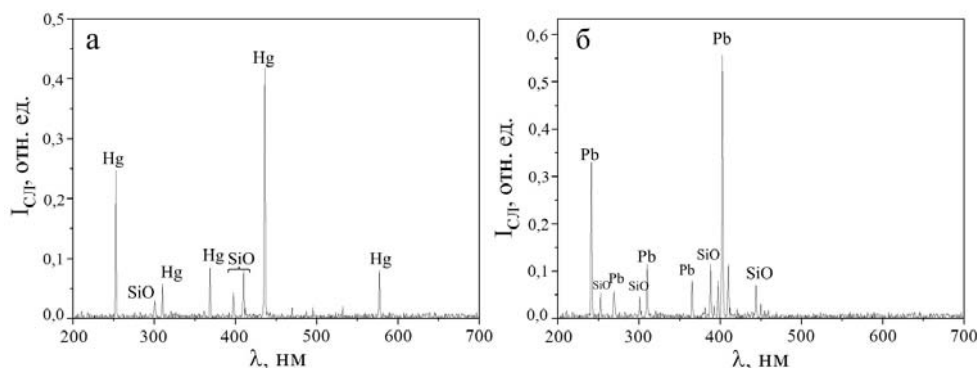


Рис. 4. Спектры ОПСЛ-РД суспензий наночастиц SiO_2 в додекане, содержащих произвольное количество HgCl_2 (а) и PbCl_2 (б)

Выводы. Таким образом, с применением техники ОПСЛ-РД коллоидных суспензий впервые зарегистрированы характеристические атомарные спектры ртути и свинца, пригодные для целей сонолюминесцентного спектроскопического анализа. Из данных, полученных в настоящей работе, следует, что по характеристическим спектрам, полученным по технике ОПСЛ-РД КС, возможно определение Hg и Pb в исходных водных растворах с концентрацией около 10^{-4} моль/л. Данный предел может быть понижен при добавлении в исходные растворы поверхностно активных веществ, которые приводят к увеличению интенсивности характеристических атомарных линий металлов до 100 раз [15]. Данное сообщение является первой работой по применению описанного метода для определения содержания тяжелых металлов в водных растворах. В настоящее время метод уступает по чувствительности определению известному методу атомно-эмиссионной спектроскопии. Дальнейшая работа будет направлена на совершенствование условий простого экспресс-инструментального сонолюминесцентного определения тяжелых металлов с целью понижения предела чувствительности определения ниже уровня их предельно допустимых концентраций.

Работа выполнена в рамках Государственного задания FMRS-2022-0077.

Литература

1. Taylor K.J., Jarman P.D. The spectra of sonoluminescence // *Aust. J. Phys.* 1970. V. 23. № 3. P. 319–334.
2. Van L., Guo-Yuan L. Developing a new spectroscopy analytical method sonoluminescence // *Spectroscopy and spectral analysis.* 2002. V. 22. № 6. P. 1030–1032.
3. Бакланова Е.А., Чмиленко Ф.А. Сонолюминесцентная спектроскопия – новый перспективный метод анализа // *Известия вузов. Химия и химическая технология.* 2005. Т. 48. № 1. С. 3–6.

4. Suslick K.S., McNamara W.B. and Didenko Y. Hot Spot Conditions during Multi-Bubble Cavitation. In: Crum L.A., Mason T.J., Reisse, J. and Suslick K.S., Eds. *Sonochemistry and Sonoluminescence.* Kluwer Publishers. Dordrecht P. 1999. P. 191–204.
5. 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. V. 78. P. 3166–3183.
6. Matula T.J., Roy R.A., Mourad P.D., McNamara III W.B., Suslick K.S. Comparison of multibubble and single-bubble sonoluminescence spectra // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. P. 2602–2605.
7. Nikitenko S.I., Pflieger R. Toward a new paradigm for sonochemistry: short review on nonequilibrium plasma observations by means of MBSL spectroscopy in aqueous solutions // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 35. P. 623–630.
8. Flannigan D.J., Suslick K.S. Emission from electronically excited metal atoms during single-bubble sonoluminescence // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. P. 134301.
9. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M., Tuxhatullin A.A. Porous SiO_2 nanoparticles containing ruthenium or sulfur compounds: sonochemical producing and sonoluminescence in aqueous suspensions // *Ultrason. Sonochem.* 2020. V. 61. P. 104842.
10. Гареев Б.М., Абдрахманов А.М., Шарипов Г.Л. Сонолюминесцентная спектроскопия коллоидных суспензий: молекулярная, ионная и атомарная люминесценция при сонохимическом разложении наночастиц диоксида кремния, содержащих содинения рутения и меди // *Известия Уфимского научного центра РАН.* 2021. № 4. С. 16–21.
11. Abdrakhmanov A.M., Sharipov G.L. Single-bubble sonoluminescence of colloidal suspensions as a new technique for sonoluminescent spectroscopic analysis // *Applied Spectroscopy.* 2022. V. 76. № 11. P. 1375–1380.
12. Gworek B., Bemowska-Kalabun O., Kijęńska M., Wrzosek-Jakubowska J. Mercury in marine and oceanic waters a review // *Water air soil pollut.* 2016. V. 227. № 10. P. 371.
13. Agliullin M.R., Danilova I.G., Kutepov B.I. et al. Sol-gel synthesis of mesoporous aluminosilicates

with a narrow pore size distribution and catalytic activity thereof in the oligomerization of dec-1-ene // *Microporous and Mesoporous Mater.* 2016. V. 230. P. 118–127.

14. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969. С. 439.

15. Gordeychuk T.V., Kazachek M.V. Studying the effect of surfactants and static pressure on sonoluminescence brightness for elemental analysis // *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii.* 2026. V. 93. № 1. P. 24–29.

References

1. Taylor K.J., Jarman P.D. The spectra of sonoluminescence // *Aust. J. Phys.* 1970. V. 23. № 3. P. 319–334.

2. Van L., Guo-Yuan L. Developing a new spectroscopy analytical method sonoluminescence // *Spectroscopy and spectral analysis.* 2002. V. 22. № 6. P. 1030–1032.

3. Baklanova E.A., Chmilenko F.A. Sonoluminescentnaya spektroskopiya – novyy perspektivnyy metod analiza // *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya.* 2005. T. 48. № 1. S. 3–6.

4. Suslick K.S., McNamara W.B. and Didenko Y. Hot Spot Conditions during Multi-Bubble Cavitation. In: Crum L.A., Mason T.J., Reisse J. and Suslick K.S., Eds. *Sonochemistry and Sonoluminescence.* Kluwer Publishers. Dordrecht P. 1999. P. 191–204.

5. 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. V. 78. P. 3166–3183.

6. Matula T.J., Roy R.A., Mourad P.D., McNamara III W.B., Suslick K.S. Comparison of multibubble and single-bubble sonoluminescence spectra // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. P. 2602–2605.

7. Nikitenko S.I., Pflieger R. Toward a new paradigm for sonochemistry: short review on nonequilibrium plasma observations by means of MBSL spectroscopy in

aqueous solutions // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 35. P. 623–630.

8. Flannigan D.J., Suslick K.S. Emission from electronically excited metal atoms during single-bubble sonoluminescence // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. P. 134301.

9. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M., Tukhbatullin A.A. Porous SiO₂ nanoparticles containing ruthenium or sulfur compounds: sonochemical producing and sonoluminescence in aqueous suspensions // *Ultrason. Sonochem.* 2020. V. 61. P. 104842.

10. Gareev B.M., Abdrakhmanov A.M., Sharipov G.L. Sonoluminescentnaya spektroskopiya kolloidnykh suspenziy: molekulyarnaya, ionnaya i atomarnaya lyuminescentiya pri sonokhimicheskom razlozhenii nanochastits dioksida kremniya, sodержashchikh sodenieniya ruteniya i medi // *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN.* 2021. № 4. S. 16–21.

11. 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. V. 76. № 11. P. 1375–1380.

12. Gworek B., Bemowska-Kalabun O., Kijeńska M., Wrzosek-Jakubowska J. Mercury in marine and oceanic waters a review // *Water air soil pollut.* 2016. V. 227. № 10. P. 371.

13. Agliullin M.R., Danilova I.G., Kutepov B.I. et al. Sol-gel synthesis of mesoporous aluminosilicates with a narrow pore size distribution and catalytic activity thereof in the oligomerization of dec-1-ene // *Microporous and Mesoporous Mater.* 2016. V. 230. P. 118–127.

14. Zaydel' A.N., Prokofev V.K., Rayskiy S.M., Slavnyy V.A., Shreyder E.Ya. *Tablitsy spektral'nykh liniy.* Moscow: Nauka, 1969. S. 439.

15. Gordeychuk T.V., Kazachek M.V. Studying the effect of surfactants and static pressure on sonoluminescence brightness for elemental analysis // *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii.* 2026. V. 93. № 1. P. 24–29.

APPLICATION OF SONOLUMINESCENCE SPECTROSCOPY FOR THE DETERMINATION OF HEAVY METALS IN WATER

© B.M. Gareev, G.L. Sharipov

Institute Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

Atomic sonoluminescence of Hg and Pb was recorded for the first time in the single-bubble-motion mode in a standing ultrasonic wave in colloidal dodecane suspensions of SiO₂ nanoparticles containing HgCl₂ and PbCl₂. The spectra of this sonoluminescence, with a resolution of $\Delta\lambda = 1.5$ nm, feature atomic lines of Hg and Pb in the range from 230 to 600 nm, along with molecular lines of SiO, caused by the entry of nanoparticles into the bubble during suspension sonolysis and the subsequent collisional excitation of emitters in the bubble plasma, which periodically arises during acoustic vibrations in an ultrasonic field. According to the analysis, the lower limits of determination of mercury and lead in the aqueous solutions of HgCl₂ and PbCl₂ initial for saturation of SiO₂ nanoparticles with metal ions, based on the intensity of the analytical lines (Hg at 436 nm, Pb at 405 nm) in the single-bubble sonoluminescence spectrum of the synthesized suspension were 10^{-4} mol/l.

Keywords: single-bubble sonoluminescence, silicon dioxide, HgCl₂, PbCl₂, water, dodecane.