

## О ВЛИЯНИИ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЭМИССИЮ $\text{Na}^*$ ПРИ СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ $\text{NaCl}$

© 2019 г. Т. В. Гордейчук<sup>а,\*</sup>, М. В. Казачек<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева, Владивосток, Россия

\*e-mail: tanya@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 17.08.2018 г.

После доработки 27.08.2018 г.

Принята к публикации 11.09.2018 г.

Исследована атомная эмиссия натрия при многопузырьковой сонолюминесценции водных растворов  $\text{NaCl}$  в присутствии неионогенных (спирт тридециловый оксиэтилированный 10 молями, спирт тетрадециловый оксиэтилированный 15 молями), анионного (додецилсульфат  $\text{Na}$ ), катионного (додецилтриметиламмоний бромид) ПАВ. Показано, что при увеличении концентрации  $\text{NaCl}$  присутствие в растворе 0.5 мМ ПАВ любого типа приводило к более быстрому, по сравнению с чистым раствором соли, росту эмиссии  $\text{Na}^*$ ; эффект снижался в ряду анионный – неионогенные – катионный ПАВ; увеличение концентрации неионогенных ПАВ в растворе 10 мМ  $\text{NaCl}$  также приводило к росту эмиссии  $\text{Na}^*$ . Установлено, что добавление 10 мМ  $\text{LiCl}$  и 10 мМ  $\text{ZnSO}_4$  к раствору 10 мМ  $\text{NaCl}$  + 0.5 мМ неионогенного ПАВ не влияло на интенсивность эмиссии  $\text{Na}^*$ . Сделан вывод, что в растворах с поверхностно-активными свойствами пограничный слой пузырек–раствор является вероятной зоной эмиссии  $\text{Na}^*$ ; присутствие ПАВ повышает концентрацию ионов  $\text{Na}^+$  в пограничном слое; для ионогенных ПАВ эффект дополняется электростатическим взаимодействием  $\text{Na}^+$  с заряженной поверхностью пузырька.

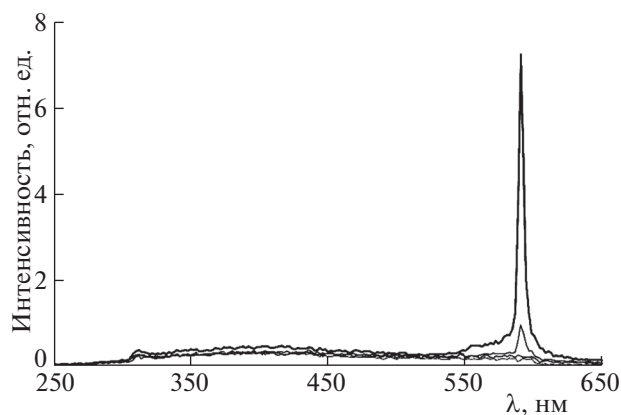
**Ключевые слова:** ультразвуковая кавитация, сонолюминесценция, атомная эмиссия натрия, поверхностно-активные вещества

**DOI:** 10.1134/S004445371905011X

Облучение жидкостей ультразвуком сопровождается слабым световым излучением (сонолюминесценцией (СЛ)) и звукохимическими реакциями. Эффекты являются следствием кавитации – нелинейных пульсаций паро-газовых пузырьков в поле переменного давления [1, 2]. Концентрация энергии звука при инерционным коллапсе пузырьков формирует в жидкости короткоживущие (на временах порядка десятков нс) микрообласти с пиковой температурой, к примеру в воде, до 4000 К и давлением до 500 атм [2]. Тот факт, что пузырьки играют важную роль в биологических и промышленных процессах, делает необходимым понимание механизмов звукохимии и СЛ. Оптические спектры СЛ предоставляют богатую информацию для таких исследований. Спектры СЛ насыщенных инертными газами водных растворов содержат широкий континуум в диапазоне от УФ- до ИК-области, формируемый тепловым, тормозным и/или молекулярным излучением, и линию радикала  $\text{OH}^*$  (~310 нм). Эти компоненты спектра излучаются изнутри пузырька на пике коллапса [1–3]. В спектрах водных растворов, содержащих ионы щелоч-

ных металлов, наблюдаются их атомные линии. Локализация и механизмы процессов восстановления–возбуждения металлов при СЛ остаются объектом дискуссий. Экспериментальные результаты сейчас трактуются так, что зоной эмиссии является либо горячий пограничный слой пузырек–раствор, либо раскаленное содержимое пузырька [4–9]. Попадание нелетучих солей в пузырьки объясняют инъекцией микрокапель раствора до или во время коллапса [2]. Нет данных, отрицающих вероятность эмиссии из обеих зон.

В настоящей работе атомная эмиссия  $\text{Na}^*$  при многопузырьковой СЛ водных растворов  $\text{NaCl}$  исследована в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) различного типа. ПАВ интересны тем, что изменяют физические свойства пограничного слоя. Известно, что при СЛ водных растворов анионного додецилсульфата  $\text{Na}$  (SDS) интенсивность линии  $\text{Na}^*$  (~589 нм) с фактором ~100 выше интенсивности линии в растворе  $\text{NaCl}$  при одинаковой концентрации ионов металла в растворах. Объяснение дано с позиций электростатического притяжения  $\text{Na}^+$  отрицательно за-



**Рис. 1.** Спектры СЛ воды и водных растворов 0.5 мМ  $C_{13}E_{10}$ , 100 мМ NaCl, 100 мМ NaCl + 0.5 мМ  $C_{13}E_{10}$  (снизу вверх).

ряженной поверхностью пузырька вследствие заселения поверхности гидрофобными частями молекул SDS. Авторы этой гипотезы в недавней работе [9] приводят результаты экспериментов с другими типами ПАВ (неионогенными, катионными, цвиттер-ионными), где не наблюдают какого-либо влияния присутствия ПАВ в растворе NaCl на эмиссию  $Na^*$ , что рассматривают как аргумент в пользу электростатического механизма. Результаты наших исследований показывают, что присутствие любого типа ПАВ приводит к росту эмиссии  $Na^*$ . Результаты позволяют сделать вывод, что электростатический механизм не является единственным, приводящим к увеличению присутствия натрия в зоне эмиссии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка и процедура измерения спектров СЛ представлены в работах [3, 6–8]. В работе использовали вещества: NaCl, SDS –  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ , неионогенные ПАВ: спирт тридециловый оксиэтилированный 10 молями –  $C_{13}H_{27}(C_2H_4O)_{10}OH(C_{13}E_{10})$ , спирт тетрадециловый оксиэтилированный 15 молями –  $C_{14}H_{29}(C_2H_4O)_{15}OH(C_{14}E_{15})$ , катионный ПАВ – додецилтриметиламмоний бромид  $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$  (DTAB), цвиттер-ионный ПАВ – додецилдиметиламмоний пропан-1-сульфонат  $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2C_3H_6SO_3$  (DAPS). Растворы на основе дистиллированной воды насыщали аргоном в течение 2 ч до и в ходе эксперимента в колбе объемом 0.5 л, помещенной в ванну термостата. Жидкость непрерывно прокачивали через термостатируемую стальную ячейку (внутренний диаметр 20 мм, длина 150 мм). В торец ячейки помещали наконечник пьезокерамического излучателя, соединенного с источником сигнала 20 кГц (VC-750 “Sonic&Materials”). Расстояние между

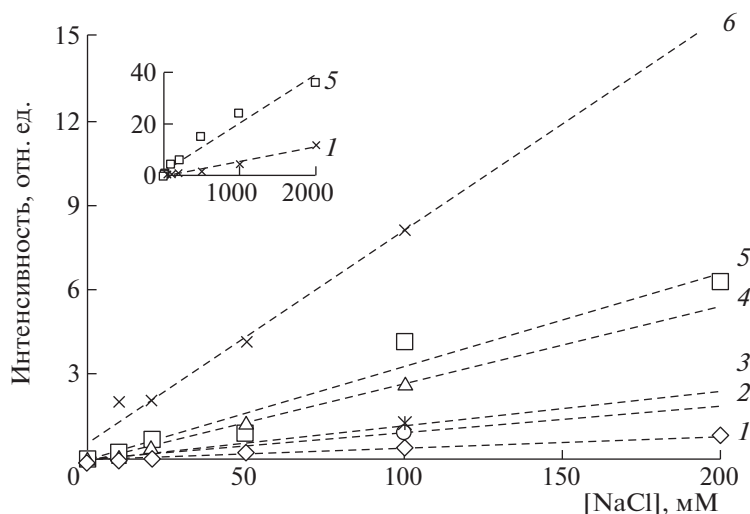
его излучающей поверхностью (диаметр 13 мм) и кварцевым окном, закрывающим противоположный торец ячейки, составляло 100 мм. Окно соединяли со щелью сканирующего монохроматора МДР-23 “ЛОМО” (относительное отверстие 1 : 6, решетка 1200 штрихов/мм, обратная линейная дисперсия 1.3 нм/мм). Спектры измеряли при спектральной ширине щели 2.9 нм с шагом сканирования 2 нм. Температуру растворов поддерживали равной 10–12°C. Общую поглощенную мощность (20 Вт) определяли по прямым показаниям генератора ультразвука.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены спектры СЛ, измеренные в водном растворе 100 мМ NaCl, и при добавлении в раствор 0.5 мМ  $C_{13}E_{10}$ . Для сравнения показаны спектры СЛ воды и водного раствора 0.5 мМ  $C_{13}E_{10}$ . Добавление незначительного количества неионогенного ПАВ приводило к значительному, порядка 10, увеличению эмиссии  $Na^*$ . Данные рис. 1 также показывают, что присутствие ПАВ не влияет на процессы, приводящие к излучению континуума СЛ.

Линии трендов на рис. 2 демонстрируют рост эмиссии  $Na^*$  в спектрах СЛ водного раствора NaCl при увеличении концентрации соли в чистом растворе (1) и при добавлении в раствор 0.5 мМ ПАВ различного типа: цвиттер-ионного (2), катионного (3), неионогенных (4, 5), анионного (6). Интенсивность линии  $Na^*$  вычисляли по экспериментальным спектрам как среднее значение по четырем точкам – 588, 590, 592, 594 нм. Как отмечено, спектры СЛ раствора SDS содержат интенсивную линию  $Na^*$ . Поэтому для растворов NaCl с добавлением SDS из полученного значения вычитали интенсивность “собственной” линии  $Na^*$ , вычисленной аналогичным методом по спектру 0.5 мМ водного раствора SDS. Для растворов с добавлением других типов ПАВ из полученного значения интенсивности линии  $Na^*$  вычитали уровень фона в области 588–594 нм, определенный по спектрам растворов 0.5 мМ ПАВ. Как видно из рис. 2, присутствие любого ПАВ приводит к более быстрому росту эмиссии  $Na^*$ . Эффект наиболее выражен для SDS и неионогенных ПАВ. Во всем исследованном диапазоне концентраций соли (до 2М) в присутствии неионогенного  $C_{13}E_{10}$  эмиссия  $Na^*$  растет, не достигая насыщения (врезка на рис. 2).

На рис. 3 показано изменение интенсивности эмиссии  $Na^*$  в спектрах водного раствора 10 мМ NaCl при увеличении концентрации неионогенных ПАВ в растворе. Интенсивность линии вычисляли тем же методом, что и для рис. 2. Ход зависимостей рис. 3 подобен типичной изотерме адсорбции ПАВ на поверхности раздела раствор–



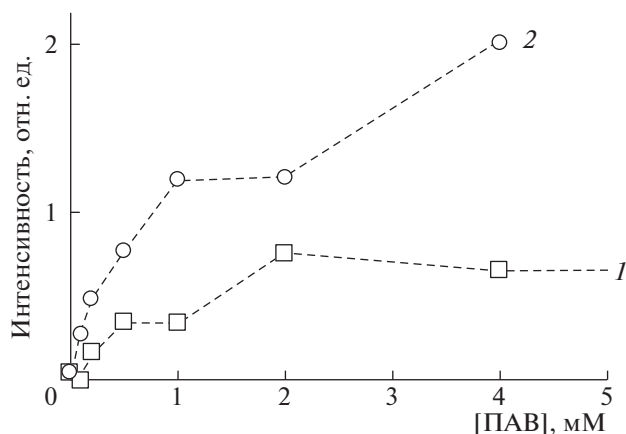
**Рис. 2.** Интенсивность линии  $\text{Na}^*$  в спектрах СЛ в зависимости от концентрации  $\text{NaCl}$ . Тренды показаны для водного раствора  $\text{NaCl}$  (1) и при добавлении к раствору 0.5 мМ DTAB (2), DAPS (3),  $\text{C}_{14}\text{E}_{15}$  (4),  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$  (5), SDS (6). Врезка – то же в большем диапазоне концентраций соли для раствора  $\text{NaCl}$  (1) и при добавлении в раствор 0.5 мМ  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$  (5).

газ, что может свидетельствовать о прямой связи между интенсивностью эмиссии  $\text{Na}^*$  и степенью заселенности молекулами ПАВ поверхности пузырька. В случае  $\text{C}_{14}\text{E}_{15}$  интенсивность линии  $\text{Na}^*$  перестает увеличиваться при достижении ПАВ концентрации 2 мМ. Повышение концентрации  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$  свыше 4 мМ приводило к помутнению раствора, что препятствовало измерениям.

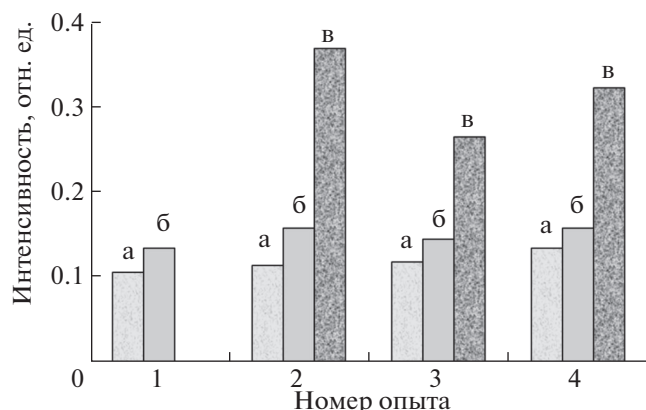
Рост эмиссии  $\text{Na}^*$  в присутствии неионогенных ПАВ нельзя объяснить в рамках электростатической гипотезы. Это утверждение подкрепляется данными рис. 4. На диаграмме показаны результаты четырех опытов: относительная интенсивность эмиссии радикала  $\text{OH}^*$ , континуума СЛ и  $\text{Na}^*$  в спектре водного раствора 0.5 мМ  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$  (1) (линия  $\text{Na}^*$  отсутствует), и при последовательном добавлении в этот же раствор 10 мМ  $\text{NaCl}$  (2), 10 мМ  $\text{LiCl}$  (3) и 10 мМ  $\text{ZnSO}_4$  (4). Интенсивность линии  $\text{OH}^*$  рассчитывали как среднее значение по восьми точкам в области длины волны 310 нм за вычетом подлежащего континуума, интенсивность континуума – как среднее значение по 77 точкам в диапазоне 250–450 нм, интенсивность линии  $\text{Na}^*$  – как среднее значение по четырем точкам – 588, 590, 592, 594 нм. Результаты показывают, что присутствие в растворе ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Zn}^{2+}$  не оказывает заметного влияния на интенсивность линии  $\text{Na}^*$ , т.е. на концентрацию ионов  $\text{Na}^+$  в зоне эмиссии.

Согласно результатам [9], добавление ионов  $\text{Li}^+$  в раствор SDS приводило к снижению эмиссии  $\text{Na}^*$ , а добавление двухвалентных ионов  $\text{Zn}^{2+}$  – к подавлению линии  $\text{Na}^*$  в спектре. Авторы [9] пришли к выводу, что ионы  $\text{Zn}^{2+}$  замещают ионы  $\text{Na}^+$  у отрицательно заряженной поверхности пу-

зырьков, вытесняя их из зоны эмиссии. Этот результат (назовем его первым) наряду с тем, что они не наблюдали влияния неионных ПАВ на эмиссию  $\text{Na}^*$  (второй результат), авторы [9] представляют как доказательство электростатической гипотезы. По второму результату заметим, что в [9] представлены измерения в смесях водного раствора 10 мМ  $\text{NaCl}$  (когда линия  $\text{Na}^*$  в спектре чистого раствора соли еще не наблюдается) и 0.02 мМ неионогенного, 0.08 мМ цвиттер-ионного и 2 мМ катионного ПАВ. Концентрация неионогенного и цвиттер-ионного ПАВ слишком низкая. Для катионного ПАВ положительно заряженная поверхность пузырька препятствует повышению концентрации  $\text{Na}^+$  в пограничном



**Рис. 3.** Интенсивность линии  $\text{Na}^*$  в спектрах СЛ водного раствора 10 мМ  $\text{NaCl}$  в зависимости от концентрации добавленного неионогенного ПАВ:  $\text{C}_{14}\text{E}_{15}$  (1) и  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$  (2).



**Рис. 4.** Относительная интенсивность эмиссии радикала  $\text{OH}^*$  (а), континуума (б) и  $\text{Na}^*$  (в) в спектрах СЛ водных растворов 0.5 мМ  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$  (опыт 1), 10 мМ  $\text{NaCl}$  + 0.5 мМ  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$  (опыт 2), 10 мМ  $\text{NaCl}$  + 10 мМ  $\text{LiCl}$  + 0.5 мМ  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$  (опыт 3), 10 мМ  $\text{NaCl}$  + 10 мМ  $\text{LiCl}$  + 10 мМ  $\text{ZnSO}_4$  + 0.5 мМ  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$  (опыт 4).

слое. По первому результату авторы [9] обоснованно заключили, что ионы  $\text{Na}^+$  должны быть в прямом контакте с границей раздела, чтобы участвовать в процессах излучения. Данные рис. 4 не противоречат этому выводу. Результаты рис. 1–3 указывают на иной, помимо электростатического, механизм увеличения концентрации  $\text{Na}^+$  в пограничном слое пузырек–раствор.

Хлорид натрия по отношению к воде характеризуется отрицательной адсорбцией. Вследствие высокой энергии гидратации ионы  $\text{Na}^+$  втягиваются в глубину раствора. В результате пограничный слой пузырек–раствор толщиной в несколько молекул состоит в основном из воды, куда ионы  $\text{Na}^+$  могут попадать только за счет теплового движения. Адсорбция молекул ПАВ на поверхность пузырька изменяет ситуацию, что приводит к увеличению концентрации  $\text{Na}^+$  непосредственно в пограничном слое и, как следствие, к росту эмиссии  $\text{Na}^*$  при СЛ. Возможно, для ионов  $\text{Na}^+$  связь с гидрофильной частью молекул ПАВ энергетически выгодна. В присутствии ионогенных

ПАВ этот эффект может дополняться электростатическим взаимодействием с заряженной поверхностью, при этом в случае анионного ПАВ усиливаться, а в случае катионного ПАВ – ослабляться, что подтверждается трендами, представленными на рис. 2.

Результаты [7–9] и данной работы могут свидетельствовать о том, что для растворов с поверхностно-активными свойствами поверхность раздела пузырек–раствор является вероятной зоной эмиссии  $\text{Na}^*$ .

Выражаем благодарность В.А. Волкову (РГУ им. А.Н. Косыгина) и Н.А. Шипуновой (ИХ ДВО РАН) за предоставленные ПАВ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Young F.R. *Sonoluminescence*. CRC Press: New York, 2005. 250 p.
2. Suslick K.S., Eddingsaas N.C., Flannigan D.J. et al. // *Ultrason. Sonochem.* 2011. V. 18. P. 842. doi 10.1016/j.ultsonch.2010.12.012
3. Didenko Y.T., Gordeychuk T.V. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. № 24. P. 5640. doi 10.1103/PhysRevLett.84.5640
4. Lepoint-Mullie F., Voglet N., Lepoint T., Avni R. // *Ultrason. Sonochem.* 2001. V. 8. P. 151. doi 10.1016/S1350-4177(00)00030-4
5. Choi P.-K., Abe S., Hayashi Y. // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. P. 918. doi 10.1021/jp709661z
6. Казачек М.В., Гордейчук Т.В. // *Письма в ЖТФ.* 2011. Т. 37. № 6. С. 39. Kazachek M.V., Gordeychuk T.V. // *Tech. Phys. Let.* 2011. V. 37. № 3. P. 262. doi 10.1134/S1063785011030242
7. Казачек М.В., Гордейчук Т.В. // *Письма в ЖТФ.* 2013. Т. 39. № 21. С. 76. Kazachek M.V., Gordeychuk T.V. // *Tech. Phys. Let.* 2013. V. 39. № 11. P. 972. doi 10.1134/S1063785013110060
8. Гордейчук Т.В., Казачек М.В. // *Письма в ЖТФ.* 2014. Т. 40. № 23. С. 31. Gordeychuk T.V., Kazachek M.V. // *Tech. Phys. Let.* 2014. V. 40. № 12. P. 1052. doi 10.1134/S1063785014120074
9. Sostaric J.Z., Ashokkumar M., Grieser F. // *Langmuir.* 2016. V. 32. P. 12387. doi 10.1021/acs.langmuir.6b01633