

ОБРАЗОВАНИЕ ОЗОНА ПРИ СОНОЛИЗЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ
Якшембетова Л.Р.¹, Абдрахманов А.М.², Шарипов Г.Л.³
Email: Yakshembetova1153@scientifictext.ru

¹Якшембетова Луиза Рузиевна – младший научный сотрудник;

²Абдрахманов Айрат Маратович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;

³Шарипов Глюс Лябибович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник,

лаборатория химии высоких энергий и катализа,
Институт нефтехимии и катализа
Уфимский Федеральный исследовательский центр
Российская Академия наук,
г. Уфа

Аннотация: в статье показано образование озона при ультразвуковом сонолизе ($f = 20$ кГц) насыщенного воздухом образцов концентрированной серной кислоты. Образование озона подтверждается по спектрам поглощения ($\lambda_{\max} = 258$ нм), наличию свечения в красной области спектра (~ 625 нм) сонолюминесценции серной кислоты, а также на основе хемилуминесцентного теста – вспышек свечения при добавлении в обработанные ультразвуком пробы мелкодисперсной серы. Предложен механизм образования озона при сонолизе серной кислоты по аналогии с радиоллизом.

Ключевые слова: сонолюминесценция, хемилуминесценция, серная кислота, озон.

OZONE FORMATION DURING SULFURIC ACID SONOLYSIS
Yakshembetova L.R.¹, Abdrakhmanov A.M.², Sharipov G.L.³

¹Yakshembetova Luiza Ruzilevna – Researcher,

²Abdrakhmanov Airat Maratovich – Candidate of physical and mathematical sciences, Researcher,

³Sharipov Glus Lyabibovich – Doctor of Chemistry, Leading Researcher,

INSTITUTE OF PETROCHEMISTRY AND CATALYSIS

UFA FEDERAL RESEARCH CENTER

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES,

UFA

Abstract: the article shows the formation of ozone during ultrasonic sonolysis ($f = 20$ kHz) of air-saturated samples of concentrated sulfuric acid. The formation of ozone is confirmed by the absorption spectra ($\lambda_{\max} = 258$ nm), the presence of luminescence in the red region of the sonoluminescence spectrum (~ 625 nm) of sulfuric acid, as well as on the basis of the chemiluminescent dough - outbreaks of glow when fine sulfur is added to the sonicated samples. A mechanism is proposed for the formation of ozone during sonolysis of sulfuric acid by analogy with radiolysis.

Keywords: sonoluminescence, chemiluminescence, sulfuric acid, ozone.

УДК 544.576

При радиоллизе концентрированных растворов серной кислоты, содержащих воздух, образуется озон [1,2], распад которого сопровождается достаточно яркой для регистрации хемилуминесценцией (ХЛ). Добавление мелкодисперсной элементной серы в серную кислоту, содержащую озон, усиливает ХЛ. Это обусловлено известной яркой хемилуминесцентной реакцией окисления серы озоном [3]. Нами проведено исследование, для того чтобы выяснить, образуется ли озон в серной кислоте, насыщенном воздухом, при сонолизе, и существует ли обусловленная этим процессом соответствующая сонохемилуминесценция?

Серную кислоту марки «х.ч.» перегоняли до отсутствия поглощения в 5-см кювете в УФ-области при $\lambda > 200$ нм. Растворы озона для определения спектра поглощения O_3 готовили барботированием смеси озона с кислородом, получаемой в озонаторе, через растворы H_2SO_4 . Концентрированную серную кислоту (96 %) объемом 10 мл, насыщенную воздухом, кислородом, озоном или аргоном, подвергали сонолизу в течение 10-30 мин с помощью диспергатора УЗДН-Т. Сонолиз вели в герметично запаянных стеклянных ампулах, помещенных в специальную термостатируемую камеру для сонолиза, в которой колебания ультразвука передавались в раствор через стенки ампулы. Это обеспечивало отсутствие контакта раствора с металлическим облучателем. Мощность облучения в этих экспериментах подбиралась на уровне 10-20 Вт.

Подвергнутые сонолизу образцы серной кислоты сравнивали по спектрам поглощения, фотолуминесценции и наличию послесвечения. Спектр поглощения серной кислоты, насыщенном озоном, имеет максимум при $\lambda = 258$ нм (рис. 1), что совпадают с литературными данными по спектрам поглощения озона ($\epsilon = 2,3 \cdot 10^3$ л/(моль·см)) [2, 3].

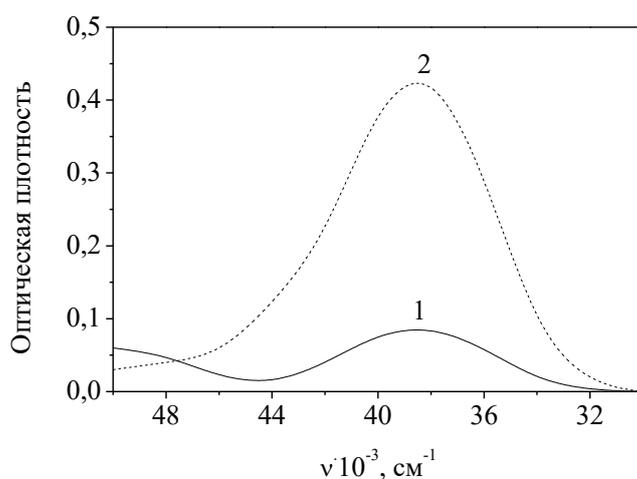


Рис. 1. Спектры поглощения серной кислоты после 30 мин сонолиза в запаянной ампуле – 1, и серной кислоты, насыщенной озоном 10^{-4} моль/л – 2. $[H_2SO_4] = 18$ моль·л $^{-1}$. Длина кюветы $l = 5$ см

Исследование спектров поглощения после сонолиза проб серной кислоты, насыщенной озоном, показало, что, озон эффективно разрушается под действием ультразвука. Выяснилось, что при начальной концентрации озона 10^{-3} моль/л распад озона со снижением его концентрации не менее чем на порядок, происходит в течение 15-20 секунд при используемых мощностях облучения.

Насыщенные озоном пробы серной кислоты обладают интенсивной хемиллюминесценцией в красной области спектра ($\lambda > 600$ нм). Эта ХЛ обусловлена распадом озона. В спектре сонолюминесценции серной кислоты, регистрируемом в ходе сонолиза, также содержится свечение в красной области. Вероятно, при сонолизе серной кислоты происходит образование озона в кавитационных пузырьках, именно его распадом можно объяснить свечение в красной области спектра ($\lambda_{\max} \sim 625$ нм). Распад озона, видимо, происходит на границе раздела фаз, т.е. при переходе из газопарового пузырька в объем жидкости. Поэтому его содержание в растворе очень незначительно, но все же заметно по спектрам поглощения на уровне $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 1).

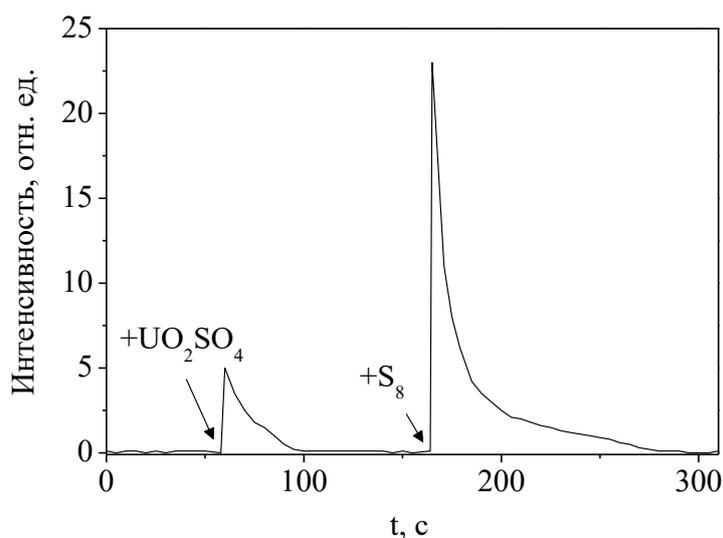


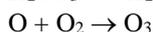
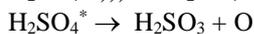
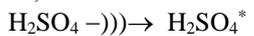
Рис. 2. Свечение сонированной серной кислоты при добавлении сульфата уранила и мелкодисперсной серы

После сонолиза в запаянных ампулах обнаруживается и послесвечение. При добавлении в пробу 1 мл раствора UO_2SO_4 (с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и мелкодисперсного порошка S_8 наблюдается интенсивная вспышка света (интенсивность $\sim 10^6$ фотон·с) (рис. 2). Данное свечение обусловлено

реакцией окисления серы озоном, которая в присутствии ионов уранила приводит к эффективному возбуждению последних и может быть использована для идентификации озона [2, 3].

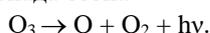
Хемилюминесцентный способ позволяет обнаружить до 10^{-8} моль/л озона [2, 3]. Однако, как уже отмечалось, озон образуется при сонолизе в количествах порядка 10^{-5} моль/л), которые позволяют определять его спектрофотометрически, что видно из рис. 2. Как и в случае радиолиза, при сонолизе в дезаэрированных серной кислоте озон не образуется. Наличие его в этих растворах после сонолиза не обнаруживалось даже хемилюминесцентным методом.

По аналогии с радиолизом серной кислоты [2, 4], сонолиз серной кислоты, ведущий к образованию озона, можно описать следующей схемой:



Подтверждением данной схемы является образование при сонолизе диоксида серы, что показано ранее [4, 5].

Хемилюминесценция в этой системе возникает, как уже упоминалось, в реакции последующего распада озона



Эмиттерами этой ХЛ и соответственно сонохемилюминесценции при сонолизе серной кислоты могут быть как возбужденные молекулы, так и атомы кислорода в различных низколежащих состояниях, а по некоторым предположениям, даже димоль синглетного кислорода [3]. Катализированный солями металлов распад озона также является хемилюминесцентным. В частности, присутствие ионов уранила значительно усиливает ХЛ при распаде озона.

Таким образом, выявлено образование при кавитации нового продукта сонолиза – озона в растворах концентрированной серной кислоты, насыщенных воздухом или кислородом. Это обуславливает сонохемилюминесцентную компоненту в спектре сонолюминесценции серной кислоты – одной из наиболее эффективных по интенсивности свечения сонолюминесцентных систем.

Список литературы / References

1. Шарипов Г.Л., Казаков В.П. Образование озона при радиолизе насыщенной воздухом серной кислоты. // Известия АН. Серия химическая, 1976. № 5. С. 1194-1195.
2. Казаков В.П., Шарипов Г.Л. Об образовании озона при радиолизе растворов серной кислоты, насыщенных воздухом. // Химия высоких энергий, 1981. Т. 15. С. 119-122.
3. Казаков В.П., Булгаков Р.Г., Паршин Г.С. Электрохемилюминесценция сернокислых растворов уранила и лантаноидов. Новая яркая хемилюминесцентная реакция // Доклады АН СССР, 1974. Т. 214. С. 139-141.
4. Бугаенко Л.Т., Гуань-линь Хуан, Бах Н.А. Радиолиз серной кислоты // Доклады АН СССР, 1963. Т. 149. С. 1099-1102.
5. Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Гайнетдинов Р.Х. Сонолюминесценция водных растворов серной кислоты и диоксида серы // Известия АН. Серия химическая, 2003. № 9. С. 1863-1865.