Методы и объекты химического анализа, 2006, т. 1, № 2, С. 105–107.

Сонолюминесценция в химическом анализе (Обзор)

А.Н. Бакланов[1], Ф.А. Чмиленко[2]

[1]Украинская инженерно-педагогическая академия, ул. Университетская, 16, 61077, Харьков, Украина.
[2]Днепропетровский национальный университет, ул. Научная, 13, 49625, ГСП, Днепропетровск, Украина, analyt@ff.dsu.dp.ua

Приведен литературный обзор нового метода анализа – сонолюминесцентная спектроскопия. Показано, что метод может быть рекомендован для определения основного вещества и макропримесей в растворах солей элементов и в природных рассолах.

Sonoluminescence spectroscopy is reviewed as a new method of analysis. It is shown that a method can be recommended for determination of main substances and macroadmixtures in solutions of salts and in natural brines.

Ключевые слова: *химический анализ, ультразвук, сонолюминесцентная спектроскопия*
Keywords: *chemical analysis, ultrasound, sonoluminescence spectroscopy*

Слабое свечение в жидкости – сонолюминесценция, возникающее при действии УЗ на растворы, известно с 30-х годов прошлого столетия [1]. Сонолюминесценция возникает в жидкости при наличии кавитации [2]. По современным представлениям, в основе сонолюминесценции лежит сильное нагревание парогазовой смеси в кавитационном пузырьке в процессе его схлопывания, при этом температура в отдельных точках внутри кавитационного пузырька достигает 10000°С, а средняя температура – 2700°С [3]. Спектр сонолюминесценции состоит из следующих компонентов: полосы при 270–280 нм, обусловленной излучением $H_2O^{\bullet} \rightarrow H_2O + h\nu$ (основной континуум сонолюминесценции); полосы при 300–310 нм, вызванной излучением $OH^{\bullet} \rightarrow OH^{-} + h\nu$, линий щелочных и щелочноземельных металлов и хемилюминесценции соответствующих органических веществ (если такие есть в растворе) с радикальными продуктами расщепления воды [4]. Сонолюминесценция – основной метод, применяемый в звуко- и физической химии при изучении энергетики и механизмов звукохимических реакций [4–8]. Это связано с тем, что, по сравнению с другими химическими и физико-химическими процессами, сопровождающими кавитацию (химические реакции, звуковые волны и т.д.), сонолюминесценция предпочтительнее, т.к. обладает безинерционностью и для ее регистрации не требуется вмешательство в кавитационное поле [5]. Наукометрические исследования, проведенные Маргулисом с соавторами [9] и Луи Ваном с соавторами [8] показали, что в настоящее время имеется около 300 работ по изучению сонолюминесценции. В основном они посвящены изучению физической сущности сонолюминесценции или возможности ее использования в физической химии и звукохимии. Причем, количество работ, которые могут быть использованы на этапе изучения возможностей применения сонолюминесценции в аналитической химии не превышает 16 [8]. Ниже мы проанализируем наиболее важные из них.

На начальном этапе изучения сонолюминесценции, в связи с использованием для ее регистрации фотографирования на фотопластинки, удалось зарегистрировать только основной континуум сонолюминесценции [9]. Тейлор и Джармен с соавторами [10], использовав аппаратуру, состоящую из монохроматора, фотоумножителя и широкополосного усилителя, выделили спектры сонолюминесценции щелочных и щелочноземельных металлов. Сегал с соавторами [11] установили существование дублетов спектральных линий натрия и калия, а также причину исчезновения в атмосфере азота линий щелочных металлов, что связано со взаимодействием щелочных металлов с азотом при высоких давлениях. Маргулис с соавторами [12] и, независимо от него, Барбер с соавторами [13] установили, что основная причина возникновения спектров сонолюминесценции щелочных и щелочноземельных металлов заключается в сильном нагреве области, прилегающей к кавитационному пузырьку, что вызывает испарение солей металлов, их распад на атомы с последующим появлением возбужденных атомов.

Использование же сонолюминесценции в аналитической химии, согласно анализу данных

© А.Н. Бакланов, Ф.А. Чмиленко

литературы, очень ограничено из-за отсутствия необходимых исследований [8]. Коматсу М. с соавторами [14] использовали сонолюминесценцию для усиления хемилюминесценции. Лиу Ваном с соавторами (независимо от авторов данной работы) [8, 15] проводятся исследования спектров сонолюминесценции щелочных элементов, показана возможность качественного анализа биологических жидкостей для диагностирования онкологических заболеваний, сделаны предположения относительно возможности и целесообразности использования сонолюминесценции для количественного анализа объектов окружающей среды на содержание металлов. Авторами работ [16–19] установлены основные физические параметры сонолюминесценции – форма импульса и длительность вспышки, энергетический выход и его зависимость от интенсивности УЗ, КПД сонолюминесценции и его связь с параметрами УЗ.

Авторами цикла работ [20–25] впервые были проведены систематические исследования сонолюминесценции как источника аналитического сигнала – эмиссионных спектров элементов. Показано [23–25], что спектры сонолюминесценции могут быть зарегистрированы для элементов, которые в металлическом состоянии имеют температуры кипения ≤2700°С и энергию ионизации ≤7,65 эВ. Обнаружен [24] эффект повышения интенсивности сонолюминесценции и чувствительности определения элементов в сонолюминесцентной спектроскопии (в 5–10 раз) при использовании одновременного действия УЗ высокой и низкой частот в сравнении с использованием только УЗ только низких частот. Разработаны теоретические основы нового спектроскопического метода анализа – сонолюминесцентная спектроскопия. Метод позволяет проводить прямой анализ солей элементов и природных рассолов в диапазоне концентраций от 5–10 г/л до насыщенной, при этом присутствие в растворе до 50 г/л солей других элементов, а также наличие в природных рассолах значительного количества органических веществ, определению металлов этим методом не мешает [21–25].

Авторы работ [26–27] использовали метод сонолюминесцентной спектроскопии для определения основного вещества в галургических рассолах и растворах теплоносителей, применяемых на атомных электростанциях. При этом было показано, что ни один существующий в настоящее время метод не позволяет выполнять экспрессный анализ этих объектов.

В работе [28] впервые в аналитической химии был использован эффект гашения сонолюминесценции, на примере определения спиртов в водно-спиртовых смесях. В основе определения лежит корреляция между степенью гашения сонолюминесценции и концентрацией спиртов, а также ее зависимости от молярных масс и строения спиртов. Показано, что новый метод анализа позволяет с высокой экспрессностью определять содержание спиртов в различных водно-спиртовых смесях, обеспечивает получение результатов с метрологическими характеристиками не уступающими методу газовой хроматографии.

Таким образом, сонолюминесцентная спектроскопия является новым перспективным методом для определения высоких концентраций элементов. В настоящее время он применяется в соляной промышленности Украины для экспрессного анализа рассолов на содержание основного вещества (NaCl) и макропримесей металлов (Ca и Mg), а также в ядерной энергетики для определения содержания Li и Cs в теплоносителях.

Литература

1. *Кнэпп Р., Дейли Дж., Хэммит Ф.* Кавитация. – М.: Мир, 1974. – 687 с.
2. *Napprias N.E.* Sonoluminescence and ultrasonic cavitation // Physical report. – 1980. – **61**, № 2. – P. 160–163.
3. *Katsuo Negishi.* Experimental study on sonoluminescence and ultrasonic cavitation // J. Phys. Chem. – 1979. – **70**, № 6. – P. 2249–2251.
4. *Корнеев Ю.А., Коршунов А.П., Клименко Б.Н.* Сонолюминесценция как мера акустической кавитации в жидкостях // В кн. Теоретические и методические основы биохемилюминесценции. – М.: Наука, 1986. – С. 88–91.
5. *Вербанов В.С.* Сонолюминесценция (информационные аспекты интраскопии) // В кн. Теоретические и методические основы биохемилюминесценции. – М.: Наука, 1986. – С. 66–69.
6. *Griffing V., Sette D.* Luminescence produced as a result of intence ultrasonic waves // J. Chem. Phys. – 1985. – **23**, № 2. – P. 503–507.
7. *Маргулис М.А., Корнеев Ю.А., Демин С.В. и др.* Зависимость энергетического выхода сонолюминесценции от интенсивности ультразвука // Журн. физ. химии. – 1994. – **68**, № 5. – С. 923–925.
8. *Liu Van, Li Guo-yuan.* Developing a new spectroscopy analytical method – sonoluminescence // Spectroscopy and spectral analysis. – 2002. – **22**, № 6. – P. 1030–1032.
9. *Маргулис М.А.* Звукохимические реакции и сонолюминесценция. – М.: Химия, 1986. – 288 с.
10. *Taylor K.J., Jarman P.D.* Ultrasonic sonolumination // Austral. J.Phy. – 1970. – **29**, № 2. – P. 319–323.
11. *Segal C.M., Steer R.P., Sutherland R.G., Verral R.E.* The sonoluminescence of water // J. Phys. Chem. – 1979. – **70**, № 6. – P. 2242–2248.

12. *Маргулис М.А., Дмитриева А.Ф.* Исследование динамики схлопывания кавитационных пузырьков. Результаты численного интегрирования уравнений динамики с учетом теплообмена // Журн. физ. химии. – 1982. – **56**, № 5. – С. 875–879.
13. *Barber B.P., Wu C.C.* Sonoluminescence of alkalai metals // Phys. Rev. Lett. – 1994. – **72**, № 3. – P. 1380–1383.
14. *Komatsu M., Ohira M., Susaki S.* Determination of cobalt in water // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1986. – **59**, № 12. – P. 1849–1854.
15. *Liu Van, Chinece J.* Use sonoluminesce in medical detection // Spectroscopy Lab. – 2001. – **18**, № 1. – P. 75–78.
16. *Вербанов В.С., Клименко Б.Н.* Сенсибилизированная сонолюминесценция // В кн. Теоретические и методические основы биохемилюминесценциии. – М.: Наука,1986. – С. 70–72.
17. *Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Смитюк Н.М.* Определение поглощенной акустической энергии в растворах хлорида натрия с использованием сонолюминесценции // Вісник Дніпропетровського університету. – 2000. – Вип. 4. – Хімія. – С. 87–91.
18. *Вербанов В.С., Маргулис М.А., Демин С.В. и др.* Сонолюминесценция, возникающая при гидродинамической кавитации. 1. Основные закономерности процесса // Журн. физ. химии. – 1990. – **64**, № 12. – С. 3357–3361.
19. *Маргулис М.А., Корнеев Ю.А., Демин С.В. и др.* Энергетический выход сонолюминесценции при кавитации в потоке // Журн. физ. химии. – 1994. – **68**, № 5. – С. 919–922.
20. *Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н.* Определение щелочных и щелочноземельных элементов с использованием сонолюминесценции // Журн. аналит. химии. – 2000. – **55**, № 12. – С. 1281–1284.
21. *Бакланов А.Н.* Использование спектров сонолюминесценции элементов в аналитической химии // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 3. – С. 13–18.
22. *Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н.* Сонолюминесцентная спектрофотометрия в определении щелочных и щелочноземельных элементов в воде и растворах хлоридов щелочных металлов // Вопросы химии и хим. технологии. – 2000. – № 1. – С. 98–101.
23. *Бакланов А.Н., Чмиленко Ф.А.* Сонолюминесцентная спектрофотометрия. Возможности метода. Перспективы использования в аналитической химии // Изв. вузов. Химия и хим. технология – 2001. – **44**, № 2. – С.59–63.
24. *Бакланов А.Н., Чмиленко Ф.А.* Использование высокочастотного ультразвука в сонолюминесцентной спектрофотометрии. Усиление аналитического сигнала // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2001. – **44**, № 6. – С. 45–51.
25. *Бакланов А.Н.* Ультразвук в аналитической химии пищевых продуктов и окружающей среды (по материалам докт. диссертации) // Тез. докл. на сессии Науч. Совета НАН Украины по проблеме "Аналитическая химия". Харьков. – 2002. – С. 9–10.
26. *Бакланова Е.А., Чмиленко Ф.А.* Сонолюминесцентная спектроскопия // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2005. – № 1. – С. 1–6.
27. *Чмиленко Ф.А., Бакланова Е.А.* Сонолюминесцентный контроль содержания теплоносителей в галургии и энергетике // Вопросы химии и хим. технологии. – 2006. – № 6. – С. 27–30.
28. *Бакланов А.Н., Чмиленко Ф.А.* Использование эффекта тушения сонолюминесценции в аналитической химии // Вопросы химии и хим. технологии. – 2002. – № 4. – С.10–16.