

Analytical Signal Amplification Technologies in Sonoluminescence Spectroscopy by Double-Frequency Ultrasound

O.I. Yurchenko, T.V. Chernozhuk, A.N. Baklanov, L.V. Baklanova, O. A. Kravchenko*

V.N. Karazin National University, Svoboda Sq., 4, Kharkiv, 61022, Ukraine; *e-mail: alekseykravch@ukr.net.

Received: January 02, 2018; Accepted: May 14, 2018

DOI: 10.17721/moca.2018.103-109

The application of ultrasound (US) of high frequency (2-5 MHz) and simultaneous action of US of high (2-5 MHz) and low (22 KHz) frequencies was studied for the initiation of effect sonoluminescence in sonoluminescence spectroscopy method. It was shown that sonoluminescence spectroscopy - at with US of 4 MHz allows us to determine content of the main substance in natural brines and hot coolants with better metrological characteristics than with use of US below 2 MHz. It was shown, that the simultaneous action of US of high and low frequencies sonoluminescence initiation let us to increase the value of analytical signal of Calcium(II) and Magnesium(II) in 5-10 times and to determine their content according to demanded in salt industry metrological characteristics. The new procedure for determination the main substance in coolants' LiCl, CsCl-1, CsCl-2 solutions, as well as in natural brines, was developed. We also developed the methods for determination of Calcium and Magnesium in natural brines, using simultaneous action of US of high and low frequencies. The accuracy of these methodic were checked by analysis of the same samples, using gravimetric, titrimetric and atomic-absorption methods, also by "injected-found out" method verification.

Keywords: sonoluminescence spectroscopy, double-frequency ultrasound, cavitation field, brine, coolant, metrological characteristics

Усиление аналитического сигнала в сонолюминесцентной спектроскопии с использованием двухчастотного ультразвука

О.И. Юрченко, Т.В. Черножук, А.Н.Бакланов, Л.В. Бакланова, А.А. Кравченко*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 4, пл. Свободы, Харьков, Украина, 61022; *e-mail: alekseykravch@ukr.net.

Поступила: 02 января 2018 г; Принята: 14 мая 2018 г

DOI: 10.17721/moca.2018.103-109

Изучено использование ультразвука высоких частот (2-5 МГц) и одновременного действия УЗ высокой (2-5 МГц) и низкой (22 кГц) частот для иницирования сонолюминесценции. Показано, что сонолюминесцентная спектроскопия при использовании ультразвука частотой 4 МГц позволяет определять содержание основного вещества в природных рассолах и горячих теплоносителях с лучшими метрологическими характеристиками, чем при использовании УЗ частотой до 2 МГц. Также показано, что использование одновременного действия УЗ высокой и низкой частот для иницирования сонолюминесценции позволяет повысить величину аналитического сигнала кальция(II) и магния(II) в рассолах в 5-10 раз и определять их содержание с требуемыми соляной промышленностью метрологическими характеристиками. С использованием предлагаемого метода были разработаны методики определения основного вещества в растворах теплоносителей «LiCl», «CsCl-1», «CsCl-2», а также в природных рассолах. Также были разработаны методики определения кальция(II) и магния(II) в природных рассолах с использованием одновременного действия УЗ высоких и низких частот. Правильность методик проверяли путем анализа одних и тех же проб гравиметрическим или титриметрическим и атомно-абсорбционными методами, а также методом «введено-найденно».

Ключевые слова: сонолюминесцентная спектроскопия, двухчастотный ультразвук, кавитационное поле, рассол, теплоносители, метрологические характеристики

Сонолюминесценция – это свечение, возникающее при воздействии ультразвука на растворы, вследствие кавитационных явлений, в основе которого 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 [1-4]. Широко используется в физической химии для изучения механизмов и энергетики сонохимических реакций [1,2]. Появление современных мощных генераторов и источников ультразвука, а также

более эффективной аппаратуры для регистрации и обработки спектров, привело к увеличению количества публикаций посвященных изучению сонолюминесценции. Наукометрические исследования, проведенные Lawrence [1] показали, что с 2000 по 2015 год было опубликовано более 1000 работ, посвященных изучению сонолюминесценции, тогда как в аналитической химии могут быть использованы только некоторые из них. В 2000 году для определения содержания основного вещества в природных технологических растворах (> 30 г/л) был предложен новый метод анализа - сонолюминесцентная спектроскопия [5, 6].

В работе [7] экспериментально показано, что при увеличении частоты инициирующего сонолюминесценцию ультразвука интенсивность сонолюминесценции падает, что может быть использовано при определении основного вещества в концентрированных растворах (> 200 г/л). Влияние растворенных газов на интенсивность сонолюминесценции было изучено в работе [8]. Экспериментально установлено, что интенсивность сонолюминесценции возрастает в ряду: $\text{Ar} > \text{N}_2 > \text{Xe} > \text{CO}_2$.

Интенсивность сонолюминесценции возрастает при насыщении анализируемой воды смесью равных количеств аргона и азота при использовании для инициирования сонолюминесценции ультразвука двух частот 20 и 359 кГц. Это было подтверждено кинетическими исследованиями образования основных сонохимических продуктов (H_2 , H_2O_2 , HNO_3 , HNO_2) [9].

В работе [10] сонолюминесценция NH -радикалов была использована для количественной оценки неравновесной плазмы, создаваемой многопузырьковой кавитацией в жидкостях. Эксперименты проводились в водных растворах аммиака, подвергнутых воздействию ультразвуку на низких и высоких частотах при насыщении раствора Ar и Xe . Быстрое и точное определение содержания основного вещества (> 200 г/л) и макропримесей (1.0-20.0 г/л) в концентрированных природных и технологических растворах имеет важное значение для ряда отраслей промышленности, таких как ядерная энергетика (анализ «солевых» теплоносителей на основе LiCl и CsCl) и соляная промышленность (анализ природных рассолов, подаваемых в вакуум-выпарной аппарат) [11, 12]. Применение потенциометрии с ионоселективными электродами не позволяет проводить прямой анализ горячих концентрированных теплоносителей (температура $> 100^\circ\text{C}$, концентрация « CsCl -2»-600 г/л) и природных рассолов, содержащих органические вещества и образующие на поверхности мембран ионоселективных электродов трудноудаляемые пленки [13]. Гравиметрия не удовлетворяет требованиям промышленности по экспрессности и, кроме того, не позволяет производить прямой

анализ рассолов непосредственно в скважине, а подъем рассолов на поверхность вызывает осаждение солей, вследствие уменьшения их растворимости [13].

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), даже при использовании специальных методов уменьшения чувствительности анализа (поворот горелки, переход на менее чувствительную аналитическую линию, уменьшение эффективности работы распылителя) не позволяет без значительного разбавления пробы проводить анализ технологических растворов и природных рассолов с концентрацией 200-600 г/л [14].

Сонолюминесцентная спектроскопия является эффективным методом анализа, позволяющим экспрессное и точное определение содержания основного вещества в концентрированных технологических растворах и природных рассолах (> 200 г/л). При этом, обеспечиваются результаты с $S_r = 0.03-0.12$ в зависимости от частоты инициирующего сонолюминесценцию ультразвука (УЗ) и концентрации определяемого вещества. Чем выше частота УЗ тем хуже чувствительность анализа, но тем лучше метрологические результаты определения содержания основного вещества в концентрированных растворах [15].

Для нужд соляной промышленности необходим метод анализа, позволяющий выполнять прямой анализ природных рассолов непосредственно в скважине перед подачей в вакуум-выпарной аппарат на содержание основного вещества (250-350 г/л) и макропримесей кальция и магния (1.0-10.0 г/л). При этом S_r полученных результатов определения основного вещества не должна превышать 0.04, а макропримесей кальция и магния – 0.07 [12, 13].

Для определения содержания основного вещества в рассолах лучшие результаты были получены при использовании высокочастотного инициирующего ультразвука частотой 2 МГц, S_r полученных результатов 0.05-0.07. При этом, было показано, что повышение частоты инициирующего ультразвука приводит к улучшению метрологических результатов анализа высоких концентраций определяемых компонентов [16].

При определении содержания макропримесей в рассолах методом сонолюминесцентной спектроскопии при использовании низкочастотного инициирующего ультразвука частотой 18-44 кГц, S_r составляет 0.06-0.12, в зависимости от концентрации определяемых макропримесей. При этом нижняя граница определяемых концентраций составила для кальция и магния 5.0 г/л [15].

Показано [2], что использование одновременного воздействия УЗ высокой и низкой частот приводит к повышению интенсивности вспышек сонолюминесценции. Было предположено, что наблюдаемый эффект связан с изменением характера образования и схлопывания

кавитационных пузырьков. При этом, экспериментально было установлено резкое увеличение концентрации образующейся перекиси водорода при ультразвуковом расщеплении воды. В то время как авторы работы [13] установили большую эффективность разрушения растворенных органических веществ в рассолах при использовании одновременного воздействия УЗ высокой и низкой частот по сравнению с УЗ только одной частоты.

Предлагаемая работа посвящена повышению эффективности метода сонолюминесцентной спектроскопии при анализе горячих концентрированных теплоносителей АЭС (температура $> 100^\circ\text{C}$) и природных рассолов как для определения содержания основного вещества, так и макропримесей. Следует отметить, что использование для инициирования сонолюминесценции высокочастотного ультразвука частотой до 5 МГц, а также одновременного действия ультразвука высокой (до 5 МГц) и низкой частот (18–100 кГц) не изучено.

Экспериментальная часть

Применяли сонолюминесцентный спектрометр на базе атомно-абсорбционного спектрометра ААС-3 (Германия) [15]. При этом вместо горелки или графитовой печи устанавливали реактор, в который поочередно вводили магнитострикционные излучатели и пьезоэлектрические излучатели ультразвука. Магнитострикционные излучатели подключались к модернизированному ультразвуковому диспергатору УЗДН-1М, что позволяет создавать в изучаемых растворах ультразвуковые колебания частотой 18–47 кГц, интенсивностью от 0.05 до 25 Вт/см². Пьезоэлектрические излучатели с рабочими частотами 1–5 МГц типа ЦТС–19М, изготовленные из цирконата титана–свинца с защитным покрытием из фторопласта подключались к ламповому генератору типа 24–УЗГИ–К–1.2М, позволяющему изменять частоты ультразвука от 50 кГц до 5.5 МГц, интенсивностью до 15 Вт/см² [15]. Применяли серийно выпускаемые магнитострикционные излучатели с резонансной частотой 18, 26, 30, 44, 55 кГц и пьезоэлектрические с резонансной частотой 1, 2, 3, 4 МГц производства компании «РЭЛТЕК» (Россия). Также применяли сертифицированные магнитострикционные излучатели с резонансной частотой 18, 22, 36, 44 кГц и сертифицированные пьезоэлектрические излучатели с резонансной частотой 66, 80, 90, 100 кГц, а также 3, 4, 5 МГц производства опытного машиностроительного завода Украинского научно-исследовательского института соляной промышленности [15].

Условия проведения эксперимента. К 500 мл исследуемого рассола, а также растворов солей цезия(I), натрия(I), калия(I), лития(I), магния(II) и кальция(II) добавляли в качестве противоионизационного буфера 15.00 г хлорида цезия (кроме

растворов теплоносителей «CsCl–1» и «CsCl–2») перемешивали до полного растворения. Полученный раствор вводили в реактор, насыщали аргоном (расход 20 мл/мин) в течение 0.5 часа. Воздействовали ультразвуком соответствующих параметров. Настраивали сонолюминесцентный спектрометр на соответствующие аналитические линии цезия, натрия, калия и лития согласно [15] и определяли содержание каждого элемента. Во время опытов подачу газа не прекращали во избежание дегазации раствора. При этом, изучали использование для инициирования сонолюминесценции поочередное воздействие ультразвука низкой и высокой частот, а также одновременное воздействие ультразвука высокой и низкой частот. Исследования по изучению влияния частоты ультразвука на интенсивность сонолюминесценции проводились с использованием максимально возможной интенсивности ультразвука – 15 Вт/см², ограниченной возможностями используемого оборудования, в частности – механической прочностью пьезокерамического излучателя [16].

Гравиметрическое определение хлорида натрия в рассолах уранилцинкнатрийацетатным методом. К аликвоте рассола, содержащую от 10 до 80 мг хлорида натрия, приливают 10 мл раствора цинкуранилацетата, встряхивают и оставляют на 30 мин для достижения полноты осаждения. Образовавшийся осадок отфильтровывают через предварительно доведенный до постоянной массы и взвешенный стеклянный фильтр (№ 4), промывают 5–6 раз 1.0 г/л раствором цинкуранилацетата в этаноле (96%) порциями по 2 мл, а затем 5 раз этанолом (96%) порциями по 2 мл и 1 раз 2 мл сернокислого эфира. Откачивают воздух до полного удаления эфира и через 10 минут фильтр с осадком взвешивают с точностью до 0.0002 г. Содержание хлорида натрия (X_{NaCl} , г/л) определяют по формуле:

$$X_{\text{NaCl}} = 15.08 \cdot m,$$

где m – масса осадка уранилцинкнатрийацетата $((\text{UO}_2)_3\text{ZnNa}(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, г; 15,08 – коэффициент учитывающий пересчет с уранилцинкнатрийацетата на хлорид натрия, а также разбавление рассола.

Гравиметрическое определение лития(I) в рассолах. В качестве раствора осадителя использовали алюмокалиевые квасцы (56 г/л). Фильтр с осадком высушивают в тигле при температуре 110°C , а затем озоляют и прокаливают при температуре 500°C . Взвешивают осадок в виде $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. Содержание хлорида лития (X_{LiCl} , г/л) определяют по формуле:

$$X_{\text{LiCl}} = 0.258 \cdot m \cdot Z,$$

где m – масса осадка алюмината лития, г; 0.298059 – коэффициента пересчета с алюмината лития на LiCl; Z – коэффициент разбавления раствора теплоносителя.

Титриметрическое определение магния(II) в рассолах. Для определения магния(II) аликвоту рассола переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл, приливают 5 мл аммиачно-буферного раствора (рН 10) и 5-7 капель индикатора хром тёмно-синего кислотного. Полученный раствор титруют 0.05 н фиксажным раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в синюю.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. В качестве источника излучения использовали высокочастотные лампы ВСБ-2 с полым катодом и пламя «ацетилен-воздух». Применяли поворот горелки перпендикулярно источнику излучения для увеличения возможности определения высоких концентраций. Для проведения измерений исходный рассол поэтапно разводят (в 200-600 раз).

Определение содержания натрия(I) в рассолах. Используют лампы при длине волны 330.2 нм. Для проведения измерений использовали метод градуировочного графика (ГГ): в мерные колбы емкостью 100 мл приливают по 1 мл буферного раствора (смешанные в равных количествах насыщенные растворы хлоридов калия(I), кальция(II) и магния(II)) и, соответственно, 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 мл стандартного раствора хлорида натрия (10.0 мг/мл) и доводят объем раствора до метки.

Определение кальция (II) и магния (II) в рассолах. Определение ионов кальция (II) и магния (II) проводили при длине волны 422.7 нм и 285.2 нм, соответственно. Причем, при определении кальция(II) использовали восстановительное пламя, а при определении магния(II) – стехио-

метрическое.

Использовали ГГ при определении кальция (II) в диапазоне 0.5 -7.0 мкг/мл, а при определении магния(II) – 0.1–1.0 мкг/мл. При приготовлении растворов в качестве спектрохимического буфера добавляли хлорид натрия на уровне 100 мг/мл.

Определение лития(I) и цезия(I) в рассолах. Определение ионов лития(I) и цезия(I) проводили при длине волны 323.3 нм и 852.1 нм, соответственно. ГГ при определении цезия(I) в диапазоне 10-150 мкг/мл, а при определении лития(I) – 60-600 мкг/мл. При приготовлении растворов в качестве противоионизационного буфера добавляли хлорид натрия на уровне не меньше 100 мг/мл.

Результаты и их обсуждение

Максимумы всех зарегистрированных спектров сонолюминесценции при повышении частоты ультразвука были сдвинуты в длинноволновую область (Табл.1) и соответствовали спектрам, используемым в эмиссионной спектрометрии, что также подтверждает вывод об эмиссионной природе спектров сонолюминесценции [13, 15].

Интенсивность сонолюминесценции при переходе частоты УЗ от 2.0 МГц до 5.0 МГц снижалась, причем значительное уменьшение интенсивности наблюдалось при переходе от 4.0 до 5.0 МГц (Табл. 1). Это объясняется тем, что для достижения уровня кавитационной активности, при которой наблюдается максимально возможная интенсивность сонолюминесценции, необходима и соответствующая величина интенсивности УЗ, которая возрастает с увеличением частоты [2, 15].

Таблица 1. Интенсивность сонолюминесценции (отн.ед.) в водных растворах хлоридов элементов в зависимости от частоты ультразвука (ν , Гц) и концентрации растворов (С, г/л) при интенсивности ультразвука 15 Вт/см² (n=6).

Определяемый компонент	С, г/л	$\nu=2$ МГц	$\nu=3$ МГц	$\nu=4$ МГц	$\nu=5$ МГц
NaCl	150	8.3	5.1	3.7	1.3
	300	16.2	10.0	7.3	2.5
λ , нм		590.0	590.1	590.3	590.4
KCl	100	5.0	4.2	2.6	0.7
	200	10.1	8.0	5.4	1.5
λ , нм		766.9	767.0	767.0	767.2
LiCl	200	10.0	7.3	5.1	3.4
	400	20.1	14.5	10.2	7.0
λ , нм		671.3	767.0	767.0	767.4
CsCl	300	18.0	12.3	11.1	7.4
	600	36.1	24.2	22.2	10.0
λ , нм		852.4	852.7	853.0	853.9

Следует отметить, что зависимость интенсивности сонолюминесценции от концентрации хлоридов элементов носила прямо пропорциональный характер при использовании УЗ частотой от 2.0 МГц до 5.0 МГц, за исключением высоких концентраций хлорида цезия (> 300 г/л), для которого прямо пропорциональная зависимость наблюдалась только при использовании УЗ частотой 2.0; 3.0 и 4.0 МГц (Табл. 1).

Интенсивность сонолюминесценции элементов при повышении интенсивности ультразвука возрастала до максимально возможной интенсивности УЗ – 15 Вт/см^2 (Табл. 2).

Таблица 2. Интенсивность сонолюминесценции (отн.ед.) водных растворов хлоридов элементов в зависимости от интенсивности ультразвука (I , Вт/см^2) и концентрации растворов при $\nu = 2 \text{ МГц}$ ($n=6$).

Определяемый компонент	C, г/л	I=9	I=10	I=12	I=15
		Вт/см ²			
NaCl	150	3.5	5.0	6.3	8.3
	300	5.1	7.3	9.2	16.2
LiCl	200	1.9	3.2	6.2	10.0
	400	2.4	4.1	8.1	20.1
CsCl	300	4.1	5.6	11.3	18.0
	600	5.2	8.1	16.7	36.1

Очевидно, что, как и в случае использования УЗ низких частот (18-47 кГц), должна наблюдаться

оптимальная величина интенсивности УЗ, соответствующая максимально возможной интенсивности сонолюминесценции для данной системы [2,15]. Для растворов всех исследованных соединений отмечается прямо пропорциональная зависимость интенсивности сонолюминесценции от концентрации компонента в растворе.

В связи с тем, что температура теплоносителя в процессе производства электроэнергии на АЭС непрерывно изменяется [11], была изучена зависимость интенсивности сонолюминесценции растворов хлоридов цезия и лития от температуры раствора. При повышении температуры раствора интенсивность сонолюминесценции растворов цезия несколько снижалась (Табл.3), достигала своего минимального значения при 80-85°C. При температуре 95-100°C она достигала максимально возможного значения.

Интенсивность сонолюминесценции раствора хлорида лития несколько уменьшалась при снижении температуры раствора, однако эта зависимость выражена слабее, чем для раствора хлорида цезия. Это объясняется более высокой температурой кипения лития и большей энергией возбуждения, чем у цезия(I) [16]. Следует также отметить, что даже при значительном повышении температуры растворов сохранялась прямо пропорциональная зависимость интенсивности сонолюминесценции от концентрации солей элементов, что позволяет проводить их определение и при повышении температуры (Табл.3).

Таблица 3. Интенсивность сонолюминесценции (отн.ед.) водных растворов хлоридов элементов в зависимости от температуры (T , °C) и концентрации (C , г/л) растворов при $\nu = 2 \text{ МГц}$, $I = 15 \text{ Вт/см}^2$ ($n=6$).

Определяемый компонент	C, г/л	20°C	40°C	80°C	85°C	90°C	95°C	100°C	105°C	110°C	115°C
LiCl	200	5.1	4.9	4.9	4.8	4.7	4.5	4.3	4.0	4.0	3.8
	400	10.2	10.1	10.0	9.7	9.4	9.1	8.5	7.9	8.0	7.6
CsCl	400	11.1	9.6	5.3	5.7	5.9	7.0	8.3	8.5	9.2	9.0
	600	22.2	19.1	10.5	11.3	12.0	14.2	16.1	17.3	18.0	18.2

При использовании одновременного воздействия УЗ высокой и низкой частот нижняя граница определяемых концентраций ионов магния(II) и кальция(II) в рассолах снизилась до 0.5 г/л (Табл.4). Очевидно, это связано с изменением характера образования и схлопывания кавитационных пузырьков [2,16]. При этом, наилучший результат был получен при использовании одновременного действия УЗ частотой 22 кГц и 4 МГц при максимально возможной интенсивности УЗ.

С использованием предлагаемого метода были

разработаны методики определения основного вещества в растворах теплоносителей «LiCl», «CsCl-1», «CsCl-2», а также в природных рассолах. Также были разработаны методики определения кальция и магния в природных рассолах с использованием одновременного действия УЗ высоких и низких частот.

Правильность разработанных сонолюминесцентных методик проверяли методами гравиметрического анализа, титриметрии и атомно-абсорбционной спектроскопии, а также методом «введено-найденно» (Табл. 5, 6).

Таблица 4. Интенсивность сонолюминесценции (отн.ед.) водных растворов хлоридов магния(II) и кальция(II) в зависимости частоты ультразвука (ν , Гц) и концентрации (C, г/л) растворов.

Определяемый компонент	C, г/л	$\nu=22$ кГц	$\nu=22$ кГц+1МГц	$\nu=22$ кГц+3МГц	$\nu=22$ кГц+4МГц	$\nu=22$ кГц+5МГц
CaCl ₂	0.5	-	-	0.2	0.4	0.2
	1.0	-	0.4	0.6	0.8	0.5
	2.0	-	0.8	1.3	1.7	1.0
	5.0	-	2.7	3.0	4.2	3.9
	10.0	0.4	4.3	6.1	8.2	7.8
MgCl ₂	0.5	-	-	0.1	0.3	-
	1.0	-	0.2	0.4	0.6	0.2
	2.0	-	0.5	0.8	1.3	0.5
	5.0	-	1.7	2.1	3.0	1.1
	100	0.5	3.0	4.3	6.1	2.3

Таблица 5. Результаты определения основного вещества в растворах теплоносителей и рассолах (n=6; P=0.95).

Проба	Введено, г/л	Найдено, г/л							
		Сонолюминесценция				Гравиметрия [13]		ААС [13]	
		УЗ(2.0 МГц)		УЗ(4.0 МГц)					
		$\bar{C}$	S_r	$\bar{C}$	S_r	$\bar{C}$	S_r	$\bar{C}$	S_r
Теплоноситель «CsCl-1»	0	390	0.04	395	0.02	394	0.01	361	0.12
	100	487	0.03	490	0.01	490	0.01	387	0.14
Теплоноситель «CsCl-2»	0	590	0.05	600	0.01	581	0.01	510	0.12
	100	682	0.06	698	0.01	679	0.01	532	0.12
Теплоноситель «LiCl»	0	395	0.02	390	0.01	395	0.01	365	0.12
	100	474	0.01	483	0.02	488	0.01	335	0.11
Рассол*	0	325	0.04	329	0.01	321	0.01	312	0.12
	50	369	0.03	375	0.01	360	0.01	329	0.11

Примечание. *Славянская соледобывающая компания, скважина 1.

Таблица 6. Сравнение результатов определения кальция(II) и магния(II) в рассолах различными методами (n=6; P=0.95).

Определяемый компонент	Введено, г/л	Найдено, г/л							
		Сонолюминесценция				Гравиметрия [13]		ААС [13]	
		УЗ(22.0 кГц)		УЗ(22 кГц+4 МГц)					
		$\bar{C}$	S_r	$\bar{C}$	S_r	$\bar{C}$	S_r	$\bar{C}$	S_r
Рассол. Славянская соледобывающая компания, скважина 1									
Кальций	0	-	-	1.5	0.06	1.45	0.02	1.45	0.03
	5.0	3.9	0.10	6.3	0.06	6.41	0.03	6.44	0.04
Магний	0	-	-	2.5	0.05	2.49	0.02	2.52	0.03
	5.0	4.2	0.10	7.4	0.05	7.44	0.03	7.48	0.04
Рассол. Славянская соледобывающая компания, скважина 2									
Кальций	0	-	-	3.8	0.06	3.76	0.02	1.45	0.03
	5.0	3.9	0.10	9.0	0.05	8.71	0.03	6.44	0.04
Магний	0	-	-	4.0	0.05	3.89	0.03	3.80	0.04
	5.0	4.2	0.10	8.8	0.05	8.84	0.03	9.02	0.04

При определении содержания основного вещества лучшие метрологические характеристики обладала были получены при использовании гравиметрического метода (Табл. 5). Однако, гравиметрия уступает сонолюминесцентной спектроскопии в экспрессности и возможности автоматизации. При определении макропримесей кальция и магния в рассолах лучшие метрологические характеристики результатов анализа были получены при использовании атомно-абсорбционной спектрометрии и титриметрии (Табл. 6). Однако, атомно-абсорбционная спектрометрия и титриметрия уступают сонолюминесцентной спектроскопии в возможности автоматизации. Кроме того, использование этих методов затруднено для анализа горячих теплоносителей и рассолов непосредственно в скважине [16].

Литература

1. Lawrence A. Crum Resource Paper: Sonoluminescence. *J. Acoust. Soc. Am.* 2015. 38(4). 21812205. <http://dx.doi.org/10.1121/1.4929687>
2. Margulis M.A. *Zvukohimicheskie reaktsii i sonoluminiscensia*. Chimia, Moscow, 1986. P. 324. (in Russ).
3. Dezhkunov N.V., Francescutto A., Serpe L., Canaparo R. Sonoluminescence and acoustic emission spectra at different stages of cavitation zone development *Ultrason. Sonochem.* 2018. 40, Part B, 104-109. DOI:10.1016/j.ultsonch. 2017.04.004.
4. Didenko Y.T., Gordeychuk T.V., Koretz V.L. The effect of ultrasound power on water sonoluminescence. *J. Sound. Vibration.* 1991. 147(3), 409-416.
5. Chmilenko F.A., Baklanov A. N. Determination of Alkali and Alkaline-Earth Elements in Table Salt and Sodium Chloride by Sonoluminescence. *J. Analyt. Chem.* 2000. 55(12), 1252-1254.
6. Liu Van, Li Guo-yuan Developing a new spectroscopy analytical method – sonoluminescence. *Spectr. spectral analys.* 2002. 22(6), 1030–1032.
7. Kanthale P., Ashokkumar M., Grieser F. Sonoluminescence, sonochemistry (H_2O_2 yield) and bubble dynamics: Frequency and power effects. *Ultrason. Sonochem.* 2008. 15(1), 143–150.
8. Gielen B., Marchal S., Thomassen J. Influence of dissolved gases on sonochemistry and sonoluminescence in a flow reactor. *Ultrason. Sonochem.* 2016. 31. P. 463-472

Выводы

Таким образом, изучено использование ультразвука высоких частот (2-5 МГц) и одновременного действия УЗ высокой (2-5 МГц) и низкой (22 кГц) частот) для инициирования сонолюминесценции в методе сонолюминесцентная спектроскопия. Показано, что сонолюминесцентная спектроскопия при использовании ультразвука частотой 4 МГц позволяет определять содержание основного вещества в природных рассолах и горячих теплоносителях с лучшими метрологическими характеристиками, чем при использовании УЗ частотой до 2 МГц. Также показано, что использование одновременного действия УЗ высокой и низкой частот для инициирования сонолюминесценции позволяет повысить величину аналитического сигнала кальция и магния в рассолах в 5-10 раз и определять их содержание с требуемыми соляной промышленностью метрологическими характеристиками.

9. Ouerhani T., Pflieger R., Messaoud W.B., Nikitenko S.I. Spectroscopy of Sonoluminescence and Sonochemistry in Water Saturated with N_2 -Ar Mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119(52), 15885–15891. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10221
10. Pflieger R., Ouerhani T., Belmonte T. Use of NH ($A^3\Pi-X^3\Sigma^-$) sonoluminescence for diagnostics of nonequilibrium plasma produced by multibubble cavitation. *Phys. Chem. Phys.*, 2017, 19, 26272-26279. DOI:10.1039/C7CP04813K
11. Petrov I.A., Kuznrtsov V.M. *Electrichekii atomnii stancii*. Moscow, Atomnaya energeticka, 2016. P.234 (in Russ).
12. Furman A.A., Beldy M.P. *Povarennaya sol. Proizvodstvo i primeneniye v chimiceskoi promyshlennosti*. Chimia, Moscow, 1989, P.272 (in Russ).
13. Baklanov A.N., Avdeenko A.P., Chmilenko F.O. *Analytichna chimia kuhonnoi soli i rozsoliv*. DGMA, Kramatorsk, 2011. P. 284. (in Ukr).
14. Havezov I., Tsalev D. *Atomno-absorbtsionny analiz*. Chimia, Leningrad, 1983. P. 142.
15. Yurchenko, O.I., Kalinenko, O.S., Baklanov, A.N., Belov, E.A., Baklanova, L.V. Sonoluminescence Spectroscopy as a Promising New Analytical Method. 2016. *J. Appl. Spectr.*, 83(1), 105-110.
16. Yurchenko, O., Kalinenko, O., Baklanov, O., Baklanova, L. The use of ultrasound for obtaining pharmaceutical grade sodium chloride 2016, *Chemistry and Chemical Technology* 10(3), 337-341 .