

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В.Н. Каразіна

Кафедра хімічної метрології

УДК 541.35

До захисту допускаю



Завідувач кафедри

«13» грудня 2023 р. д.х.н., проф. Олег ЮРЧЕНКО

**СОНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ У ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ. РОЗВИТОК В
КИТАЙСЬКІЙ НАРОДНІЙ РЕСПУБЛІЦІ ТА УКРАЇНІ**

Кваліфікаційна робота магістра

II курсу хімічного факультету

Шуо Гон



Науковий керівник

д.х.н., проф.



О.М. Бакланов

ХАРКІВ 2023

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота містить 73 стор., 21 табл., 12 рис., 74 літературних джерела.

Предмет дослідження – використання сонолюмінесценції у хімічному аналізі у Китайській Народній Республіці та на Україні.

Методи дослідження – порівняльний аналіз існуючих літературних та інтернет- джерел у Китайській Народній Республіці та на Україні.

Результати та їх новизна. Проаналізовані інформаційні джерела що присвячені використанню сонолюмінесценції у хімічному аналізі в Китайській народній республіці та на Україні. Показано, що подальший розвиток нового методу аналізу виходить із наступного: 1)використання однопухирцевої сонолюмінесценції для визначення вмісту розчинених у воді органічних речовин; 2)розвитку теорії і практики щодо використання одночасної дії ультразвуку двох частот для ініціювання сонолюмінесценції: низької і високої, а також низької і надвисокої; 2)використання спеціальних прийомів для підвищення чутливості методу аналізу – сонолюмінесцентна спектроскопія; 3)подальшому використанню методу сонолюмінесцентна спектроскопія для підвищення рівня безпеки систем охолодження реакторів АЕС; 4)подальшому використанню методу сонолюмінесцентна спектроскопія для підвищення рівня безпеки вакуум-випарних апаратів; 5)для створення комплексного підходу щодо автоматизованого аналізу розсолів і високомінералізованих технологічних розчинів; 6)подальшому використанню УЗ надвисокої частоти ≥ 15 МГц для ініціювання сонолюмінесценції та для прямого автоматизованого аналізу технологічних розчинів високої концентрації.

Ключові слова: СОНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ, ТЕХНОЛОГІЧНІ РОЗЧИНИ ВИСОКОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ, БЕЗПЕКА АЕС, БЕЗПЕКА ВАКУУМ-ВИПАРНИХ АПАРАТІВ

ABSTRACT

The qualification work contains 73 pages, 21 tables, 12 figures, and 74 literary sources.

The subject of research is the use of sonoluminescence in chemical analysis in the People's Republic of China and Ukraine.

Research methods – comparative analysis of existing Internet sources in the People's Republic of China and Ukraine.

Results and their novelty. The analyzed information sources devoted to the use of sonoluminescence in chemical analysis in the People's Republic of China and Ukraine. It is shown that the further development of the new method of analysis results from the following: 1) the use of single-bubble sonoluminescence to determine the content of organic substances dissolved in water; 2) development of theory and practice regarding the use of simultaneous action of ultra-sound of two frequencies to initiate sonoluminescence: low and high, as well as low and ultrahigh; 2) use of special techniques to increase the sensitivity of the analysis method - sonoluminescence spectroscopy; 3) further use of the sonoluminescence spectroscopy method to increase the safety level of cooling systems of nuclear power plants; 4) further use of the sonoluminescence spectroscopy method to increase the level of safety of vacuum evaporation apparatus systems; 5) to create a comprehensive approach to the automated analysis of brines, brines and highly mineralized technological solutions; 6) further use of UHF ≥ 15 MHz to initiate sonoluminescence and direct automated analysis of technological developments of ultra-high concentration.

Key words: SONOLUMINISCENCE, TECHNOLOGICAL SOLUTIONS OF HIGH CONCENTRATION, BNZPEKA NPP, SAFETY OF VACUUM-EVAPORATORS

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	5
ВСТУП	6
1 СОНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ТА ЇЇ ВИКОРИСТАННЯ У ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ. ДОСЛІДЖЕННЯ КИТАЙСЬКИХ ВЧЕНИХ	9
1.1 Сонолюмінесценція як фізичне явище. Основні поняття	9
1.2. Сонолюмінесценція одиночної бульбашки та тиск ультразвуку у спиртових водних розчинах різної концентрації. Дослідження китайських вчених	10
1.2.1 Явище гістерезису в однопухирцевій сонолюмінесценції	12
1.2.2 Сонолюмінесценція водно-спиртових сумішей при різних концентраціях спирту	16
1.3 Вплив магнітного поля на сонолюмінесценцію	16
1.4 Перспективи розвитку науки щодо сонолюмінесценції та її застосування в техніці і хімічному аналізі	17
1.4.1 Стабільність бульбашки сонолюмінесценції	19
1.4.2 Перспективи розвитку методу сонолюмінесценції та його застосування у хімічному аналізі	24
2 ДОСЛІДЖЕННЯ ВЧЕНИХ УКРАЇНИ ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ СОНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ У ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ	28
2.1 Сонолюмінесцентна спектроскопія у визначенні звукохімічно-активної енергії ультразвуку	29
2.2 Використання методу сонолюмінесценції у хімічному аналізі	33
2.3 Використання ультразвуку високої частоти як джерела сонолюмінесценції	37
2.4 Використання методу сонолюмінесценції в аналізі розсолів	43
2.5 Використання методу сонолюмінесценції у автоматизованому аналізі розсолів	46
2.6. Використання ультразвуку надвисокої частоти у визначенні вмісту основної речовини, а також домішок солей Ca та Mg у розсолах	47
2.7 Визначення вмісту калію та літію в розсолах методом сонолюмінесценції	56
ВИСНОВКИ	64
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	67

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

УЗ – ультразвук;

АП – аналітичний процес;

ІС – інтенсивність сонолюмінесценції;

СпС – спектри сонолюмінесценції;

ПААС – полум'яна атомно-абсорбційна спектрометрія;

СС – сонолюмінесцентна спектроскопія;

БПС - багатопухирцева сонолюмінесценція;

ОПС - однопухирцева сонолюмінесценція;

ПЗАЕ - поглинена звукохімічно-активна енергія;

ПКМ – порівняльний калориметричний метод.

ВСТУП

Актуальність теми. Метод хімічного аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія є вкрай важливим для деяких галузей промисловості таких як соляна промисловість, ядерна енергетика. Для соляної промисловості дуже важливим є підтримання ефективних і безпечних теплофізичних характеристик вакуум-випарних апаратів. Для цього вкрай необхідним є можливість автоматичного визначення вмісту NaCl у природних розсолах безпосередньо у свердловині (280-450 г/л). Для систем охолодження ядерних реакторів є дуже важливим визначення вмісту основної речовини у сольових теплоносіях типу “CsCl-1”(600 г/л), “CsCl-2”(400 г/л) та “LiCl”(400 г/л) [1].

Найбільш розвинену ядерну енергетику та найбільш розвинену соляну промисловість із усіх країн світу має Китайська Народна Республіка. Саме тому, перші результати щодо можливості використання сонолюмінесценції у хімічному аналізі були отримані китайськими вченими ще у 1994 році. Професор Лі-у-Ван (Пекінський медичний інститут), при підтримці Національного фонду природничих наук Китаю, провів дослідження і запропонував використовувати сонолюмінесценцію, зокрема емісійні лінії металів, для визначення вмісту лужних металів у воді, сечі та лімфі. Проте, опублікувати результати своїх досліджень професор Лі-у-Ванг вирішив тільки у 2001 році [2-4]. Саме китайським вченим належить відкриття, що крім багатопухирцевої сонолюмінесценції є і однопухирцева сонолюмінесценція. Китайські вчені Цуй Вейчен, Чень Вейчжун, Чжоу Чао, Ці Шуйбао, Лян Цзіньфу та Ту Цзюань (Інститут акустики, Нанкінський університет, Ключова лабораторія сучасної акустики, Міністерство освіти, Нанкін) дослідили однопухирцеву сонолюмінесценцію у водному розчині спирту за різних звукових тисків. Авторами показано можливість використання однопухирцевої сонолюмінесценції для визначення концентрації спиртів у водно-спиртових сумішах [5, 6].

Український вчений Чмиленко зі співавторами розробив теоретичні основи методу сонолюмінесценції, показавши, що даний метод аналізу може

бути використаний лише для визначення вмісту тих елементів, для яких у вигляді металу, температура кипіння $\epsilon < 2700^{\circ}\text{C}$, а енергія іонізації $\epsilon < 7650$ еВ. При цьому, були розроблені нові методики визначення 16 елементів у мінералізованих водах і розсолах з використанням для ініціації сонолюмінесценції УЗ низької частоти. Перша наукова робота Чмиленко зі співавторами вийшла у 2000 році, ставши першою публікацією, де було експериментально показано можливість використання фізичного явища сонолюмінесценція у хімічному аналізі.

Новий метод хімічного аналізу отримав назву сонолюмінесцентна спектроскопія. Чмиленко зі співавторами розпочали дослідження щодо використання УЗ високої частоти для ініціювання сонолюмінесценції в методі хімічного аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія, а також показав переваги УЗ високої частоти над УЗ низької частоти при аналізі на вміст основної речовини технологічних розчинів та розсолів [7,8].

На кафедрі хімічної метрології ХНУ ім. В.Н. Каразіна за ініціативою професора Юрченка Олега Івановича ведуться наукові дослідження щодо подальшого розвитку методу аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія. При цьому проводяться дослідження з використанням [9]: 1) УЗ надвисокої частоти як джерела сонолюмінесценції; 2) одночасної дії УЗ високої частоти та УЗ низької частоти як джерела сонолюмінесценції; 3) одночасної дії УЗ надвисокої частоти та УЗ низької частоти як джерела сонолюмінесценції.

Юрченко зі співавторами при цьому розробив наступне[9-18]:

1) основні теоретичні положення щодо використання одночасної дії ультразвуку двох частот для ініціювання сонолюмінесценції. Юрченко зі співавторами показав, що одночасна дія УЗ двох різних частот призводить не тільки до зменшення розміру кавітаційних пухирців, але і до значного на 1-3 порядки збільшення їх сумарного об'єму, що у свою чергу призводить до підвищення чутливості аналізу методом сонолюмінесцентна спектроскопія на 1-2 порядки. При чому, ефект підвищення чутливості тим більший, чим більша різниця частот ультразвуків, що використовуються;

2) концепцію використання методу аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія для підвищення рівня безпеки систем охолодження реакторів АЕС;

3) концепцію використання методу аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія для підвищення рівня безпеки систем вакуум-випарних апаратів. При цьому, було створено комплексного підходу щодо автоматизованого аналізу розсолів безпосередньо у свердловині, що дало змогу як підвищити рівень безпеки вакуум-випарних апаратів, так і покращити їх техніко-економічні показники роботи;

4) концепцію використання УЗ надвисокої частоти ≥ 15 МГц для ініціювання сонолюмінесценції та прямого автоматизованого аналізу технологічних розчинів надвисокої концентрації.

Постановка пропонуємої роботи пов'язана з необхідністю аналізу відкритих джерел інтернету та літератури щодо сучасного стану методу аналізу – сонолюмінесцентна спектроскопія у Китаї та на Україні. Перспективах розвитку методу аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія, а також його місця в аналітичній хімії.

Об'єкт дослідження- сонолюмінісценетна спектроскопія, а також теорія сонолюмінесценції у Китайській Народній Республіці та на Україні.

Предмет дослідження – використання сонолюмінесценції у хімічному аналізі у Китайській Народній Республіці та на Україні.

Методи дослідження – порівняльний аналіз існуючих літературних та інтернет- джерел у Китайській Народній Республіці та на Україні.

Завдання дослідження. У відповідності до поставленої мети дослідження нам необхідно виконати такі завдання.

1. Проаналізувати існуючі літературні та інтернет джерела щодо відомостей стосовно сонолюмінесценції, а також її використання у хімічному аналізі.

2. Проаналізувати існуючі літературні та інтернет джерела щодо розвитку методу сонолюмінесценції у Китайській Народній Республіці та на Україні.

1 СОНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ТА ЇЇ ВИКОРИСТАННЯ У ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ. ДОСЛІДЖЕННЯ КИТАЙСЬКИХ ВЧЕНИХ

1.1 Сонолюмінесценція як фізичне явище. Основні поняття

Сонолюмінесценція виникає завдяки дії УЗ на водні та інші розчини і була відома імовірно ще з 30 - х років 20 сторіччя, в основному у якості фізичного явища[18].

Сонолюмінесценція при достатній інтенсивності УЗ виникає в різноманітних розчинах і тільки за умови виникнення кавітації [19]. Сонолюмінесценція виникає внаслідок нагрівання суміші пари з рідиною у пухирці в під час схлопування[15].

Слід зазначити, що в квітаційному пухирці в окремих точках температура може бути ≥ 10000 °С. При цьому, середня температура становить 2700 °С [19-22].

Спектр сонолюмінесценції імовірно складається з таких компонентів[15]:

1)смуги $\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O} + h\nu$ (270-280нм) (це основний континіум сонолюмінесценції);

2) смуги $\text{OH}^* \rightarrow \text{OH}^- + h\nu$ (300–310 нм) ;

3)емісійних ліній лужних, а також лужноземельних металів;

4)хемилюмінесценції органічних речовин [19, 22].

Сонолюмінесценція є дуже важливим методом при дослідження [23-31]:

1)енергетики звукохімічних реакцій;

2)механізмів звукохімічних реакцій.

Це може бути пояснено так[24]:

1)сонолюмінесценція є без інерційним методом і не впливає на властивості системи;

2) для реєстрації сонолюмінесценції зовсім не потрібне ніяке втручання в процес кавітації.

Наукометричні дослідження щодо кавітації показали таке [2-5, 3-31]:

- 1) існує близько 2000 робіт присвячених дослідженню сонолюмінесценції;
- 2) практично 90 % робіт присвячені вивченню саме фізичної її суті;
- 3) 80% з них присвячені використанню сонолюмінесценції у фізичній хімії;
- 4) близько 60% з них присвячені використанню сонолюмінесценції у звукохімії;
- 5) тільки 10% робіт присвячені використанню у хімічному аналізі.

Трохи пізніше я зупинюсь на самих кращих з них.

1.2. Сонолюмінесценція одиночної бульбашки та тиск ультразвуку у спиртових водних розчинах різної концентрації. Дослідження китайських вчених

Під дією УЗ, внаслідок кавітаційних явищ, у рідині утворюються кавітаційні пухирці. У процесі розширення, а також згортання пухирців утворюється [19-28]:

- 1) дуже висока температура;
- 2) дуже високий тиск.

При досягненні певної інтенсивності виникне світлове явище з великою кількістю сонолюмінесцентних пухирців. Таке явище і називається багатопухирцевою сонолюмінесценцією (БПС) [19].

Стабілізація поодиноких пухирців у дегазованій воді була досягнута за допомогою УЗ суспензії і це було покладено в основу розробки теорії однопухирцевої сонолюмінесценції [19].

На інтенсивність світла сонолюмінесценції впливає багато факторів [20-24]:

- 1)рідина та її вид;
- 2)температура розчину;
- 3)в'язкість;
- 4)атмосферний тиск;
- 5)звуковий тиск;
- 6)кількість розчиненої речовини;
- 7)концентрація розчиненої речовини;
- 8)природа розчиненої речовини.

Проведені дослідження щодо взаємозв'язку між інтенсивністю сонолюмінесценції і концентрацією етанолу при різних параметрах ультразвуку. На інтенсивність сонолюмінесценції впливає введення спирту. При чому, відносно невелика кількість введеного спирту може не тільки зменшити, але і повністю погасити сонолюмінесценцію розчину. Інтенсивність сонолюмінесценції зменшується зі збільшенням кількості введеного спирту[25-28].

Проведені дослідження щодо взаємозв'язку між концентрацією розчинених газів і ефектом гасіння сонолюмінесценції. Результати досліджень показують, що коли концентрація розчиненого газу в розчині незначна, то це призводить до гасіння сонолюмінесценції [23].

Проведені дослідження, щодо впливу концентрації спирту на інтенсивність однопухирцевої сонолюмінесценції (ОПС). Встановлено, що додавання спирту може посилити інтенсивність ОПС в розчині. Слід зазначити, що ці дослідження проводилися за фіксованих експериментальних параметрів таких як [24]:

- 1)звуковий тиск;
- 2)потужність УЗ;
- 3)інтенсивність УЗ;
- 4)частота УЗ.

Чжао Го зі співавторами виявили зв'язок між концентрацією розчиненої речовини, звуковим тиском та інтенсивністю ОПС. При цьому, вплив частотного діапазону звукового тиску не досліджувався. [26].

У концентрованому спиртовому розчині інтенсивність сонолюмінесценції окремої бульбашки змінюється залежно від звукового тиску. При низькій концентрації спирту, ОПС є незначною [26].

Було встановлено взаємозв'язок між ОПС та тиском УЗ при різних концентраціях спиртововодних розчинів. При малих концентраціях спирту (до 0,001 %), зі збільшенням концентрації спирту крива залежності ОПС від тиску УЗ зміщується в напрямку низького звукового тиску (рис. 1.1)[28].

Інтенсивність сонолюмінесценції збільшується зі збільшенням концентрації спирту у ОПС. Інтенсивність сонолюмінесценції БПС зменшується зі збільшенням концентрації спирту. При подальшому збільшенні концентрації спирту співвідношення між інтенсивністю сонолюмінесценції та концентрацією спирту змінюється)[29].

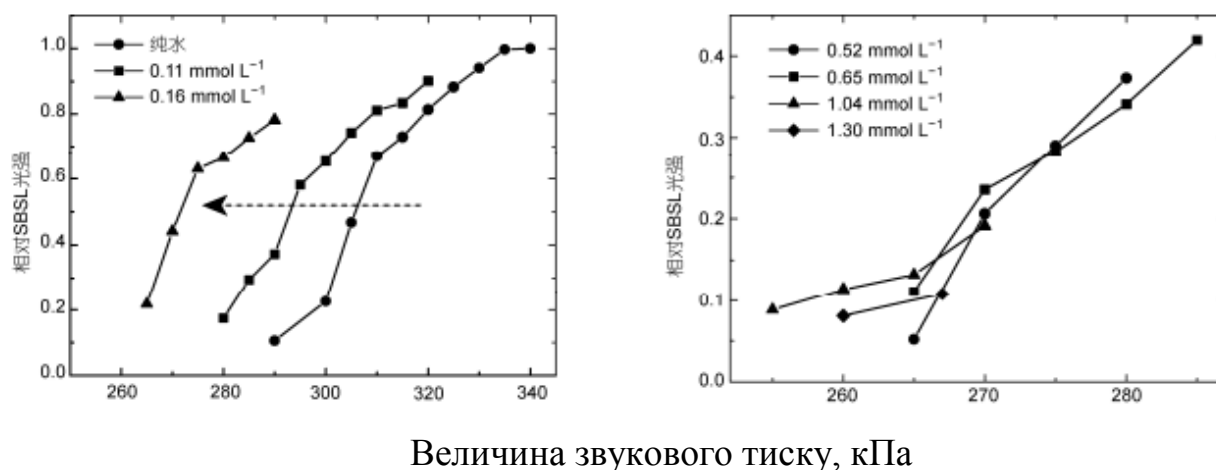


Рис. 1.1 Залежність інтенсивності сонолюмінесценції від величини звукового тиску, концентрації та природи спиртів.

Отримані результати допомагають глибше зрозуміти як ОПС так і БПС [28].

1.2.1 Явище гістерезису в однопухирцевій сонолюмінесценції

При спостереженні за процесом сонолюмінесценції можна побачити процес появи, зростання та схлопування кавітаційного пухирця. При збільшенні звукового тиску до порогового значення виникає ОПС. Пухирець, внаслідок підвищення температури в результаті збільшення звукового тиску,

починає світитися. При подальшому збільшенні звукового тиску до 1 кПа, пухирець схлопується. Цей поріг звукового тиску називається верхньою межею ОПС. Явище, яке забезпечує появу ОПС, називається гістерезисом сонолюмінесценції. Це є співвідношення між інтенсивністю ОПС і величиною звукового тиску у воді при якому інтенсивність сонолюмінесценції зростає на 10 % (рис.1.2) [28].

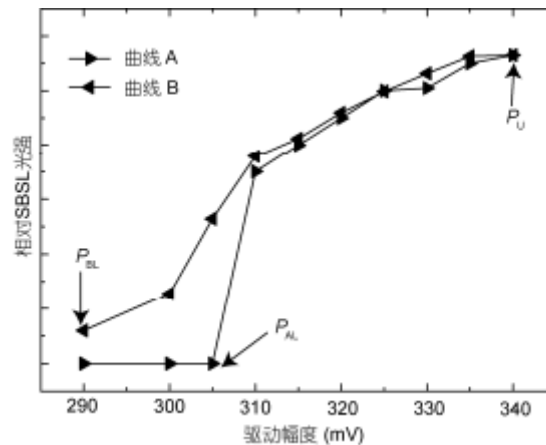


Рис. 1.2 Інтенсивність ОПС як функція звукового тиску [21].

Крива В відображує зміну інтенсивності ОПС від низького звукового тиску до високого звукового тиску [28].

Крива А вказує на те, що коли звуковий тиск досягає деякого критичного значення, то починає відбуватися ОПС [23].

Коли звуковий тиск збільшуватися до критичного значення, кавітаційний пухирець схлопується[24].

При зменшенні звукового тиску зменшується і інтенсивність сонолюмінесценції. Слід зазначити, що навіть при дії мінімального звукового тиску можливо виявити сонолюмінесценцію [28].

1.2.2 Сонолюмінесценція водно-спиртових сумішей при значеннях концентраціях спирту

Була досліджена сонолюмінесценція водно-спиртових сумішей при різних концентраціях спирту. Крива залежності між ОПС та зміною звукового тиску показана на рис. 1.1[29].

Крива залежності між ОПС та зміною звукового тиску має такі зони[29-33]:

1)*Зона підвищення.* Коли концентрація спирту є незначною (рис. 1.1). В цій зоні розташований максимально можливий за даних умов звуковий тиск. При чому, зі збільшенням концентрації спирту ІС БПС зменшується, а ОПС збільшується [28]. Встановлено, що додавання невеликої кількості спирту до дегазованого розчину може збільшити БПС. При подальшому збільшенні концентрації спирту верхня і нижня межі звукового тиску під мають тенденцію до зниження[33-35].

2)*Зона низької концентрації спирту – зона посилення.* Інтенсивність ОПС змінюється залежно від звукового тиску. Концентрація спирту була 0,110 і 0,160 ммоль/л відповідно. Міцність пухирця зростає зі збільшенням концентрації спирту[24].

3) *Зона падіння.* Коли концентрація спирту вища ніж у попередньому випадку, то крива залежності звукового тиску від інтенсивності сонолюмінесценції змінюється пропорційно концентрації. Концентрація спирту була в цих дослідях була 0,160, 0,260, 0,420 і 0,520 ммоль/л відповідно. Встановлено що зі збільшенням концентрації спирту інтенсивність БПС зменшується[26].

Спирт відноситься до летких ПАР. Коли спирт приливається у дистильовану воду, він дуже швидко, під час дії УЗ, за рахунок кавітаційних ефектів, накопичується усередині кавітаційних пухирців. Тобто, додавання спирту призводить до зміни фізичних властивостей кавітаційних пухирців. Таким чином, незначна кількість доданого спирту призводить до значних змін щодо інтенсивності сонолюмінесценції[25].

Концентрація спирту на межі розділу газ-рідина може бути розрахована за рівнянням Гіббса-Дюгема[22]

$$\Gamma_s = -(1/kT)(d\gamma/d\ln C_s),$$

4) *Плоска зона*. Концентрація спирту в нашому досліді 0,520, 0,650, 1,040 і 1,300 ммоль/л відповідно. В цій зоні, явної залежності між змінами звукового тиску і концентрацією спирту немає, але при цьому кут нахилу характеристичної кривої буде все ж таки трохи зменшуватися при підвищенні концентрації спирту [26].

У фазі, коли відбувається розширення пухирця, введений в воду спирт починає випаровуватися. А у фазі стиснення пухирця, внаслідок високої температури, а також високого тиску усередині пухирця, відбувається викид спирту. Спирт при цьому розкладається. На цей процес використовується енергія, що призводить до зменшення інтенсивності сонолюмінесценції. Після того, як спирт, що знаходиться на поверхні пухирця, потрапить у його середину, то це призведе до накопичення спирту усередині пухирця [28-33]. У спиртовому водному розчині розчинені гази, що залишилися в бульбашках, при дії УЗ більше 5 хв. є інертними газами. Чим більша об'ємна концентрація спирту, тим більше молекул спирту накопичується на межі розділу газ-рідина [28].

Є гіпотеза про вплив концентрації спирту на появу сонолюмінесценції у воді [25]:

- 1) розкладання спирту споживає енергію, а вуглеводневий газ, що утворюється при розкладанні спирту впливає на адіабатні властивості газу в пухирці і, внаслідок цього, знижує інтенсивність сонолюмінесценції;
- 2) додавання спирту змінює поверхневий натяг, а також летючість і інші фізичні властивості води. Радіус кавітаційного пухирця змінюється, і при достатніх концентраціях спирт вплине на стабільність сонолюмінесценції пухирців.

1.3 Вплив магнітного поля на сонолюмінісценцію

Авторами роботи [29] досліджено вплив магнітного поля на процеси сонолюмінісценції. При цьому авторами виконано наступне [29]:

- 1) запропоновані рівняння руху пухирця під дією магнітного поля;
- 2) встановлено природу, а також дію додаткового тиску на рух окремого пухирця;
- 3) зі збільшенням напруженості однорідного магнітного поля, тиск зростає лінійно. При цьому швидкість розширення окремого пухирця значно зменшується. А максимальний радіус також зменшується. Крім того, швидкість схлопування окремого пухирця також зменшується;
- 4) зміна картини вібрації пухирців має подібний ефект до збільшення статичного тиску.

Під дією збуджуючого звукового поля на рухомі молекули води діє сила Лоренца в магнітному полі. Завдяки цій силі зовнішнє магнітне поле впливає на кавітаційні бульбашки у воді.

Авторами роботи [28] встановили динаміку бульбашки з урахуванням впливу магнітного поля, склали відповідні рівняння.

Зі збільшенням магнітного поля пухирця, його швидкість розширення зменшується. При цьому, максимальний радіус розширення пухирця також зменшується. Тобто, магнітне поле гальмує рух пухирця [28].

З точки зору руху пухирця, застосування зовнішнього магнітного поля має такий же ефект, як збільшення статичного тиску. Ця модель імітує додатковий тиск, який чинить магнітне поле на пухирець. Ці дослідження пояснюють взаємодію між магнітним полем і пухирцями. Однак, слід зазначити, що механізм дії пухирців ще дуже недосконалий і потребує подальшого дослідження [29].

1.4 Перспективи розвитку науки щодо сонолюмінесценції та її застосування в техніці і хімічному аналізі

Авторами роботи [30]: Ю Їн, ШІ Сін, ЛЮ Чень, ВАН Хайфен із Школи оптоелектронної інформації та комп'ютерної інженерії Шанхайського університету поднята тема щодо сонолюмінесценції та її застосування в техніці та аналітичній хімії.

Сонолюмінесценція - це фізичне явище, коли рідина піддається дії потужного УЗ. При цьому, в рідині виникає так звана «звукова кавітація». Також в рідині з'являються кавітаційні пухирці, які миттєво зменшуються до малого об'єму і при цьому, виникає світіння. Розрізняють однопухирцеву і багатопухирцеву сонолюмінісценцію (ОПС та БПС). У цьому розділі я розгляну з цього приводу деякі публікації китайських та закордонних вчених [30-53].

У 1930-х роках у Кельгенському університеті(Німеччина) Френцель і Шультес першими повідомили щодо фізичного явища сонолюмінесценція. Під час проведення звукохімічних експериментів, Френцель і Шультес використовували УЗ для прискорення проявлення фотографій. Вони помістили УЗ перетворювач у контейнер, наповнений проявником і побачили на проявленій плівці крихітні яскраві плями. Кожне включення УЗ перетворювача супроводжувалося появою таких плям. Це явище вони назвали сонолюмінісценцією [30-35].

Була висунута гіпотеза, що сонолюмінісценція пов'язана зі статистичним електричним розрядом внаслідок тертя між кавітаційними бульбашками та рідиною. Слід зазначити, що в 1894 році Торікрофт і Барнабі, оглядаючи великий військовий корабель, побачили пошкодження гвинта цього корабля. Вони думали, що кавітаційні бульбашки утворюються під час обертання гвинта. У 1917 році Релей досліджував кавітаційні явища і показав, що у стиснутій рідині, коли порожнини стискаються, утворюється деяка кількість енергії. Це явище отримало назву ранньої кавітації[35-37].

У 1933 році італійськи вчені Марінеско і Тріллат виявили, що на зануреній у воду фотопластинці з'являються цікаві туманні візерунки, які вважалися формою звуку [38-40]. У 1937 році англійські фізикохімік Чембер вивчив близько 35 рідин і отримав зв'язок між фізичними параметрами УЗ та інтенсивністю сонолюмінесценції. Було встановлено, що інтенсивність сонолюмінесценції зростає зі зниженням температури досліджуємої рідини [41-44].

Сонолюмінесценція, що з'являється при дії УЗ на рідину, має надзвичайно низьку стабільність. Утворюється велика кількість бульбашок, які взаємодіють одна з одною. Більшість бульбашок існують дуже короткий час і навіть зникають миттєво. Таке явище сонолюмінесценції, створене великою кількістю бульбашок, називається багатопухирцевою сонолюмінесценцією (БПС)[45-48].

Прогрес дослідження БПС є дуже повільним. До 1989 року Гайтан, докторант Університету Міссісіпі разом зі своїм наставником Крамом [49] успішно реалізував появу БПС і показав, що БПС має відносно вищу стабільність ніж ОПС.

У 2018 році Pflieger використав УЗ для створення БПС. Для дослідження БПС ним було використано метод поєднання оптичної спектроскопії та ультразвукової хімічної активності. Він встановив, що сонохімічна активність і інтенсивність сонолюмінесценції не залежать від природи розчиненого газу. Зміна положення джерела УЗ призводить до зміни інтенсивності сонолюмінесценції та сонохімічної активності в окремих точках об'єму досліджуемого розчину[49].

Багато китайських університетів проводять дослідження сонолюмінесценції, наприклад Хуй Вейчен і Чень Вейчжун з Інституту акустики Нанкінського університету вивчали ОПС. В університеті Цінхуа професорами Ань Юй та Чжан Веньцзюань були проведені дослідження стабільності багатопухирцевої сонолюмінесценції[51].

В даний час дослідження теорії сонолюмінесценції поділяються на наступні[52]:

- 1) дослідження механізму ОПС;
- 2) дослідження механізму БПС.
- 3) стабільність кавітаційних пухирців.

Механізм БПС та ОПС

Першим запропонованим механізмом є гальмівне випромінювання, яке викликане ударними хвилями УЗ. Теорія полягає в тому, що ударна хвиля, що збирається в бульбашці, створює тиск усередині бульбашки. Сильне і швидке підвищення температури призводить до іонізації молекул газу в середині кавітаційного пухирця, що викликає світіння [33]. Теоретично відомо, що довжина хвилі електронного гальмівного випромінювання залежить від кінетичної енергії вільних електронів при їх зіткненні, а також від кінетичної енергії вільних електронів у плазмі [34].

Кінетична енергія безперервно розподіляється, тому отриманий кінцевий спектр є безперервним [35].

Найбільш прийнятною на теперішній час є теорія гальмівного випромінювання електронів. Тобто висока температура, що створюється бульбашкою під час процесу стиснення, викликає іонізацію газу. Завдяки чому, іонізовані електрони створюють гальмівне випромінювання через зіткнення з атомами та іонами. Модель ефективно пояснює незалежну від довжини хвилі ширину імпульсу сонолюмінесценції бульбашки аргону [36]. Однак, при цьому слід зазначити, що цей теоретичний механізм ще потребує подальшого дослідження [37].

1.4.1 Стабільність бульбашки сонолюмінесценції

Стійкість кавітаційних бульбашок залежить від [38]:

- 1) стабільності форми бульбашок;
- 2) величини дифузійного балансу;
- 3) позиційної стійкості бульбашок.

Також на стабільність сонолюмінесценції впливають наступні фактори [39]:

- 1) властивості рідини,
- 2) температура рідини,
- 3) тиск навколишнього середовища,
- 4) зовнішній тиск,
- 4) в'язкість рідини.

Сонолюмінесценція одиночної бульбашки є унікальним явищем. Нелінійне коливання окремої бульбашки під дією достатньо сильного звукового поля спричиняє бурхливе згортання бульбашки і утворює пікосекундні світлові імпульси. Стандартним спектром сонолюмінесцентного випромінювання однієї бульбашки є невиразний безперервний спектр з температурою від 7000 до 2×10^6 К. Спектр в діапазоні 200-810 нм адаптований до випромінювання чорного тіла[40].

На рис. 1.3 наведено пристрій для отримання сонолюмінесценції одиночної бульбашки [30]. П'єзоелектрична кераміка посилює прості гармонійні сигнали коливань. Сигнал перетворюється на звукові хвилі для збудження резонансного режиму колби з водою. Центр кавітації знаходиться у середині колби і випромінює світло синхронно із звуковою хвилею в заданому діапазоні звукового тиску[30].

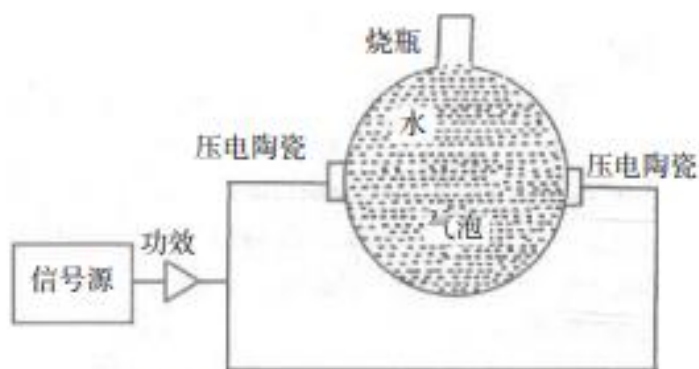


图 1 单泡声致发光常用装置^[17]

Рис. 1.3 Установка для отримання однопухирцевої сонолюмінесценції

У 1985 році англійський вчений Крам побачив першу появу сонолюмінесценції з однією бульбашкою. Метод ОПС на відміну від БПС включає часткову дегазацію досліджуємого розчину. Прилад Кама представлений на

рис. 1.4. До обох кінців циліндра прикріплено керамічні шматки під напругою. В експерименті керамічні шматки можуть створювати стоячі УЗ хвилі з частотою від 20 до 100 кГц. Зміна частоти УЗ викликає періодичні пульсації бульбашок. У той момент, коли пухирець схлопується, з'являється світловий імпульс тривалістю приблизно 100 пс (рис. 1.4) [38].

Крамом показано, що у вигляді циліндричної резонансної порожнини, маленька яскрава пляма посередині є акустичною емісією бульбашки[38].

Діденкодевідкрив окремі гази в деяких органічних рідинах, що з'являються під дією УЗ[39].

БПС має більшу інтенсивність ніж ОПС [44].



图 2 单泡声致发光气泡

Рис. 1.4 Однопухирцева сонолюмінесценція

Young та ін. [39] спостерігав спектр сонолюмінесценції одиночної бульбашки у воді. Вважається, що механізми однопухирцевої сонолюмінесценції та багатобульбашкової сонолюмінесценції є взаємовиключними. Для подальшого вивчення однобульбашкової сонолюмінесценції та властивостей рідини у фосфорній кислоті, сірчаній кислоті, гліцерині була проведена велика кількість експериментів в вище наведених розчинах.

У концентрованій сірчаній кислоті 85,0% була вивчена ОПС та БПС. При цьому, було введено різні інертні гази різної концентрації і проведено велику кількість експериментів. Експериментальні результати показують, що

сірчана кислота без інертних газів має кращу яскравість сонолюмінесцентних бульбашок[45].

Цуй Вейчен з Нанкінського університету[23] досліджував етанол під різними звуковими тисками. Зі збільшенням концентрації етанолу крива залежності «концентрація етанолу – величина звукового тиску» зміщується в напрямку низького звукового тиску. Встановлено, що інтенсивність сонолюмінесценції залежить від концентрації етанолу. Коли концентрація етанолу збільшується, то інтенсивність БПС зменшується [23].

Інтенсивність світла бульбашкової сонолюмінесценції зменшується коли етанол досягає певної концентрації. Нахил кривої залежності інтенсивності сонолюмінесценції від звукового тиску збільшується зі зменшенням концентрації етанолу[43].

В даний час дослідження однобульбашкової сонолюмінесценції в основному зосереджені на такому[45]:

- 1)теорії щодо тривалості імпульсу сонолюмінесценції;
- 2)теорії спектральних ліній;
- 3)моделі для вивчення принципу сонолюмінесценції.

В експерименті визначили параметри, які впливають на ОПС[46]:

- 1)тиск навколишнього середовища,
- 2)розмір звукового поля,
- 3)в'язкість рідини.

Механічні характеристики бульбашок вивчаються за допомогою комбінації процесів. У дослідженні БПС Grieser зі співавторами [44-46] повідомили щодо досліджень дії ПАР на БПС.

На рис. 1.5 показано зображення БПС.

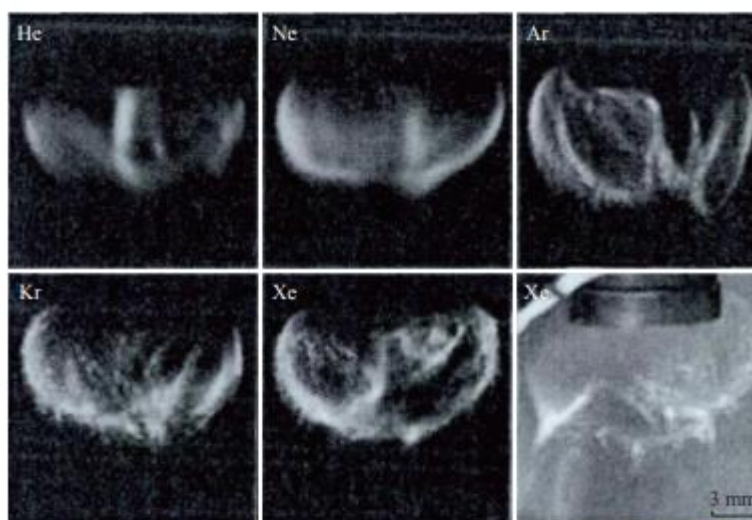


图3 饱和有不同稀有气体的85%浓硫酸的多泡声致发光图^[20]

Рис. 1.5. Зображення БПС

Дослідження впливу інтенсивності сонолюмінесценції показало, що гасіння БПС спричинене тепловими бульбашками викликає утворення і накопичення продуктів розпаду всередині кавітаційного пухирця, а також випаровування летких розчинених речовин. Результати досліджень показали, що середня температура кавітаційних бульбашок спиртового продукту визначається як температура, що вища за температуру до схлопування бульбашки на 10-30 °C[44-46].

Механізм світлової та ОПС однаковий. Різні характеристики люмінесценції та однопухирцевої сонолюмінесценції в основному пов'язані з фізичними властивостями пухирця. Ступіні розпаду різних кавітаційних пухирців бувають різними. Експериментально доведено, що розподіл кавітаційних бульбашок в ультразвуковому полі нерівномірний[44-46]. Кавітаційні пухирці здатні утворювати деякі особливі стабільні структури, такі як кластери бульбашок та інші складні конструкції. Причину таких утворень на даний момент неможливо пояснити теоретично[47-55].

Сучасні дослідження в основному зосереджені на складності люмінесценції з кількома бульбашками. Також дослідження зосереджені на вивченні впливу параметрів УЗ на величині інтенсивності ОПС та БПС. Також вивча-

ють вплив інтенсивності звукового тиску та параметрів, пов'язаних із рідиною на величину інтенсивності БПС та ОПС [47-49].

При дослідженні дії УЗ на насичений водний розчин аргону англійський вчений Джонсон зі співавторами виявили, що інтенсивність сонолюмінесценції насичених аргонем розчинів та їхні спектри сонолюмінесценції вказують на те, що радикали ОН випромінюють відносно низько. Були зареєстровані спектри сонолюмінесценції радикалів гідроксилу при частоті ультразвуку при 116 кГц. А при підвищенні частоти УЗ до 1 МГц спектри сонолюмінесценції були менш виражені ніж при частоті УЗ 116 КГц. Цей результат показує залежність інтенсивності сонолюмінесценції від частоти УЗ [47, 48].

Кавітаційна модель багатобульбашкової сонолюмінесцентної включає миттєву кавітацію та стабільну кавітацію. Миттєва кавітація існує дуже короткий час[49, 50].

Вченими Ань Юй та Чжан Венцзюань[37-48] на основі експериментальних досліджень та розрахунку моделі стабільної кавітації було встановлено, що форма бульбашкового ланцюга, значно більша, ніж у однієї бульбашки. При чому, концентрація розчиненого газу (аргону) може бути різною в різних пухирцях. Це призводить до різної величини звукового тиску і до різної інтенсивності БПС [34-53].

1.4.2 Перспективи розвитку методу сонолюмінесценції та його застосування у хімічному аналізі

Для реєстрації БПС використовували неточний метод - фотографування з використанням скляної фотопластинки. У зв'язку з чим, було зареєстровано тільки основний континуум БПС – сонолюмінесценцію збудженої молекули води [53].

Тейлор і незалежно від нього Джармен, використавши таку апаратуру [53]:

- 1) монохроматор;

2)фотопомножувач;

3)широкосмуговий підсилювач.

Тейлор і незалежно від нього Джармен виділили спектри БПС лужних, а також лужноземельних металів[53]. Сегал зі співробітниками [54] встановили наявність дублетів деяких спектральних ліній лужних металів. Крім того, вони встановили основну причину зникнення в кисневій атмосфері не тільки азоту, але і деяких ліній лужних елементів. На їхню думку це викликано хімічною реакцією між азотом та лужними металами.

Маргуліс зі своїми співавторами [55], а потім незалежно від них також і Барбер зі своїми співавторами [56] навели докази того, що причина БПС як лужних, а також і лужноземельних металів заключається у наступному:

- 1)нагрів області, яка знаходиться біля кавітаційних пухирців;
- 2)випаровування солей лужних, а також лужноземельних металів;
- 3)розпад на атоми цих металів;
- 4)збудження атомів.

Використання БПС у хімічному аналізі на теперішній час значно менше ніж у звукохімії та фізхімії. Це пов'язано з недостатньою кількістю необхідних досліджень [20].

Komatsu M. разом зі співпрацівниками [56] використовували БПС для збільшення величини аналітичного сигналу у хемілюмінесценції.

Професор Лі-у-Ван (Пекінський медичний інститут), при підтримці Національного фонду природничих наук Китаю, провів дослідження і запропонував використовувати сонолюмінесценцію, зокрема емісійні лінії металів, для визначення вмісту лужних металів у воді, сечі та лімфі. Проте, опублікувати результати своїх досліджень професор Лі-у-Ванг вирішив тільки у 2001 році [1-4]. Саме китайським вченим належить відкриття, що крім багатопухирцевої сонолюмінесценції (БПС) є і однопухирцева сонолюмінесценція (ОПС). Китайські вчені Цуй Вейчен, Чень Вейчжун, Чжоу Чао, Ці Шуйбао, Лян Цзіньфу та Ту Цзюань (Інститут акустики, Нанкінський університет, Ключова лабораторія сучасної акустики, Міністерство освіти, Нанкін) дослі-

дили однопухирцеву сонолюмінесценцію (ОПС) у водному розчині спирту за різних звукових тисків. Авторами показано можливість використання однопухирцевої сонолюмінесценції для визначення вмісту спиртів у водно-спиртових сумішах [5, 6].

Український вчений Чмиленко зі співавторами розробив теоретичні основи методу сонолюмінесценції, показавши, що даний метод аналізу може бути використаний лише для визначення вмісту тих елементів, для яких у вигляді металу, температура кипіння $\leq 2700^\circ\text{C}$, а енергія іонізації ≤ 7650 еВ. При цьому, були розроблені нові методики визначення 16 елементів у мінералізованих водах і розсолах з використанням для ініціації сонолюмінесценції УЗ низької частоти. Перша наукова робота Чмиленко зі співавторами вийшла у 2000 році, ставши першою публікацією, де було експериментально показано можливість використання фізичного явища сонолюмінесценція у хімічному аналізі. Новий метод аналізу отримав назву сонолюмінесцентна спектроскопія. Чмиленко зі співавторами розпочали дослідження щодо використання УЗ високої частоти для ініціювання сонолюмінесценції, а також показали переваги УЗ високої частоти над УЗ низької частоти при аналізі на вміст основної речовини технологічних розчинів та розсолів [7,8].

На кафедрі хімічної метрології ХНУ ім. В.Н. Каразіна за ініціативою професора Юрченка Олега Івановича ведуться наукові дослідження щодо подальшого розвитку методу аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія. При цьому проводяться дослідження з використанням [15-18]:

- 1) УЗ високої частоти як джерела сонолюмінесценції;
- 2) одночасної дії УЗ високої частоти та УЗ низької частоти як джерела сонолюмінесценції;
- 3) одночасної дії УЗ надвисокої частоти та УЗ низької частоти як джерела сонолюмінесценції;

Юрченко зі співавторами при цьому розробив наступне [9-18]:

- 1) основні теоретичні положення щодо використання одночасної дії ультразвуку двох частот для ініціювання сонолюмінесценції. Юрченко зі співав-

торами показав, що одночасна дія УЗ двох різних частот призводить не тільки до зменшення розміру кавітаційних пухирців, але і до значного на 1-3 порядки збільшення їх сумарного об'єму, що у свою чергу призводить до підвищення чутливості аналізу методом сонолюмінесцентна спектроскопія на 1-2 порядки. При чому, ефект підвищення чутливості тим більший, чим більша різниця частот ультразвуків, що використовуються;

2) концепцію використання методу сонолюмінесцентна спектроскопія для підвищення рівня безпеки систем охолодження реакторів АЕС;

3) концепцію використання методу сонолюмінесцентна спектроскопія для підвищення рівня безпеки систем вакуум-випарних апаратів. При цьому було створено комплексного підходу щодо автоматизованого аналізу розсолів безпосередньо у свердловині, що дало змогу як підвищити рівень безпеки вакуум-випарних апаратів, так і покращити їх техніко-економічні показники роботи;

4) концепцію використання УЗ надвисокої частоти ≥ 15 МГц для ініціювання сонолюмінесценції та прямого автоматизованого аналізу технологічних розчинів надвисокої концентрації.

Авторами робіт [9-14] встановлені наступні фізичні параметри БПС:

- 1) форма імпульсу;
- 2) тривалість спалаху сонолюмінесценції;
- 3) енергетичний вихід сонолюмінесценції;
- 4) квантовий вихід сонолюмінесценції;
- 5) ККД сонолюмінесценції.

Авторами наступного циклу робіт [15-18] було досліджено і встановлено щодо БПС таке:

1) спектри сонолюмінесценції можуть бути зареєстровані тільки для деяких елементів для яких виконуються наступні умови:

- а) температура кипіння у металевому стані ≤ 2700 °С;
- б) енергія іонізації $\leq 7,65$ еВ.

Юрченко разом зі співавторами запропонував використовувати для підвищення чутливості аналізу одночасну дію УЗ низької частоти та УЗ високої частоти, а також УЗ надвисокої частоти та УЗ низької частоти. У першому випадку чутливість підвищується у 5,0-10,0 разів, а другому на 2,5-3,5 порядки [10].

Можливості *сонолюмінесцентної спектроскопії при використанні в якості джерела сонолюмінесценції*[9]:

- 1) УЗ низької частоти від 5,0-10,0 г/л до 200-400 г/л;
- 2) УЗ високої частоти від 50,0 г/л до 400-600 г/л;
- 3) УЗ високої частоти + УЗ низької частоти – від 0,5 г/л;
- 4) УЗ надвисокої частоти + УЗ низької частоти від 0,001 г/л.

Автори робіт [9, 10] використовували запропонований ними новітній метод аналізу для вирішення таких найважливіших технологічних задач:

- 1)отримання NaCl фармчистоти;
- 2)забезпечення безпеки експлуатації реакторів АЕС;
- 3)забезпечення безпеки експлуатації вакуум - випарних апаратів.

2 ДОСЛІДЖЕННЯ ВЧЕНИХ УКРАЇНИ ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ СОНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ У ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ

2.1 Сонолюмінесцентна спектроскопія у визначенні звукохімічно-активної енергії ультразвуку

Важливою складовою стосовно використання УЗ для інтенсифікації АП є спроможність передбачення, як він буде діяти [57]. Для цього запропоновано нового методу визначення поглиненої звукохімічно-активної енергії (ПЗАЕ) [58].

Застосування так званого розрахункового методу, що використовується для визначення ПЗАЕ не може надати достовірних результатів. Це пов'язано з тим, що тільки 10-50% енергії УЗ використовується для інтенсифікації АП [59].

У даний час вважається, що найкращі результати вимірювання ПЗАЕ дає тільки порівняльний калориметричний метод (ПКМ). Це пов'язано з тим, що акустична енергія фактично перетворюється на теплову енергію [60].

Широке застосування має метод хімічної дозиметрії. Цей метод заснований на калібруванні по калориметричному методу хімічних дозиметрів [61-70].

В якості хімічні дозиметрів застосовуються такі [62]:

- 1) розчин KI, насичений CCl_4 ;
- 2) гідроокислювання фталевої кислоти;
- 3) окиснення хлороцетової кислоти;
- 4) окиснення сульфату заліза(II).

Сонолюмінесценцію застосовано для визначення ПЗАЕ [9, 15].

Залежність сонолюмінесценції від інтенсивності УЗ має пропорційний характер для наступних хімічних речовин [62]:

- 1) води;
- 2) водного розчину ацетону;
- 3) водного розчину люмінолу;

4) водного розчину формиату для інтенсивності $U_3 \geq 0,80 \text{ Вт/см}^2$ [62].

Дослідження проводили з використанням лабораторної установки, яка має такі частини (рис. 2.1) [62]:

- 1) термостатований реактор;
- 2) магнітострикційний випромінювач;
- 3) ультразвуковий диспергатор УЗДН-6М

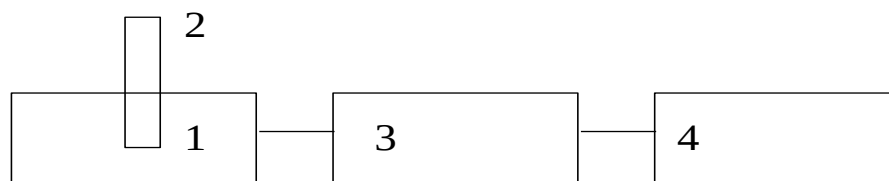


Рис. 2.1. Схема лабораторної установки
1 - термостатований реактор, 2 - магнітострикційний випромінювач,
3 - спектрометр, 4 - дисплей комп'ютера

Дослідження проводили за такою схемою [63]:

- 1) розчини NaCl 50,00 - 150,00 г/л додавали у реактор;
- 2) насичували киснем;
- 3) діяли УЗ низької частоти вибраних параметрів;
- 4) визначали величину інтенсивності сонолюмінесценції.

Далі використовували УЗ низької частоти – 20,0 кГц, згідно [63].

Для калібрування установки застосовували ПКМ. Час від часу відбирали проби досліджуваного розчину і визначали вміст H_2O_2 [64].

Скидання тиску більш 20 атмосфер здійснювалося через спеціальний запобіжний клапан [64].

Потужність електричних нагрівачів підбирали так, щоб хід досліджуваних кривих $T(t)$ співпадав для методів УЗ та ПКМ [65].

Розраховували інтенсивність УЗ низької частоти і порівнювали результати методів ПКМ та сонолюмінесценції.

Результати дослідів наведені на рис. 2.2. При інтенсивностях УЗ низької частоти до $0,90\text{--}1,00 \text{ Вт/см}^2$ залежність має вид параболи.

При інтенсивностях УЗ низької частоти $>1,00 \text{ Вт/см}^2$ залежність має лінійний вид. Результати корелюються з методом ПКМ (табл. 2.1). При збільшенні концентрації NaCl в розчинах, величина сонолюмінесценції зростає (рис. 2.2). Визначали ПЗАЕ з використанням розрахунку інтенсивності УЗ низької частоти. Отримані результати співпадали з результатами отриманими ПКМ. Слід зазначити, що концентрації хлориду натрію в методі ПКМ і в методі сонолюмінесценції були однакові. Результати, що були отримані двома методами співпали ($\pm 0,020 \text{ Вт/см}^2$) (табл. 2.1). При використанні методу ПКМ не враховувалося різна поглинальна здатність розчинів NaCl з різними концентраціями. Тому результати методу ПКМ можуть бути хибними (табл. 2.1). [66-70].

Величина похибки тим більша, чим вища концентрація NaCl (табл. 2.1) [15].

Таблиця 2.1

Визначення інтенсивності УЗ в розчинах NaCl різної концентрації пропонованим методом, калориметричним методом і методом хімічної дозиметрії (тест-метод)

Потік сонолюмінесц енції, від. од.	Інтенсивність ультразвуку, Вт/см ²								Тест- метод
	Пропонований метод				Калориметричний метод				
	Концентрація NaCl, г/дм ³				Концентрація NaCl, г/дм ³				
	0	50	100	150	0	50	100	150	
2,0	1,10	0,81	0,80	0,78	1,12	0,80	0,82	0,77	1,11
4,0	1,36	1,28	1,22	1,19	1,37	1,26	1,21	1,18	1,36
6,0	1,65	1,58	1,47	1,41	1,67	1,59	1,49	1,43	1,66
8,0	1,96	1,81	1,70	1,63	1,94	1,80	1,71	1,62	1,94
9,0	2,01	1,95	1,81	1,71	2,02	1,94	1,83	1,73	2,01
10,0	2,17	2,02	1,93	1,80	2,17	2,02	1,93	1,82	2,18
2,0*	1,11	0,82	0,81	0,79	1,12	0,80	0,82	0,77	1,11
4,0*	1,35	1,29	1,21	1,20	1,37	1,26	1,21	1,18	1,36
6,0*	1,63	1,60	1,48	1,40	1,67	1,59	1,49	1,43	1,66
8,0*	1,97	1,80	1,71	1,64	1,94	1,80	1,71	1,62	1,94
9,0*	2,00	1,94	1,83	1,72	2,02	1,94	1,83	1,73	2,01
10,0*	2,15	2,01	1,92	1,81	2,17	2,02	1,93	1,82	2,18

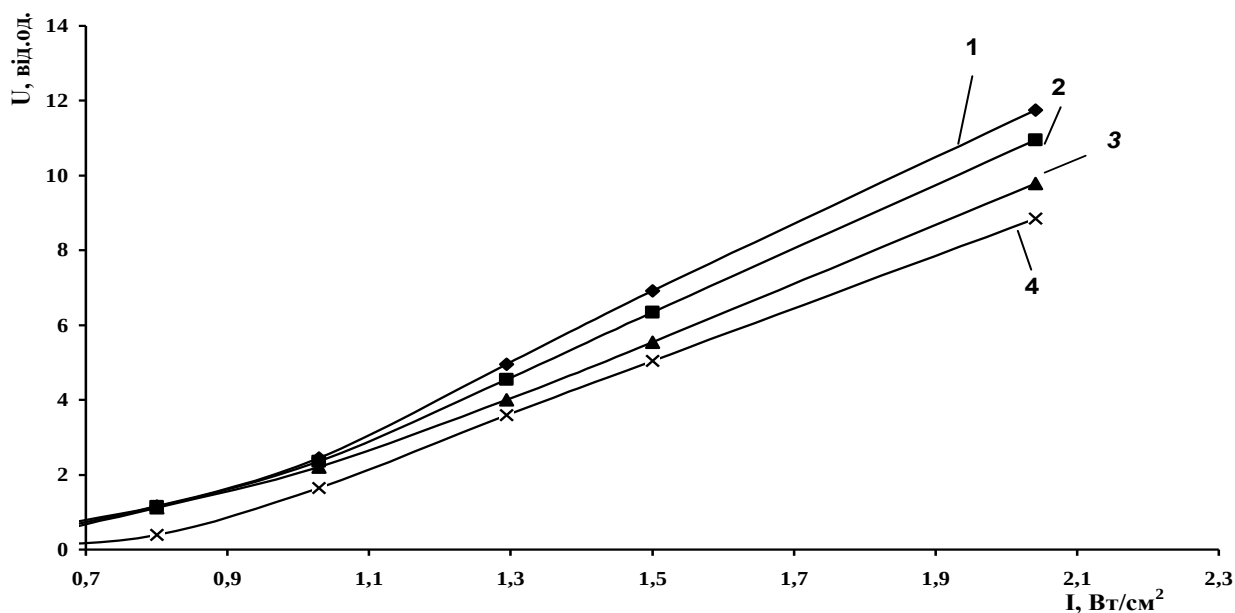
Примітка. У таблиці представлені усереднені результати шести дослідів. *Аналізу піддавали розчини кухонної солі виробництва ГПЮ "Артемсіль", копальня № 3.

В якості тест-системи використовували 0,1 М розчин хлороцетової кислоти.

На рис.2.3 наведено залежність інтенсивності УЗ низької частоти від накопичення H_2O_2 у розчинах NaCl. При цьому, видно лінійну залежність

при дуже високих інтенсивностях УЗ низької частоти. А параболічна залежність спостерігається при інтенсивностях УЗ низької частоти менш ніж 0,900-1,000 Вт/см².

Накопичення Н₂О₂ під дією УЗ низької частоти залежить і від наявності домішок (рис. 2.3). У зв'язку з чим, використання швидкості накопичення



Н₂О₂ в системі є недоцільним [49].

Рис. 2.2. Залежність інтенсивності УЗ низької частоти від сонолюмінесценції розчинів NaCl різної концентрації

- 1) розчин NaCl 150,0 г/л ; 2) розчин NaCl 100,0 г/л ;
3) розчин NaCl 50,0 г/л ; 4) дистильована вода.

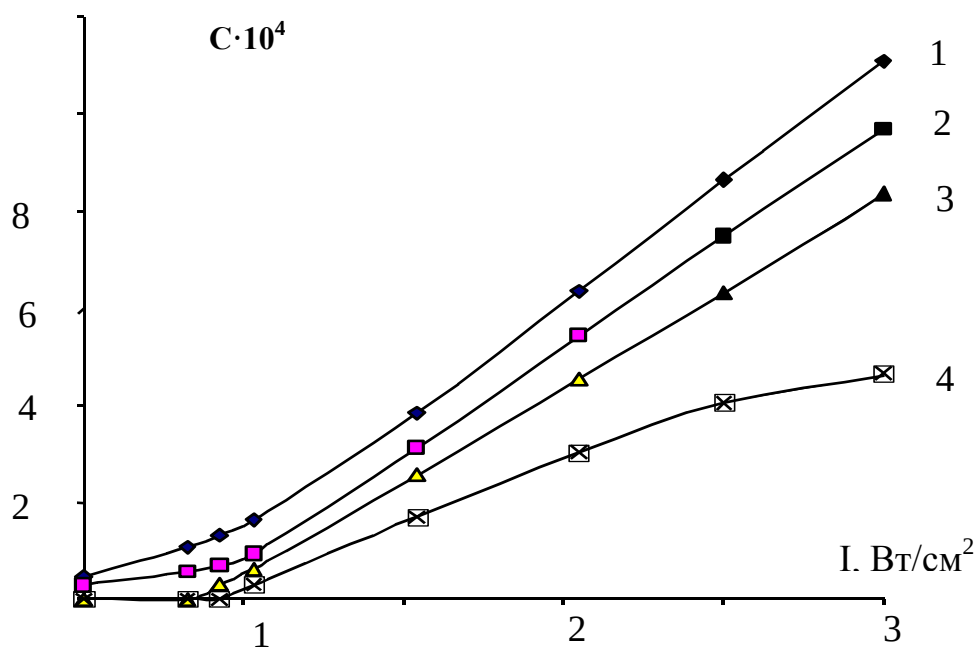


Рис.2.3 Залежність швидкості накопичення H_2O_2 від інтенсивності УЗ низької частоти при дії на розчини, насичені O_2

- 1)Дистильована вода; 2)Розчин NaCl 50,0 г/л; 3)Розчин NaCl 100,0 г/л;
- 4)Розчин кухонної солі «Артемсіль» з концентрацією NaCl 100,0 г/л.

Таким чином, був запропоновано метод ПЗАЕ, заснований вимірюванні сонолюмінесценції. Від класичного методу – ПКМ відрізняється значно більшою експресністю[15].

2.2 Використання методу сонолюмінесценції у хімічному аналізі

Величина, а також положення та величина зареєстрованих спектрів сонолюмінесценції(SpC), приблизно відповідали SpC , що використовуються в атомно-емісійній спектрометрії (табл.2.2).

Положення максимуму, а також величина сонолюмінесценції елементів відповідною мірою залежали від благородного газу, яким насичували розчин. IC зростала від He до Xe (табл.1.3) і була пропорційна концентрації елементу, що вивчався (табл.1.2).

Також від He до Xe зростали і такі величини [11]:

- 1)активність кавітації;
- 2)швидкості звукохімічних реакцій

Лінійна залежність IC від концентрації елементу була в діапазоні від 5,0-10,0 г/л до насиченої (табл.2.2) [67].

Положення максимуму всіх досліджуваних елементів практично не залежало від наявності 50,0 г/л солей інших досліджуємих елементів. Величина IC для кожного елементу за умови однакової концентрації знаходилася у протилежній залежності від температури кипіння елементу у металічному стані[68].

Такж IC була залежала від енергії іонізації досліджуємих елементів, а також від енергії збудження спектральних ліній [14] (табл.2.2–табл.2.4).

Інтенсивність сонолюмінесценції кожного елементу (за винятком Cs) зростала в розчинах тих солей, що мали більш легку іонізуємість по відно-

шенню до досліджуємих елементів. Ефект збільшення інтенсивності сонолюмінесценції досягав максимально можливої величини при концентрації солі більш легко іонізуємого елементу – 20 – 30 г/л (табл.2.3) [69]. Далі цей ефект вже не залежав від концентрацій матричного і визначуваного елементів (рис.2.4).

Слід зазначити, що ефект збільшення інтенсивності сонолюмінесценції залежав також від різниці в енергії іонізації визначуваного та матричного елементів[69].

Максимальне підвищення сонолюмінесценції було для Mg при введенні в розчин Cs; у 2,00 рази (табл.2.3, рис. 2.4).

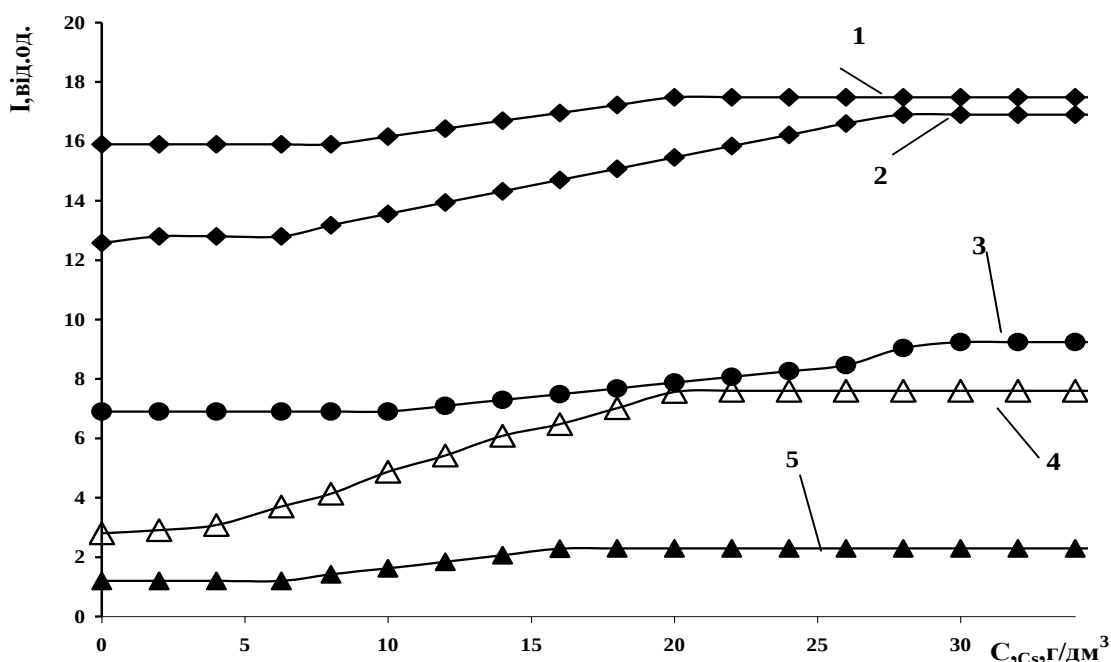


Рис.2.4. Залежність інтенсивності сонолюмінесценції Rb (1), Na(2), Ba(3), Mg(4) Cr(5) від концентрації CsCl [69].

За наявності в розчині тих елементів, що легше іонізуються у порівнянні з досліджуємим, введення Cs в кількості 30,0 г/л призводило до збільшення ІС [70].

На інтенсивність сонолюмінесценції введення до 50,0 г/л солей елементів, що важче іонізуються ніж досліджуємий впливу не оказувало (табл.2.3). ІС елементів не залежала від типу аніону (табл.2.3, рис.2.3) [69].

Таблиця 2.2

Інтенсивність сонолюмінесценції елементів у водних розчинах

Елемент, що визначається. Розчин з'єднання, що використовується	Положення максимуму, нм	Інтенсивність сонолюмінесценції, * від.од. у водних розчинах, г/дм ³					Оптимальна інтенсивність УЗ Вт/см ²	Температура кипіння °С[15]	Енергія іонізації еВ[14]
		5	10	50	100	150			
Цезій (CsCl)	852,0	1,6	3,5	17,0	33,5	50,2	1-7	667,6	3,89
Рубідій (RbCl)	795,0	0,9	3,4	15,9	31,5	46,5	1-8	696,0	4,18
Калій (KCl)	766,5	0,9	3,2	15,2	31,0	45,0	1-10	760,0	4,34
Натрій (NaCl)	589,6	0,7	2,6	12,8	26,0	39,5	1-10	866,0	5,14
Барій (BaCl ₂)	553,4	-	1,4	6,9	13,6	20,0	7-14	1860,0	5,21
Літій (LiCl)	670,6	-	2,0	9,5	19,2	28,1	5-12	1336,6	5,39
Стронцій (SrCl ₂)	460,9	-	1,7	8,9	17,6	25,9	7-12	1390,0	5,69
Індій (InCl)	451,1	-	-	4,3	8,4	13,0	9-14	2024,0	5,79
Галій (GaCl ₃)	417,3	-	-	2,7	5,1	7,7	12-15	2403,0	6,00
Кальцій (CaCl ₂)	422,7	-	0,4	4,2	8,3	12,0	8-12	1495,0	6,11
Талій (TlCl ₃)	377,5	-	-	3,2	6,3	9,4	7-12	1475,0	6,11
Скандій (ScCl ₃)	**	-	-	-	-	-	-	2850,0	6,56
Хром (CrCl ₃)	358,1	-	-	1,2	4,4	6,6	13-16	2680,0	6,77
Плюмбум Pb(NO ₃) ₂	405,8	-	-	3,2	6,5	9,4	11-14	1745,0	7,42
Манган (MnCl ₂)	369,6	-	-	3,1	6,2	9,0	12-14	2080,0	7,44
Аргентум (AgNO ₃)	328,1	-	-	3,5	7,2	10,0	12-15	2170,0	7,58
Магній (MgCl ₂)	285,2	-	0,5	3,0	6,1	9,0	8-12	1095,0	7,65
Купрум (CuCl ₂)	**	-	-	-	-	-	-	2540,0	7,73
Кадмій (CdCl ₂)	**	-	-	-	-	-	-	666,5	8,99

Розчини отримували розчиненням відповідних солей елементів під дією УЗ частотою 45 кГц, інтенсивністю 10 Вт/см². *Середні значення сонолюмінесценції (у відносних одиницях) 6-ти дослідів. **Спектри сонолюмінесценції елементів зареєструвати не вдалося в насичених розчинах при використанні ультразвуку інтенсивністю 20 Вт/см²

При зростанні інтенсивності УЗ низької частоти відбувалося таке[67]:

- 1) зростання ІС;
- 2) досягнення максимального значення ІС;
- 3) далі був спад ІС.

Для досягнення максимально можливої ІС для елементів, що мають більшу енергію іонізації і більшу температуру кипіння у металічному стані, необхідна більша інтенсивність УЗ низької частоти (табл.2.3) [69].

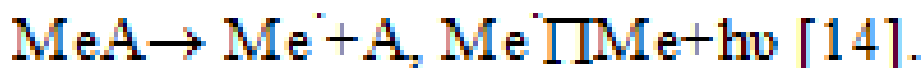
Для елементів з енергією іонізації $> 7,650\text{eV}$ спектри сонолюмінесценції зареєстровані не були, навіть тоді, коли був використовувався УЗ низької частоти інтенсивністю $20,0\text{ Вт/см}^2$ для розчинів елементів з концентрацією близькою до насиченої (табл.2.3) [63].

Не були зареєстровані СпС для елементів з енергією іонізації $\leq 7,6500\text{eV}$, якщо їхня температура кипіння була $> 2700,00^\circ\text{C}$.

Останнє можна пояснити за рахунок наступного [64]:

- 1) СпС утворюються як результат нагріву;
- 2) нагрів відбувається за рахунок схлопування кавітаційного пухирця;
- 3) у середині кавітаційного пухирця розвивається середня температура 2700°C ;
- 4) розчин швидко випаровується;
- 5) речовина розкладається на атоми;
- 6) з'являються збуджені атоми.

Описані вище процеси представимо схематично так



Цікаво відзначити той факт, що спектри сонолюмінесценції були зареєстровані практично для всіх елементів визначуваних методом фотометрії полум'я (полум'я «ацетилен-повітря» і «водень-кисень») [6], що побічно підтверджує факт нагріву парогазової суміші і межі розділу бульбашки кавітації з рідиною до температури близько 2700°C .

Таблиця 2.3

Вплив виду розчиненого газу на величину інтенсивності і положення максимуму спектрів сонолюмінесценції розчинів елементів (50 г/дм³)

Найменування елементу	Положення максимуму, нм			Інтенсивність сонолюмінесценції, від.од.		
	He	Ar	Xe	He	Ar	Xe
Водні розчини KCl, NaCl, BaCl ₂ , MnCl ₂ , Pb(NO ₃) ₂ , MgCl ₂						
Калій	766,5	766,5	766,6	12,7	15,2	16,7
Натрій	589,6	589,6	589,7	9,2	12,8	13,6
Барій	553,4	553,4	553,6	6,3	6,9	7,3
Марганець	369,5	369,6	369,6	2,9	3,1	3,5
Свинець	405,5	405,8	405,7	3,1	3,2	3,8
Магній	285,2	285,2	285,3	3,0	3,0	3,1
У розчини KCl, NaCl, BaCl ₂ , MnCl ₂ , MgCl ₂ введено по 30 г/дм ³ CsCl. В розчин Pb(NO ₃) ₂ введено Cs 30 г/дм ³ CsNO ₃ .						
Калій	766,5	766,5	766,6	16,7	17,2	18,7
Натрій	589,6	589,6	589,7	12,4	16,5	17,3
Барій	553,4	553,4	553,6	8,2	9,1	9,5
Марганець	369,5	369,6	369,6	5,4	5,7	6,7
Свинець	405,5	405,8	405,7	5,8	6,3	7,1
Магній	285,2	285,2	285,3	5,8	5,9	6,1
У розчини KCl, NaCl, BaCl ₂ , MnCl ₂ , MgCl ₂ введено по 50 г/дм ³ CuCl ₂ У розчин Pb(NO ₃) ₂ введено 50 г/дм ³ Cu(NO ₃) ₂						
Калій	766,5	766,5	766,6	12,7	15,3	16,6
Натрій	589,6	589,6	589,7	9,3	12,8	13,5
Барій	553,4	553,4	553,6	6,4	6,9	7,3
Марганець	369,5	369,6	369,6	3,0	3,1	3,6
Свинець	405,5	405,8	405,7	3,1	3,3	3,8
Магній	285,2	285,2	285,3	3,0	3,0	3,2

Примітка. У таблиці приведені усереднені результати шести дослідів.

2.3 Використання ультразвуку високої частоти як джерела сонолюмінесценції

До робіт українських вчених в якості джерела сонолюмінісценції використовували тільки УЗ низької частоти – 18,0– 100,0 кГц.

Недоліком методу сонолюмінесценції є його вкрай низька чутливість визначення, не більше 5,0-10,0 г/л [9].

Описано [10] ефект підвищення інтенсивності сонолюмінесценції при введенні в аналізуємий розчин проби елементу, що легше іонізується, чим визначаємий, зокрема $Cs \geq 30,0$ г/л.

Проте, збільшення величини АС було не більш ніж в 2,0 рази.

Автори роботи [11] виявили збільшення ІС при одночасній дії на систему УЗ і електролізу.

Для вивчення СпС був використаний сонолюмінесцентний спектрометр на базі атомно-абсорбційного спектрометра ААС-30 (Німеччина), а також спеціальний реактор[15].

При вивченні одночасної дії УЗ низької частоти та електричного поля в реактор вводили спеціальні електроди розміром $2,50 \cdot 1,50 \cdot 0,30$ см.

Відстань між двома електродами 10,0 мм. Далі діяли електричним полем напруженістю від 5,0 до 30,0 кВ/см [14].

При вивченні впливу на ІС сумісної дії УЗ низької частоти та електролізу, накладали потенціал розкладання досліджуваних речовин [57]. Решта умов експерименту була такою[58].

Для вивчення деяких частотних характеристик вторинного звуку застосовували 4 широкосмугові гідрофони ГД–5,0М, підключ. до комп'ютера через підсилювач УУ–18.31М[58].

Вимірювання проводили в 4 крапках, що максимально віддалені від наших випромінювачів[59].

Гідрофони захищались від дії УЗ спеціальними екранами. Вимірювали інтенсивність шуму на діапазонах[58]:

1)Р1 – 10,0 Гц -1,0 кГц,

2)Р2 – 1,0-20,0 кГц;

3)Р3 – 20,0 – 50,0 кГц;

4)Р4 –50,0 -200,0 кГц. При цьому УЗ частотою 22 кГц не враховувався електронною системою під час вимірювання [58]. .

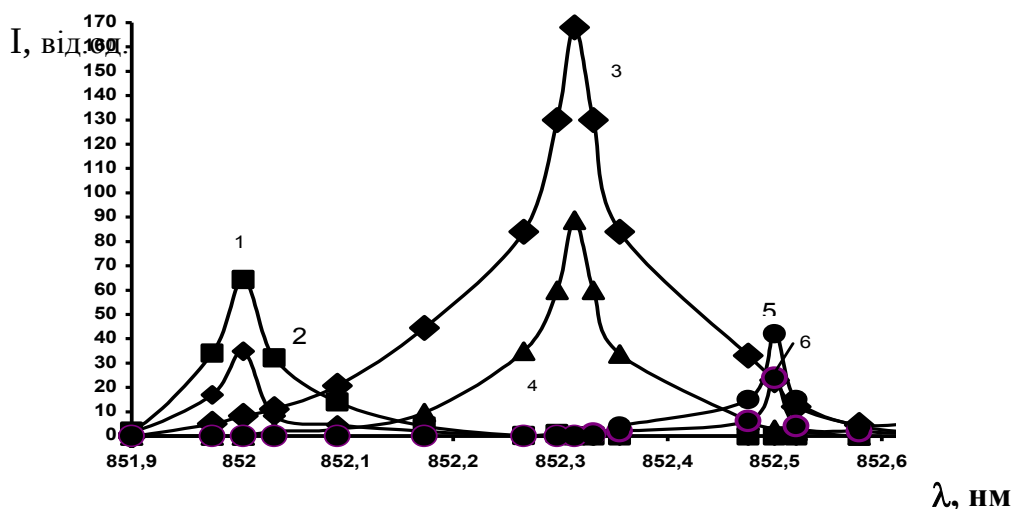
Методика проведення. Вводили розчини досліджуваних хлоридів або нітратів елементів.

Розчини насичували газом аргонем «вищий сорт»[61]. Під час проведення дослідів подачу інертного газу не припиняли. Це необхідно для виключення імовірності дегазації розчину[14].

При дії УЗ високої частоти 1 МГц з максимальною інтенсивністю – 12,0 Вт/см² були зареєстровані СпС Cs, K, Rb, Ba, Li, Sr, In, Cf в розчинах солей елементів. Максимуми СпС, відповідали максимумам СпС цих елементів, отриманих при дії УЗ низької частоти. (рис.2.5). При використанні УЗ частотою 2 МГц з інтенсивністю 12,0 Вт/см² були зареєстровані СпС тільки 6 елементів[58].

ІС елементів при переході від УЗ низької частоти (18,0-47,0 кГц) до УЗ високої частоти 1,0 або 2,0 МГц зменшувалися. Найбільше ІС зменшувалася при переході від УЗ частотою 1,0 до УЗ частотою 2,0 МГц [15].

ІС елементів при збільшенні інтенсивності УЗ високої частоти підвищувалася до інтенсивності 12,0 Вт/см² (табл. 2.4 [15]. Імовірно, що, як і при УЗ низької частоти є оптимальна величина інтенсивності УЗ високої частоти, що відповідає максимальній ІС для даної системи [9].



- 1 – розчин концентрацією 200 г/дм³, УЗ частотою 22 кГц;
- 2 – розчин концентрацією 100 г/дм³, УЗ частотою 22 кГц;
- 3 – розчин концентрацією 30 г/дм³, УЗ частотою 22 кГц і УЗ частотою 1 МГц;
- 4 – розчин концентрацією 60 г/дм³, УЗ частотою 22 кГц і УЗ частотою 1 МГц;
- 5 – розчин концентрацією 800 г/дм³, УЗ частотою 1 МГц;
- 6 – розчин концентрацією 400 г/дм³, УЗ частотою 1 МГц

Рис. 2.5 Спектри сонолюмінесценції цезію

Як і при використанні УЗ низької частоти, ІС елементів зростала прямо пропорційно при збільшенні концентрації від 30,0-50,0 г/л до насиченої. При цьому, використовували УЗ частотою 1 МГц (рис. 2.5 табл.23). При використанні УЗ частотою 2 МГц пропорційна залежність ІС елементів від їх концентрації була тільки для Cs, Rb і К.

При введенні в розчин солі елементу, що легше іонізується ніж досліджуваний, ІС кожного елементу (звичайно, за винятком Cs) збільшувалася, так само як при використанні УЗ низької частоти [57].

Таким чином, метод сонолюмінесценції з використанням УЗ високої частоти 1,0 МГц може бути рекомендованим тільки для визначення основної речовини при концентрації $\geq 100,0$ г/л. Метод сонолюмінесцентної спектроскопії з використанням УЗ високої частоти 1,0 МГц має меншу S_r результатів аналізу чим метод сонолюмінесцентної спектроскопії при використанні УЗ частотою 20,0–47,0 кГц. Це пов'язане з більшою стабільністю роботи УЗ п'єзовипромінювачів при високих частотах УЗ [69].

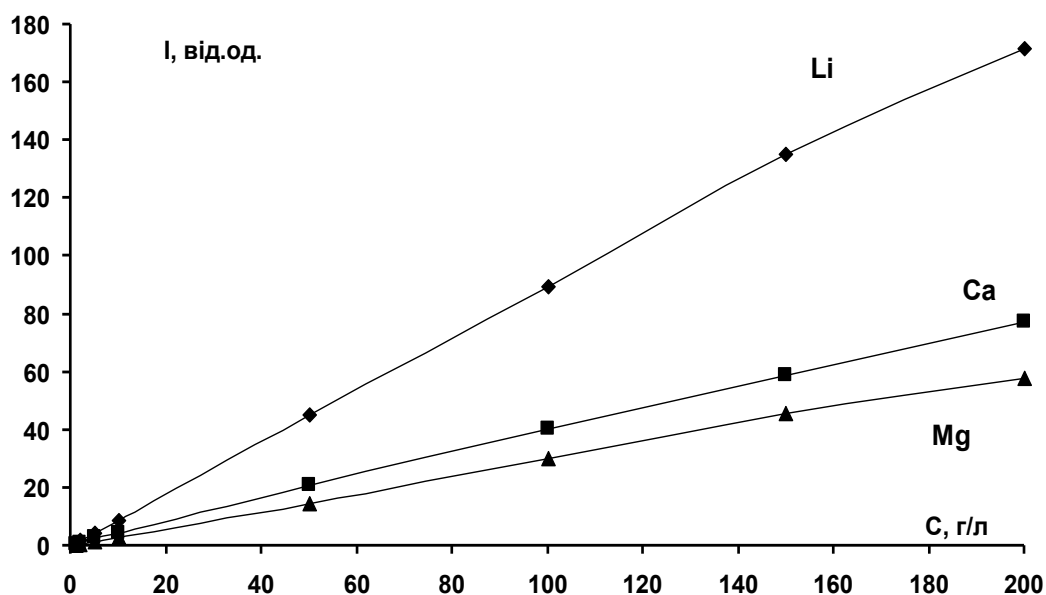


Рис. 2.6. Градувальні графіки визначення елементів методом сонолюмінесцентної спектроскопії з використанням УЗ низької частоти 22 кГц і УЗ високої частоти 1 МГц.

ІС елементів і розташування їхніх максимумів не залежали від [69]:

- 1)природи аніону,
- 2)взаємного розташування випромінювачів;
- 3)від порядку їх включення;
- 4)від введення до 50,0 г/л солей більш складно іонізуємих елементів ніж досліджуємий.

Максимуми досліджуємих елементів, в порівнянні з УЗ низької частоти були здвинуті в ІЧ область, а в порівнянні з УЗ високої частоти – в уУФ(рис. 2.5) [68].

Величина ІС для кожного з досліджуємих елементів була [68]:

- 1)тим вище, чим була нижче енергія іонізації;
- 2)чим менше температура кипіння у металевому стані;
- 3)чим менше енергія збудження атомів(табл.2.3).

Одночасна дія УЗ високої частоти і УЗ низької частоти дозволяє підвищити величину АС в 5,0–10,0 разів [69]. Отримані результати хімічного аналізу мають кращі метрологічні характеристики до концентрацій 30,0–50,0 г/л . При цьому чутливість визначення елементів покращується (0,5-1,0 г/л). Останнє розширює можливості використання методу сонолюмінесценції [61].

При визначенні елементів в концентраційному діапазоні 5,0-20,0 г/л пропонується варіант СС з використанням дії УЗ високої частоти та УЗ низької частоти дає можливість отримання результатів з меншою величиною S_r , чим з УЗ низької частоти [9].

Причина підвищення величини АС в СС з використанням одночасної дії УЗ високої частоти та УЗ низької частоти в порівнянні з дією тільки одного УЗ низької частоти або тільки УЗ високої частоти, полягає у зміні утворення, пульсації та схлопування кавітаційних пухирців у пропонуємому варіанті СС.

При дослідженні деяких частотних характеристик вторинного шуму, що утворюється внаслідок дії УЗ на водні розчини встановлено [10]:

- 1)при одночасній дії УЗ низької частоти та УЗ високої частоти у вто-

ринному звуці переважають УЗ складові шуму (20,0–200,0 кГц)(рис.2.7), що свідчить про переважання сумарної маси малих кавтаційних пухирців над великими кавітаційними пухирцями [12]

2)у вторинному звуці зменшується частка інфразвуку (менше 16,0 Гц) і значно зростає частка УЗ(більше 20,0 кГц) (рис.2.7), що зменшує негативну дію УЗ на організм людини [17].

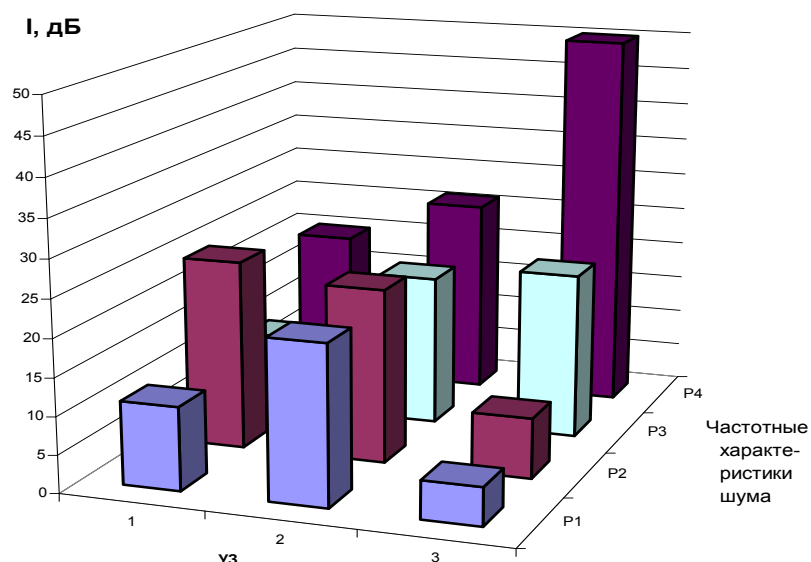


Рис. 2.7 Частотні характеристики вторинного звуку (шуму), отриманого при дії УЗ: 1 – частотою 22 кГц, інтенсивністю 2 Вт/см², 2 – частотою 1 МГц, інтенсивністю 8 Вт/см², 3 – частотою 22 кГц, інтенсивністю 2 Вт/см² і частотою 1 МГц, інтенсивністю 8 Вт/см². Р1 – від 10 Гц до 1 кГц, Р2 – від 1 кГц до 20 кГц; Р3 – від 20 до 50 кГц, Р4 – від 50 до 200 кГц. При цьому звук частотою 22 кГц не враховувався електронною системою в процесі вимірювання.

Методика визначення елементів методом сонолюмінесцентної спектроскопії у водах і водних розчинках. Призначена для визначення концентрацій елементів (з енергією іонізації ? 7,65 еВ і температурою кипіння <2700 °С) від 1 г/дм³ до насиченої. Наважку продукту від 50,0 до 150,0 г (залежно від розчинності солі у воді і змісту визначуваних елементів) розчиняють в бідистильованій воді. Об'єм розбавляють водою до 500 см³, вводять 30 г/дм³ Cs у вигляді хлориду або нітрату (при визначенні свинцю і срібла). Отриманий розчин вводять в реактор, насичують аргонном протягом 0,5 год, 20 см³/хв і впливають УЗ частотою 22 кГц і одночасно УЗ частотою 1 МГц, інтенсивністю відповідно до табл.22. При цьому подачу газу не припиняють. Настроюють сонолюмінесцентний спектрометр на аналітичні лінії у відповідність з табл.22 і визначають вміст кожного елементу. При аналізі вод беруть 500 см³ і далі поступають так, як описано вище.

2.4 Використання методу сонолюмінесценції в аналізі розсолів

При виробництві NaCl фармакопейного та кухонної солі сорту Екстра з розсолів використовуються вакуум–випарні апарати. На теплофізичні характеристики вакуум-випарних апаратів впливають[14]:

- 1) вміст основної речовини – NaCl ;
- 2) вміст домішок солей Ca ;
- 3) вміст домішок солей Mg.

Для визначення вмісту NaCl і макродомішок – солей Ca та Mg використовують такі хіміко-аналітичні методи[1]:

- 1) гравіметрія;
- 2) титриметрія;
- 3) полум'яна атомно-абсорбційна спектроскопія;
- 4) фотометрія полум'я;
- 5) потенціометрія з іоноселективними електродами.

Однак ці методи мають такі недоліки[1]:

- 1) низьку експресність (перші два);
- 2) недостатню точність аналізу (другі два методи через необхідність розведення проби);
- 3) неможливість використання із-за утворення органічних плівок на поверхні мембран іоноселективних електродів ІСЕ;
- 4) неможливість автоматичного аналізу безпосередньо у свердловині [14].

Досліди показали наступне.

ІС у діапазоні УЗ від 500,0 кГц до 2,50 МГц знижувалася. Сильне зменшення ІС було у діапазоні 1,00 - 2,50 МГц (табл.2.4).

Максимуми СпС, що досліджувалися, при підвищенні частоти УЗ були здвинуті в ІЧ область (табл. 2.4) .

Таблиця 2.4

Інтенсивність сонолюмінесценції елементів у водних розчинах хлоридів елементів залежно від частоти ультразвуку і концентрації розчинів

Компонент, що визначається. Концентрація розчину, г/л		Інтенсивність сонолюмінесценції, від.од.			
		500 кГц	1 МГц	2 МГц	2,5 МГц
NaCl	50	3,5	1,5	0,7	0,5
	100	7,1	3,1	1,4	1,0
	200	14,0	6,3	3,1	2,1
	300	18,5	9,2	4,1	3,2
	Нм	589,8	590,0	590,1	590,1
NaCl*	210	14,8	6,7	3,4	2,3
	Нм	589,7	590,0	590,1	590,1
	50	6,5	2,1	1,2	1,0
KCl	100	12,8	4,0	2,0	1,9
	200	24,0	8,1	4,0	3,9
	Нм	766,6	766,8	766,8	766,9
KCl*	18	2,3	-	-	-
	Нм	766,5	-	-	-
LiCl	100	5,8	2,1	0,4	0,3
	200	12,0	4,0	0,9	0,6
	300	17,5	6,2	1,2	0,9
	400	22,1	8,1	1,8	1,3
	Нм	670,9	671,1	671,2	671,3

Представлені усереднені результати шести дослідів. Інтенсивність УЗ – 12 Вт/см².
*Природний розсіл Слов'янського родовища.

Залежність ІС від концентрації NaCl, KCl і LiCl носила прямо пропорційний характер при використанні УЗ високої частоти 0,500- 2,50 МГц (табл.2.4) [9, 15].

ІС елементів при підвищенні інтенсивності УЗ зростала до максимальної інтенсивності УЗ – 12,0 Вт/см² (табл.2.5) [9, 15].

Розроблена методика визначення вмісту основної речовини у розсолах. Правильність розробленої методики перевірена аналізом одних та тих же самих проб методами ПААС, титриметрії, а також потенціометрії (табл.2.6) [9, 15].

Таблиця 2.5

Інтенсивність сонолюмінесценції елементів у водних розчинах хлоридів елементів залежно від інтенсивності ультразвуку і концентрації розчинів

Компонент, що визначається Концентрація розчину, г/л		Інтенсивність сонолюмінесценції, від.од.			
		9 Вт/см ²	10 Вт/см ²	11 Вт/см ²	12 Вт/см ²
NaCl	200	3,5	5,0	5,8	6,3
	300	5,1	7,3	8,5	9,2
NaCl*	210	3,7	5,3	6,2	6,7
KCl	100	1,8	2,5	3,2	4,0
	200	3,6	5,0	6,4	8,1
LiCl	300	1,9	3,2	4,2	6,2
	400	2,4	4,1	5,5	8,1

Частота УЗ – 1 МГц. *Природний розсіл Слов'янського родовища

Методика визначення елементів методом сонолюмінесцентної спектроскопії в розсолах.

У 500 см³ розсолу вводять 15,00 г хлориду Cs і перемішують до повного розчинення. Отриманий розчин вводять в реактор, насичують аргонном протягом 30 хв 20 см³/хв і діють УЗ частотою 2,5 МГц, інтенсивністю 12 Вт/см². Настроюють сонолюмінесцентний спектрометр на відповідні аналітичні лінії Cs , натрію, калію і літію і визначають вміст кожного елементу. Під час дослідів подачу газу не припиняють щоб уникнути дегазації розчину.

Таблиця 2.6

Результати визначення основної речовини в розсолах

Проба	Введе но, г/л	Знайдено, г/л (n=6)									
		Сонолюмінесцент ним методом				Потенціометрич ним методом		Атомно- абсорбційн им методом		Титрометрич ним методом*	
		500 кГц	1,0 МГц	500 кГц	1,0 МГц	х	S _r	х	S _r	х	S _r
Розсіл на Сереговськ ого родовища (Узбекиста н)	0	13 8	0,0 3	13 2	0,0 6	121	0,11	113	0,12	128	0,05
Розсіл на Слов'янськ ого родовища (Україна)	20	15 2	0,0 3	14 4	0,0 5	135	0,11	121	0,12	140	0,05
Розсіл на Слов'янськ ого родовища (Україна)	0	18 5	0,0 3	17 9	0,0 5	159	0,10	162	0,12	178	0,04
Розсіл на Слов'янськ ого родовища (Україна)	20	20 3	0,0 2	19 5	0,0 5	175	0,12	170	0,11	190	0,03

* аргентометричним методом [14].

2.5 Використання методу сонолюмінісценції у автоматизованому аналізі розсолів

Виробництво деяких спеціальних видів NaCl вакуум-випарним методом потребує своєчасної і постійної інформації про вміст в розсолах NaCl а також Ca та Mg [61-71].

У вакуум-випарні апарати природний розсіл потрапляє під тим самим тиском, як і у свердловині глибиною не менш 600м[9, 15].

Саме тому і виникає невідповідність в складах природного розсолу в пробі для хімічного аналізу і в свердловині. Це призводить до погіршення безпеки та якості роботи вакуум - випарних апаратів [62-68].

Запропонований автоматизований варіант СС. Розсіл під дією природного тиску подається зі свердловини в сонолюмінесцентний спектрометр, точніше у сонолюмінесцентну камеру. Солюмінесцентна камера поміщається в свердловині під рівнем розсолу[9, 15].

Залежність ІС від параметрів УЗ відповідали наведеному у [14](табл.2.7).

У табл. 2.7 наведені результати аналізу розсолу звичайним і автоматизованим сонолюмінесцентними методами[9, 15].

S_r результатів аналізу автоматичного методу СС поступаються традиційному методу СС. S_r результатів визначення вмісту NaCl < 0,10, а Ca < 0,13[9, 15].

Це пов'язано з більшим рівнем шуму апаратури в автоматичному СС методі. Деяке неспівпадання результатів пояснюється різними величинами тиску розсолу у свердловині і розсолу у пробі (внаслідок погіршення розчинності солей Na та Ca через зменшення тиску, що призводить до їх випадання в осад) [9, 15].

Таблиця 2.7

Результати аналізу розсолів

Компонент, що визначається	Передбачувана концентрація розсолу (по глибині відбору проби)	Знайдено, г/л (n=6)			
		Автоматичним сонолюмінесцентним методом		Традиційним сонолюмінесцентним методом	
		x	Sr	x	Sr
NaCl	200	195	0,08	181	0,05
	300	291	0,08	274	0,05
	400	389	0,09	365*	0,05
CaCl_2	200	0,58	0,10	0,50	0,05
	300	0,80	0,12	0,74	0,06
	400	1,23	0,12	1,12	0,07

*Результат підтверджений титрометрично (301 г/л, $S_r=0,02$).

2.6. Використання ультразвуку надвисокої частоти у визначенні вмісту основної речовини, а також домішок солей Ca та Mg у розсолах

Вміст основної речовини – NaCl в розсолах 250,0-400,0 г/л та домішок – солей Ca та Mg 0,20-5,00г/л [12, 15].

Для забезпечення безпечної та ефективної роботи вакуум-випарних апаратів потрібна весь час безперервно надходити інформація про вміст NaCl та макродомішок - солей Ca та Mg [14].

При цьому, S_r отриманих результатів визначення NaCl повинен бути не більше 0,030, а домішок не більше 0,050 [2, 5].

Для визначення вмісту NaCl у концентрованих розчинах найкращим методом є сонолюмінесцентна спектроскопія [1, 12, 16].

При використанні ініціювання сонолюмінесценції УЗ низької частоти (20,0-100,0 кГц) забезпечуються результати з S_r 0,060-0,120 [16]. При цьому чутливість визначення Ca та Mg 5,0 – 6,0 г/л [18].

Це суперечить вимогам промисловості за параметрами[9]:

1)чутливістю визначення (0,01 г/л);

2)величиною S_r .

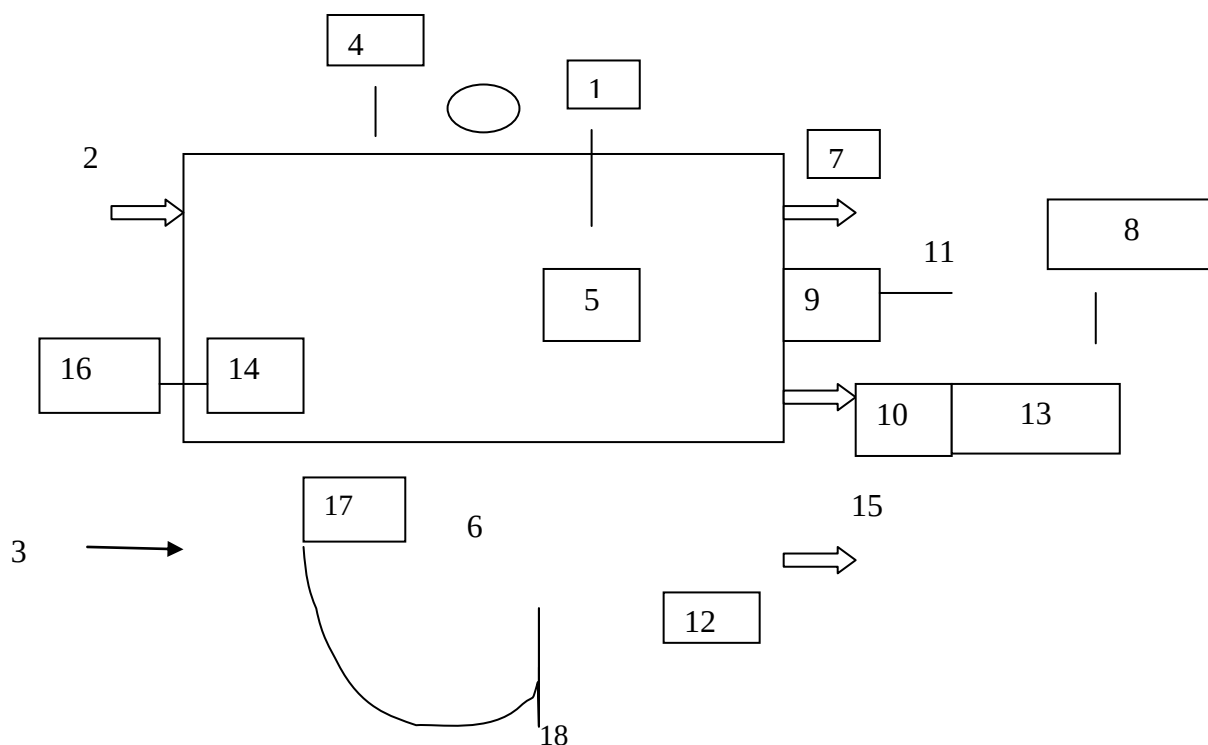
Встановлено, що при підвищенні частоти УЗ в методі СС покращувалися результати S_r при визначенні вмісту основної речовини [15].

У роботі [12] було встановлено, що використання одночасної дії УЗ високої частоти та УЗ низької частоти призводить до підвищення чутливості аналізу методом СС.

Авторами робіт [15, 16] було показано можливість підвищення чутливості визначення Ca і Mg в розсолах з 5,00 - 6,00 г/ л до 1,00 – 3,00г/л за рахунок використання одночасної дії УЗ високої частоти та УЗ низької частоти.

Описано [17] використання СС для визначення NaCl у концентрованих розчинах - хлоридах Cs і Sr (400,0-600,0 г/л) з УЗ надвисокої частоти 5,0 - 15,0 МГц для ініціювання сонолюмінесценції. Показано, що використання УЗ надвисокої частоти дозволяє визначити вміст NaCl у концентрованих розчинах-хлоридах Cs і Sr з $S_r = 0,0100 - 0,0120$ [9, 15].

Застосовували сонолюмінесцентний спектрометр на основі атомно-абсорбційного спектрометра ААС-30 (Німеччина) [15]. Блок-схема пристрою представлена нижче.



Блок-схема сонолюмінесцентного спектрометра:

1 – УЗ диспергатор; 2, 15 – вікна для введення , а також для зливу розчинів;
 3 –реактор; 4–штатив; 5 – УЗ магнітострикційний випромінювач; 6 – манометр;
 7 – запобіжні клапани; 8 – комп'ютер; 9 – вікно реактора;
 10 – вікно монохроматора ААС-3; 11 - світлонепроникний кожух; 12 – вікно для введення термометра; 13 – спектрофотометр ААС-3; 14 – барботер; 16 – балон із газом; 17 -УЗ п'єзоелектричний випромінювач; 18 - УЗгенератор 24-УЗГІ-К-1,2 [9].

Частота УЗ надвисокої частоти, що використовувалася для ініціювання сонолюмінесценції, впливала на величину ІС натрію хлориду(табл.2.8) [9, 15].

Інтенсивність сонолюмінесценції NaCl в діапазоні частот УЗ 10,0 МГц -25,0 МГц зазнавала таких змін [9]:

- 1)у діапазоні 10,0-15,0 МГц знижувалася;
- 2)у діапазоні 18,0-22,0 МГц підвищувалася;
- 3)більше 23 МГц знижувалася.

Крім того, інтенсивність сонолюмінесценції NaCl розсолів різних родовищ значно відрізнялася від ІС синтетичного розсолу[9].

Це пояснюється[15]:

- 1)різною концентрацією NaCl в розсолах (410 ± 50 г/л) різних родовищ;
- 2)наявністю домішок органічного характеру, що впливають на ІС [17].

Також слід зазначити, що ІС була прямо пропорційною концентрації при використанні дії ініціювання сонолюмінесценції УЗ всіх досліджених частот (табл. 2.9) [15].

Таблиця 2.8[15].

Інтенсивність сонолюмінесценції NaCl залежно від величини частоти ультразвуку

Проба розсолу	Інтенсивність сонолюмінесценції NaCl (від.од.) при частоті УЗ					
	10МГц	15 МГц	18 МГц	20 МГц	22 МГц	25 МГц
Розсіл Слов'янського родовища	9,500	0,490	1,020	2,310	4,252	0,570
Розсіл Дрогобицького родовища	11,003	0,590	1,060	2,430	4,763	0,740
Розсіл Ходжайканського родовища	14,120	0,860	1,220	2,590	5,210	0,820
Розсіл родовища Джакси-Клич	15,172	1,27	1,652	2,992	6,100	1,141
Синтетичний розсіл – 400,0 г/л	9,541	0,472	0,971	2,341	4,221	0,610
Синтетичний розсіл – 600,0 г/л	14,271	0,702	1,431	3,490	6,330	0,89

ІС NaCl при підвищенні інтенсивності УЗ збільшилося до максимальної $20,00 \text{ Вт/см}^2$ (табл. 3.6) [9].

Таблиця 2.9[9].

Залежність інтенсивності сонолюмінесценції NaCl від інтенсивності УЗ

Проба рассола	Інтенсивність сонолюмінесценції NaCl (від.од.) при інтенсивності УЗ			
	17 Вт/см ²	18 Вт/см ²	19 Вт/см ²	20 Вт/см ²
Розсіл Слов'янського родовища	2,541	3,093	4,031	4,251
Розсіл Дрогобицького родовища	2,762	3,241	4,222	4,763
Розсіл Ходжаїканського родовища	3,021	3,550	4,783	5,213
Розсіл родовища Джакси-Клич	4,112	4,420	5,641	6,101
Синтетичний розсіл – 400,0 г/л	2,511	3,070	4,010	4,221
Синтетичний розсіл – 600,0 г/л	5,570	4,601	6,020	6,330

Таким чином, встановлено можливість використання УЗ надвисокої частоти в СС для визначення NaCl в розсолах. Показано, що величина S_f результатів аналізу сильно залежить від частоти УЗ (табл. 2.8). Оптимальною є частота УЗ – 22,0 МГц що забезпечує кращу відтворюваність результатів аналізу (табл.2.8, 2.9) [15].

Розроблено методику визначення NaCl в розсолах. Правильність методик підтверджена аналізом одних і тих самих проб різними методами [1]:

- 1) СС з використанням УЗ низької частоти;
- 2) СС з використанням УЗ $y_{fldbcrj} x_{fcnjnb}$ (табл. 2.10).

Таблиця 2.10

Результати визначення основної речовини у розсолах (n=6; P = 0,95)

Проба	В ве- де- но, г/л	Найдено, г/л							
		сонолюмінесцентним методом						гравіметрич- ним ме- тодом [17]	
		УЗ 22,0 кГц		УЗ 12,0 МГц		УЗ 22,0 МГц		$\bar{C}$	S_r
		$\bar{C}$	S_r	$\bar{C}$	S_r	$\bar{C}$	S_r		
Розсіл	–	330	0,034	332	0,016	334	0,011	321	0,009
Слов'янського родовища	50	373	0,033	375	0,014	382	0,012	360	0,009
Розсіл	–	365	0,054	370	0,029	372	0,016	362	0,011
Дрогобицького родовища	50	407	0,056	418	0,033	417	0,016	407	0,012
Розсіл Ходжаї- канського родовища	–	379	0,062	374	0,036	379	0,017	372	0,012
	50	407	0,065	415	0,039	421	0,018	412	0,013
Розсіл	–	398	0,075	394	0,040	399	0,018	321	0,010
родовища	50	440	0,072	442	0,039	347	0,019	360	0,012
Джакси-Клич	–	397	0,029	397	0,011	398	0,010	391	0,010
Синтетичний розсіл - 400 г/л	50	439	0,030	445	0,012	448	0,011	440	0,010
Синтетичний	–	592	0,045	595	0,043	598	0,012	581	0,012
розсіл - 600 г/л	100	680	0,047	687	0,050	689	0,013	639	0,012

При використанні одночасної дії УЗ надвисокої частоти та УЗ низької частоти чутливість визначення Mg і Ca в розсолах підвищилася в 5,0 разів порівняно з використанням УЗ високої частоти та УЗ низької частоти і склала 0,100 г/л (табл.2.1) [18]. Найкращі результати були отримані при одночасній дії УЗ надвисокої частоти частотою 20,0-22,0 МГц, інтенсивністю 20,0 Вт/см² і УЗ низької частоти частотою 19,0-22,0 кГц, інтенсивністю 1,30 - 1,50 Вт/см² (табл.2.11-2.14) [9, 15].

Таблиця 2.11

Інтенсивність сонолюмінесценції водних розчинів хлоридів Mg і Ca в залежності від частоти надвисокочастотного ультразвуку та концентрації розчинів

Визначається компонент, концентрація розчину (г/л)	Інтенсивність сонолюмінесценції (від.од.) при частоті УЗ				
	18 МГц	19 МГц	20 МГц	22 МГц	23 МГц
CaCl ₂	0,10	-	0,04	0,23	0,22
	0,20	-	0,07	0,41	0,40
	0,40	-	0,12	0,90	0,85
	1,00	0,22	0,33	2,01	2,00
	2,00	0,43	0,64	1,92	1,93
MgCl ₂	0,10	-	-	0,16	0,17
	0,20	-	0,08	0,30	0,32
	0,40	-	0,16	0,57	0,56
	1,00	0,14	0,39	1,49	1,45
	2,00	0,26	0,76	2,94	2,90

Наведено усереднені результати шести дослідів. Для аналізу використовували синтетичний розсіл з концентрацією NaCl – 400 г/л. Частота низькочастотного ультразвуку – 22 кГц. Інтенсивність низькочастотного ультразвуку-1,5 Вт/см². Інтенсивність надвисокочастотного ультразвуку- 20 Вт/см².

Таблиця 2.12

Інтенсивність сонолюмінесценції водних розчинів хлоридів Mg і Ca в залежності від частоти низькочастотного ультразвуку

Компонент, що визначається	Інтенсивність сонолюмінесценції (від.од.) при частоті УЗ				
	18 кГц	19 кГц	20 кГц	22 кГц	23 кГц
CaCl ₂	0,77	0,91	0,90	0,90	0,28
MgCl ₂	0,42	0,56	0,58	0,57	0,20

Наведено усереднені результати шести дослідів. Для аналізу використовували синтетичний розсіл з концентрацією NaCl – 400 г/л з концентрацією CaCl₂;MgCl₂ по 0,40 г/л. Частота надвисокочастотного ультразвуку- 20 МГц. Інтенсивність низькочастотного ультразвуку-1,5 Вт/см². Інтенсивність надвисокочастотного ультразвуку- 20 Вт/см².

Таблиця 2.13[9, 15]

Інтенсивність сонолюмінесценції водних розчинів хлоридів Mg і Ca в залежності від інтенсивності низькочастотного ультразвуку

Компонент, що визначається	Інтенсивність сонолюмінесценції (від.од.) при інтенсивності УЗ				
	1,2 Вт/см ²	1,3 Вт/см ²	1,4 Вт/см ²	1,5 Вт/см ²	1,6 Вт/см ²
CaCl ₂	0,15	0,90	0,91	0,90	0,22
MgCl ₂	0,10	0,56	0,56	0,57	0,17

Наведено усереднені результати шости дослідів. Для аналізу використовували синтетичного розсолу з концентрацією по NaCl – 400 г/л з концентрацією CaCl₂ і MgCl₂ по 0,40 г/л. Частота надвисокочастотного ультразвуку – 20 МГц. Частота низькочастотного ультразвуку 22 кГц. Інтенсивність низькочастотного ультразвуку- 1,5 Вт/см².

Таблиця 2.14[9, 15].

Інтенсивність сонолюмінесценції водних розчинів хлоридів Mg і Ca в залежності від інтенсивності надвисокочастотного ультразвуку

Компонент, що визначається	Інтенсивність сонолюмінесценції (від.од.) при інтенсивності УЗ				
	16 Вт/см ²	17 Вт/см ²	18 Вт/см ²	19 Вт/см ²	20 Вт/см ²
CaCl ₂	0,71	0,76	0,80	0,84	0,90
MgCl ₂	0,39	0,42	0,48	0,52	0,57

Наведено усереднені результати шести дослідів. Для аналізу використовували синтетичний розсіл з концентрацією NaCl – 400 г/л, з концентрацією CaCl₂ і MgCl₂ по 0,40 г/л. Частота надвисокочастотного ультразвуку – 20 МГц. Частота низькочастотного ультразвуку 22 кГц. Інтенсивність надвисокочастотного ультразвуку - 20 Вт/см².

Таблиця 2.15

Результати визначення макродомішок у розсолах

Компонент, що визначається	Введено, г/л	Найдено, г/л							
		сонолюмінесцентним методом						Атомно-абсорбційним методом [15]	
		УЗ 22,0 кГц		УЗ 22 кГц+4 МГц		УЗ 22 кГц+22 МГц		$\bar{C}$	S_r
		$\bar{C}$	S_r	$\bar{C}$	S_r	$\bar{C}$	S_r		
Синтетичний розсіл 400 г/л NaCl, по 0, 40 г/л CaCl ₂ і MgCl ₂									
CaCl ₂	-	-	-	-	-	0,39	0,025	0,40	0,017
	1,00	-	-	1,32	0,056	1,40	0,022	1,37	0,019
MgCl ₂	-	-	-	-	-	0,40	0,024	0,38	0,018
	1,00	-	-	1,27	0,054	1,36	0,023	1,32	0,018
Розсіл Слов'янського родовища (Україна)									
CaCl ₂	-	-	-	0,53	0,062	0,58	0,027	0,54	0,017
	5,00	3,92	0,092	5,31	0,064	5,46	0,025	5,40	0,016
MgCl ₂	-	-	-	0,95	0,087	0,99	0,026	1,02	0,016
	5,00	4,21	0,101	6,48	0,078	6,00	0,028	5,98	0,017
Розсіл Дрогобицького родовища (Україна)									
CaCl ₂	-	-	-	-	-	0,22	0,026	0,21	0,019
	5,00	3,92	0,092	5,12	0,084	5,19	0,023	5,14	0,018
MgCl ₂	-	-	-	-	-	0,32	0,024	0,34	0,017
	5,00	4,21	0,101	5,19	0,080	5,29	0,023	5,32	0,019
Розсіл Ходжаїканського родовища (Узбекистан)									
CaCl ₂	-	-	-	0,78	0,083	0,81	0,023	0,84	0,019
	5,00	3,92	0,092	5,72	0,080	5,78	0,026	5,81	0,019
MgCl ₂	-	-	-	1,07	0,089	1,00	0,028	1,08	0,018
	5,00	4,21	0,101	6,00	0,085	5,95	0,025	5,99	0,019
Розсіл Ходжаїканського родовища (Казахстан)									
CaCl ₂	-	2,71	0,112	2,96	0,089	3,04	0,029	0,84	0,019
	5,00	7,35	0,110	8,01	0,080	8,03	0,028	5,81	0,019
MgCl ₂	-	-	-	-	-	0,43	0,029	0,41	0,018
	5,00	4,26	0,103	5,09	0,089	5,32	0,029	5,35	0,019

Розроблено методику визначення NaCl в розсолах. Правильність розробленої методики підтверджена аналізом однакових проб такими методами[15]:

- 1) СС з ініціювання сонолюмінесценції УЗ низької частоти;
- 2) СС з ініціювання сонолюмінесценції УЗ низької частоти + УЗ надвисокої частоти;

3)ПААС (табл. 2.16) [15].

З аналізу табл. 2.16 видно, що пропонуємий метод СС надає можливість отримання результатів визначення Са і Mg в розсолах з кращими метрологічними характеристиками ніж альтернативні методи[9].

2.7 Визначення вмісту калію та літію в розсолах методом сонолюмінісценції

Для визначення вмісту К та Li в розсолах найкращим вважається метод фотометрії полум'я. Однак, використання двох методів значно ускладнює процес аналізу розсолів і робить його практично неможливим для визначення безпосередньо в свердловині [13]. Метод СС з використанням для ініціювання сонолюмінісценції УЗ низької частоти дозволяє визначати до 5,0 г/л К і до 10 г/л Li, що недостатньо для аналізу реальних об'єктів[71, 72].

У роботі [16] було показано, що використання УЗ надвисокої частоти (2-5 МГц) та УЗ низької частоти (20-100 кГц) призводить до підвищення інтенсивності спалахів сонолюмінісценції і як результат до зміни характеру утворення та схлопування бульбашок, а також до збільшення їх кількості на одиницю об'єму розчину. У роботі [13] було висловлено припущення, що використання УЗ високої частоти та УЗ низької частоти для ініціювання сонолюмінісценції призведе до підвищення чутливості визначення мікроелементів методом СС.

Авторами робіт [73, 74] було показано, що використання для ініціювання сонолюмінісценції УЗ високої частоти та УЗ низької частоти порівняно з УЗ низької частоти дозволяє підвищити чутливість визначення Са та Mg в розсолах з 5,00 – 6,00 г/л до 1,00 – 3,00 г/л.

Методика проведення експерименту була такою. Для аналізу використовували підземні (350,0-400,0 м) хлориднонатрійові розсоли Слов'янського родовища, Дрогобицького родовища (Україна), Ходжаїканського родовища (Узбекистан) і родовища Джакси-Клич (Казахстан), що подаються до реакто-

ра під тиском 2,0 атмосфери. Також використовували синтетичний розсіл з концентрацією по NaCl – 400,0 г/л та 600,0 г/л, по хлориду K – 0,10 та 0,20 г/л та по хлориду Li – 0,100 та 3,00 г/л, приготований у реакторі під тиском 2,0 атм [9]. Розсоли тримали під тиском, щоб уникнути випадіння солей в осад через зменшення розчинності внаслідок підйому розсолів на поверхню [10].

1000 мл аналізованого розчину під дією тиску в системі (2,0 атм.) подавали у камеру ємністю 1200 мл, насичували аргоном протягом 5 хв, охолоджували до певної температури. Потім у розсіл вводили CsCl до концентрації, 30 г/л. Аналізовані розчини насичували Ar (20 мл/хв) протягом 0,50 години. Впливали УЗ надвисокої частоти або одночасно УЗ надвисокої частоти і УЗ низької частоти відповідних параметрів. Налаштовували сонолюмінесцентний спектрометр на відповідні аналітичні лінії згідно [10] і визначали вміст NaCl і макродомішок[1].

Під час дослідів, подачу Ar не припиняли, щоб уникнути дегазації розчину. Досліди щодо вивчення впливу частоти УЗ на інтенсивність сонолюмінесценції проводилися з використанням максимальної інтенсивності УЗ – 20,0 Вт/см², обмеженої можливостями обладнання, в тому числі – механічною міцністю УЗ випромінювача [3].

У табл. 1 представлені результати дослідів з вивчення впливу частоти УЗ надвисокої частоти, а також концентрації матричного компонента - NaCl на інтенсивність сонолюмінесценції K та Li [9, 15].

З табл.1 видно, що ІС K та Li знаходиться у прямо пропорційній залежності від їх концентрації в діапазоні 0,100 – 2,00 г/л на фоні 400,0 г/л NaCl, що дозволяє використовувати фізичне явище «сонолюмінесценція» для визначення вмісту K та Li в розчинах з високим вмістом NaCl, зокрема – у природних хлориднонатрійових розсолах. Також із табл. 1 видно, що частота надвисокочастотного ультразвуку впливає як на величину інтенсивності сонолюмінесценції K і Li, так і на їхню залежність від концентрації. З табл.1 випливає, що найбільша величина інтенсивності сонолюмінесценції K

та Li спостерігається в діапазоні частот УЗ - 20-23 МГц. Очевидно, що це пов'язано з характером утворення та схлопування кавітаційних бульбашок, а також їх кількістю на одиницю об'єму розчину [5]. Ймовірно, що в даному частотному діапазоні надвисокочастотного ультразвуку утворюється максимально можливе число кавітаційних бульбашок для даної системи і як результат це призводить до максимально можливого числа соноспалахів і підвищення ІС К і Li. Також із табл. 1 виходить, що зміна частоти УЗ надвисокої частоти менше 20 МГц і більше 22 МГц призводить до різкого зменшення кавітаційної активності сумарного впливу на систему УЗ надвисокої частоти та УЗ низької частоти. Це впливає з різних коливань ІС К та Li при частотах УЗНВЧ менше 19,0 МГц та більше 22,0 МГц (табл. 2.16) [15, 18].

Таблиця 2.16

Інтенсивність сонолюмінесценції хлоридів К та Li в залежності від частоти надвисокочастотного ультразвуку та концентрації розчинів

Компонент, що визначається. Концентрація розчину, (г/л)		Інтенсивність сонолюмінесценції (від.од.) при частоті УЗ				
		18 МГц	19 МГц	20 МГц	22 МГц	23 МГц
КСІ	0,10	-	0,03	0,17	0,20	0,07
	0,20	-	0,06	0,32	0,39	0,15
	0,40	-	0,11	0,67	0,80	0,28
	1,00	0,20	0,30	1,71	2,04	0,70
	2,00	0,59	0,61	3,32	4,03	1,38
LiCl	0,10	-	-	0,12	0,11	-
	0,20	-	0,05	0,23	0,22	0,09
	0,40	-	0,11	0,41	0,45	0,15
	1,00	0,12	0,48	1,22	1,11	0,90
	2,00	0,21	0,72	2,32	2,20	1,16

NaCl сприяє підвищенню ІС К та Li при використанні в якості джерела сонолюмінесценції одночасної дії УЗ надвисокої частоти та УЗ низької частоти. Слід зазначити, що як і у разі використання для ініціювання сонолюмінесценції УЗ низької частоти, ефект збільшення ІС починав проявлятися з концентрації NaCl в 10-15 г/л, а при концентрації 20,0-30,0 г/л досягав максимального значення і далі не залежав від концентрації NaCl та домішок [15, 18] (табл.2.17).

Таблиця 2.17[15].

Вплив концентрації NaCl на інтенсивність сонолюмінесценції хлоридів К та Li в залежності від концентрації розчинів

Визначуваний компонент, концентрація розчину, (г/л)		Інтенсивність сонолюмінесценції (відн.од.) при концентрації NaCl , г/л									
		5	10	15	20	30	50	100	200	300	400
KCl	0,10	0,11	0,13	0,14	0,16	0,17	0,19	0,20	0,19	0,20	0,20
	0,20	0,20	0,25	0,27	0,32	0,33	0,40	0,39	0,40	0,39	0,39
	0,40	0,39	0,51	0,43	0,62	0,64	0,78	0,79	0,80	0,80	0,80
	1,00	1,07	1,23	1,34	1,68	1,70	2,00	2,02	2,01	2,04	2,04
	2,00	2,04	2,39	2,65	3,34	3,39	4,01	4,01	4,07	4,03	4,03
LiCl	0,10	0,06	0,06	0,09	0,10	0,11	0,10	0,11	0,10	0,11	0,11
	0,20	0,11	0,12	0,17	0,21	0,23	0,21	0,21	0,22	0,22	0,22
	0,40	0,22	0,25	0,35	0,40	0,42	0,43	0,42	0,42	0,45	0,45
	1,00	0,53	0,60	0,86	1,09	1,13	1,10	1,07	1,11	1,10	1,11
	2,00	1,07	1,19	1,74	2,16	2,19	2,19	2,16	2,20	2,18	2,20

З результатів дослідів, приведених у табл. 2.18 видно, що максимально можлива ІС К і Li досягається при частоті УЗ низької частоти 19,0 – 22,0 кГц[15].

Ймовірно, що в даному частотному діапазоні УЗ низької частоти утворюється максимально можливе число кавітаційних бульбашок для даної системи (табл.2.18) [15].

Таблиця 2.18[15].

Інтенсивність сонолюмінесценції хлоридів К та Li в залежності від частоти УЗНЧ

Визначуваний компонент	Інтенсивність сонолюмінесценції (відн.од.) при частоті УЗ				
	18 кГц	19 кГц	20 кГц	22 кГц	23 кГц
KCl	0,45	0,61	0,67	0,61	0,17
LiCl	0,29	0,39	0,41	0,38	0,10

При інтенсивності УЗ низької частоти менше $1,3 \text{ Вт/см}^2$ кавітаційна активність системи є незначною. Про це говорить п'ятикратне зростання ІС К та Li при переході від інтенсивності УЗ низької частоти від 1,20 до $1,30 \text{ Вт/см}^2$. Так, для К ІС зросла з 0,12 до 0,65, а для Li з 0,08 до 0,400 (табл. 2.19). Зменшення ІС К та Li при підвищенні інтенсивності УЗ низької частоти більше $1,50 \text{ Вт/см}^2$ пов'язане зі зменшенням синергізму одночасної дії УЗ надвисокої частоти та УЗ низької частоти [15, 17, 18].

Таблиця 2.19[15]

Інтенсивність сонолюмінесценції хлоридів К та Li в залежності від інтенсивності низькочастотного ультразвуку

Визначуваний компонент	Інтенсивність сонолюмінесценції (від.ед.) при інтенсивності УЗ				
	$1,2 \text{ Вт/см}^2$	$1,3 \text{ Вт/см}^2$	$1,4 \text{ Вт/см}^2$	$1,5 \text{ Вт/см}^2$	$1,6 \text{ Вт/см}^2$
KCl	0,12	0,65	0,64	0,67	0,20
LiCl	0,08	0,41	0,40	0,41	0,10

Вплив інтенсивності УЗ надвисокої частоти на інтенсивність сонолюмінесценції К та Li менш виражено, ніж вплив УЗ низької частоти (табл.2.20). Так, у вивченому діапазоні інтенсивностей УЗ надвисокої частоти $17,0 - 21,0 \text{ Вт/см}^2$ видно, що ІС К змінювалася від 0,54 до 0,66, а ІС Li від 0,32 до 0,32

до. 5). Це говорить про вплив величини інтенсивності УЗ надвисокої частоти на синергізм одночасної дії УЗ надвисокої частоти та УЗ низької частоти [73]

Таблиця 2.20[73].

Інтенсивність сонолюмінесценції хлоридів К та Li в залежності від інтенсивності надвисокочастотного ультразвуку

Визначуваний компонент	Інтенсивність сонолюмінесценції (від.од.) при інтенсивності УЗ				
	17 Вт/см ²	18 Вт/см ²	19 Вт/см ²	20 Вт/см ²	21 Вт/см ²
KCl	0,54	0,56	0,59	0,67	0,66
LiCl	0,32	0,37	0,38	0,41	0,41

З результатів дослідів наведених у табл. 2.16 – 2.20, видно, що при використанні одночасного впливу УЗ надвисокої частоти і УЗ низької частоти нижня межа визначених концентрацій KCl і LiCl в розсолах знизилася в 12,5 раз порівняно з використанням УЗ високої частоти і УЗ низької частоти і склала 0,10 г/л (табл.2.16) [13]. При цьому, кращі результати були отримані при одночасному впливі УЗ надвисокої частоти частотою 20,0-22,0 МГц, інтенсивністю 20,0 Вт/см² і УЗ низької частоти частотою 19,0-22,0 кГц, інтенсивністю 1,30 - 1,500 Вт/см² [74].

З результатів дослідів наведених у табл. 2.16 – 2.20 видно, що при використанні УЗ надвисокої частоти та УЗ низької частоти нижня межа визначених концентрацій хлоридів К та Li в розсолах знизилася в 12,5 разів порівняно з використанням УЗ високої частоти та УЗ низької частоти і склала 0,10 г/л (табл. 2.16) [113]. При цьому, кращі результати були отримані при одночасній дії УЗ надвисокої частоти частотою 20-22,0 МГц, інтенсивністю 20,0 Вт/см² і УЗ низької частоти частотою 19,0-22 кГц, інтенсивністю 1,30 - 1,5 Вт/см² (табл. 2.16) [9, 15].

Розроблено методику визначення К та Li в хлориднонатрійових розсолах. Правильність методики перевірена аналізом одних і тих самих проб альтернативними методами[15]:

- 1)сонолюмініцентною спектроскопією з використанням для ініціювання сонолюмінесценції УЗ низької частоти;
- 2)сонолюмініцентною спектроскопією з використанням для ініціювання сонолюмінесценції одночасної дії УЗ високої частоти та УЗ низької частоти;
- 3)полум'яною атомно-абсорбційної спектрометрією (табл. 2.21).

Таблиця 2.21[15]

Результати визначення макродомішок у розсолах

Визначуваний компонент	Введено, г/л	Найдено, г/л							
		сонолюмінесцентним методом						Атомно-емісійним методом [10]	
		УЗ 22,0 кГц		УЗ 22 кГц+4 МГц		УЗ 22 кГц+22 МГц		$\bar{C}$	S_r
		$\bar{C}$	S_r	$\bar{C}$	S_r	$\bar{C}$	S_r		
Синтетичний розсіл 400,0 г/л NaCl, по 0, 400 г/л KCl и LiCl									
KCl	-	-	-	-	-	0,39	0,020	0,40	0,011
	0,10	-	-	0,49	0,051	1,40	0,021	1,39	0,010
LiCl	-	-	-	-	-	0,40	0,020	0,38	0,014
	0,10	-	-	0,50	0,050	1,36	0,021	1,38	0,015
Розсіл Слов'янського родовища (Україна)									
KCl	-	-	-	0,07	0,070	0,08	0,022	0,09	0,011
	0,10	-	-	0,16	0,071	0,18	0,022	0,19	0,011
LiCl	-	-	-	0,14	0,071	0,14	0,023	0,14	0,010
	0,10	-	-	0,23	0,072	0,23	0,023	0,24	0,011
Розсіл Дрогобицького родовища (Україна)									
KCl	-	-	-	2,14	0,074	2,34	0,021	2,23	0,017
	2,00	-	-	4,12	0,074	4,25	0,022	4,25	0,016
LiCl	-	-	-	1,56	0,074	1,80	0,023	1,80	0,017
	2,00	-	-	3,50	0,075	3,75	0,020	3,79	0,023
Розсіл Ходжаїканського родовища (Узбекистан)									
KCl	-	5,12	0,103	5,65	0,089	5,79	0,025	5,86	0,029
	3,00	7,44	0,099	8,49	0,081	8,76	0,022	8,79	0,027
LiCl	-	4,37	0,112	4,45	0,089	4,75	0,028	4,80	0,028
	3,00	6,71	0,108	6,99	0,087	7,64	0,025	7,76	0,025
Розсіл Джакси-Клич (Казахстан)									
KCl	-	6,93	0,097	7,01	0,080	7,09	0,025	7,05	0,026
	3,00	9,41	0,095	9,87	0,076	9,78	0,022	9,80	0,025
LiCl	-	6,07	0,110	6,20	0,079	6,18	0,028	6,14	0,024
	3,00	8,67	0,105	8,94	0,077	9,01	0,025	8,94	0,025

З табл. 2.21 також виходить, що метод сонолюмінісцентної спектроскопії, що використовує для ініціалізації сонолюмінесценції одночасну дію УЗ надвисокої частоти та УЗ низької частоти забезпечує отримання резуль-

татів визначення вмісту KCl і LiCl у розсолах з кращими метрологічними характеристиками ніж методом сонолюмінісцентної спектроскопії, що використовує для ініціалізації сонолюмінісценції одночасну дію УЗ високої частоти та УЗ низької частоти. Метод атомно-емісійної спектрометрії має кращі метрологічні характеристики при визначенні вмісту K і Li в розсолах ніж метод сонолюмінісцентної спектроскопії з ієціюванням сонолюмінесценції одночасної дії УЗ надвисокої частоти та УЗ низької частоти [9, 15]. Однак, метод аналізу – атомно-емісійна спектрометрія погано піддіється автоматизації і крім того, його практично неможливо використати для аналізу розсолу безпосередньо у свердловині [15].

При використанні для ініціювання сонолюмінесценції в методі аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія одночасної дії УЗ надвисокої частоти та УЗ низької частоти нижня межа визначених вмісту KCl та LiCl в розсолах знизилася в 12,5 разів порівняно з використанням методу аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія УЗ високої частоти та УЗ низької частоти і склала 0,10 г/л. При цьому, найкращі результати були отримані при одночасній дії УЗ надвисокої частоти частотою 20,0-22,0 МГц, інтенсивністю 20,0 Вт/см² та УЗ низької частоти частотою 19,0-22,0 кГц, інтенсивністю 1,30 - 1,50 Вт/см²[9, 15].

Основна речовина хлориднонатрійових розсолів - NaCl сприяє підвищенню ІС K та Li при використанні в якості джерела сонолюмінесценції одночасної дії УЗ надвисокої частоти та УЗ низької частоти. Причому, як і у разі використання для ініціювання сонолюмінесценції УЗ низької частоти, ефект збільшення ІС починав проявлятися з концентрації NaCl в 10,0-15,0 г/л, а при концентрації 20,0-30,0 г/л досягав максимально можливого значення і далі не залежав від концентрації NaCl та елементів-домішок [10, 72-74].

ВИСНОВКИ

Проаналізовані літературні та інтернет-джерела щодо використання сонолюмінесценції у хімічному аналізі. Показано, що сонолюмінесценція може бути використана у хімічному аналізі:

А) як джерело аналітичного сигналу в методі аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія з використанням емісійних ліній металів, що виникають внаслідок кавітації;

Б) як джерело аналітичного сигналу по гасінню основного континууму сонолюмінесценції - сонолюмінесценції збудженої молекули води;

В) для дослідження енергетики звукохімічних реакцій, що використовуються у хімічному аналізі.

Частота ініціюючого сонолюмінісценцію УЗ впливає на чутливість хімічного аналізу методом сонолюмінесцентна спектроскопія, а також на величину відносного стандартного відхилення. Чим вище частота ініціюючого сонолюмінісценцію УЗ, тим меншими є чутливість хімічного аналізу і величина відносного стандартного відхилення. Це, імовірно, пояснюється зменшенням об'єму кавітаційних пухирців при значному збільшенні частоти УЗ, а також більшою стабільністю роботи УЗ випромінювачів при високих частотах УЗ.

Використання для ініціювання сонолюмінесценції одночасної дії УЗ надвисокої частоти та УЗ низької частоти призводить до значного збільшення сумарного об'єму кавітаційних пухирців на 1-3 порядки і як результат - до зменшення нижньої межі визначення.

Що стосується вкладу в розвиток методу сонолюмінесценції китайських та українських вчених. Китайські вчені отримують від своєї держави велике фінансування. Я не маю точних цифр, але мова йде про десятки мільйонів доларів США. Китайські вчені успішно проводять глибинні дослідження сонолюмінесценції. Китайські вчені вперше розробили теорію і отримали

однопухирцеву сонолюмінесценцію. Китайські вчені розвивають холодний термоядерний синтез на цій основі. Звичайно під цю величезну стратегію розвивають новітні методи аналізу, пов'язані з фізичним явищем «сонолюмінесценція». Мова йде не тільки про сонолюмінесцентну спектроскопію, але і про методи аналізу пов'язані з холодним ядерним синтезом.

Українські вчені працюють на одному ентузіазмі і не мають допомоги від своєї держави. Технічно вони мають можливість розвивати сонолюмінесцентні методи аналізу, пов'язані з багатопухирцевою сонолюмінесценцією.

На кафедрі хімічної метрології ХНУ ім. В.Н. Каразіна за ініціативою професора Юрченка Олега Івановича ведуться наукові дослідження щодо подальшого розвитку методу аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія. При цьому проводяться дослідження з використанням:

- 1) УЗ надвисокої частоти як джерела сонолюмінесценції;
- 2) одночасної дії УЗ високої частоти та УЗ низької частоти як джерела сонолюмінесценції;
- 3) одночасної дії УЗ надвисокої частоти та УЗ низької частоти як джерела сонолюмінесценції;

Юрченко зі співавторами при цьому розробив наступне:

1) основні теоретичні положення щодо використання одночасної дії ультразвуку двох частот для ініціювання сонолюмінесценції. Юрченко зі співавторами показав, що одночасна дія УЗ двох різних частот призводить не тільки до зменшення розміру кавітаційних пухирців, але і до значного на 1-3 порядки збільшення їх сумарного об'єму, що у свою чергу призводить до підвищення чутливості аналізу методом сонолюмінесцентна спектроскопія на 1-2 порядки. При чому, ефект підвищення чутливості тим більший, чим більша різниця частот УЗ, що використовуються;

2) концепцію використання методу аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія для підвищення рівня безпеки систем охолодження реакторів АЕС;

3) концепцію використання методу аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія для підвищення рівня безпеки систем вакуум-випарних апаратів. При

цьому, було створено комплексного підходу щодо автоматизованого аналізу розсолів безпосередньо у свердловині, що дало змогу як підвищити рівень безпеки вакуум-випарних апаратів, так і покращити їх техніко-економічні показники роботи;

4) концепцію використання УЗ надвисокої частоти ≥ 15 МГц для ініціювання сонолюмінесценції в методі хімічного аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія» та прямого автоматизованого аналізу технологічних розчинів надвисокої концентрації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1.Liu Van, Li Guo-yuan Developing a new spectroscopy analytical method – sonoluminescence. *Spectroscopy and spectral analysis*. 2002. 22(6): 1030–1032.
- 2.Liu Van Effect of Electrolysis and Ultrasound on Sonoluminescence Intensity. *Spectroscopy and spectral analysis*. 2001. 43 (19):. 130–144.
- 3.Liu Van, Chinece J. Use sonoluminesce in medical detection.*Spectroscopy Lab*. 2001. 18(1): 75–78.
- 4.Liu Van, Li Guo-yuan Scientometric research. Sonoluminescence spectroscopy in the 21st century. *Spectroscopy and spectral analysis*. 2022. 32 (8): 786–803.
5. Liu Yan, Cui W C, Chen W Z, Zhou C. Single-bubble sonoluminescence under different acoustic pressure in ethanol aqueous solutions (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2013, 58: 141–145, doi: 10.1360/972012-246 (崔炜程, 陈伟中, 周超, 等. 不同声压下酒精水溶液中的单泡声致发光. 科学通报, 2013, 58: 141–145/
6. 刘亚楠, 陈伟中, 黄威, 等. 稳态声空化泡的高精度测量技术. 科学通报, 2005, 50: 2458–2462
Liu Yan, Chen Weizhong, Huang Wei, et al. High-precision measurement technology of steady-state acoustic cavitation bubbles. *Bulletin of Science*, 2005, 50: 2458–2462.
7. Chmilenko F.A., Baklanov A.N. Determination of alkali and alkaline earth elements using sonoluminescence. *Journal of analytical chemistry*. 2000. 55, (12) : 1281-1284.
- 8.Baklanov A.N., Chmilenko F.A. Use of high-frequency ultrasound in sonoluminescent spectrophotometry. Strengthening the analytical signal. *Chemistry and chemical technology*. 2001. 44(6): 45-51.
- 9.Oleg Yurchenko, Alexander Baklanov, Tatyana Chernozhuk Chemical applications of ultrasound. On the use of ultrasound in the analyses and technology of brains and sodium chloride solutions. Lambert academic publishing, 2021.- 185 p.

- 10.Юрченко О.І., Бакланова Л.В., Черножук Т.В., Бакланов О.М. Сонолюмінесценція в хімічному аналізі: монографія. *Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна.* 2016, 112.
- 11.Юрченко О.І. Сонолюмінесцентна спектроскопія в автоматизованій системі ефективної та безпечної роботи вакуум-випарних апаратів / Юрченко О.І., Бакланов О.М., Бакланова Л.В., Добріян М.А.// Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна № 1085: Сер. «Хімія».-2013.- вип. 22(45).-С. 220-224.
- 12.Юрченко О.І., Черножук Т.В., Пателєймонов А.В., Бакланова Л.В., Бакланов О.М. Аналітична хімія кухонної солі, розсолів та високо мінералізованих вод: монографія- Харків: Вид. ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2022. 285 с.
- 13.Yurchenko O.I., Baklanova L.V., Kalinenko O.S., Baklanov A.N. Sonoluminescence spectroscopy as a new promising method of analysis. *Journal of Applied Spectroscopy*.- 2016.-T. 83, No. 1. P.118-126.
14. O.I. Yurchenko, T.V. Chernozhuk, L.V. Baklanova, O.A. Kravchenko Analytical Signal Amplification Technologies In Sonoluminescence Spectroscopy By Double-Frequency Ultrasound. *METHODS AND OBJECTS OF CHEMICAL ANALYSIS*. 2018, 13(3), p. 103-109.
15. Yurchenko O.I., Chernozhuk T.V., Baklanov A.N., Kravchenko A.A. Sonoluminescent spectroscopy for determining the main substance in highly concentrated technological solutions. – *Journal of Applied Spectroscopy*, 2022, T. 89, No. 3, P. 400 – 404
16. Oleg I. Yurchenko, Tatyana V. Chernozhuk, Larisa V. Baklanova, Alexander L. Rebrov, Tamara V. Ponomarenko , Tatyana P. Rebrova and Victor L. Cherginets Analysis of Highly Concentrated Aqueous Solutions of Alkali Metal Chlorides Using Sonoluminescence Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 2022, 76(2) P. 184–188.
- 17.O. I. Yurchenko, T. V. Chernozhuk, A. N. Baklanov, V. L. Cherginets Sonoluminescence Spectroscopy for the Analysis of Natural Brine. *Analytical Letters*. 2023. 3, P. 1-7. <https://doi.org/10.1080/00032719.2023.2273906>

- 18.Юрченко О.І., Бакланов О.М., Черножук Т.В. Спосіб визначення кількості поглиненої звукохімічноактивної енергії ультразвуку у розчинах NaCl та кухонної солі. Патент України на корисну модель № 114402. Опубл. 10.03.2017, бюл. № 5/2017.
- 19.Walton A J, Reynolds G T. Sonoluminescence. *Adv Phys*, 1984, 33: 595–660
20. Gaitan D F, Crum L A, Roy R A, et al. Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable, cavitation bubble. *J Acoust Soc Am*, 1992, 91: 3166–3183
- 21.Vazquez G E, Putterman S J. Temperature and pressure dependence of sonoluminescence. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 3037–3040
22. Yasui K, Towata A, Tuziuti T, et al. Effect of static pressure on acoustic energy radiated by cavitation bubbles in viscous liquids under ultrasound. *J Acoust Soc Am*, 2011, 130: 3233–3242
23. Ashokkumar M, Crum L A, Frensley C A, et al. Effect of solutes on single-bubble sonoluminescence in water. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 8462–8465
24. Ashokkumar M, Guan J F, Tronson R, et al. Effect of surfactants, polymers, and alcohol on single bubble dynamics and sonoluminescence. *Phys Rev E*, 2002, 65: 046310
25. Togel R, Hilgenfeldt S, Lohse D. Squeezing alcohols into sonoluminescing bubbles: The universal role of surfactants. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 2509–2512
- 26.Tuziuti T, Yasui K, Kato K. Influence of degree of gas saturation on multibubble sonoluminescence intensity. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 5089–5093
- 27.Cui W C, Qi S B, Chen W Z, et al. Effect of alcohol on single-bubble sonoluminescence. *Phys Rev E*, 2012, 85: 026304
- 28.Huang W, Chen W Z, Liu Y N, et al. The evolution of the cavitation bubble driven by different sound pressure. *Ultrasonics*, 2006, 44: e407–e410
29. Mo Runyang, Wu Linyan, Zhan Sinan, Zhang Yinhong. Effect of uniform magnetic field on bubble movement in water. *Acta Phys. Sin.* Vol. 64, No. 12 (2015) 124301.

30. YU Ying, SHI Xin, LIU Chen, WANG Haifeng Development and application prospects of sonoluminescence technology. *OPTICAL INSTRUMENTS*. 2019. Vol. 41, No. 2. P.90-94.
31. TOEGEL R, GOMPF B, PECHA R, et al. Does water vapor prevent upscaling sonoluminescence?[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(15): 3165 – 3168.
32. HAMILTON M F, BLACKSTOCK D T. *Frontiers of nonlinear acoustics*[M]. London: Elsevier Applied Science, 1990: 459 – 463.
33. GAITAN D F, CRUM L A, CHURCH C C, et al. Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable, cavitation bubble[J]. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 1992, 91(6): 3166 – 3183.
34. CRUM L A. Sonoluminescence[J]. *Physics Today*, 1994, 47(9): 22 – 29.
35. TALEYARKHAN R P, WEST C D, CHO J S, et al. Evidence for nuclear emissions during acoustic cavitation[J]. *Science*, 2002, 295(5561): 1868 – 1873.
36. AN Y, LU T, YANG B. Instability of sonoluminescing bubbles under a non-spherical symmetrical acoustic pressure perturbation[J]. *Physical Review E*, 2005, 71: 026310.
37. 刘海军, 安宇. 水蒸气对声致发光单气泡稳定性的影响 [J]. *物理学报*, 2003, 52(3): 620 – 625.
38. 谢崇国, 安宇, 应崇福. 声致发光气泡内水蒸气的影响 [J]. *物理学报*, 2003, 52(1): 102 – 108.
39. PFLIEGER R, GRAVIER L, GUILLOT G, et al. Inverse effects of the gas feed positioning on sonochemistry and sonoluminescence[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 46: 10 – 17.
40. WU C C, ROBERTS P H. Shock-wave propagation in a sonoluminescing gas bubble[J]. *Physical Review Letters*, 1993, 70(22): 3424 – 3427.
41. VUONG V Q, SZERI A J. Sonoluminescence and diffusive transport[J]. *Physics of Fluids*, 1996, 8(9): 2354 – 2364.

- 42 YUAN L, CHENG H Y, CHU M C, et al. Physical parameters affecting sonoluminescence: a selfconsistent hydrodynamic study[J]. *Physical Review E*, 1998, 57(4): 4265 – 4280
- 43.DIDENKO Y T, MCNAMARA III W B, SUSLICK K S. Molecular emission from single-bubble sonoluminescence[J]. *Nature*, 2000, 407(6806): 877 – 879.
44. YOUNG J B, NELSON J A, KANG W. Line emission in single-bubble sonoluminescence[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 86(12): 2673 – 2676.
45. FLANNIGAN D J, SUSLICK K S. Molecular and atomic emission during single-bubble cavitation in concentrated sulfuric acid[J]. *Acoustics Research Letters Online*, 2005, 6(3): 157 – 161.
46. FLANNIGAN D J, SUSLICK K S. Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation[J]. *Nature*, 2005, 434(7029): 52 – 55.
47. FLANNIGAN D J, SUSLICK K S. Plasma line emission during single-bubble cavitation[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(4): 044301.
48. FELIPE GAITAN D, HOLT R G. Experimental observations of bubble response and light intensity near the threshold for single bubble sonoluminescence in an air-water system[J]. *Physical Review E*, 1999, 59: 5495 – 5502.
49. CRUM L A. Bjerknes forces on bubbles in a stationary sound field[J]. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 1975, 57(6): 1363 – 1370.
50. HAYASHI Y, CHOI P K. Effects of alcohols on multibubble sonoluminescence spectra[J]. *Ultrasonics*, 2006, 44(S1): e421 – e425.
- 51 张文娟. 声空化发光特性及多气泡稳定性研究 [D]. 北京: 清华大学, 2014.
- 52 应崇福. 新世纪内声空化声致发光的研究进展: 兼 论声致热核聚变和声(致)化学 [J]. *中国科学G辑: 物理学 力学 天文学*, 2007, 37(2): 129 – 136.
- 53.Taylor K.J., Jarman P.D. Ultrasonic sonolumination // *Austral. J.Phy.*– 1970.– Vol. 29, № 2.– P. 319–323.
- 54.Segal C.M., Steer R.P., Sutherland R.G., Verral R.E.The sonoluminescence of water // *J. Phys. Chem.* – 1979.– V. 70.–N 6.–P. 2242–2248.

55. Margulis M.A. Study of the dynamics of collapse of cavitation bubbles. Results of numerical integration of dynamic equations taking into account heat transfer. *Journal. physical Chemistry*. 1982. 56(5): 875-879.
56. Barber B.P., Wu C.C. Sonoluminescence of alkali metals // *Phys. Rev. Lett.*—1994.—V.72.—N 3.—P. 1380–1383.
57. Detlef Lohse Sonoluminescence and sonochemiluminescence from a microreactor *Ultrasonics Sonochemistry*.— 2022, V.29, № 6, P. 1252-1259.
58. Marc Schlender Sono-chemiluminescence (SCL) in a high-pressure double stage homogenization processes. 2022. V.142, № 13. P. 1 -11.
59. Komatsu M., Ohira M., Susaki S. effect of cesium on sonoluminescence intensity // *Bull. Chem. Soc. Japan.*—2006.— V.59, №12. — P.1840–1854.
60. Kirsten W.I., Bertisson A. Direct continuous quantitative ultrasonic nebulizer for flame photometry and flame absorption spectrophotometry // *Analyt.Chem.*—2019.— Vol.38.— P. 649–659.
61. Stupas J., Dawson T.B. An ultrasonic nebulizer with rapid sample changing for use in atomic-absorption flame photometry// *At.Absorpt.Newsletter.*—2019.— Vol.8, № 2.— P.38–44.
62. Robert M.E. Application des ultrasons a la dispersion des solutions en absorption atomique // *ReV.Grupem. Avancem. methodes spectrogr.* — 2018.—Vol. 41, №2.— P.231–239.
63. Spitz J., Uny G. La pulverisation par ultrasons appliquee a la spectrometrie d'absorption atomique // *Appl. Optics.*—2018.—№ 7.—P.1345–1349.
64. Pforr G., Langher K. Quantitative Analyse wässriger Lösungen durch Ultraschallzerstäubung und Messung in der Fackelentzündung // *Z. Chem.* — 2005.— Vol.5— №3.— P. 110–118.
65. Ayman A. Gouda, Abdalla M. Khedr Ultrasound-assisted dispersive microsolid-phase extraction approach for preconcentration of trace cobalt and nickel and sensitive determination in water, food and tobacco samples by flame atomic absorption spectrometry // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (2021) № 5. P. 1-8

66. Kenneth S., David J. Flannigan Inside a Collapsing Bubble: Sonoluminescence and the Conditions During Cavitation *Annual Review of Physical Chemistry*, V., 2008, P. 659-683
67. Asher R.S. Ultrasonics in analytical chemistry// *Ultrasonics*.-2000.- Vol. 38, № 4.- P. 92-99.
68. Langher K. Quantitative Sonoluminescence in the analysis of natural brines // *Z. Chem.* – 2022.– Vol. 5– №7.– P. 110–122.
69. Марченко І.Л., Бакланов О.М. Автоматизований аналіз розсолів з використанням сонолюмінесцентної спектроскопії // *Вісн. Ужгородського національного ун-ту. Серія Хімія*.-2009.-№ 22.-С. 96-99.
70. ROSSELLÓ J M, DELLAVALE D, BONETTO F J. Stable tridimensional bubble clusters in multibubble sonoluminescence (MBSL)[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 22: 59 – 69
71. Chunlian Wang, Xiaocan yu Origin of Lithium–Potassium-Rich Brines in the Jiangnan Basin, South China: Constraints by Water–Rock Reactions of Mesozoic–Cenozoic Igneous Rocks. *Minerals*. 2021 11(12). P. 1330-1337
72. Ö. Kılıc, A.M. Kılıc Recovery of salt co-products during the salt production from brine. *Desalination*. 2005. V. 186, № 1-3, P. 11-19.
73. Kenneth S., David J. Flannigan Inside a Collapsing Bubble: Sonoluminescence and the Conditions During Cavitation *Annual Review of Physical Chemistry*, V., 2008, P. 659-683
74. Kenneth S. Suslick Sonoluminescence and Sonochemistry. *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)* 2003, Pages 363-376.
<https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00953-4>