

超音波発光（ソノルミネッセンス） 及びその水分析への応用に関する基礎研究

神崎 幸輔* 吳 行正*

Basic Study on the Sonoluminescence Phenomenon and Its Potential Application to Water Analysis

Kousuke KANZAKI and Xing-Zheng WU

(Received Feb. 26, 1999)

This research aims at exploring possible application of the sonoluminescence phenomenon to water analysis. Experimental setups for measurement of sonoluminescence of water or sonic chemiluminescence of luminol aqueous solution have been prepared. Firstly, an ultrasonic cleaner was used as a source of sonic wave. A glass tube used as a cell was directly immersed into water in the cleaner. Sonoluminescence of water from the cell was detected by a photomultiplier tube (PMT). Although sonoluminescence of water was very weak, sonic chemiluminescence of luminol solution was strong enough in the ultrasonic cleaner. Secondly, an ultrasonic homogenizer was used as the sonic wave source. A micro tip of the ultrasonic homogenizer was directly immersed into a cell, which was a glass tube with internal diameter of 1 cm. Strong and stable sonoluminescence of water was observed. Experimental factors affecting the sonic chemiluminescence of luminol and sonoluminescence of water have been examined. The potential application of the sonoluminescence was also discussed.

Key Words : Sonoluminescence, Luminol, Ultrasonic Cleaner, Ultrasonic Homogenizer, Water Analysis.

1. 緒言

液体に超音波を照射するとキャビテーションと呼ばれる現象を発生し、小さい空洞が多数生成

される。このキャビティーが崩壊する際、断熱圧縮により数百気圧、数千度という特異な状態が得られると言われている¹⁾。また、このキャビティーの崩壊により、光を発するソノルミネッセンス (Sonoluminescence, 超音波発光) 現象はよく知られている。その発光機構はキャビティーの崩壊に伴う黒体放射説²⁾や、キャビティーで発生するラジカル類の再結合などに伴う化学発光説³⁾などがあるが、詳しくはまだ不明である。一方、ルミノール水溶液に超音波をかけると、非常に強いルミノールの化学発光が観察される (ルミノールの超音波化学発光 (Sonic Chemiluminescence) という)⁴⁾。ルミノールの超音波化学発光を利用するコバルトイオンの定量⁵⁾とソノルミネッセンスによるメタノール中の水を測定する可能性が指摘される⁶⁾が、それ以外のソノルミネッセンスの水分析における応用はまったく報告されていない。

本研究は水のソノルミネッセンス現象を水分析に何らかの形で利用できるのではないかと考え、その基礎的な検討を始めた。ここでは、まずソノルミネッセンス測定系の試作を行い、更にルミノールの超音波化学発光に影響する要素及び機構も検討した。

2. 実験

2.1 超音波洗浄器を超音波発生源として使用する場合

まず、超音波洗浄器 (AU-12C, 75W, (株) ハーモニ産業) を超音波発生源として使用して、ルミノールの超音波化学発光測定装置を作成した。実験装置は図1に示す。

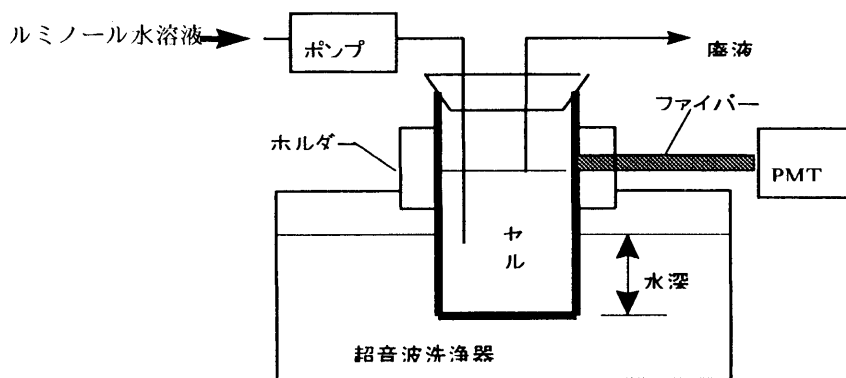


図1 光ファイバーを使用した測定系の概略

ルミノール水溶液はポンプにより反応セル (i.d. 8mm, o.d. 10mm, 長さ 75mm のガラス管) に送り込まれた。セルは超音波洗浄器に置き、超音波の照射を受けた。ルミノールの超音波化学発光は光ファイバーを通し光電子増倍管 (PMT) により測定した。反応セルと光ファイバーの受光端はアルミニウムホルダーで固定した。テフロンチューブ (i.d. 1mm, o.d. 2mm) を送液、廃液の流路に使用した。

また、図2に示したように、光ファイバーを使用せず、ルミノールの超音波化学発光を直接 PMT で測定する装置系も試作した。

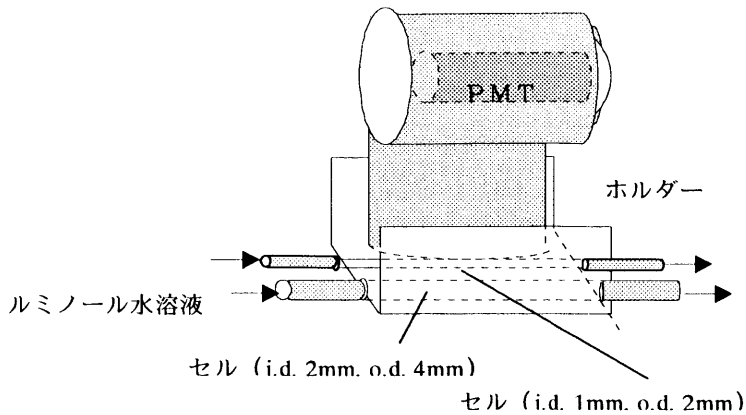


図2 光ファイバーを使用しない測定系の概略

この場合、セルとして内径がそれぞれ1 mm と2 mm、外形がそれぞれ2 mmと4 mmのガラス管を用いた。これらのガラス管を上述と同様なテフロンチューブと接続し、超音波洗浄器の外からルミノール水溶液をガラス管に送液し、超音波照射された後、テフロンチューブを経由して廃液した。

実験中で使用したすべての水溶液はイオン交換水を蒸留した超純水で作成した。また、試薬は特級試薬であった。

2.2 超音波式ホモジナイザーを超音波発生源として使用する場合

超音波式ホモジナイザー(VP-15S, 出力 150W, タイテック (株))を超音波発生源として使用する場合、内径1 cm のガラス管をセルとして使用した。ホモジナイザーのマイクロチップをセルに挿入し、セルの下に PMT を置き、水のソノルミネッセンス強度を直接測定した。(図3)

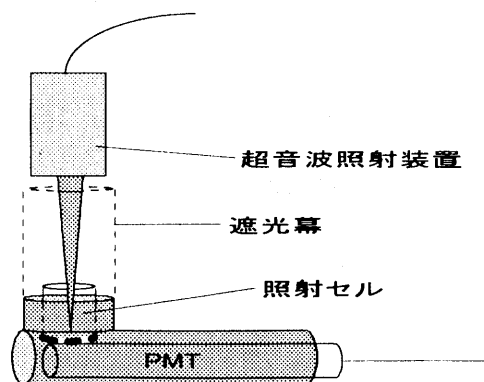


図3 超音波ホモジナイザーを使用した装置系の概略

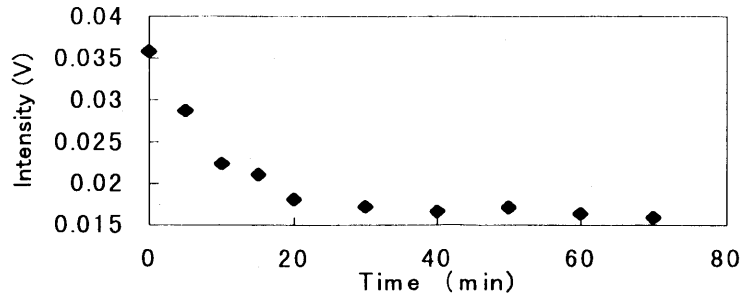


図5 除酸素時間と発光強度の関係

除酸素時間の増加に伴い発光強度の減少が見られたため、溶存酸素が発光に関与していると考えられる。従って、発光強度の減少は将来溶存酸素の測定に利用できる可能性がある。なお、有機物、無機物が共存するとルミノールの超音波化学発光強度が小さくなることも明らかにした。

また、セルの超音波洗浄器内での水深、光ファイバーの位置もルミノールの超音波化学発光強度の測定に影響を与えることも明らかにした。尚、この測定系では光ファイバーでルミノールの超音波化学発光の一部分をPMTに導入するので、発光測定効率は高くない。

そこで、光ファイバーを使用しない測定方式、つまり図2に示した装置系を用いてルミノールの超音波化学発光信号の測定を検討した。図6には図2に示した装置系で得たルミノールの超音波化学発光信号の典型例である。

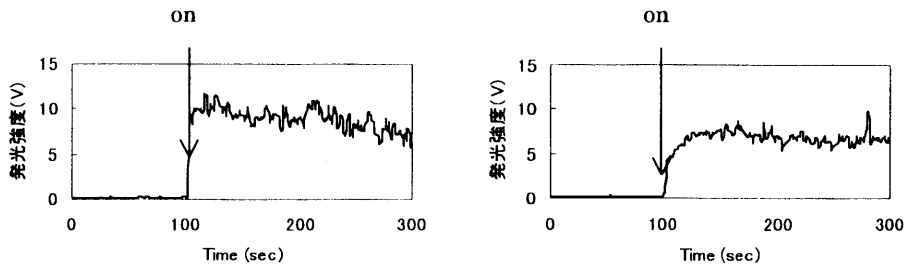


図6 図2に示した装置系で得たルミノールの超音波化学発光信号

(ルミノール濃度 10^{-5} M。左図：セルの内径 1mm；右図：セルの内径 2mm)。

図6中の矢印は超音波照射を開始する意味で、超音波を照射すると、発光信号が測定される。また、図6の左図と右図は内径それぞれ1mmと2mmのガラス管をセルとして使用したとき得た信号である。図6から分かるように、内径2mmのガラス管をセルとして使用した方が発光強度のばらつきが小さいことも分かった。

3.2 超音波洗浄器を超音波発生源として使用するときの問題

超音波洗浄器を超音波発生源として使用する時、ルミノールの超音波化学発光信号は簡単に測定できるが、再現性あるデータを得ることは難しい。その理由は恐らく超音波洗浄器内での超音波強度は均一ではなく、場所によって変わるからである。従って、超音波洗浄器内でセルの置く場所、水深によって、ルミノールの超音波化学発光強度が異なる。

また、超音波洗浄器内で水のソノルミネッセンスを測定したところ、発光強度が弱いことが分かった。従って、超音波洗浄器で水のソノルミネッセンスを測定するのに超音波出力が足りない。

3.3 超音波式ホモジナイザーを超音波発生源として使用する場合

次に、超音波式ホモジナイザーを超音波発生源として使用し、水のソノルミネッセンスを測定した。結果として、水のソノルミネッセンス強度が大きくて、しかも信号強度が安定であることが分かった(図7)。

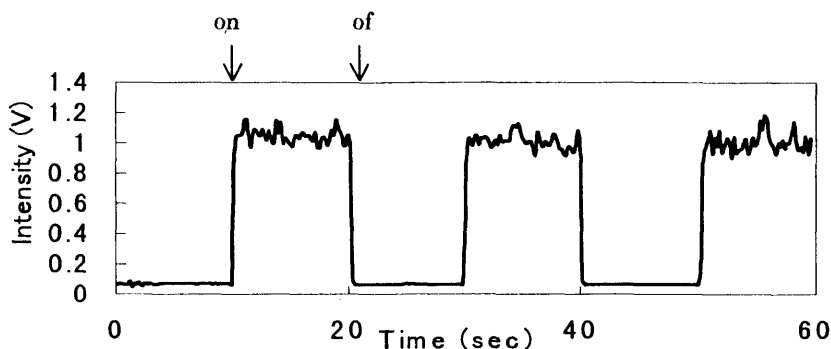


図7 図3に示した装置で得た水の超音波発光信号

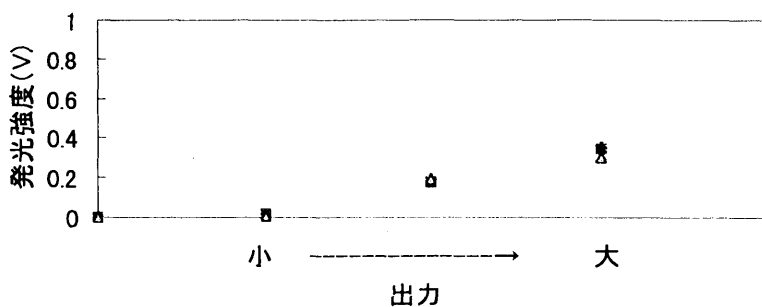


図8 超音波の出力と発光強度の関係

また、超音波の出力と発光強度の関係を検討したところ、図8に示すように超音波の出力に伴い発光強度も増大した。

また、水に有機溶媒、メタノール、エタノール、アセトン、アセトニトリルが存在する時の超音波発光強度も測定した。水に5%のアセトンが存在するとき、水のソノルミネッセンス強度が約50%

減少した。これは水のソノルミネッセンスが水溶液中のアセトン濃度の測定に利用できる可能性があることを示す。

今後、水のソノルミネッセンスに影響する要素（例えば、水中有機物の影響、無機物の影響等）を詳しく検討し、更に環境水の分析への可能性も検討する予定である。

本研究は財団法人実吉奨学会から研究助成を受けたことを付記し、感謝の意を表します。

参考文献：

- 1) Suslick, K.S. et. al., Science, 253, 1397 (1991).
- 2) Hiller, R.; Putterman, S.J.; Barber, B.P., Phys. Rev. Lett., 69 (8), 1182 (1992).
- 3) Sehgal, C.; Sutherland, R.G.; and Verrall, R.E., J. Phys. Chem., 84, 388 (1980).
- 4) Harvey, E.N., J. Am. Chem. Soc., 61, 2392 (1939).
- 5) Yamada, M.; Hobo, T.; Suzuki, S., Chem. Lett., 283 (1983).
- 6) Komatsu, T.; Ohira, M.; Yamada, M.; Suzuki, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 1849 (1986).
- 7) 神谷 功著., “化学発光”, 講談社, 1972.

