

# 声化学主动力——声空化及其检测技术\*

冯 若 赵逸云<sup>1</sup> 陈兆华 黄金兰 王双维<sup>2</sup> 莫喜平<sup>2</sup>

李化茂<sup>3</sup> 朱昌平<sup>4</sup>

(南京大学声学研究所 南京·210008)

本文简要介绍80年代中期兴起的一个新的化学分枝——声化学,从能量与物质相互作用的观点对声化学与其他化学分枝做了比较,并指出声化学的广阔应用前景。进而对声空化进行了讨论,强调声空化是声化学反应主动力的观点。最后详细介绍了声空化检测原理与方法的最新研究进展。

## Sound cavitation-motivation of sonochemical reaction and its detection technique

FENG Ruo et al

(Institute of Acoustics Nanjing University, Nanjing·210008)

This paper briefly introduces a new branch of chemistry, sonochemistry which was formed in the mideighties. Based on the point of view of interaction of energy and matter a comparison of sonochemistry with other chemical branches is presented and a wide prospect of development of sonochemistry is pointed out as well. Furthermore the sound cavitation has been discussed with emphasis on the idea that sound cavitation is main motivation in the sonochemical reaction. Finally the research advance of principle and technology detecting sound cavitation is described.

### 1 声化学(sonochemistry)

声化学是80年代中期兴起的一个新的化学分枝,同时也是一种利用声波来加速化学反应或启通新的化学反应通道的新技术。声化学是目前化学研究的前沿之一,它正在世界范围内受到学术界和化学工业界的极大重视<sup>[1~6]</sup>。

著名的美国声化学家Kenneth S. Suslick

从能量与物质相互作用的观点出发,给出了声化学与其他化学分枝的比较,如图1所

\* 国家自然科学基金及近代声学实验室资助的项目

- 1 云南大学 化学系
- 2 东北师范大学 物理系
- 3 吉安师专 物理系
- 4 荆州师专 物理系

收稿日期:1994-1-8

修回日期:1994-2-10

示<sup>[7]</sup>。

图中的3个轴分别为作用时间(s),压力(1.033×10<sup>5</sup>Pa)及每个分子获得的能量(ev)。可见,在声化学反应中,作用时间接近于光化学,压力则可与高压化学相比,能量范围类似于火焰化学,但比火焰化学要大。

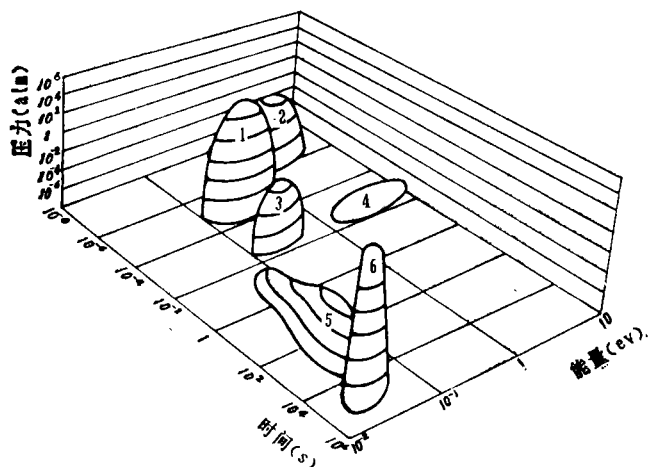


图1 从能量与物质作用观点比较化学各个分枝  
1.声化学 2.光化学 3.火焰化学  
4.等离子体化学 5.热化学 6.高压化学

## 2 声化学反应的主动动力 ——声空化

声空化(sound cavitation)是一个极其复杂的物理现象,它是超声技术应用中的一个十分重要的基础研究课题,近一个世纪来,人们对它的研究兴趣与热情经久不衰。

早在1894年,人们在研究通过局部细窄管道中的水流时,就观察到空化现象。几乎与此同时,英国海军建造出第一艘驱逐舰,在初期试验就发现,螺旋桨推进器在水中会引起剧烈振动的现象。Thornycroft与Barnaby认为,这种振动是由于螺旋桨旋转产生了大气泡(空穴),而这些大气泡又在水的压力下迅即发生内爆(崩溃)而产生的。其后,英国海军邀请Rayleigh勋爵来研究这个问题。

1917年Rayleigh发表了题为《液体中球形空穴崩溃时产生的压力》的著名论文<sup>[8]</sup>,为其后的空化理论研究奠定了基础。

声空化是指液体中的微小泡核在声波作用下被激活,表现为泡核的振荡、生长、收缩乃至崩溃等一系列动力学过程。附着在固体杂质、微尘或容器表面上及细缝中的微气泡或汽泡,或因结构不均匀造成液体抗张强度减弱的微小区域中析出的溶解气体等均可构成这种微小泡核。

我们知道,当声波在液体媒质中传播时,它将引起媒质分子以其平衡位置为中心的振动。在声波压缩相内,分子间的距离减小;而在稀疏相(即负压相)内,分子距离将增大。对于强度为 $I$ 的声波,其作用于媒质的声压为 $P_a = P_A \sin \omega t$  ( $P_A$ 为声压振幅,  $\omega$ 为声波的角频率),且 $I$ 与 $P_A$ 的关系为 $I = P_A^2 / 2\rho c$  ( $\rho$ 与 $c$ 分别为媒质的质量密度与声速)。因此,在声波的负压相内,媒质受到的作用力为 $P_h - P_a$  ( $P_h$ 为液体的静压力)。倘若声强足够大,使液体受到的相应负压力亦足够大,那么分子间的平均距离就会增大以至超过极限距离,从而破坏液体结构的完整性,导致空穴形成。一旦空穴形成,在声波的作用下,它或保持稳定的径向振荡,或继续增长并随之被压缩至崩溃。前者称作稳态空化;而后者称为瞬态空化。

使液体产生空穴的最小声强或声压称为空化阈,空化阈的大小决定于静压力( $P_h$ )及液体本身的结构强度及状态。例如在结构完整(无缺陷)的液体中,为产生半径为 $R$ 的空穴,其阈值声压 $P_{th}$ 应为:<sup>[9]</sup>

$$P_{th} = P_h + 0.77 \frac{\sigma}{R} \quad (1)$$

式中 $\sigma$ 为液体表面张力系数

当把式(1)用于纯水时,可认为水分子距离增大到超过Van der Waal's距离( $R = 4 \times 10^{-10} \text{m}$ )时,水中就产生了空穴。由 $\sigma = 0.074 \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 及 $P_h = 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ ,从式

(1)即可得到 $P_{th} = 1.52 \times 10^8 \text{ Pa}$ , 即超过一千个大气压。

实际上, 在任何实际的水样品中, 实验测得的 $P_{th}$ 值都要明显低于这个数值。这表明, 理想的结构完整液体是难以获得的。液体中总会存在某种泡核, 而这些泡核又总会破坏液体结构的完整性, 从而使空化阈下降。

稳态空化是指那些在较低声强作用下即可发生的, 内含气体与蒸汽的空化泡行为。稳态空化泡表现为持续的非线性振荡, 在振荡过程中气泡定向扩大, 当扩大到使其自身共振频率与声波频率相等时, 发生声场与气泡的最大能量耦合, 产生明显的空化效应。

瞬态空化则在较大的声强下发生, 而且它大都发生在一个声波周期内。在声波负压相中, 空化泡迅速扩大, 随之则在声波正压相作用下, 被迅速压缩至崩溃。在瞬态空化泡存在的时间内, 不发生气体通过泡壁的质量转移, 而在泡内壁上的液体蒸发与凝聚却可自由进行。

如设瞬态空化泡的收缩(直到崩溃)过程是绝热过程, 那么有关理论研究给出, 空化泡崩溃时泡内的最高温度( $T_{max}$ )与最大压力( $P_{max}$ )为<sup>[9]</sup>

$$T_{max} = T_{min} \left[ \frac{P_m(\gamma - 1)}{P_v} \right] \quad (2)$$

式中:  $T_{min}$  取液体的环境温度  
 $P_m$  泡外作用于泡的总压力  
 $P_v$  空化泡内的蒸汽压  
 $\gamma$  为蒸汽的比热比

$$P_{max} = P_v \left[ \frac{P_m(\gamma - 1)}{P_v} \right]^{\gamma/(\gamma - 1)} \quad (3)$$

理论估算及对声化学反应速度的实际研究表明, 瞬态空化泡崩溃时, 形成局部热点(hot spot), 其温度( $T_{max}$ )可达5000K以上(相当于太阳表面温度), 温度变化率达

$10^9 \text{ K/s}$ ; 压力可高达数百乃至上千个大气压(相当于大洋深海沟处的压力)。

瞬态空化伴随发生的高温可导致自由基(free radical)的形成及声致发光(sonoluminescence)的发射; 而高压的释放, 将在液体中形成强大的冲击波(均相)或高速( $>110 \text{ m/s}$ )射流(非均相)。瞬态空化正是以这种特殊的能量形式来加速化学反应、启通新的反应通道的。

因此, 瞬态空化被看成是声化学反应的主动动力。

### 3 声空化的检测与研究

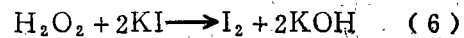
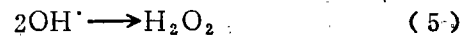
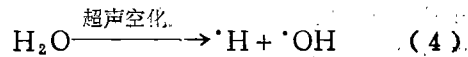
声空化是许多功率超声应用的物理基础, 特别是声化学反应的主动动力。声空化现象本身包括核化、空化引发、空化泡动力行为及空化效应等一系列复杂的瞬变过程。采用每秒30万次的高速摄影与再现空化场的三维全息技术, 为直接而形象地揭示与研究空化过程, 已取得一定进展<sup>[10]</sup>。

但是, 更多的则是通过空化效应来研究它。这些效应包括生物的(大分子解裂、细胞死亡……)、物理的(次谐波、光发射及冲击波等)及化学的(碘释放、ESR技术、TA荧光法及声电化学反应等)。

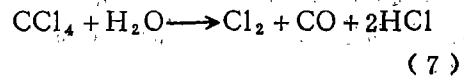
下面拟介绍利用其化学效应检测声空化的最新研究进展。

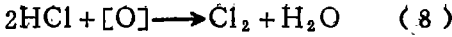
#### 3.1 碘释放法

碘释放是指, 超声空化使KI水溶液中的KI氧化生成单质碘。有关化学反应如下:



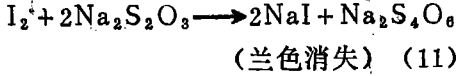
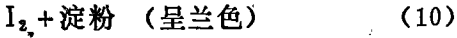
如在溶液中加入少量四氯化碳, 可使碘的析出量明显增大<sup>[11]</sup>。化学反应如下:





其中 $[\text{O}]$ 为被空化活化了的溶于溶液中的氧。

我们知道，碘遇到淀粉呈兰色，再采用硫代硫酸钠滴定，当滴定完成时，溶液恢复成无色。反应如下：



由 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的滴定消耗量即可确定 $\text{I}_2$ 的释放量，进而可获知空化事件多少，即空化强度。

图2为用820kHz的超声波辐照5min时，碘释放量(以滴定溶液的消耗量标示)与辐照声强的实验曲线<sup>[12]</sup>。被声辐照的溶液组成为，浓度为1M的KI水溶液2ml，加上 $\text{CCl}_4$  0.5ml及1%浓度的淀粉溶液指示剂少许，用于滴定的是 $2 \times 10^3 \text{M}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液。

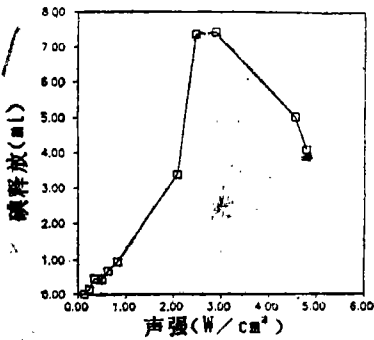


图2 碘释放量与声强的关系

从上述反应式(4)可见，超声空化在水溶液中的首要产物，是使水分子 $\text{H}_2\text{O}$ 解裂为 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{H}$ 自由基，这些自由基的化学活性强，生存时间短，极易通过化学反应形成较稳定的产物，因此自由基常常是声化学反应的基础或中间物。

为了在实验上对 $\cdot\text{OH}$ 自由基进行检测，通常总是使它与特选的自由基捕获剂反应以生成较稳定的自由基，以便对它进行检测。

声学技术

### 3.2 用电子自旋共振(ESR)技术检测 $\cdot\text{OH}$

对ESR技术的工作原理可通过一个未配对的电子予以阐明。由量子力学知，电子的自旋角动量为 $s = 1/2$ ，它在强度为 $H$ 的外磁场中只能取两个方向，即其磁矩方向与外场方向一致或相反。两种情况下对应的能量分别为 $\frac{1}{2}g\beta H$ 与 $-\frac{1}{2}g\beta H$ ，即二者的能量差为 $E = g\beta H$ ， $g$ 称作 $g$ 因子， $\beta$ 为波尔磁子。如果我们在与 $H$ 相垂直的方向上作用一交变磁场，并使交变磁场的频率 $\nu$ 满足 $\nu h = g\beta H$ ，那么电子就会吸收交变磁场能量向高能态跃迁，即与外辐射发生共振。

在实际测量中，常常是使 $\nu$ 保持一定而改变 $H$ 值。因此在ESR图谱上的横轴取 $H$ 。如果一个电子不与其他电子或原子核相互作用，它的ESR信号就是一条线，然而实际上它总是处在与其他电子或原子核相互作用之中，因此ESR信号总要产生超精细分裂。

在实验中通常使用5,5-dimethyl-1-pyrrolinyl-oxide (DMPO)作为 $\cdot\text{OH}$ 的捕集剂。DMPO与 $\cdot\text{OH}$ 加合可形成较长寿命的DMPO- $\cdot\text{OH}$ 自由基，低温又可提高其稳定性<sup>[13]</sup>。

DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的ESR信号图谱为高度为1:2:2:1的四重峰(如图3示)，这是因为它首先由于N原子核引起三重分裂，继而又由于 $\text{H}^{\beta}$ 引起二重分裂，且 $a_N = a_H \beta = 14.9 \text{ G}$ 。

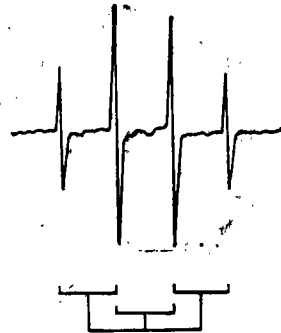


图3 DMPO水溶液中超声空化诱导的ESR信号谱  
由图谱中ESR信号的峰值大小即可灵敏

地反映出超声空化强度。

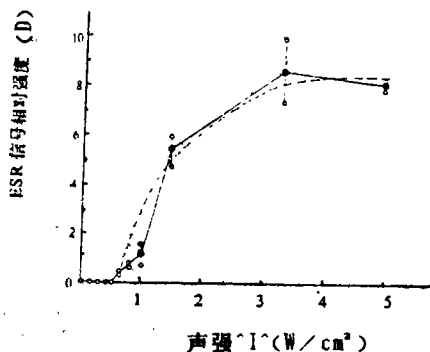
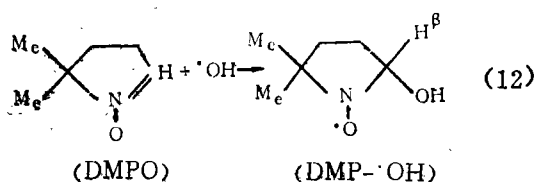


图4 DMPO水溶液的ESR信号与辐照声强的实验曲线

·实验数据 ·平均值 ---实验数据的拟合曲线

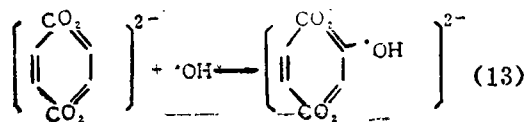
图4给出了我们对2mM的DMPO水溶液经过820kHz超声波辐照(3min)的ESR信号与辐照声强的实验数据曲线,其拟合方程为 $D = 8.1(\sqrt{I} - 0.82)^{1/2}$  [14]。

DMPO与 $\cdot\text{OH}$ 的反应如下:



### 3.3 用荧光光谱技术检测 $\cdot\text{OH}$ [15]

已知对苯二甲酸(terephthalic acid-TA)水溶液是非荧光性物质,但是一旦对其进行超声辐照并产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基,那么对苯二甲酸根离子与 $\cdot\text{OH}$ 结合,便形成羟基对苯二甲酸根离子,它是具有较稳定的强荧光性物质,检测该荧光强度即可对声致 $\cdot\text{OH}$ 自由基予以研究。其反应式如下:



(TA根离子) (羟基TA根离子自由基HTA)

通过对HTA荧光强度的检测即可研究声空化的规律。

图5为在室温下实验测得的HTA荧光值与辐照声强的关系 [16]。超声频率为820kHz,辐照时间为3min。使用的是850型荧光光谱仪,激发与发射波长分别为309.0nm与431.0nm,溶液浓度为2mM。

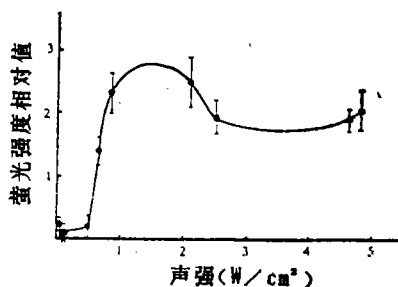
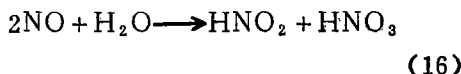
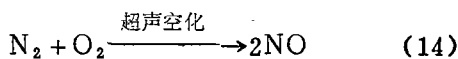


图5 HTA溶液荧光值(Y)与辐照声强的关系

### 3.4 用电化学方法检测声空化

氮气与氧气在通常情况下是不发生化学反应的,但声空化却可使溶于水中的氮与氧发生反应而形成NO,进而又被氧化生成NO<sub>2</sub>,NO<sub>2</sub>与水发生反应生成等摩尔的硝酸和亚硝酸 [17],反应如下:



硝酸与亚硝酸的生成,使水变成了电解液,电导率增大,因此通过电导率的变化,即可研究声空化的情况。

已知,对于强电解质低浓度(c)的溶液,其电导(σ)近似与浓度成正比,即 $\sigma \propto c$ 。在超声波的短时间辐照下,只产生少量硝酸与亚硝酸,故可认为满足上述近似。此外假设每个空化事件产生的离子相等,那么σ将与空化事件次数(n)呈线性关系,即有

$$\sigma = \sigma_0 + Kn$$

$$\text{即 } \frac{\sigma}{\sigma_0} - 1 = \frac{K}{\sigma_0} n \quad (17)$$

式中:σ为超声辐照前水的本底电导率  
K为一常数

由式(17)知,  $\frac{\sigma}{\sigma_0} - 1$  与  $n$  成正比, 且比

例系数与水的本底电导率  $\sigma_0$  成反比。

上述分析表明, 通过测量超声辐照的水样品的电导率, 即可方便地研究声空化规律。

图6为对两种水样品的实验研究结果<sup>[18]</sup>。

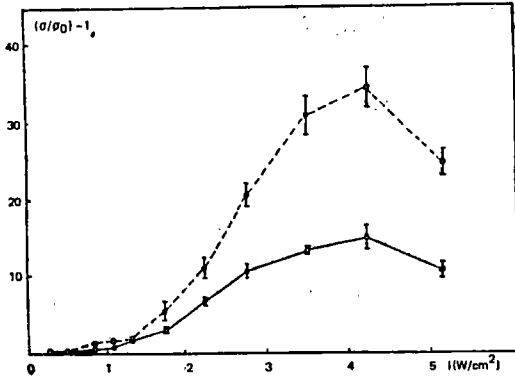


图6 对声空化的电化检测实验曲线  
——对于亚沸水, ----对去离子水, I 标准差范围

由图可见, 去离子水的  $(\frac{\sigma}{\sigma_0} - 1)$  值大体上比亚沸水大 2~3 倍, 这与我们上述的原理分析是一致的, 因为去离子水的本底电导值比亚沸水的低, 其比值为 480/1210。

### 参考文献

- 1 戴安邦. 声化学及其应用 序言.(冯若李化茂编著), 安徽科技出版社, 1992;
- 2 Kenneth S. Suslick. Scientific American, 1989, Feb:80

- 3 邝生鲁 贡长生, 自然杂志, 1990, 13(1): 11
- 4 J. Berlan and Timothy J. Mason. Ultrasonics 1992, 30(4):203
- 5 丁东. 声学技术, 1992, 11(3):41
- 6 林仲茂. 应用声学 1993, 12(3):1
- 7 Kenneth S. Suslick. Science, 1990, 247:1373
- 8 Lord Rayleigh, Philos. Mag., 1917, 34:94
- 9 冯若 李化茂. 声化学及其应用. 第三章, 安徽科技出版社, 1992
- 10 李化茂 冯若. 赣南师范学院学报, 1991, 3:35
- 11 A. Weissler et al., Amer. Chem. Soc. J. 1950, 72:137
- 12 Xu Jianyi(许坚毅), Feng Ruo(冯若) Qian Yue(钱钺), Proceedings 14th International Congress on Acoustics, Sep. 1992, Beijing. 13~7.
- 13 A. J. Carmichael et al., Ultrasonics 1987, 25(1):31
- 14 Feng Ruo(冯若), Qian Yue(钱钺), Xu Jianyi(许坚毅) et al., J. Chinese of Acoustics, 1991, 10(2):131
- 15 J. R. Maclean et al., Ultrasound in Med and Biol, 1988, 1:59
- 16 史群 钱钺 冯若等, 生物物理学报, 1990, 6(4):485
- 17 И. Г. Полоцкий, Журнал Общей Химии, 1947, 17:649
- 18 Mo Xiping(莫喜平), Feng Ruo(冯若), Zhou Hui(赵辉), Wang Shuanwei(王双维), Acoustics Letters, 1992, 15(12):257