

用碘释放法研究低频超声的声化学产额^{*}

陈兆华 朱昌平¹ 赵逸云² 王 惠 冯 若

(南京大学近代声学国家重点实验室, 南京 · 210093)

(¹湖北省荆州师专物理系, 荆沙 · 434100)

(²云南大学化学系, 昆明 · 650091)

本文用碘释放法研究了 28kHz 超声的声化学产额随声强和辐照时间的变化。表明声化学产额随声强呈非线性变化, 而随辐照时间近似呈线性变化。进而研究了由 28kHz 与 1.06MHz 组成的正交辐照系统的声化学产额。结果表明该双频辐照产生的声化学产额远远大于两个单频分别辐照产额之和。这一结果, 对探讨如何提高声化学产额具有令人鼓舞的价值。

关键词: 声化学, 超声空化, 碘释放法

Study on the sonochemical yield of low frequency ultrasound by iodine release method

CHEN Zhaohua ZHU Changping¹ ZHAO Yiyun² WANG Hui FENG Ruo

(State Key Laboratory of Modern Acoustics, Nanjing University · 210093)

(¹Jing Zhou Normal College, Hubei Jingsha · 434100)

(²Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming · 650091)

The dependence of sonochemical yield produced by 28kHz ultrasound on sound intensity and sonication time has been studied by using iodine release method in this paper. It has been shown that the sonochemical yield varies nonlinearly with sound intensity and linearly with sonication time. We have further studied the sonochemical yield by a combining orthogonal ultrasonic irradiation system at frequencies of 28kHz and 1.06MHz. It is shown that the sonochemical yield produced by the bifrequency irradiation appears to be much more than the sum of yields produced separately by the two irradiations. This result has provided a heartening prospect for the development of sonochemical technology.

Key words: sonochemistry, ultrasound cavitation, iodine release.

1. 引言

声化学是 80 年代兴起的一门新兴交叉学科^[1,2]。它标志功率超声技术在化学领域中的应用进入了一个新的历史发展时期。声化学研究发展迅速, 它已遍及到化学及化工领域的各个方面^[3]。

迄今为止, 大多数声化学研究都使用频率为 20 ~ 50kHz 的低频超声, 但有关该频段的基础研究几乎未见报道, 因此使得在声化学反应中, 对超声辐照剂量的选用缺乏依据, 带有较大的盲目性。我们曾用

电化学研究了其基本规律^[4], 本文又选用碘滴定法^[5,6]进行了进一步深入的研究。得到了一些对提高声化学产额具有重要参考价值的结论。

2 实验方法

2.1 实验装置

如图 1 所示, 由超声波发生器(CFS-250-5 型)产生的 28kHz 电信号激励变幅杆超声换能器 T₁; 在选用双频辐照方式时, 由 5130A 型频综仪提供 1.06MHz 电信号, 经 EIN-500A 型功放后激励起辅

* 国家自然科学基金资助课题

收稿日期: 1996-9-2; 修回日期: 1996-10-18

助作用的换能器 T_2 (有效辐射直径为 14mm)。UAC-11-100A 型衰减器及 COS 5041 型示波器分别用于控制与监测功放的输入信号。样品取摩尔浓度为 0.2M 的 19ml 碘化钾溶液和 0.3ml 四氯化碳, 置于壁厚为 1.8mm、内径为 21.5mm、铅直总高度为 50mm、水平总长度为 40mm 的直尺形玻璃管中。管的下端用人造植物薄膜封口。试管与 T_2 置于除气水槽中。

2.2 声化学产额的检测方法

早期研究已知^[9]: 含一定溶解空气的碘化钾溶液经超声辐照后, 碘离子会形成碘分子析出。如在溶液中加入少量四氯化碳, 其效果更佳。如在溶液中加入

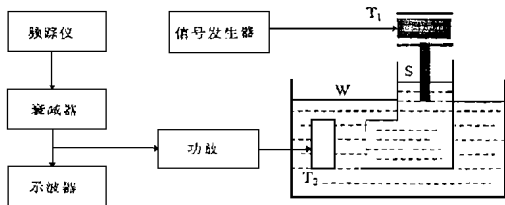


图1 实验装置框图

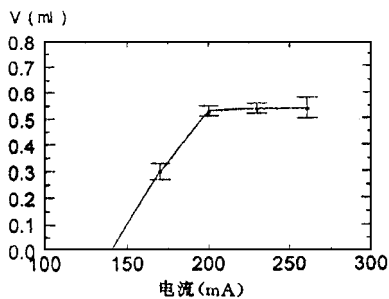


图2 用声化学产额与声功率关系(28kHz)

入少量淀粉, 则碘遇到淀粉呈蓝色, 再采用硫代硫酸钠溶液滴定, 当滴定完成时, 溶液恢复为无色。这样由 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的滴定消耗量即可确定 I_2 的释放量, 并把它视为声化学反应的产额。

3 实验结果

实验中将超声变幅杆的端部(直径为 10mm) 插入研究样品中, 然后由低向高依次地改变超声发生器的输出功率(由仪器自身的屏极电流表监测), 每次超声辐照 2min, 然后加入少量淀粉并用摩尔浓度为 0.01M 的硫代硫酸钠来滴定, 测出相应的硫代硫酸钠用量。结果如图 2 所示, 图中曲线为 6 组实验数据的平均值, 工为标准差范围。

为研究声空化效应声辐照时间的关系, 我们取定屏极电流为 200mA, 改变辐照时间并测量每次的

硫代硫酸钠用量。结果如图 3 所示。

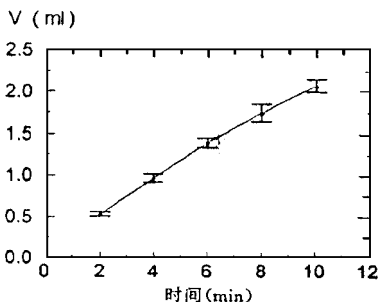


图3 声化学产额与声辐照时间的关系(28kHz)

图 4 为辅助频率 1.06MHz 参与辐照后的结果。

实验时保持主频率 28kHz 的屏极电流为 200mA, 然后依次从小到大改变辅助频率 1.06MHz 的声强, 每次取新鲜样品并超声辐照 2min, 然后测出硫代硫酸钠的滴定消耗量。图中下面的一条实线是 1.06MHz 单独作用的结果, 上面的一条实线是 28kHz 与 1.06MHz 合作用的结果, 中间的一条虚线是两者单独作用的代数和。28kHz 单独作用结果在图 4 的左侧给出。与图 2 一样, 图 3 和图 4 中的实线均为 6 组实验数据的平均, 工为标准差范围。

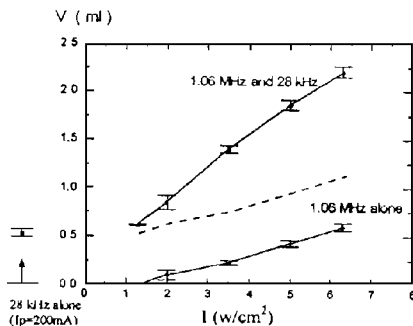


图4 双频辐照声化学产额增强效应

4 讨论

图 2、3 所示实验结果与我们用电学法测量的结果^[4]相类似。对于图 2 中空化效应随超声强度增长趋向饱和, 通常认为可能是高声强时负压相内空化泡增长过大, 许多气泡在相继而来的正声压相内来不及崩溃; 以及高声强时将会有更多的空化泡被激活而使声束的散射衰减增大两种因素所致。

对图 3 中的空化效应(即声化学产额) 随时间呈线性增长关系, 可解释为这些产额本身正是空化事件作用的积累结果。

(下转第 197 页)

(3) 对于某一重度的浮泥,其声衰减与声波频率近似呈一次方关系,见图4。对于长江口和杭州湾的水底浮泥,在一定的重度范围内(10.0~16.0),声衰减可以分别用如下的经验公式近似得到。

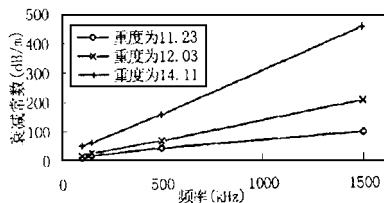


图4(a) 长江口海区水底浮泥声衰减与频率的关系

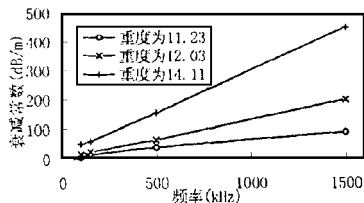


图4(b) 杭州湾海区水底浮泥声衰减与频率的关系

长江口: $\beta_1 = 0.072 \times (\rho - 10.0) \times f + \beta_0(f)$
 杭州湾: $\beta_2 = 0.08 \times (\rho - 10.0) \times f + \beta_0(f)$ (4)
 式中: β_1, β_2 为声衰减系数(dB/m); β_0 是频率 f 时海水的声衰减^[5]; ρ 为重度(kN/m^3); f 是声波频率(kHz)。

(上接第193页)

由图4所示结果可见,加入辅助频率1.06MHz参与辅照后,随着1.06MHz的声强增大,其合效应近似呈线性增长,最强时可达28kHz单独作用时声化学产额的4倍左右!同时合效应也明显地高于两单频单独辐照时的代数和,最高可达两倍。对这一现象我们认为是两个方面的原因所致。一是合作用增强了样品的机械扰动,使更多的空气能从样品表面进入而使空化核增多,以致空化效应增强;二是1.06MHz加入后可能参与空化的空化核增加。因为在双频超声作用下,在空化过程中各自空化泡内爆时,会产生许多新的空化核,这些空化核不仅贡献于该频率的自身再空化,同时也可能为另一频率的

5 结 语

(1) 图2~4中给出的测量数据为多次测量的平均值,但是每一次浮泥搅和均匀后的实测值和平均值差别不大(小于 $\pm 10\%$),这说明测量的重复性和稳定性能满足要求。

(2) 在不同区域应用超声衰减法估测水底浮泥重度,也需要通过采集泥样事先进行“标定”。但是由(4)式可知,对长江口和杭州湾的水底浮泥来说,两者的“标定”系数差别不大。

本项测量工作是在张叔英研究员指导和帮助下进行的,在此谨致谢意。

参考文献

- 1 钱祖文. 颗粒介质中声衰减的浓悬浮粒子理论及其应用. 物理学报, 1988; 37(1): 64~70
- 2 许能贵, 殷志贤. 浑水的声衰减. 应用声学, 1985; 4(2): 36~38
- 3 A. B. Wood. A Textbook of Sound. London: G. Bell & Sons, 1941: 361~362
- 4 E. L. Hamilton. Compressional-wave attenuation in marine sediments. Geophysics, 1972; 37(4): 620~646
- 5 R. J. 乌立克. 工程水声原理

空化提供更多的空化核。从而使空化效应增强,即声化学产额提高。

参考文献

- 1 丁东. 声学技术, 1992; 11(3): 41~44
- 2 冯若, 李化茂. 声化学及应用. 安徽科技出版社, 1992; 1~5
- 3 赵逸云, 鲍慈光, 冯若等. 化学通报, 1994; 8: 26~29
- 4 ZHU Changping, FENG Ruo, HUANG Jinlan et al. Acoustics Issue. 南京大学学报, 1995; 31: 180~183
- 5 A. Weissler et al., Amer. Chem. Soc. J., 1950; 72: 1769~1775
- 6 冯若, 赵逸云, 陈兆华等. 声学技术, 1994; 13(2): 56~61