

频率对声致羟自由基形成的影响

赵逸云 冯 若¹ 杨晓云² 鲍慈光 李 钊

(云南大学化学系 昆明·650091)

(¹南京大学声学所 南京·210093 ²云南省分析测试中心 昆明·650093)

本文用声化学效率的概念,报道了频率对声致羟自由基形成的影响,在氮气或空气环境中,高频(800kHz)超声辐照所致 $\cdot\text{OH}$ 的化学产率比低频(38.4kHz)超声辐照时高。

关键词: 超声 声化学频率 羟自由基

The effects of frequency on the formation of $\cdot\text{OH}$

ZHAO Yiyun, FENG Ruo, YANG Xiaoyun, BAO Ciguang, LI Ru

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

The effects of frequency on the formation of $\cdot\text{OH}$ has been studied in terms of sonochemical yield. The yield of $\cdot\text{OH}$ produced by sonication at a high frequency (800kHz) is higher than that at a lower frequency (38.4kHz) in a nitrogen or air atmosphere.

Key words: Ultrasound, sonochemistry, frequency, hydroxyl radical

1 引言

声化学是研究声波对化学反应影响规律的一门新兴学科^[1,2]。目前在声化学中大都使用频段为20~80kHz的超声波。早期人们曾认为,既然声化学反应的主动动力是声空化,那么只要辐照以强度大于空化阈值的声波,即会发生声化学反应,与声波频率似乎无关。近期研究则表明,这种看法不能成立。有关声波频率对声化学反应影响的问题,已是目前大家十分关注的研究课题。但是,由于现有超声设备设计制造方面的原因,很难保证仪器提供的不同频率超声具有相同的声强和声功率,从而难以获得具有可比性的实验结果。因此,迄今为止,有关的研究报道仍较少^[3,4]。

本文将报道采用频率分别为38.4kHz及800kHz的超声波在相近的输出功率下辐照不同条件下的对苯二甲酸钠水溶液所产生

的羟自由基 $\cdot\text{OH}$ 的研究结果,文中使用了声化学效率的概念。

2 实验部分

2.1 超声辐照装置^[5]

800kHz超声波的实验工作是使用德国K. W. Meinhardt Ultraschalltechnik公司的聚集式超声浴槽来进行的,38.4kHz的实验工作则是使用具有频率自动跟踪功能的Undatim多频声化学反应装置(比利时,Undatim Ultrasonics公司)完成的。

2.2 超声功率的测定^[6]

超声功率通过量热法测定,采用数字式温度计测出超声辐照开始后2min内对苯二甲酸钠水溶液温升的时间变化率(dT/dt),则进入溶液的超声功率 P (单位:W)为:

$$P = (dT/dt) \times C_p \times M \quad (1)$$

国家教委优秀青年教师基金资助项目

第一作者: 赵逸云 女 1957年11月生,副教授

收稿日期: 97-3-3; 修回日期: 97-4-4

C_p 为溶液的定压比热(单位: $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$); M 为溶液的质量 kg

2.3 ·OH 的检测

·OH 自由基的寿命很短, ·OH 的检测通常是通过电子自旋共振(ESR)或荧光法来检测其与自由基捕获剂的反应产物来进行的^[7,8]。本文采用的是荧光法。

已知,在对苯二甲酸(TA)钠溶液中,由声空化产生的·OH 很容易与对苯二甲酸根离子结合,生成较稳定的、具有强荧光性的羟基对苯二甲酸根(HTA)²⁻。因而,通过检测被超声辐照的(TA)²⁻ 溶液的荧光强度,即可获知·OH 自由基的生成量。

本文所采用的对苯二甲酸钠溶液的浓度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ Mol/l}$, PH 为 7.4, 荧光强度采用 Perkin Elmer, LS-50 型荧光光谱仪测定, 激发波长为 315nm, 发射波长为 425nm, 荧光测试在超声辐照后 1h 内完成。

3 实验结果

实验中取对苯二甲酸钠溶液 20ml, 使其处于不同的气体条件下接受超声辐照, 辐照时间为 30min 时, 38.4kHz 超声波的辐照功率为 19W, 800kHz 超声波的辐照功率为 15W。实验结果见表 1。

表 1 经超声辐照的(TA)²⁻ 溶液的荧光强度

	38.4kHz	800kHz
空气环境中	59.4	215.2
氮气环境中	60.4	174.9
溶液中充空气	65.7	226.0
溶液中充氮气	63.0	203.1

* 24 ± 5

若按 T. J. Mason 等人给出的声化学效率的定义^[6], 在本实验工作条件下应为:

$$SY = \text{荧光强度} / \text{声功率} \quad (2)$$

由表 1 中的实验数据, 得 SY 值如图 1 所示。由以上实验结果可得出如下结论:

(1) 在氮气环境中, 低频超声辐照下

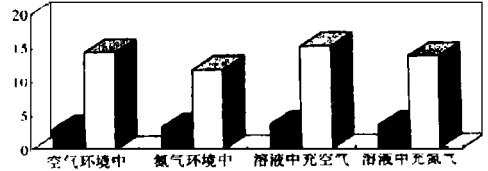
·OH 的生成率接近于空气环境中的生成率, 高频超声辐照下

·OH 的生成率却明显低于空气环境中的生成率。

(2) 不论是低频还是高频超声辐照, 充空气溶液中的·OH 生成率总是大于充氮气的。

(3) 不论是空气还是氮气, 充入溶液时·OH 的生成率总比不充入时要大, 且高频下尤为明显。

(4) 在所有研究条件下, 高频超声辐照引起的·OH 生成率总是明显大于低频超声的, 其声化学效率(SY) 的比值为 3.7~4.6。



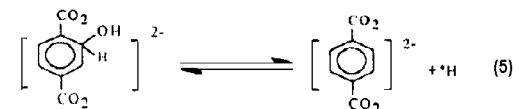
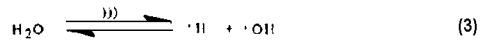
□ : 38.4kHz; ■ : 800kHz

图 1 不同频率的声化学效率(SY) 值

4 讨论

对上述实验结果的讨论, 涉及到化学反应机理及声波频率与声空化的关系等。

当(TA)²⁻ 溶液受到声强超过空化阈值的超声辐照时, 溶液中存在的空化核被激活, 在声波负压中气泡迅速增大, 随后则在正压相作用下, 气泡被迅速绝热压缩以至崩溃, 发生所谓瞬态空化, 在崩溃前的瞬间, 空化泡内呈几千度高温和几千个大气压压强, 形成所谓“热点”。在空化作用下, 水分子发生离解生成羟自由基·OH 及氢自由基·H, 然后·OH 与(TA)²⁻ 离子反应, 如下所示^[9]:



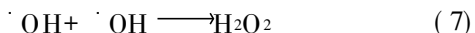
若在溶液中存在氧气, 则会发生如下反应:



$\cdot\text{HOO}$ 是较 $\cdot\text{OH}$ 稳定的自由基^[10], 反应(6) 清除了 $\cdot\text{H}$ 自由基, 使反应(3) 能持续正向进行, 为反应(4) 不断提供 $\cdot\text{OH}$ 。这就解释了为什么在空气环境或充入空气条件下, $\cdot\text{OH}$ 自由基的声化学产率会增大(结论(1) 与(2))。

至于向溶液中充气会使 $\cdot\text{OH}$ 的声化学产率增大(结论(3)), 可解释为: 充气可直接使溶液中的微气泡(空化核) 数目增多, 从而在同样超声辐照下, 空化事件增多, 使总的声化学效率增高。

对于结论(4), 可作如下理解: 低频超声激活的空化泡半径明显大于高频超声, 故其空化泡内含物及空化泡崩溃时释放出的能量较大, 因此 $\cdot\text{OH}$ 自由基在单位时间内的产率应较大, 每个空化事件产生的 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{H}$ 自由基的浓度都较大, 但这种瞬时局部过浓的 $\cdot\text{OH}$ 相互碰撞发生反应(7)、(8) 的几率亦较大, 从而使得实际与 $(\text{TA})^{2-}$ 发生反应的 $\cdot\text{OH}$ 量减少。



反之, 对高频超声, 虽然每次空化事件产生的 $\cdot\text{OH}$ 量减少, 但每次生成的 $\cdot\text{OH}$ 都因浓度小不易相互碰撞而泯灭, 而是有效地与 $(\text{TA})^{2-}$ 反应, 加之单位时间内高频超声发生空化的次数比低频超声多得多, 所以, 从总体效果看, 就表现为高频声化学效率增大。

参考文献

- 1 K. S. Suslick, *Sci.*, 1990; 247: 1373
- 2 赵逸云, 鲍慈光, 冯若等. 化学通报, 1994; 8: 26
- 3 G. Gum et al., *Ultrasonics*, 1992; 30(4): 267 ~ 270
- 4 C. Petrier, A. Jeunet, J. L. Luche et al, *J. Amer. Soc. Chem.*, 1991; 8: 3148
- 5 赵逸云, 冯若, 鲍慈光等, 应用声学, 1994; 13(2): 44
- 6 T. J. Mason, et al., *Ultrasonic*, 1992; 30(1): 40 ~ 42
- 7 Feng R., Qian Y., Xu J., et al., *Chinese J. Acoustics*, 1991; 10(2): 131 ~ 138
- 8 史群, 钱铨, 冯若, 生物物理学报, 1990; (6): 485 ~ 489
- 9 T. J. Mason, J. P. Lorimer, D. M. Bates et al., *Ultrasonics, Sonochemistry*, 1994; 1(2): S91
- 10 方允中, 李文杰, 自由基与酶, 基础理论及其在生物学和医学中的应用, 科学出版社, 北京, 1989

(上接第 11 页)

方法的假设, 即噪声是功率谱密度为常数 N_0 的高斯白噪声。

(2) 在一定的信噪比 SNR 下, 信号加噪声的总功率 T 能反映在一心动周期内血流速度的变化。

因此, 本文对百分比法进行改进, 选取信号加噪声的总功率 $T = (f_H)$ 作为判据, 对一个心动周期内不同阶段采取不同阈值的最大频率估计方法。近 20 例临床数据的实验结果表明, 本文方法与以往方法相比, 能较好地适应复杂的临床实际噪声情况, 也可以用于处理由于超声测量中探头或患者移动所造成

的声谱图短时缺损的情况, 结果较为满意。

参考文献

- 1 汪源源, 王威琪. 超声多普勒声谱图中参数的意义及应用. 上海生物医学工程, 1997
- 2 阮秋琦. 数字图像处理基础. 北京: 中国铁道出版社, 1988
- 3 陈良龙, 李金国, 蓝玉福. 多普勒超声心动图血流频谱计算机自动分析系统. 中国医疗器械杂志. 1992; 16(3): 135 ~ 139
- 4 L. L. Mo, L. M. Yun, R. S. C. Cobbold. Comparison of the four digital maximum frequency estimators for doppler ultrasound. *Ultrasound in Med. & Biol.*, 1988; 14(5): 355 ~ 363