

电磁波辐射下化学反应过程的初步研究

黄卡玛 刘宁 刘长军 闫丽萍

(四川大学电子信息学院, 成都 610064. Email: kmhuang@sun450.scu.edu.cn)

摘要 微波加热能够显著加快化学反应、提高产率. 微波是否仅仅起了加热的作用? 是否存在某种特殊效应? 这些问题仍然存在激烈的争论. 用微波辐射对外界因素敏感的 BZ(Belousov-Zhabotinsky) 振荡反应, 观察到微波辐射下反应周期发生了明显的变化. 有迹象表明存在特殊效应.

关键词 电磁波 BZ 振荡反应 振荡周期 特殊效应

微波辐射作为一种迅速而有效的加热方式, 在加快化学反应、提高产率等方面已发挥了巨大的作用^[1]. 由于微波辐射与传统的加热方式明显不同, 实验中发现一些新特点, 这些新特点引起了人们越来越大的兴趣. 微波在加快化学反应速率及改变反应途径的过程中是否仅仅起了加热的作用? 是否存在某种特殊效应, 导致微波改变分子结构和分子之间的相互作用? 目前关于这些问题仍然存在激烈的争论^[2]. 这些问题如不解决, 势必影响微波在化学工业和其他各领域的广泛应用.

对微波辐射下化学反应新特点的机理研究, 需要实验和理论相结合. 这就要求我们在能准确控制的微波环境下, 采用一个易于观测又对外界环境特别是对电磁波敏感的实验来进行研究. 以前有人研究了强磁场作用并以锰离子催化下丙二酸被碘酸氧化的 B-Z 振荡反应, 本文采用微波辐射该反应, 希望通过使用此类非线性反应放大微波对反应的影响, 进而证实是否存在微波的特殊效应.

本文首先介绍了自行设计的一套微波化学实验系统, 简述了实验操作方法, 并给出了实验结果及初步分析. 有迹象表明可能存在微波对化学反应的特殊效应.

1 实验系统和方法

1.1 实验系统介绍

实验系统如图 1 所示^[3]. 由微波源产生的微波通过一个隔离器进入双定向耦合器 I, 再输入横电磁传输室(TEM Cell). 横电磁波传输室作为实验的关键设备, 是反应物接受微波照射的场所. 它的主要特点是当微波信号输入传输室中时, 在主工作区内建立均匀横电磁环境, 从而避免由于微波照射的不均匀性导致反应系统产生奇异变化及避免外界的电磁辐射干扰, 影响实验结果. 反应系统会吸收和反射部分微波, 透射的微波从 TEM Cell 输出后, 进入双定向耦合器 II, 最后输出到功率计. 双定向耦合器 I, II 用于分别检测入射波、反射波和透射波功率, 以便作进一步的理论分析. 端口 6, 7 和 8 上的晶体检波器将功率信号转换成电压信号, 通过放大器, A/D 变换器送入计算机. 计算机以 100 ms 的时间间隔分别采样三路电压信号. 反应进程的监测由另一套相对独立的部分完成. 如图 1 所示, TEM Cell 两侧壁分别开小孔并接上截止波导, 以防微波泄漏. 光束从一个截止波导射入, 正好透过反应系统, 照射到另一端的光敏三极管上, 将光信号转变为电压信号, 通过放大器、A/D 变换器送入计算机. 计算机以 100 ms 的时间间隔采样. 由于反应系统颜色随时间作周期振荡变化, 通过此套装置, 可直接在计算机上监

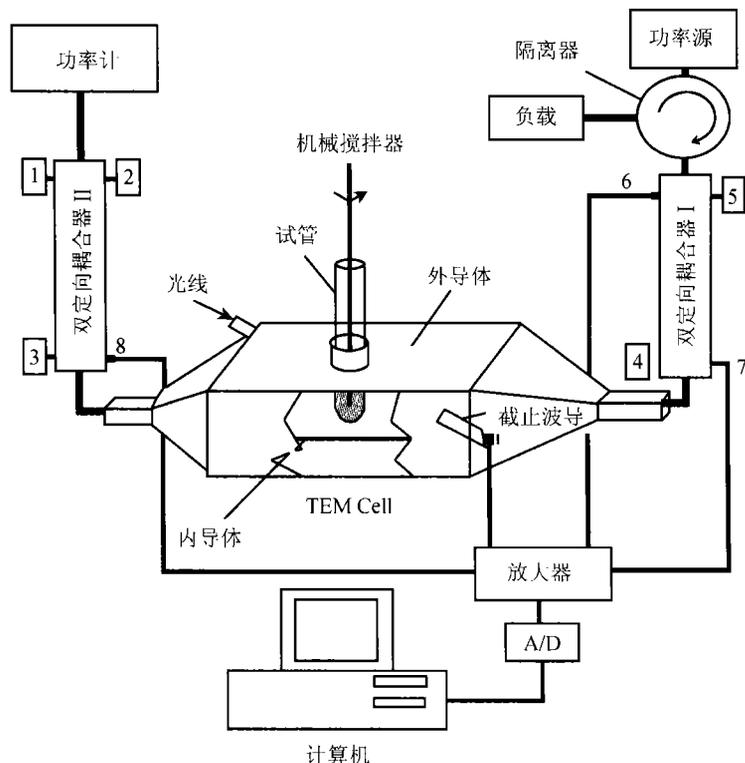


图1 实验系统

1~5为负载,6为入射功率检测端口,7为反射功率检测端口,8为透射功率检测端口

测反应进展. 化学反应放在一个大试管中进行, 此试管正好可插入 TEM Cell 中央的孔中(此孔亦外接截止波导). 反应始终伴随连续均匀的机械搅拌, 其目的是使系统中离子分布均匀, 且反应物颜色分布均匀. 实验采用热电偶测温仪进行温度测量. 由于测温仪的金属探头要受微波的影响, 所以无法对实验进行动态连续记录反应温度. 每组实验主要进行了两次温度测量: 第1次是在反应物刚混合均匀, 准备放入 TEM Cell 之前测反应初始温度; 第2次是在周期振荡刚结束并断开微波以后立刻测量反应终止温度.

1.2 实验方法

1.2.1 实验药品准备 配制 A, B, C 3 种溶液. A 溶液为 0.14 mol/L 的 KIO_3 溶液, B 溶液为 0.15 mol/L 丙二酸 + 0.024 mol/L MnSO_4 + 2g/L 的淀粉, C 溶液为 3.2 mol/L H_2O_2 + 0.17 mol/L HClO_4 .

1.2.2 操作方法 分别取 A, B, C 3 种溶液各 2 mL 加入试管中, 振荡均匀后迅速插入 TEM Cell, 同时启动数据采集程序. 实验分别在不加微波(参考组)、加功率为 2 和 20 W 的微波照射下进行. 微波照射时间的长短由人为控制.

2 实验结果及分析

将实验结果以反应时间为横坐标, 以光敏三极管转换的电压为纵坐标绘图, 得到一组振荡曲线. 对其中有规律周期振荡的部分, 取每个波峰的前沿, 再绘出其周期变化的示意图, 横坐标为出现的峰值数, 纵坐标为该峰值出现的时间(将第 1 个峰值出现的时刻定为初始时刻).

指定第 1 个峰的出现位置是为了便于计算振荡周期和与周期曲线图对照).

2.1 无微波辐射(参考组)

该数据作为以后实验数据的参考标准. 反应之初测量混合物温度为 25.0℃(初温), 反应终止时测量温度为 26.8℃(终温), 即反应前后的温升为 1.8℃. 实验结果见图 2 和 3.

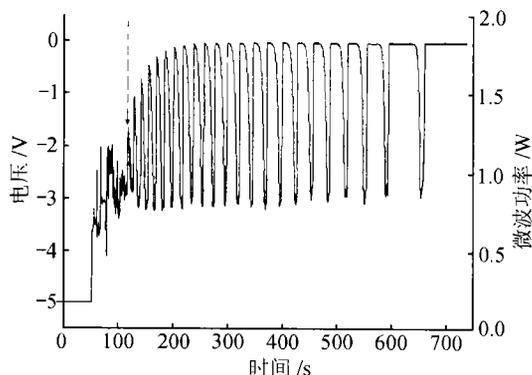


图 2 无微波辐射下表征反应物颜色的振荡曲线
箭头所指为第 1 个被计算的峰值

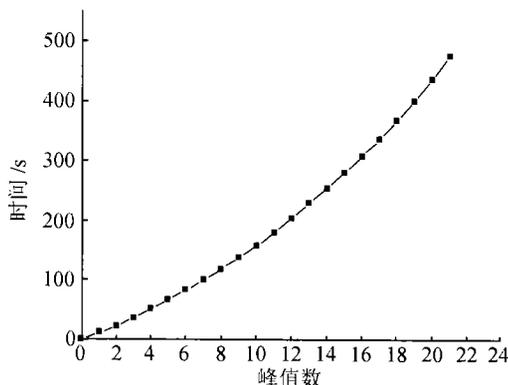


图 3 周期变化示意图

2.2 2 W 微波辐射

反应全过程用频率为 600 MHz, 功率为 2 W 的微波辐射. 实验结果见图 4 和 5.

从图 5 可见, 微波改变了反应速率. 此反应测得初温为 25.0℃, 终温为 29.2℃, 即反应前后的温升为 4.2℃. 由于温度升高, 反应速率的变化是渐变的, 即温度的影响具有累积效应.

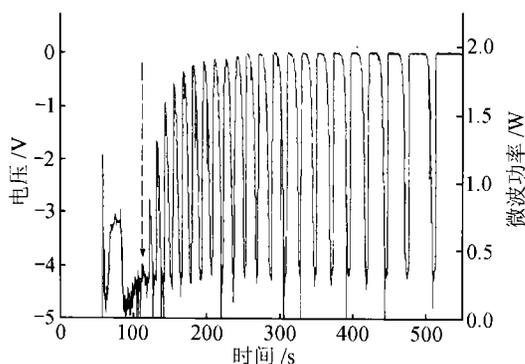


图 4 2 W 微波辐射下表征反应物颜色的振荡曲线
箭头所指为第 1 个被计算的峰值, 虚线表示微波功率

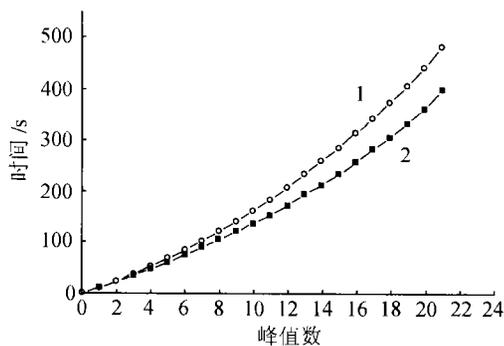


图 5 周期变化示意图

1 为无微波辐射的周期变化, 2 为 2 W 微波辐射下的周期变化

2.3 20 W 微波辐射

反应全过程用频率为 2 450 MHz, 功率为 20 W 的微波辐射.

加 20 W 的微波分 3 种情况进行: 反应开始前加微波, 中间某两个周期加微波, 反应后半段加微波.

对照振荡曲线图 6, 7 和周期图 8, 可以看到: 反应加入 20 W 微波辐射后, 与图 5 比较其

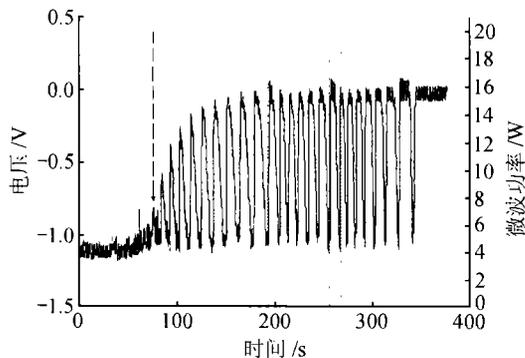


图6 中间两个周期加 20 W 微波辐射下表征反应物颜色变化的振荡曲线

箭头所指为第 1 个被计算的峰值, 虚线表示微波功率

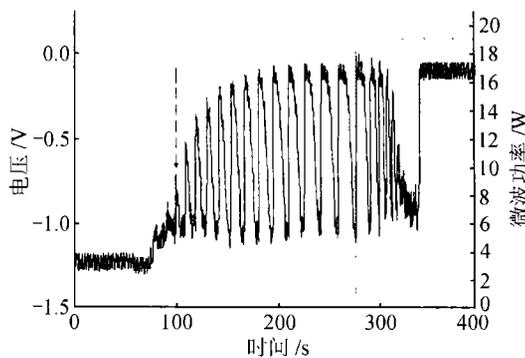


图7 20 W 微波辐射反应后半段表征反应物颜色变化的振荡曲线

箭头所指为第 1 个被计算的峰值, 虚线表示微波功率

周期曲线立刻出现较大变化(拐点). 特别是从图 8 的曲线 1 可以看出, 在断开微波前后, 周期曲线的上升幅度呈现先减小后增大的规律, 即在较大功率的微波辐射下, 其周期变化具有瞬时响应特征. 这可能包含有微波对化学反应的特殊作用. 测量所得反应前后的温度变化情况, 列入表 1. 由表中可见, 20 W 微波照射下反应物温度升高幅度为 13~18℃之间. 但其变化是否与假设只有微波热效应所引起的变化完全吻合, 正在做进一步的理论计算. 此外, 另一个有趣的结果是当振

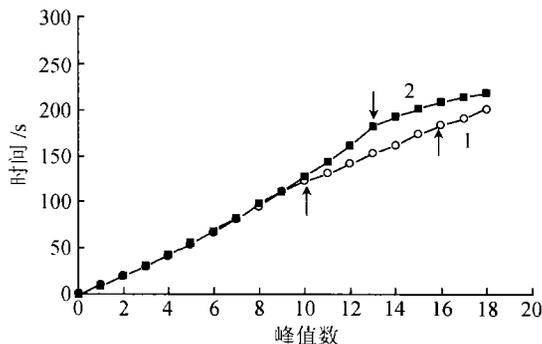


图8 周期变化示意图

箭头表示加或开始加微波的周期, 1 为只有两个周期加 20 W 微波辐射的周期示意图, 2 为反应后半段加 20 W 微波辐射的周期示意图

表 1 20 W 微波辐射下的温度变化情况

	反应开始前加微波	中间加微波(图 6)	反应后期加微波(图 7)
初温/℃	27.5	27.5	27.5
终温/℃	-	41.0	45.0
温升/℃	-	13.5	17.5

荡开始前加微波, 则始终没有振荡现象发生, 这意味着起振条件始终不能达到.

致谢 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 69631040, 69771021).

参 考 文 献

- 1 金钦汉, 戴树珊, 黄卡玛. 微波化学. 北京: 科学出版社, 1999. 30~50
- 2 Stuerge D A C, Gaillard P. Microwave athermal effects in chemistry: a myth's autopsy. J of Microwave Power and Electromagnetic Energy. 1996, 31(2): 87~113
- 3 Huang K M, Liu N. Experimental apparatus used to study the influence of electromagnetic fields on biochemical reaction. The Proceeding of the 4th Asia-Pacific Conference on Medical and Biological Engineering, Seoul: Seoul National University, 1999. 133

(1999-12-18 收稿, 2000-03-14 收修改稿)