

脉冲回波法研究微乳液体系的稳定性^{*}岳辉吉¹ 朱杰²

(1 陕西师范大学物理学与信息技术学院 西安 710062 2 西北农林科技大学生命科学学院 陕西杨凌 712100)

摘要: 本文主要以正庚烷(C₇H₁₆)、水乳浊液(以 span-80 为表面活性剂)为模型体系,研究了脉冲回波法探测微乳液体系结构稳定性的可能性,并进行了初步讨论。实验结果表明,超声衰减系数(α)与微乳液体系配比、表面活性剂含量及微乳液制备时搅拌转速密切相关。微乳液体系在实验当中均出现了由油和水两相混合的状态到油和水分相的状态。微乳液体系的超声衰减系数在分相前后均保持着相对平稳的变化,但对应于不同条件下制备的溶液,分相时间都有所不同。且一般而言,当微乳液开始两相(水相和油相)分离时,超声衰减系数将发生明显变化。因此预计脉冲回波法有可能发展成为一种简单、可靠、非破坏性的微乳液体系稳定性检测新方法。

关键词: 超声衰减系数;微乳液体系;脉冲回波法;超声检测;分相

Applications of pulse echo measurement in the studies of Emulsions- system Stability

YUE Hui-ji¹, ZHU Jie²

1 College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, P. R China

2 College of Life Science, Northwest Sci&Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, 712100, P. R China

ABSTRACT: To discuss the probability of pulse echo measurement(PEM) in the detection of the structure of emulsions, treating the emulsions of C₇H₁₆ and H₂O as the model. The results of the experiments showed that the ultrasonic attenuation(α) is greatly related to the proportion of the emulsion- system, the content of the span-80 and the rotation velocity when preparing the emulsions. In the experiments, the state of emulsions varies from water- in- oil phase to water phase and oil phase. The change of the ultrasonic attenuation(α) keeps smooth when it is before or after the change of phase; but split- phase time varies with emulsions prepared in different conditions. And generally speaking, the ultrasonic attenuation will vary obviously when the emulsions begin to separate from each other. It is estimated that PEM might become an easy, reliable, undamaged, new method of detection of Emulsions- system stability.

Key words: Ultrasonic attenuation; Emulsions; Pulse echo measurement

脉冲回波法即超声衰减检测法,超声波在颗粒两相介质传播过程的衰减谱中含有颗粒的粒度大小和浓度信息。此法具有理论成熟、操作简单、不损伤待测对象、可以洞察材料内部结构等优点,与当前普遍应用的基于光散射、电子显微镜以及图像处理等测量原理的光学方法相比,更能解决较高浓度颗粒的测量和在线检测难题。因而在食品工业(如牛奶、蛋黄酱、微乳液)、材料制备(微乳液在材料合成中可作为微反应器或智能微反应器等)、石油工业等的研究开辟了新的途径^[1-3],因此预计若对此开展更进一步的研究,无疑将对诸如石油化工、医疗、航天、乳类食品的加工检测及材料制备(如微乳液在材料合成中可作为微反应器或智能微反应器等)等行业产生十分重要的影响。其方法主要是通过测量超声波在溶液中的波速、超声衰减系数 α 等研究溶液特性。全杰等人就曾利用该方法研究了超声波在调味油、十四烷及十四烷水乳液中波速随频率的变化,实验结果与理论值符合的较好。本文主要以正庚烷、水微乳液为模型体系,用脉冲回波检测方法检测微乳液超声衰减系数随时间变化的关系。

1 原理和方法

1.1 试剂和仪器

实验用正庚烷(C₇H₁₆)为分析纯,未经纯化直接使用;水经离子交换,再经二次蒸馏纯化;表面活性剂为国产 span-80,未经提纯直接使用。仪器为 Model 5077 PR 超声波分析仪;LG

OS-3060D 数据示波器,自制玻璃瓶底试管,游标卡尺等。

1.2 微乳液制备

将正庚烷 C₇H₁₆(35ml)、二次水(3ml)、表面活性剂 span-80(0.267g)在室温下(25℃)混合搅拌 30min(转速为 300rpm、500rpm、1000rpm)即可。改变二次水含量(1ml、3ml、5ml),其它不变,以 500rpm 转速搅拌 30min,配制类似溶液。最后改变表面活性剂 span-80 含量(0.167g、0.267g、0.367g),正庚烷(35ml),二次水(3ml),以 500rpm 转速搅拌 30min 进行测量。

1.3 检测原理、方法

超声波在介质内的传播过程中,随着传播距离的增大,声波的能量逐渐减少,这一现象称为声波衰减(Acoustic attenuation)。声波衰减与介质对声波的吸收(Acoustic absorption)、散射以及声束扩散等原因有关,其中吸收是衰减的主要因素。超声波在介质中传播时,由于声吸收的影响,无论振幅还是声强均随传播距离而减弱,设在 x 处平面波的振幅为 A_x,在 x+dx 处振幅减弱为 A_x-dA_x,则有 -dA_x= α A_xdx,对 x 积分得

$$A_x = A_0 e^{-\alpha x} \quad (1)$$

式中 A₀ 为 x=0 处超声波振幅, α 为振幅衰减系数,单位为 cm⁻¹。

由(1)式可解得

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{A_0}{A_x} \quad (2)$$

式中 x 单位为 cm 时则 α 单位为 NP/cm。

* 基金项目:教育部科学技术研究重点项目(No.104167);国家自然科学基金资助项目(No.20572067);

作者简介:岳辉吉(1978-),男,河北石家庄人,助教,硕士,主要从事物理课程教学及相关研究工作。E-mail: yhj2004@snnu.edu.cn

(收稿日期:2006-04-09 接受日期:2006-04-26)

按资料^[6],实际中常用对数表示 α .,

$$\alpha = \frac{20}{x} \lg \frac{A_1}{A_2} \tag{3}$$

若 x 单位用 cm ,则 α 单位就用 dB/cm

按资料^[7],实验操作中常将(3)式转化成下式进行计算

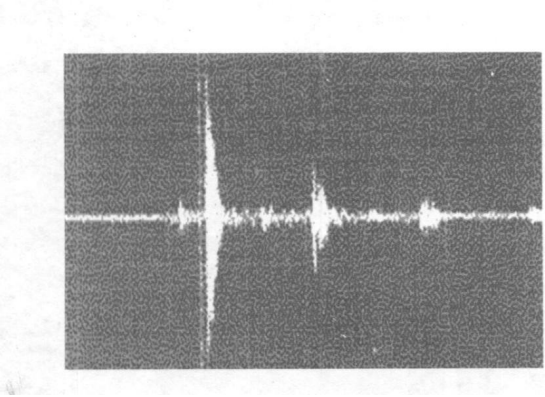


图1 超声回波信号示意图

Figure 1 Block Diagram of Ultrasonic Echo- signal.

按资料^[8]连接实验装置,如图1,由换能器发出的超声信号通过微乳液到达样品底部玻璃,经玻璃反射后回到样品表面被换能器探头接收,从而在示波器上得到发射及回波信号。若微乳液中不存在任何缺陷,则由于样品对超声波的散射及吸收而使其衰减,从而超声回波脉冲将逐次降低,如图2所示。若微乳液结构稳定,则各回波脉冲衰减幅度将不发生变化;若微乳液结构随时间而改变,则各回波脉冲衰减幅度亦将发生变化,故通过该方法可对微乳液结构稳定性进行检测。对样品测量过程为:先将样品配制好,马上取少许注入平底玻璃管,再将换能器探头(10M)慢慢插入平底玻璃管并固定好,调节示波器及超声波分析仪使信号明显,然后在室温下每隔一段时间测量一次第一、二回波振幅即可。

2 结果和讨论

2.1 二次水含量对微乳液超声衰减系数的影响

在搅拌时间、搅拌速率相同的条件下,二次水含量的不同会影响微乳液内部的结构,在正庚烷、表面活性剂含量不变的情况下,二次水含量的不同必然会使微乳液内部液滴大小不同,其分相时间也会不同,从而使其衰减参量 α 表现出随时间不同的变化趋势。

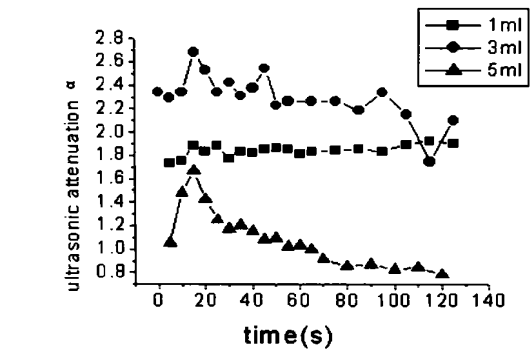


图3 水含量不同时微乳液相对超声衰减系数对时间的依赖性

Figure 3 Dependence of Relative Ultrasonic Attenuation of Emulsions on the Time when Different Volume of Water Given.

$$\alpha = \frac{10}{d} \lg \frac{A_1}{A_2} \tag{4}$$

式中 d 为换能器探头到样品底部玻璃的距离, A_1 和 A_2 为第一和第二回波振幅。

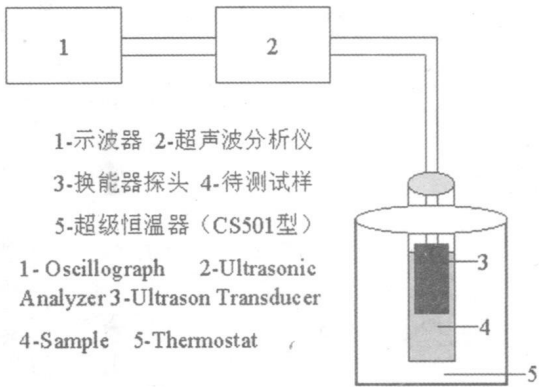


图2 超声衰减测量装置示意图

Figure 2 Block Diagram of Metering Equipment of Ultrasonic Attenuation.

由图3可以清楚的看出,当二次水含量比较少的情況下(1ml),衰减系数总体上变化比较平稳,在观察时间内没有看到溶液的分相变化,可以理解为:此种情况油的含量相对较多,其只包了少量的水,此时油滴不易沉降,因此分相会比较晚。当二次水含量为3毫升的时候,当时间大约在100分钟的时候,溶液出现了分相的变化,在此时刻前,微乳液呈现油水两相混合的状态,此时刻出现分相变化(水相,油相),在分相前后,微乳液中超声衰减系数明显高于1ml时的测量值,且测量过程中发现测量值变化不很稳定,但总体看起来围绕着一个平均值上下波动。这是因为3ml配比时的溶液状态中,水的含量相对较大,溶液中的小油滴较前者比较大且分散,这对超声波的吸收、散射比较严重,因此衰减系数较大。此后把二次水的含量增加到5毫升,衰减系数又降至比较低的水平,这是因为二次水含量过多,溶液中的油滴过大,大油滴很快沉降,溶液中只剩下较少的小油滴,因此对超声波的吸收散射变小。并且由于二次水含量多,油滴大,在观测时间为20分钟左右的时候,溶液就出现了分相的变化。因此我们可以得出结论溶液的超声衰减系数随二次水含量的不同而出现的复杂变化,与溶液中溶质的聚集态不同有关。第一,对应于不同的配比,分相时间有所不同。第二,分相前后,衰减系数变化相对比较平稳。第三,当二次水含量与正庚烷比例为某一定值时,衰减系数最大。

2.2 表面活性剂含量对微乳液超声衰减系数 α 的影响

表面活性剂对水与有机溶液的互溶性有重要影响,从而对微乳液结构的稳定性起着决定性的作用。固定搅拌速率和二次水的含量进行观测由图4我们可以看出当表面活性剂的含量很少(0.167g)的情况下,起初的一段超声衰减系数逐渐上升,到达某一高度后逐渐趋缓,在100分钟左右时,衰减系数有一减小,在此刻溶液出现了分相的变化。此种情况在衰减系数达到稳定时,较之于其它两种情况衰减系数要大些,可以理解为由于表面活性剂很少,油和水不能很好的结合,内部分布不够均匀,这使得对超声波的散射和吸收更加严重,因此衰减较大。把表面活性剂的含量增加到0.367g,在最初20分钟左右就出现了明显的分相变化,衰减系数明显减小,且之后变化比较稳定,这是因为大量的表面活性剂使得溶液中的水和油

的结合更为充分,溶液内部液滴分布比较均匀,这又使得溶液对超声波的散射和吸收比较小,因此衰减系数较小。当表面活性剂的含量为 0.267g 时,测量过程中发现测量值变化不很稳定,但总体看起来围绕着一个平均值上下波动。在大约 100 分钟的时候溶液出现分相变化,由以上可以看出,当表面活性剂为 0.367g 时,微乳液体系的稳定性最高。通过以上的观察和分析可以得出,第一,加入不同量的活性剂的情况下,微乳液的分相时间基本上是不同的。第二,活性剂含量不同时,对溶液中油和水的结合有着较大的影响,因此衰减系数的大小也因此有所不同。

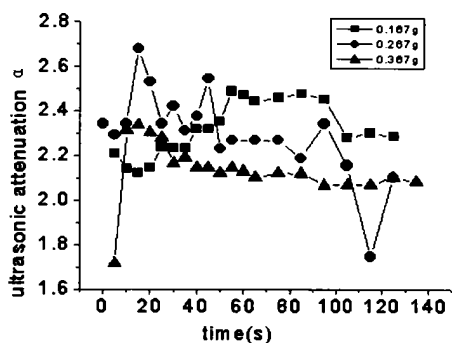


图4 表面活性剂含量不同时微乳液相对超声衰减系数对时间的依赖性

Figure 4 Dependence of Relative Ultrasonic Attenuation of Emulsions on the Time when Different Volume of Surface Active Agent Given.

2.3 搅拌速率对微乳液相对超声衰减系数的影响

在搅拌时间相同的情况下,搅拌速率不同,油和水的结合程度不同,所形成的微乳液细小液滴大小不同,微乳液在静置状态下稳定的时间不同,从而导致微乳液的超声衰减系数 α 随时间 t 的变化趋势有所不同。

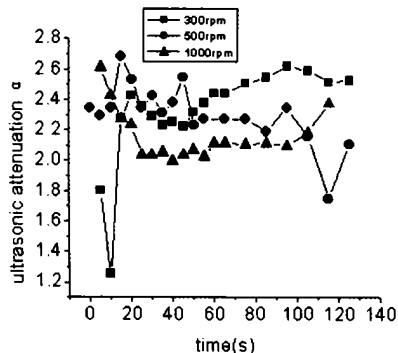


图5 转速不同时微乳液相对超声衰减系数对时间的依赖性

Figure 5 Dependence of Relative Ultrasonic Attenuation of Emulsions on the Time when Different rate of Rotation Given.

当搅拌速率为 300rpm 时,起初衰减系数变化很不稳定,在 20 分钟左右的时候就出现了油和水的分相变化,之后衰减系数变化平稳。这是因为,搅拌速率较慢时,溶液中大油滴较多,沉降较快,因此分相时间出现的较早。当搅拌速率增加到 500rpm 时,衰减系数变化不很平稳,但总体看来围绕着一个平均值上下波动。在大约 100 分钟的时候出现分相的变化,此后衰减系数减小。搅拌速率进一步增加到 1000rpm,从开始,衰减系数逐步减小,20 分钟之后变化趋于平稳,在 100 分钟后,溶液出现了分相变化,衰减系数逐渐增大。还观察了搅拌速率为 1500rpm 时的情况,但在与其它几种搅拌速率相同的观察

时间内(120 分钟)没有看到溶液的分相变化,可以肯定,因为此种搅拌速率较高,导致溶液稳定的时间需要的比较长,所以分相变化的时间一定在 120 分钟之后。通过以上的观察和分析,我们可以清晰的看出,衰减系数的变化与搅拌速率有着密切的联系。首先,对应不同的搅拌速率,溶液得分相时间是不同的。一般情况下,搅拌速率越大,分相时间越晚。第二,在分相前后,衰减系数的变化趋势都较为平稳。第三,搅拌速率对衰减系数的大小也有着较大的影响。搅拌速率小的其衰减系数反而大,可以理解为:搅拌速率小使得溶液中水和油不能充分的结合,液滴分布不均匀,这使得对超声波的散射和吸收更为严重,从而使得衰减系数较大。

3 结论

对以正庚烷(C7H16)、水乳浊液为模型体系的微乳液的研究表明,微乳液体系的相对超声衰减系数 α 无论对二次水(H2O)含量,表面活性剂(span-80)含量,还是对搅拌速率等都具有较强的敏感性。首先,对应于不同的条件下,微乳液的分相时间是不同的。第二,在分相前后,超声衰减系数的均保持着平稳的变化趋势。第三,不同的条件下,对于衰减系数的大小也有着重要的影响。可以看出,改变二次水含量时使得衰减系数的变化跨度很大,而改变表面活性剂含量或转速时其变化较小,但其衰减系数基本上又都大于改变二次水含量时的情况。

参考文献

- [1] Povey M. J., Ultrasonic Technique for Fluids Characterization[M]. San Diego: Academic Press, 1997
- [2] Povey M. J., Mason T. J. Ultrasound in Food Processing[M]. London: Blackie Academic and Professional, 1998
- [3] Wang Y. ongtao, Povey M. J. A simple and rapid method for the determination of particle size in emulsions from ultrasound data[J]. Coll. Surf. B, 1999, 89(12): 417- 427
- [4] Tong Jie, Povey M. J. Pulse echo comparison method with FSUPER to measure velocity dispersion in n- tetradecane in water Emulsions[J]. Ultrasonics, 2002, 40(4): 37- 41
- [5] 苏明旭,蔡小舒,徐峰,等. 超声衰减法测量悬浊液中颗粒粒度和浓度[J]. 声学学报, 2004, 29(5): 440- 444
- [6] 陈泽民. 近代物理与高新技术物理基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001
- [7] 尚志远. 检测声学原理及应用[M]. 西安: 西北大学出版社, 1996
- [8] Tanaka A., Kago K., Uchida Y., et al. Study of gelation kinetics and gel structure for transdecalin solutions of isotactic polystyrene using ultrasonic measurements[J]. Polymer, 2001, 42: 137- 142
- [9] WANG Gong- zheng, FANG Yu, SHANG Zhi- Yuan, et al. Applications of Ultrasonic Attenuation Measurements in the Studies of Macromolecular Conformational Behaviors[J]. Acta Chimica Sinica, 2001, 59(5): 665- 669
- [10] Frank B, Frank H. Ripberger S. Dependence of ultrasonic attenuation on the material properties [J]. Coll. Surf. A, 2000, 111(2): 33- 46
- [11] Dimitris M, Nicola T, Jeffrey A. et al. Amphiphilic hydro- gel nano- particles: preparation, characterization, and Preliminary Assessment as New Colloidal Drug Carriers [J]. Langmuir 2005, 21(6): 2605- 2613
- [12] Capek I. Preparation of metal nano- particles in water- in- oil (w/o) micro- emulsions[J]. Adv. Coll. Inter. Sci., 2004, 110(2), 49- 74