

## 几种稀土化合物成冰性能的实验结果\*

莫天麟 邱 洪 郭诚禄

(南京大学)

(内蒙师院)

在人工影响天气工作中,国内外广泛地使用着碘化银,为了克服实用播种中碘化银气溶胶的某些缺点(如阳光引起活性衰减),也有采用水溶胶形式播种的,例如,我国内蒙近年来采用碘化银水溶胶播种。然而,两者都要消耗大量白银。为了寻找新的经济而有效的成冰催化剂,多年来各国不少研究者对许多无机和有机化合物的成冰性能作了实验研究<sup>[1-4]</sup>。

七十年代初期,Matsubara 曾报道<sup>[5]</sup>七种稀土元素氧化物的成冰性能,并认为它们的成冰能力是中等的,但却无与之对比的标准。

基于我国稀土资源丰富,研究稀土化合物的成冰性能,有利用它们作为人工影响冷云催化剂的可能性。我们曾采用化学方法制备了几种混合稀土化合物水溶胶,对它们的形成条件、冻结性能方面作了初步筛选,得到氟化稀土( $\text{RF}_3$ )、碘酸稀土 $[\text{R}(\text{IO}_3)_3]$ 水溶胶与碘化银水溶胶平均冻结温度相近的结果<sup>[6]</sup>。本文介绍采用半导体致冷台实验条件,对上述三种水溶胶再次作对比试验的实验结果。

### 1. 实验部分

#### 1) 仪器

- (1) 光电分析天平
- (2) BLQ 半导体专用电源及冷台一套
- (3) 热电偶(铜-康铜丝)
- (4) 自动平衡记录仪
- (5) 光电反射式检流计
- (6) 1 微升微量进样器

#### 2) 试剂

- (1) 稀土试剂:稀土金属屑和稀土氧化物( $\text{R}_x\text{O}_y$  99%以上)
- (2) 硝酸:分析纯试剂
- (3)  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{KI}$ :均为分析纯试剂
- (4)  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ :均为分析纯试剂

#### 3) 实验方法与步骤

- (1) 硝酸稀土溶液的制备

\* 本文于1982年7月5日收到,1982年12月6日收到修改稿。

A. 称量 1.670 克稀土金属屑置于 250 毫升烧杯中,加 2 N HNO<sub>3</sub> 溶解,适当加热并加数滴过氧化氢助溶,用小火将酸性溶液蒸至近干,赶出过量的 HNO<sub>3</sub>,待冷却后再加蒸馏水溶解,移入 1000 毫升容量瓶中,稀释至刻度。

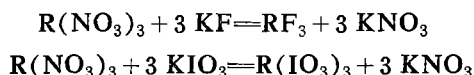
B. 亦可称量 2.000 克经干燥恒重的稀土氧化物,用 6 N HNO<sub>3</sub> 约 10 毫升溶解,其余步骤同 A。

### (2) 稀土化合物和碘化银水溶胶的配制

#### A. 碘酸稀土、氟化稀土的配制方法

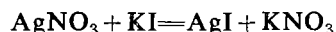
- a. 取含 0.2% R<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 的 R(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液 50 毫升。
- b. 称量各种不同重量的 KIO<sub>3</sub>(或 KF)溶于 50 毫升蒸馏水中。
- c. 将溶液 b 加到 a 中搅匀,即成各种不同浓度的水溶胶。

B. 原理:可溶性稀土化合物与氟化钾、碘酸钾按下式进行反应



生成难溶的氟化稀土和碘酸稀土,它们分散在盐类介质水溶液中即成对应的水溶胶。

同理,碘化银水溶胶可用可溶性银盐与碘化钾按下式反应配制:



生成难溶的碘化银分散在 KNO<sub>3</sub> 水溶液中即成水溶胶。

本实验使用的氟化稀土和碘化银水溶胶浓度同文献 [6] 所用,为 0.1%,而碘酸稀土水溶胶浓度略低于原来的。

### (3) 水溶胶滴冻结试验

在冷台上放置一个自制的薄片黄铜管为试验空间。该铜管直径为 2.3 厘米,高为 1.4 厘米,容积 5.8 立方厘米,上下两端不密封,侧面中部接一个紫铜的支管,供固定热电偶及减小热电偶外部的温度梯度,周围用绝热材料包裹,下端与冷台直接接触,上端用隔热玻璃盖,既可减少铜管内空气与环境空气热量交换,又可供目测。

利用 1 微升微量进样器,每次可发生相同大小的胶滴(半径约为 0.62 毫米),把胶滴直接悬挂在铜管中心热电偶感应端上,用隔热玻璃盖在铜管顶部,然后打开 BLQ 致冷电源,令电源电流固定于某一值(我们实验时固定在 15 安培),使铜管内试验空间逐步变成一个负温区域,并使胶滴随之逐步降温,由于胶滴冻结时释放潜热而引起的温度跳跃现象,在连接的光电反射式检流计和自动平衡记录仪均可观测到这一现象,记下此时的温度取作胶滴的冻结温度。把热电偶上的冻滴除去并使冷台回升到正温之后,即可重复进行下一个胶滴的冻结试验。每种样品的胶滴,试验个数均在 1046 个以上,使测得的结果具有统计规律所要求的准确性。实验数据处理参考文献 [7]。

## 2. 实验结果

单个水溶胶滴冻结试验结果:一共测了 1308 个碘化银水溶胶滴的冻结温度,碘酸稀土和氟化稀土水溶胶分别测了 1047 个和 1141 个胶滴的冻结温度。现将它们的冻结温度及其冻结频率百分数分别列于表 1 至表 3。

从表上可以得到下列几点:

表 1 碘化银水溶液(1308个滴)冻结温度分布

冻结温度(°C)	-2.34	-2.21	-2.08	-1.95	-1.82	-1.69	-1.56	-1.43	-1.30	-1.17	-1.04	-0.91	-0.78	-0.65	-0.52	-0.39	-0.26	-0.13
冻滴个数	3	6	16	27	40	75	129	171	214	189	186	91	66	33	27	15	16	4
冻结频率(%)	0.229	0.459	1.22	2.06	3.06	5.73	9.86	13.1	16.4	14.4	14.2	6.96	5.05	2.52	2.06	1.15	1.22	0.306

表 2 碘酸稀土水溶液(1047个滴)冻结温度分布

冻结温度(°C)	-4.68	-4.55	-4.42	-4.29	-4.16	-4.03	-3.90	-3.77	-3.64	-3.51	-3.38	-3.25	-3.12	-2.99	-2.86	-2.73	-2.60	-2.47
冻滴个数	5	1	1	7	6	3	12	3	9	12	12	9	14	24	24	29	29	31
冻结频率(%)	0.478	0.0955	0.0955	0.669	0.573	0.287	1.15	0.287	0.860	1.15	1.15	0.860	1.34	2.29	2.29	2.77	2.77	2.96
冻结温度(°C)	-2.34	-2.21	-2.08	-1.95	-1.82	-1.69	-1.56	-1.43	-1.30	-1.17	-1.04	-0.91	-0.78	-0.65	-0.52	-0.39	-0.26	-0.13
冻滴个数	30	31	49	57	67	84	118	95	78	44	53	25	28	25	10	18	3	1
冻结频率(%)	2.87	2.96	4.68	5.44	6.40	8.02	11.3	9.07	7.45	4.20	5.06	2.39	2.67	2.39	0.955	1.72	0.287	0.0955

表 3 氟化稀土水溶液(1141个滴)冻结温度分布

冻结温度(°C)	-5.46	-5.33	-5.20	-5.07	-4.94	-4.81	-4.68	-4.55	-4.42	-4.29	-4.16	-4.03	-3.90	-3.77	-3.64	-3.51	-3.38	-3.25
冻滴个数	4	2	3	6	4	6	6	6	10	10	21	18	16	12	29	29	25	21
冻结频率(%)	0.351	0.175	0.263	0.526	0.351	0.526	0.526	0.526	0.876	0.876	1.84	1.58	1.40	1.05	2.54	2.54	2.19	1.84
冻结温度(°C)	-3.12	-2.99	-2.86	-2.73	-2.60	-2.47	-2.34	-2.21	-2.08	-1.95	-1.82	-1.69	-1.56	-1.43	-1.30	-1.17	-1.04	-0.91
冻滴个数	33	31	34	30	39	24	62	62	102	70	125	86	76	61	44	21	10	3
冻结频率(%)	2.89	2.72	2.98	2.63	3.42	2.10	5.43	5.43	8.94	6.13	11.0	7.54	6.66	5.35	3.86	1.84	0.876	0.263

1) 1308 个碘化银水溶胶滴的平均冻结温度为 $-1.3^{\circ}\text{C}$ ，其中优势的冻结温度为 $-1.3^{\circ}\text{C}$ ，占 16.4% 冻结频率，在 $-1.3^{\circ}\text{C}$ 冻结的胶滴占 50% 以上，在 $-1.69^{\circ}\text{C}$ 累计冻结频率达 90% 以上。

2) 1047 个碘酸稀土水溶胶滴的平均冻结温度为 $-1.8^{\circ}\text{C}$ ，其中优势的冻结温度为 $-1.56^{\circ}\text{C}$ ，占 11.3% 冻结频率，在 $-1.69^{\circ}\text{C}$ 冻结的胶滴占 50% 以上，在 $-2.99^{\circ}\text{C}$ 累计冻结频率达 90% 以上。

3) 1141 个氟化稀土水溶胶滴的平均冻结温度为 $-2.4^{\circ}\text{C}$ ，其中优势的冻结温度为 $-1.82^{\circ}\text{C}$ ，占 11.0% 冻结频率，在 $2.08^{\circ}\text{C}$ 冻结的胶滴占 50% 以上，在 $-3.77^{\circ}\text{C}$ 累计冻结频率达 90% 以上。

4) 上述三种水溶胶，碘化银的冻结温度谱最窄，稀土化合物的冻结温度谱较宽。

### 3. 讨论与结论

稀土元素难溶化合物，即氟化稀土、碘酸稀土类似于碘化银，可用化学方法制备成稳定的水溶胶；而它们的成冰性能至今尚未深入研究过。

碘化银不仅价格昂贵，来源稀缺，并且有可疑的生态学效应，而混合稀土微量肥料经试验证明对农作物有明显的增产效果。

从上面的实验结果和讨论，我们得到如下几点初步的认识和结论：

1. 氟化稀土和碘酸稀土水溶胶的平均冻结温度与碘化银水溶胶的相接近，成冰性能较好，且混合稀土价格比碘化银便宜得多。

2. 上述三种水溶胶按平均冻结温度从高到低顺序排列为：碘化银( $-1.3^{\circ}\text{C}$ )，碘酸稀土( $-1.8^{\circ}\text{C}$ )，氟化稀土( $-2.4^{\circ}\text{C}$ )，虽然差异不大，但仍以碘化银为最高。

3. 其它稀土元素化合物的成冰性能值得进一步探求。

### 参 考 文 献

- [1] Fukuta, N, Experimental studies of organic Ice Nuclei, *J. Atmos. Sci.*, **23**, 191—196, 1966.
- [2] Shen, J. H., et al., Ice Nucleation by Micras. *J. Atmos. Sci.*, **34**, 957—960, 1977.
- [3] Schaller, R. C., et al., Ice Nucleation by Aerosol Particles Experimental studies Using a Wedge-Shaped Ice Thermal Diffusion Chamber, *J. Atmos. Sci.*, **36**, 1788—1802, 1979.
- [4] 莫天麟等，降雨弹催化剂改进试验《气象科学》，第 1—2 期，104—111，1980。
- [5] Matsubara, K, Ice-forming properties of oxides of some Rare Earth Elements *J. Meteo. Soc. Japan*, **51**, 54—61, 1973.
- [6] 郭诚录，莫天麟，稀土化合物水溶胶的制备和成冰性能《稀土》，第 4 期（总第 24 期），46—51，1981。
- [7] 冯师颜，《误差理论与实验数据处理》，科学出版社，1964 年。