

利用紅外吸收积分强度进行 碳氢化合物中的族分析^{*†}

徐世秋

(物理研究所)

提 要

本文对于利用紅外吸收光谱的积分强度来进行碳氢化合物的族分析作了初步尝试。从分析原子团 CH_2 及 CH_3 的结果来看, 这方法是可以利用的。

引 言

进行碳氢化合物中的族分析, 首先是 CH_2 , CH_3 等的分析, 在石油工业中具有十分重要意义。在利用分子紅外吸收光谱方法来进行这种分析时, 通常都是应用純物质来校正有关频率的吸收系数, 这是因为在不同的仪器中、在不同的实验条件下, 吸收系数会发生改变的。但是在我国目前的情况下, 要获得各色各样的純粹碳氢化合物是十分困难的事。因此, 如果能够在分析方法上作某种发展, 因而使分析工作在缺少标准物质的条件下仍能进行工作, 无疑是很有意义的。

从近代紅外吸收强度的研究工作中, 可以看出紅外吸收光带的积分强度对于实验条件的依赖关系不甚显著, 并且在諧振子的情况下也有可能找出吸收光带的面积与諧振子数目之间的联系, 当然在这种联系中需要假设組成諧振子的原子上的純电荷 e 在諧振子振动过程中并不改变。根据这种情况, 似乎有可能利用紅外吸收的积分强度来计算出在一个分子中某种原子团的数目。在这种计算中, 自然需要把这种原子团看成是由一組諧振子組成的, 并且其力学性質(频率)与电学性質(原子上的电荷分布)并不受分子其余構成部分的显明影响。

在这些条件下, 我們对于某些碳氢物质中的 CH_2 与 CH_3 的数目作了試探性的估計, 从所得结果来看, 这种方法似乎是有希望能加以利用的。

积分吸收强度

当平行單色光束通过厚度为 l 的吸收物质时, 光束强度的变化可由比尔定律来描述:

$$-dI = K_{(\nu)} I dl \quad (1)$$

或

* 1959年3月20日收到。

† 此文曾于1959年11月間在北京举行的光谱学会议中宣讀。

$$K_{(\nu)} = \frac{1}{I} \ln \frac{I_0}{I}, \quad (2)$$

式中 $K_{(\nu)}$ 为吸收系数, I_0 为入射光的强度, I 为经过吸收物质后的光强. 根据定义, 一个光带的积分强度为

$$A = \int K_{(\nu)} d\nu. \quad (3)$$

光束强度的减量 $-dI$ 可以由爱因斯坦系数 $B_{n''n'}$ 与 $B_{n'n''}$ 表示之. 当频率为 ν , 密度为 $\rho_{(\nu)}$ 的辐射存在时, 在单位时间内, 每一分子从态 n'' 跃迁到态 n' 的跃迁几率为 $B_{n''n'}\rho_{(\nu)}$. 如果在单位体积内处于高振动态 n' 的分子数目为 $N_{n'}$, 而处于低振动态 n'' 的分子数目为 $N_{n''}$ 时, 则从态 n'' 到态 n' 的纯跃迁几率 (每单位体积内) 为

$$B_{n''n'}\rho_{(\nu)}N_{n''} - B_{n'n''}\rho_{(\nu)}N_{n'} = B_{n'n''}\rho_{(\nu)}(N_{n''} - N_{n'}), \quad (4)$$

这是因为 $B_{n''n'} = B_{n'n''}$.

每一个跃迁所吸收的辐射能等于 $h\nu_{n'n''}$, 因而当平行单色光束在通过长度为 dl 而截面积为 1 个单位的物质时, 其强度的减量等于

$$-dI = h\nu_{n'n''}B_{n'n''}\rho(N_{n''} - N_{n'})dl, \quad (5)$$

而辐射通量强度与密度之间的关系为

$$I = C_m \rho, \quad (6)$$

式中 C_m 为光在介质中的速度, 因之

$$-dI = \frac{h\nu_{n'n''}}{C_m} B_{n'n''}(N_{n''} - N_{n'})Idl. \quad (7)$$

比较(7)式与(1)式, 就得到

$$K_{(\nu)} = \frac{h\nu_{n'n''}}{C_m} B_{n'n''}(N_{n''} - N_{n'}). \quad (8)$$

在室温下, $h\nu/kT$ 的值相当大, 因而可以近似地认为分子都处于基振动态, 也就是 $N_{n'}$ 比起 $N_{n''}$ 来, 前者可以略而不计, 所以

$$K_{(\nu)} = \frac{h\nu_{n'n''}}{C_m} B_{n'n''}N_{n''}. \quad (9)$$

在这推导中, 假设光谱线是理想的细线. 但是无论从实验上或是从理论上来看, 一个吸收线永远是有一定的宽度的, 这个宽度一般小于 1cm^{-1} , 而红外吸收光带的中心频率的数量级为 100 到 1000cm^{-1} , 因而可以把爱因斯坦系数看作常数. 为了更符合实际情况, 对于一个吸收光带我们不用 K 而用 $\int K_{(\nu)} d\nu$ 来表示, 这光带的积分强度

$$\int_{\text{光带}} K_{(\nu)} d\nu = \frac{h\nu_{n'n''}}{C_m} B_{n'n''}N_{n''}. \quad (10)$$

当谐振子处于介电常数为 ϵ 的介质中时, 并且当振子从态 $n(n'')$ 跃迁到态 $n+1(n')$ 时, 爱因斯坦系数为^[1]

$$B_{n,n+1} = \frac{\pi e^2(n+1)(\epsilon+2)^2}{3\mu h\nu_{n,n+1} \cdot 9\epsilon}, \quad (11)$$

式中 μ 为谐振子的折合质量, e 为原子上的纯电荷. 因此

$$\int K_{\nu} d\nu = \frac{N_n \pi e^2 (n+1) (\epsilon+2)^2}{3 \mu' m \cdot 9 \epsilon} \quad (12)$$

对于基振的頻率來說, $n=0$ 。

实验与結果

在本項工作中,所有紅外光譜的測量都是在蔡司 UR-10 紅外光譜光度計上進行的,稜鏡为氟化鋰稜鏡。所研究的化合物为科学院大連石油研究所所精制的碳氢化合物。吸收管的厚度为 0.63 毫米,吸收管的窗为氯化鈉。在实验时,把試样溶于純淨的四氯化碳中,配制的濃度要求試样的有关光帶的透过率在 70% 到 30% 之間。 CH_3 的吸收率位于 2958cm^{-1} , CH_2 的吸收率位于 2924cm^{-1} 。由于这两个光帶有部分的重合,在計算吸收光帶的面积时,根据吸收曲綫的具体形狀,可以認為光帶 2958cm^{-1} 的高頻方向的部分不受光帶 2924cm^{-1} 的干扰,同样,光帶 2924cm^{-1} 的低頻方向的部分不受光帶 2958cm^{-1} 的干扰。同时还假設光帶的形狀是对称的。

为了驗證仪器在实验过程中是否会产生誤差,每个試样都記錄三次,从三次記錄結果来看,仪器所产生的誤差是非常小的。

在利用 (12) 式計算时,为了避免計算光帶面积的麻煩,把光帶近似地看作一个三角形,用吸收系数的最大值 K_0 与光帶的半强度宽度 H 的乘积来代表这三角形的面积。由于 2958cm^{-1} 与 2924cm^{-1} 都是基頻光帶,所以 (12) 式可以写为

$$N_0 = \frac{3 \mu C_m 9 \epsilon}{\pi e^2 (\epsilon+2)^2} K_0 H \quad (13)$$

利用这个式子,我們对于几种簡單的碳氢化合物中原子团 CH_2 与 CH_3 作了計算。在計算中取 $\mu = 1.54 \times 10^{-24}$ 克, $\epsilon = 2.25$ (由于試样的濃度极小,就把四氯化碳的介电常数当作溶液的介电常数)。取 $e = 0.412 \times 10^{-8}$ e. s. u.。

在确定 e 的数值时,我們先取一个样品,令 N_0 为已知数。然后再把这 e 值用在其他試样中去。

在計算原子团 CH_3 的数目时,需要把所得到的諧振子数除以 3,也就是把 CH_3 看作是由三个諧振子組成的。对于 CH_2 來說,需要除以 2。

現把計算的結果列于下表中。

物 質	K_0		H		CH_2 的数目		CH_3 的数目	
	2924cm^{-1}	2958cm^{-1}	2924cm^{-1}	2958cm^{-1}	計算值	实际数目	計算值	实际数目
正庚烷	6.67	5.63	0.84×10^{12}	0.69×10^{12}	4.8	5	2.1	2
正辛烷	7.44	5.02	0.84×10^{12}	0.69×10^{12}	5.7	6	2.1	2
混合体(一)	7.16	5.21	0.85×10^{12}	0.69×10^{12}	5.3	5.5	2.1	2
混合体(二)	6.97	5.09	0.85×10^{12}	0.69×10^{12}	5.1	5.3	2.1	2
甲基环戊烷	5.51	—	0.62×10^{12}	—	4.0	4.0	—	1

从上述看来,所得結果是令人滿意的,这与利用純样品来校正的方法所得的准确度不相上下。

最后需要指出：这个工作仅是初步試探性質的。关于方法的有效应用范围还需作广泛的研究，并且方法本身也还需作深入的探索。

本工作承張志三先生的关怀及指导，特表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Richards, R. E. and Burton, W. R., *Trans. Faraday Soc.*, 45 (1949), 874.

THE GROUP ANALYSIS OF HYDROCARBON COMPOUNDS BY THE INTEGRAL INTENSITIES OF INFRARED SPECTRA

Hsu SHIH-CHIOU

Institute of Physics, Academia Sinica

ABSTRACT

Group analysis of hydrocarbon compounds by integral intensities of infrared spectra was obtained. The results of determination of the number of atomic groups CH_2 and CH_3 were quite good. It seems justifiable that this method could be used to analyse other types of structural groups.