

联合散射分子光谱分析*

李先枢 余永安 高兆兰

为了应用联合散射光谱的方法来研究分子结构和进行分子分析,我们实验室曾进行了一些工作,用实验室现有的纯物质配成两个混合物进行了一些光谱照相与测量,其实验情况及结果如下:

一、光源

我们选定 ПРК-2 水银灯为激发光源,其激发电流为 3.2 安培,这是在正常燃烧区,窄线宽与宽线的相对强度的改变较缓慢,我们以调压变压器保持输入电压的稳定,水银灯的电流量改变在 ± 0.2 安培范围以内。

二、强度标与谱线强度的测量

取硫酸奎宁的发光光谱作为标准比较光谱,硫酸奎宁溶液的组成为:硫酸奎宁——浓度为 5×10^{-5} 克/毫升,硫酸浓度—— 5×10^{-5} 克/毫升。根据文献[6],这种溶液的发光光谱强度分布,对于溶液 pH 值在 2.63 至 3.20 以及水银灯电流为 2.6 至 3.4 安培范围内是稳定的,我们用了参考文献[4]所给的发光光谱强度分布数据,为取得强度标,在散射管前放阶梯减光片,以聚光镜形成阶梯减光板的放大象于狭缝上,进行摄谱,用环己烷的窄线 802 厘米⁻¹和稍宽的线 1029 厘米⁻¹作为标准线,对应于混合物中所有谱线及标准线的各波长处,作出乳剂特性曲线。

测量混合物中某联合散射线(即分析线)的黑度,并扣除背景(取谱线两旁适当远处两点的强度来平均,作为谱线所在位置的背景强度),从乳剂特性曲线求得标志此线相对于发光光谱的强度数值 K ,同时以同法求得标志标准线相对于发光光谱的强度的数值 σ ,设 $I_{\kappa\phi}$ 与 $I_{\sigma\phi}$ 各为对应于该联合散线及标准线频率处的发光光谱强度(从已知的发光光谱强度分布图读出),那么就得到该联合散射线的强度:

$$I_{\kappa} = \frac{K}{\sigma} \cdot \frac{I_{\kappa\phi}}{I_{\sigma\phi}} \cdot I_{\sigma}, \quad (1)$$

这里, I_{σ} 为标准线的表列数字^[4]。

三、体积浓度的计算

从表列数据^[4]得(1)式中联合散射线的纯物质的强度 $I_{\kappa 0}$,根据联合散线的强度与混合物中单位体积中所含的散射物质分子数目成正比的规律(假定分子间的相互作用可以忽略),则得混合物中该成分的体积浓度百分比:

$$C = \frac{I_{\kappa}}{I_{\kappa 0}} \times 100\%. \quad (2)$$

四、实验条件

摄谱仪: ИСП-51 型,照相机物镜焦距 270 毫米,在 4358 Å 处,色散为 27 Å/毫米。

* 1960 年 6 月 23 日收到。

狭缝宽度: 40 微米.

滤光片: ИСП-51 型摄谱仪的附件, 摄发光光谱时用 366 型滤光片, 摄联散光谱时用 436 型滤光片.

照相底片: Raman Platten, Ortho, Agfa.

测微光度计: 蔡司 МФ-2 型快速光度计.

显影与定影: 用实验室自配的米托尔-海得奎路显影液与定影液, 在 18° — 20°C 显影 6 分钟, 定影 20 分钟.

光谱曝光时间如表 1 所示.

表 1

光 谱	曝 光 时 间 (分 钟)	
	照 片 (一)	照 片 (二)
标准物质环己烷	60	60
硫酸奎宁发光光谱	70(管上加套)	30(管上不加套)
混合物(甲)(环己烷 51%, 四氯化碳 49%)	60(摄两次)	60(摄两次)
混合物(乙)(环己烷 75.5%, 四氯化碳 24.5%)	60(摄两次)	60(摄三次)
硫酸奎宁发光光谱	30(管上不加套)	30(管上不加套)
标准物质环己烷	60	60

五、测量与计算结果

除个别谱线外, 就所有较强的联散线进行了上述的测量与计算, 求得混合物(甲)与混合物(乙)的成分含量, 如下面表 2 和表 3:

表 2 已知成分混合物联合散射分子定量分析结果(%)

混 合 物	标准线	成 分	分 析 线 (厘米 ⁻¹)						平均值	换算结果
			313	459	1029	1267	1445	2852		
混 合 物 甲	802	环 己 烷			46	41	52	43	47	49
		四氯化碳	43	49					49	51
环 己 烷 51%	1029	环 己 烷			56	50	64	59	57	49
		四氯化碳	53	59					59	51
四 氯 化 碳 49%	平均	环 己 烷			51	46	53	54	52	49
		四氯化碳	53	54					54	51
混 合 物 乙	802	环 己 烷			60	56	66	79	65	76
		四氯化碳	19	21					20	24
环 己 烷 75.5%	1029	环 己 烷			74	66	79	96	79	76
		四氯化碳	23	26					25	24
四 氯 化 碳 24.5%	平均	环 己 烷			67	61	73	83	75	76
		四氯化碳	21	24					23	24

表3 已知成分混合物联合散射分子定量分析结果(%)

混 合 物	光譜 順序	标准线	成 分	分 析 线 (厘米 ⁻¹)										平均值	換算結果 含量%
				217	313	459	802	1029	1266	1445	2853				
混 合 物 甲	I	802	环 己 烷				60	43	50	45	44	49	49		
			四氯化碳	46	50	55						50	51		
		1029	环 己 烷				72	56	61	53	53	59	49		
			四氯化碳	55	61	67						61	51		
	II	802	环 己 烷				76	53	47	55	40	54	52		
			四氯化碳	45	52	51						49	48		
		1029	环 己 烷				97	64	57	68	48	67	53		
			四氯化碳	50	62	61						59	47		
	平 均	环 己 烷				76	55	54	55	46	57	51			
		四氯化碳	50	56	59						55	49			
混 合 物 乙	III	802	环 己 烷				89	65	68	74	67	73	76		
			四氯化碳	25	24	21						23	24		
		1029	环 己 烷				106	77	80	83	80	86	75		
			四氯化碳	30	32	25						29	25		
	IV	80	环 己 烷				92	69	66	74	74	75	77		
			四氯化碳	22	24	21						22	23		
		1029	环 己 烷				110	82	79	87	89	89	77		
			四氯化碳	27	28	25						27	23		
	V	802	环 己 烷				89	80	76	71	76	78	76		
			四氯化碳	23	25	有损坏						24	24		
		1029	环 己 烷				109	95	88	85	90	93	76		
			四氯化碳	23	29	有损坏						29	24		
	平 均	环 己 烷				99	78	76	80	79	81	76			
		四氯化碳	26	27	23						25	24			

表中所列的每一个数值是经测微光度计重复测量三次至四次的平均值。混合物中成分的含量又按所选定的不同的两条标准线以及不同的好几条分析线计得的结果求平均值(表中倒数第二行)。最后按同一张照片上重复两次或三次摄影的结果求总平均值。

用环己烷 802 厘米⁻¹或 1029 厘米⁻¹作为标准线,得同样的结果。至于分析线,表 2 中没有取 802 厘米⁻¹那一条,是因为在混合物光谱中四氯化碳的 790 厘米⁻¹和 760 厘米⁻¹对它产生干扰,背景不易扣除。同理四氯化碳含量的分析亦未取 790 厘米⁻¹与 760 厘米⁻¹作为分析线。表(3)中我们在计算时把 802 厘米⁻¹亦作为分析线之一,所得结果偏高;但

是由于所取的分析綫有五条之多,因此对含量总平均值的影响不致太大。

参 考 文 献

- [1] М. М. Сушинский: Молекулярный анализ методом комбинационного рассеяния света. труды физического института, Том V, 187 (1950).
- [2] Г. С. Ландсберг: Избранные труды, 193—296. Изд. АН СССР (1958).
- [3] Г. С. Ландсберг, В. А. Казанский, П. А. Бажулин, Т. Ф. Булапова, А. Л. Леберман, Е. А. Михайлова, А. Ф. Плата, Х. В. Стерин, М. М. Сушинский, Г. А. Тарасова, С. А. Ухольн: Определение индивидуального состава бензинов прямой гонки комбинированным методом. Изд. АН СССР, 1959.
- [4] Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сушинский: Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, Изд. АН СССР М. 1956.
- [5] M. R. Fenske, W. G. Bravn, R. V. Wiegand, D. Qviggle, R. H. McCormick, D. H. Rank, Anal. Chem. **19**, 700—722 (1947).
W. G. Bravn, D. F. Spooner, M. R. Fenske, Anal. Chem., **22**, 1074—1084 (1950).
- [6] 张志三、关德徽、徐文俊:“利用光的联合散射效应进行石油馏分的分析问题”,“化学学报”, **22**, 524(1956).