

联合散射分子光谱分析

李先枢 余永安 高兆兰

近代化学工业如石油燃料、塑胶、染料、药物等等生产中提出对复杂分子结构与分析进行研究的需要。特别是当遇到有机混合物，其中含有相近沸点和类似结构的同分异构体，或当样品量少时，或在研究与分析时不适宜加试剂（例如研究络合物的形成与缔合状态）等如用化学方法非常困难，或者消费太多时间。在这些情况下，根据生产与实验实践证明应用分子光谱方法是极为有效的。分子光谱方法包括可见与紫外区电子吸收光谱、红外吸收光谱、联合散射光谱以及微波波谱。

我国分子光谱学的研究与应用解放以来由于党的领导与关怀、随着社会主义建设工农业大跃进才获得迅速的发展①。仅就联合散射光谱而言，已经用于研究复杂分子的振动，对苯甲酸分子在不同的溶剂中研究其联合散射光谱，证明存在不同的缔合状态②。并用于晶体的研究，就压电晶体罗谢尔盐的联合散射光谱证明了不存在所谓“短”的氢键③。配合石油燃料工业的发展需要，科学院物理研究所与石油研究所进行了低沸点石油馏分的联合散射光谱分析④，对影响谱线强度的激发因素与仪器分布函数问题作了实验探讨，导出了正确的定量分析实验条件。该项研究又配制了已知成分的甲苯、环己烷、甲基环己烷的混合物（混合的成分比例为33:33:34以及13:52:35），并对两个混合物做联合散射定量分析，准确度为10%。此后扩充了分析馏分的沸点范围，研究了煤油与汽油馏分中的芳香烃的分析⑤。

在苏联自从1928年光的联合散射效应为Л.И.曼捷里斯坦姆与Г.С.兰斯别尔格发现以来（同时在印度为拉曼与克里史南所发现），通过他们和许多光谱学工作者的努力将这门科学发展成为光学中极为重要的一部分。至今不断地进行着有关的极为精密的实验与理论工作⑥，对联合散射光谱线的五个基本参数（频率 $\Delta\nu$ ）、最大强度 I_0 、积分强度 I_{∞} 、宽度 δ 、退偏度 ρ ）以及影响这些参数的各种因素进行探讨，这对了解分子结构、分子内部及分子和分子之间的相互作用、有关的基本物理与化学过程提供论据。

仅就应用联合散射光谱分析于石油燃料生产的问题，Г.С.兰斯别尔格、П.А.巴儒林、М.М.苏兴斯基和他们的同事们完成了大量的研究工作。他们发表了碳氢化合物的联合散射基本参数⑦，包括140个单纯碳氢化合物的精密测量和138个其他文献上的数据整理，这是首次系统化了复杂分子联合散射光谱⑧。这些表列数据使得不具备大量单纯碳氢化合物的实验室能够进行有关的联合散射定性与定量分析。二十年来苏联的光谱学与化学工作者合作不断地发展并推广联合散射光谱方法于石油燃料工业中⑨⑩。在

沸点150°C以下的汽油分析,准确度对芳烴約2—3%,对环烴約5%,对烷烴約10%^⑩。发展照相分析法的同时,在苏联和其他工作者发展了光电自动记录法^{⑪⑫},大为节省时间又适于积分强度的测量。

以上仅只就近年来我国与苏联在联合散射光谱分析方面特别有关的工作尽量简扼地介绍。我们实验室为应用联合散射方法以研究分子结构和分子分析起见,进行了下面的定量分析,借以验证分析的准确度。用现备有的单純物质配成两个混合物:混合物(甲)所含四氯化碳与环己烷的体积浓度比为49%与51%,混合物(乙)的为24.5%与75.5%。实验的结果达到这类物质分析的较高的准确度。

实验部分

光源燃烧状态的选定:

当激发光源(水银灯ПРК—2型)燃烧状态改变时,激发线的宽度与形状都会改变,会影响联合散射光谱线最高强度(微分强度)的相对分布。虽然用同一个类型的水银灯,参考文献^⑬和^{⑭⑮}得不大相同的结果。我们选定了激发电流为3.2安培的数值,这是在正常燃烧区,联合散射光谱线窄的和宽的相对强度的改变较缓慢。我们以调压器保持输入电压的稳定,水银灯的电流改变在±0.2安培范围以内。

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。硫酸奎宁溶液的制备是:将硫酸奎宁溶解于水中,其浓度为 5×10^{-5} 克/毫升,然后再加 5×10^{-5} 克/毫升的硫酸使溶液的pH值为2.83^{⑯⑰}。在溶液pH值由2.63至3.20的范围内,以及水银灯激发电流由2.6至3.4安培的范围内发光光谱的强度分布已证明是稳定的^⑱。我们用了参考文献^⑲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,以聚光透镜形成阶梯减光片的放大象于狭缝上,进行摄谱。用环己烷的窄线 80 cm^{-1} 和稍宽的线 1029 cm^{-1} 作为标准线。对应于混合物中所有谱线以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谱线(即分析线)的黑度,并扣除背景,从乳剂特性曲线求得标志此线相对于发光光谱的强度的数值K。同样求得标志标准线相对于发光光谱的强度的数值 σ 。设 $I_{K\phi}$ 与 $I_{\sigma\phi}$ 各为对应于该联合散射线与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),那么就得该联合散射线的强度:

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

这里, I_{σ} 为标准线的表列数值^⑳。

体积浓度的计算:

从表列数据^㉑得(1)式中联合散射线的纯物质的强度 I_{K0} 。根据联合散射光谱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忽略去),则得混合物中该成分的体积浓度百分比:

$$C = \frac{I_K}{I_{K0}} \times 100\% \quad (2)$$

实验条件:

摄谱仪: ИСП—51型, 照相机物镜焦距170毫米, 在4358Å色散为27Å/毫米。

狭缝宽度: 40微米。

激发光源: ПРК—2型水银灯, 电流3.2安培, 激发线4358Å。

滤光片: ИСП—51型摄谱仪的附件, 摄发光光谱用Hg366光滤, 摄联合散射光谱用Hg4358光滤。

照相底片: Agfa厂出的Raman Platten, Ortho。

测微光度计: 蔡司II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20°C显影6分钟, 定影20分钟, 用水冲洗一小时。

光谱曝光的时间:

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

测量与计算的结果:

以测微光度计测照片上所有应测的黑度, 制出对应于所有分析线的乳胶特性曲线。

按上(1)式与(2)式计算混合物(甲)与混合物(乙)的成份含量, 列如下面表(一)和表(二):

表(一)

已知成分混合物联合散射分子定量分析结果(%)

照片(一)

混 合 物	标准 线	成 分	分 析 线 (CM ⁻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	48	47	49
		四氯化碳	48	49					49	51
环 己 烷 51 %	1029	环 己 烷			56	50	64	59	57	49
		四氯化碳	58	59					59	51
四 氯 化 碳 49 %	平 均	环 己 烷			51	46	58	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	88	75	76
		四氯化碳	21	24					23	24

(表二) 已知成分混合物联合散射分子定量分析结果(%) 照片(二)

混 合 物	光譜 順序	標 準 綫	成 分	分 析 綫 (CM ⁻¹)								平均值	換算結 果含量 %
				217	313	459	802	1029	1267	1445	2853		
混 合 物 甲	I	802	环 己 烷				60	48	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				69	65	68	74	67	73	76
			四氯化碳	25	24	21						23	24
		1029	环 己 烷				105	77	80	88	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	有損						24	24
		1029	环 己 烷				109	95	88	85	90	93	76
			四氯化碳	28	29	有損						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經測微光度計上重复三次或四次的平均值。混合物中成份的含量又按所选定的不同的两条标准綫以及不同的好几条分析綫計得的结果求平均值。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 802CM^{-1} 或 1029CM^{-1} 作为标准綫得同样准确度的结果。至于分析綫表(一)中沒有取 802CM^{-1} 那一条,因为在摄混合物时,四氯化碳的 790CM^{-1} 和 760CM^{-1} 产生干扰,背景不易扣除。同理对四氯化碳含量的分析亦未取 790CM^{-1} 与 760CM^{-1} 作为分析綫。表(二)中我們在計算时把 802CM^{-1} 作为分析綫之一,所得的结果偏高,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至太大。

結 語

分析的结果示明就总平均值与配成含量相比較則準確度約为 $\pm 4\%$,达到了这类分析較高的准确度,而就个别次摄譜为 $\pm 6\%$,对个别次个别分析綫則準確度較差一般为 $\pm 10\%$,对个别前已提及的受到干扰的分析綫 802CM^{-1} 則更差。因此用这分析法应采取多条分析綫,并重复摄譜的次数。

在摄发光光譜获得强度标时,照明方法除上述我們采用的,还可以仍然用聚光透鏡把阶梯减光片置于狭縫前,另外也可以不用聚光鏡将阶梯减光片置于狭縫前,这三种照明方法的初步試驗表明:不同的照明方法可能会影响乳胶特性曲綫的 γ 值(反衬度),这样也会影响分析结果,我們將就这問題进行探討,比較那一种照明最好。

近年来苏联与其他国家采用自制的低压水銀灯,与ПРК一型比較,激发綫的背景低,装置这种光源无疑地将会改进有关联合散射光譜的工作。

在我們工作中得到黃振望、張胜佳两同志协助进行一些实验工作,在这里表示我們的感謝。

参 考 文 献

- [1] 王竹溪、王守武、吳有訓、施汝为、馬大猷、黃昆、錢臨照、張志三:《十年来的中国物理学》《物理学报》15, 507(1959)。
- [2] 張志三、唐福海:《苯甲酸 $\text{C}=\text{O}$ 鍵的振動頻率的研究》,《物理学报》12, 182(1956)。
- [3] 張鴻鈞、張志三:《罗謝尔盐的振動光譜》《物理学报》15, 559(1959)。
- [4] 張志三、关德倣、徐文俊:《利用光的联合散射效应进行石油馏分的分析問題》《化学学报》22, 524(1956)。
- [5] 全国光譜會議筹备小組:《全国光譜学会會議紀要》《科学通报》3, 97(1959)。
- [6] В.С. Непорент:《最近几年来在苏联分子光譜学的发展》усп. Физ. Наук 68, 13(1959)。
- [7] Г.С. Ландсберг, Л.А. бажулин, М.М. Сушинский:《碳氢化合物联合散射基本参数》(Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов) Изд. АН СССР М. 1956。

- [8] М.М.Сушинский : Молекулярный анализ методом комбинационного рассеяния света, труды физического института, Том V, 187(1950)
- [9] Т.С.Ландсберг избранные Труды, 193—296. Изд. АН СССР(1958).
- [10] Т.С.Ландсберг, Б.А.Казанский, П.А.Бажулин, Т.Ф.Буланова, А.Л.Леберман, Е.А.Михайлова, А.Ф.Платэ, Х.Е.Стерин, М.М.Сушинский, Г.А.Тарасова, С.А.Ухолин, Определение индивидуального состава бензинов Прямой Гонки Комбинированным методом. ИЗД. АН СССР, 1959.
- [11] 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.Spoonea, M.R.Fenske, Anal. Chem., 22, 1074—1084 (1950).

MOLECULAR ANALYSIS BY COMBINATION SCATTERING SPECTRA

Li Hsien-shu Yu Yung-an Kao Chao-lan

ABSTRACT

The application of combination scattering spectra in quantitative molecular analysis has been investigated, accuracy of $\pm 4\%$ is obtained, in accord with results of previous authors[4] [9]. It has been shown that a great number of analytical lines should be taken to get such accuracy.