

激光光声测定中温度效应的研究

阎宏涛** 郑延倬 曾云鹗

(武汉大学, 430072)

摘要: 研究了水、氯化镁、硫酸镁等无机盐溶液及乙醇、乙腈等有机溶剂的光声温度效应。探讨了温度变化、液体分子结构弛豫和溶液特性改变对光声信号强度和峰形的影响。

关键词: 激光, 光声光谱, 温度效应

Studies on temperature effect of photoacoustic spectroscopy

Yan Hongtao, Deng Yanzhuo, Zeng Yun'e

(Wuhan University, Wuhan)

Abstract: The temperature effect of photoacoustic spectroscopy in the liquid has been studied. A photoacoustic peak in liquid water and aqueous solution under certain temperature range has been discovered. It shows that the photoacoustic sensitivity and waveform change with the temperature. Dependence of the molecular relaxation on thermophysical properties of the solution has been studied.

Key words: laser, photoacoustic spectrum, temperature effect

光声光谱研究中, 温度效应是一重要问题。它直接影响到溶液的特性、光声测定的准确度与精密度。然而, 对此问题迄今尚未予以研究。

本文报道采用自制的液体光声传感器和恒温光声池, 在 532 nm 波长 (YAG 倍频激光输出) 对水、氯化镁、硫酸镁等无机盐溶液以及乙醇、乙腈等有机溶剂的光声温度效应进行了研究。在理论和实验上探讨了温度变化、液体分子结构弛豫及溶液热物理特性改变对光声信号强度和峰形的影响。发现了液态水和水溶液在一定温度范围的光声温度效应峰。对液体光声光谱研究和溶液化学等具有重要的意义。

一、实验装置和方法

实验装置同[1]。采用 YAG 激光器为光源, 脉宽约 8 ns, 重复率 10 Hz。实验中入射于光声池的脉冲激光能量为 1.5 mJ。

所研究的溶液置于自制的恒温光声池中, 循环水浴恒定于一定温度。液体光声传感器检测溶液所产生的光声信号, 经前置放大器(115 型放大器)放大 10 倍后, 送入 Boxcar 平均积分器

收稿日期: 1988年11月7日。

* 国家自然科学基金资助课题; ** 现工作单位西北大学化学系(710069)。

(162、165 型), 测量光声峰值。

实验中所用试剂均为分析纯试剂。水系二次蒸馏水或亚沸水。

二、结果与讨论

2.1 水的温度效应

实验中, 在 $8\sim 70^\circ\text{C}$ 范围, 对水的光声温度效应进行了研究。发现随着温度升高, 水的光声信号强度增加。在 43°C 左右出现一最大光声峰; 温度继续升高, 光声信号强度降低。如图 1 曲线 A 所示。

水是比较特殊的液体。液态水中, 水分子以氢键相接, 高度缔合, 形成很强的三维网状结构。其随外界温度、压力等条件变化而变化。一定条件下, 不同结构的水分子之间的比例按某种分配函数分配。可以认为在液态水中存在着两种类型的水分子, 即高能态和低能态水分子。按照光声效应原理, 水吸收激光辐射能量 ($\alpha_{\text{H}_2\text{O}, 532\text{nm}} = 4.27 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}\text{[2]}$), 使得部分氢键发生了变化, 以致断裂。两类能态不同的水分子相互转变, 产生一个分子弛豫过程。在此过程中, 水的摩尔体积增大, 产生光声弹性压力波。温度不同, 两类水分子存在的比例数则不同, 产生的光声波强度亦不相同。

绝热压缩系数 γ_T 是恒定温度下, 液态水的体积 V 随压力 P 变化的函数:

$$\gamma_T = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (1)$$

Kell^[3] 实验表明, 液态水的绝热压缩系数 γ_T 随着温度上升逐渐降低, 在 46°C 有一最小值, 而后随温度升高(见图 1 曲线 B)。本文实验表明, 液态水的光声信号强度随温度变化曲线 ($S_{PA} \sim T$) 与绝热压缩系数随温度变化曲线 ($\gamma_T \sim T$) 基本相对应(见图 1)。此外, 水的比热随温度变化, 在 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 范围内减小, 高于或低于此温度范围, 比热均增大(溶液光声信号强度与比热成反比关系^[1])。Robinson 和 Stokes^[4] 研究指出, 40°C 时, 液态水的状态与水分子在 H—O—H 三个核角平面上的自由转动密切相关。因此, 液态水的光声温度效应特征是由于水分子的结构特性所致。正是这种结构弛豫影响液态水的光声信号强度, 出现如图 1 所示水的光声温度效应特征曲线。

2.2 盐溶液的温度效应

不同盐溶液或盐溶液浓度不同, 其光声温度效应均表现出不同特征。图 2 是几种不同浓度 MgSO_4 、 MgCl_2 的光声温度效应曲线。由图 2 可见, 盐溶液的光声温度效应特性与水类似, 有一峰值; 该峰值随盐溶液浓度增加而增加, 并移向较低温度。

这种温度效应特征是由于水合离子结构弛豫的结果。由于水合作用, 溶解的电解质改变

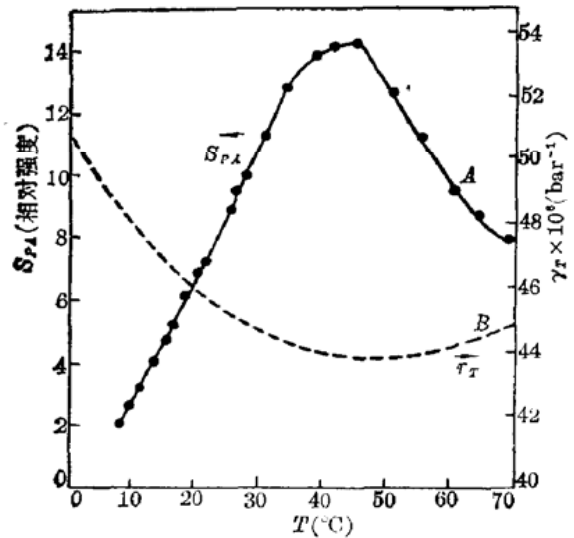


图 1 水的光声温度效应曲线(A)和绝热压缩系数温度曲线(B)

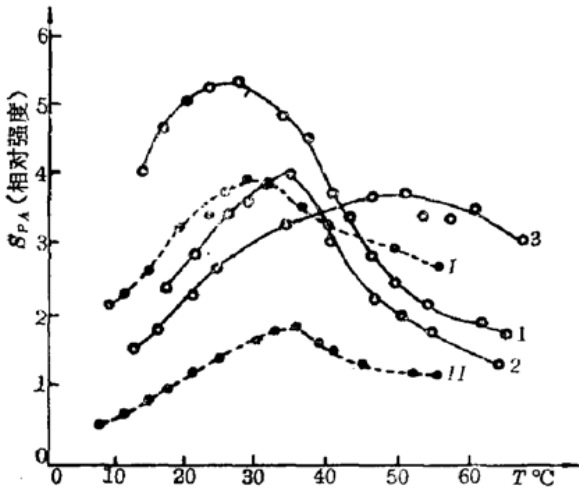


图2 不同浓度盐溶液光声温度效应曲线
 实线: 1. 3M MgCl₂; 2. 1M MgCl₂; 3. 0.1M MgCl₂;
 虚线: I. 1M MgSO₄; II. 0.1M MgSO₄

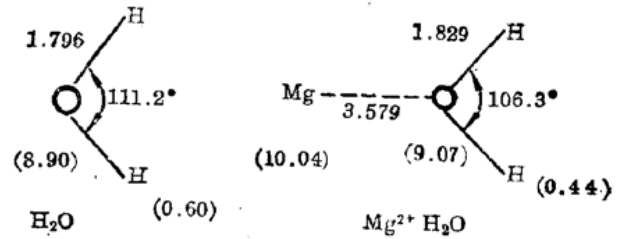
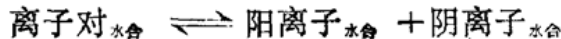


图 3

了水的结构平衡。在阳离子的作用下,水分子的 O—H 键变长, H—O—H 键角变小, 图 3 示出了 Mg²⁺(括号内是统计值)^[5]的情况。Frank 和 Wen^[6] 提出了离子水合结构模型。电解质离子存在时,在离子强电场(库仑场)的作用下,水分子集合体被破坏,在离子周围形成了排列很整齐的水分子层。在此结构区域内,水分子失去了平动自由度,将和离子一块运动。在层外,水分子所具有的分子簇状态被破坏了,形成了水分子的独立状态;在更外层就是通常的液体水。

由于水合作用,使溶液的物理特性发生了变化。一些水分子在所缔合的离子间排列的差异,形成了具有不同能态的水合离子。在一定温度等条件下,达到一种结构平衡状态,即



当激光脉冲入射于溶液中,破坏了这种结构平衡。于是,导致不同能态(不同排列水化层)的水合离子相互转变,产生结构弛豫。在高浓度盐溶液中,不同能态的水合离子相互弛豫作用增强。盐溶液浓度愈浓,峰位置愈偏离于水的光声温度效应峰;随着盐溶液浓度变稀,愈趋近于水的光声温度效应峰位置。盐溶液的这种光声温度特征类似于声学中水溶液的温度效应现象。

对于 MgSO₄ 溶液,SO₄²⁻ 被四个氧原子所包围,难于水合。在溶液中电荷部分的水合作用不太强烈^[7]。所以, MgSO₄ 溶液的光声温度特征不同于有相同阳离子的 MgCl₂ 溶液,表现出明显的差异。

2.3 不同热物理特性的有机溶剂温度效应

对于一定的光吸收溶液,光声信号强度与溶剂的热物理特性有关,即与热膨胀系数 β 和溶剂中声速 c 成正比,与溶剂的定压比热 C_p 成反比^[2]。不同的热物理特性溶剂,温度效应特征亦不相同。实验结果如图 4 所示。这主要是由于溶剂的热物理特性随温度变化的结果。

溶剂的热膨胀系数 β 和定压比热 C_p 是表征溶剂热物理特性的两个主要参数。量 β 和 C_p 分别为恒定压力下体

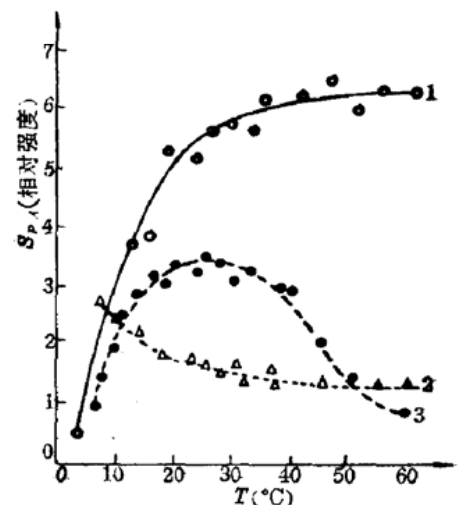


图4 有机溶剂的光声温度效应曲线
 1. 乙腈; 2. 丙三醇; 3. 乙醇

积 V (密度 ρ) 和微元热量 ∂Q 随温度的相对变化:

$$\beta = 1/V (\partial V / \partial T)_P = -1/\rho (\partial \rho / \partial T)_P \quad (2)$$

$$C_P = (\partial Q / \partial T)_P \quad (3)$$

两者皆取决于溶剂内分子间的相互作用情况。对于大多数溶剂, 加热样品溶液, 结果导致密度减小。因而, 具有正的体积膨胀系数, 使光声灵敏度增加。而对于液体比热和声速, 温度升高, 比热增加, 声速减小, 光声灵敏度降低。这些因素对溶液光声信号的产生和传播过程产生了综合影响, 使不同溶剂的光声温度效应各具特征。

图 4 中乙腈随温度上升, 光声信号强度增加; 而乙醇、丙三醇却并非如此。乙醇的光声温度效应特征类似于水的温度效应。这是由于醇中的羟基行为, 在一定程度上与水中的氢氧基相似。乙醇分子通过氢键, 生成缔合体。丙三醇和乙腈的光声温度效应具有相反的特征。这种现象说明了影响光声信号强度的因素是多元的综合结果, 并非仅由一种因素决定。如乙醇、丙三醇的导热系数。温度升高, 乙醇的导热系数减小; 而丙三醇的导热系数却增加, 两者变化恰好相反。所以, 这些异常的变化使得丙三醇的光声温度效应特征既不同于乙醇, 也不同于乙腈。

2.4 温度变化对光声波形的影响

溶液温度变化, 不仅影响溶液光声信号强度, 而且对于光声波形也有很大的影响。研究表

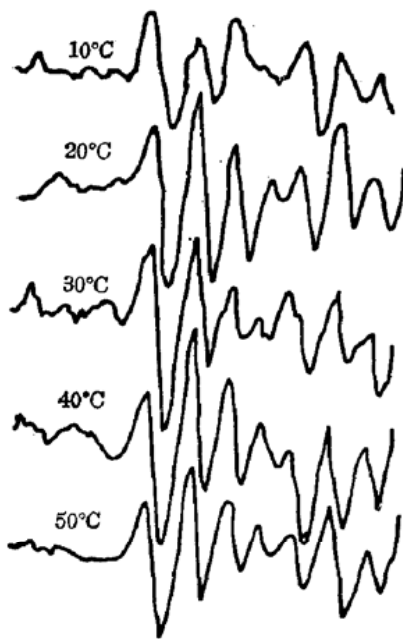


图 5 不同温度 $MgSO_4$ 的光声信号波形

明, 激光脉冲入射于样品溶液, 除产生光声信号峰外, 同时还有因窗吸收、回波、光散射等所引起的各种杂散信号峰。这些杂散信号与光声信号到达光声传感器具有不同的时间延迟, 因而出现 (或迭加) 在光声信号第一个“S”峰后。温度变化时, 溶液密度、粘度、折射率等发生变化, 如水的折射率, $0^\circ C$ 是 1.3339493, $60^\circ C$ 则是 1.3272488。溶液特性的改变, 引起光声峰强度 (第一个“S”峰) 和其后杂散峰形的变化。图 5 所示是 $1M MgSO_4$ 溶液光声信号波形随温度变化情况。可以看出, 温度变化改变了光声信号的“S”峰强度以及其后的波形。

上述溶液光声温度效应研究表明, 温度效应对溶液光声光谱测定是一重要的影响因素。发现了液态水和水溶液的光声温度效应峰, 这不仅对于溶液光声光谱研究具有十分重要的意义, 而且对于进行溶液化学研究也有一定的参考价值。

参 考 文 献

- 1 Yan Hongtao et al., *Chem. J. Chinese Univ.*, **4**, 25(1988)
- 2 Patel C. K. N., Tam A. C., *Rev. Mod. Phys.*, **53**, 517(1981)
- 3 Kell G. S., *Chem. Engng Data*, **12**, 66(1967)
- 4 Robinson R. A., Stokes R. H., *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London, 1959
- 5 Sano M., Yamatera H., in *Ions and Molecules in Solution*, Tanaka N. et al., ed., New York, 1983
- 6 Frank H. S., Wen W-Y., *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 133(1957)
- 7 大龟仁志等著, 俞开钰译, 溶液反应的化学, 高等教育出版社, 31~41(1985)