

光声光谱测量中溶剂效应的研究* (II)

阎宏涛** 邓延倬 曾云鄂
(武汉大学)

提要: 研究了不同有机溶剂对光声信号的增强作用。从理论和实验上探讨了溶剂特性与光声信号强度的关系,得到各种溶剂的光声信号增强系数。

关键词 光声光谱, 溶剂效应

Studies on the solvent effect for photoacoustic spectroscopy (II)

Yan Hongtao, Deng Yanshuo, Zeng Yun'e
(Wuhan University, Wuhan)

Abstract: The solvent effect for the photoacoustic spectroscopy in liquid has been studied. It has been shown that the photoacoustic signal is enhanced in organic solvent. The enhancement coefficients have been obtained. The dependence of enhancement on the thermophysical properties of the organic solvent is presented.

Key words: photoacoustic spectrometry, solvent effect

光声信号强度不仅与物质的光吸收系数有关,而且也与光声热弹性压力波的产生和传播的介质有关。对于液体光声光谱,则与溶剂的热物理特性和声学性能密切相关。

本文报道光声光谱测量中溶剂增强效应的研究。采用单晶硅片为光吸收介质,研究了不同有机溶剂(混溶和不混溶的有机溶剂)对光声信号的增强作用。探讨了溶剂特性与光声信号强度的关系,得到了各种有机溶剂的光声信号增强系数。发现液体光声信号强度不仅与入射光强、光吸收系数、溶剂的热膨胀系数以及定压比热有关,而且与溶剂的声速温度系数 $\frac{dc}{dt}$ 、热导率 K 、溶剂极性等因素有关。

实 验 部 分

实验装置同前文报道^[1]。采用 Nd:YAG 倍频激光(532 nm)为光源,单晶硅片为吸收介质,不同有机溶剂为声传播介质。所产生的光声信号用自制的液体光声传感器探测,转换为电信号输出。经 Boxcar 平均积分器(M162, M165 型)处理后,测量光声信号强度。

实验中所用有机溶剂为分析纯。水为二次蒸馏水。

收稿日期: 1989年7月10日。

* 国家自然科学基金资助课题。

** 通讯联系人,现工作单位:西北大学化学系(710069)。

结 果 和 讨 论

1. 溶剂热膨胀系数和定压比热对光声信号强度的影响

溶剂热膨胀系数 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。它们分别表示为

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (1)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P \quad (2)$$

式中 V 、 ρ 分别为体积和密度。两者皆取决于溶剂内分子间的相互作用情况。

实验中对甲醇、乙醇、三氯甲烷、苯、丙酮等不同有机溶剂对光声信号强度的影响进行了研究; 得到了各种有机溶剂相对于水的归一化光声信号增强系数, 如表 1 所示。由此可见, 各种有机溶剂对于光声信号均有大小不等的增强作用。在一定入射激光能量下, 对于一定的光吸收溶液, 光声信号强度与溶剂的热膨胀系数、定压比热密切相关。实验中选择具有较大热膨胀系数、较小比热的有机溶剂可获得较高的光声灵敏度及增强效应。这与 Tam, A. O. 等人^[2,3]光声光谱理论研究结果完全一致。

Table 1 Thermophysics properties of solvent and relative sensitivity of PA&

Solvent	β ($10^3 \cdot K^{-1}$)	C_P ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$)	β/C_P	Relative Sensitivity
Chloroform	1.27	0.98	1.30	6.75
Carbon tetrachloride	1.22	0.85	1.44	6.00
Carbon disulfide	1.22	1.00	1.22	5.25
Acetone	1.43	2.20	0.65	3.75
Benzene	1.15	1.71	0.67	4.50
Ethyl alcohol	1.10	2.43	0.45	3.13
Glycerol	0.505	2.40	0.21	1.75
Methanol	1.20	2.50	0.48	3.00
Nitrobenzene	0.83	1.48	0.56	3.75
Pyridine	—	1.65	—	4.25
Toluene	1.09	1.70	0.64	3.43
Water	0.18	4.19	0.04	1.00

2. 溶剂声速温度系数对光声信号强度的影响

在脉冲激光辐射作用下, 溶液吸收光辐射能, 产生光声效应, 在溶液中形成一个脉声源。该声源的大小与溶液声速 c 有关。研究表明, 在相同吸光系数、热物理特性条件下, 声速较大的溶液具有较强的光声信号强度。

液体声速温度系数 dc/dt ($m \cdot s^{-1} \cdot \text{度}^{-1}$) 表征声速 c 随温度的变化率。实验中, 我们发现溶剂的声速温度系数亦是影响光声信号强度的一个因素。经数值分析, 溶剂声速温度系数与光声信号强度关系如图 1 所示。不同溶剂具有不同的声速温度系数, 如甘油为 1.83、乙二醇为 2.40、乙醚为 5.45。在图 1 中, 较大温度系数的溶剂产生较强的光声信号。所以, 在光声信号强度的影响因素中, 还应包括声速温度系数。一般来说, 非水溶剂具有较大的温度系数, 产生较强的光声信号强度。这对于结合萃取, 进行光声测定具有一定的实际意义。

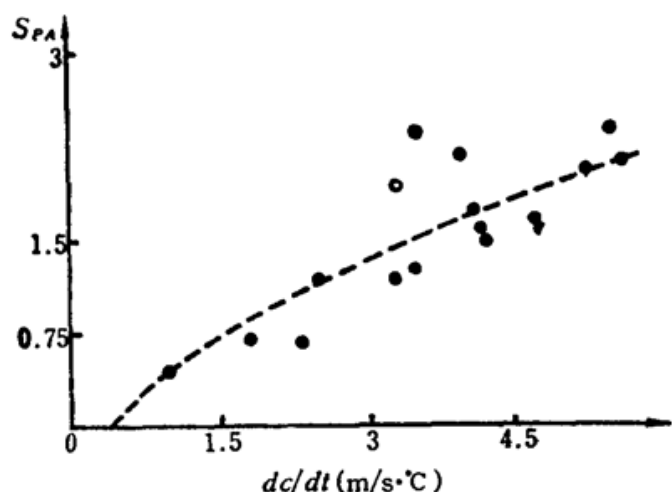


Fig. 1. Dependence of the photoacoustic signal on the temperature coefficient of sound velocity

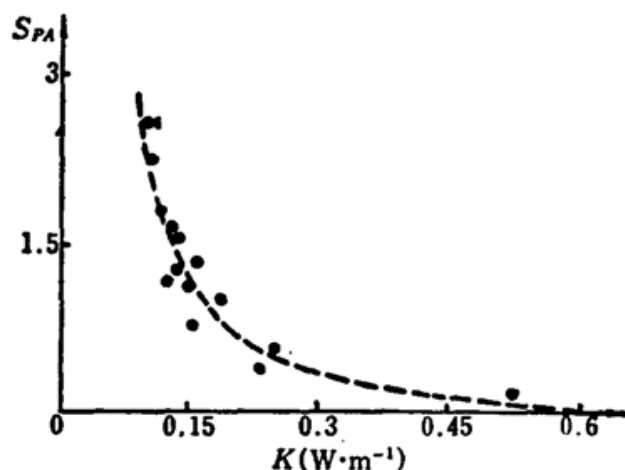


Fig. 2. Dependence of the photoacoustic signal on the thermal conductivity

3. 溶剂热导性对光声信号的影响

在液体光声效应研究中, 往往忽视液体热导性的影响^[2~4]。但是, 实际上声波在液体介质中产生和传播, 引起各处介质形变, 被压缩部分温度升高, 膨胀部分温度降低。这样, 在相邻的压缩和膨胀区之间形成了温度梯度, 产生热传导现象。从分子论的观点看, 热传导过程是温度较高区域具有较高平均动能的分子与温度较低区域具有较低平均动能的分子之间的能量交换过程。因此, 在介质的压缩和膨胀的循环过程中, 会有能量的损失。实验得到液体导热率与光声信号强度的关系曲线如图 2 所示。溶剂的热导率越大, 压缩膨胀循环过程中能量损失就越大, 光声信号强度减小。

总之, 影响光声信号的因素是多元的综合结果。它不仅与入射光强、光吸收系数、溶剂的热膨胀系数及定压比热有关, 而且与溶剂的声速温度系数、热导率等因素有关。就有机溶剂对于光声信号的增强作用而言, 决定于溶剂本身的各种物理特征。

a. 溶剂的水溶性

按照“相似相溶”规律, 把常见的有机溶剂可分为与水混溶和非水有机溶剂两类(严格讲, 任何溶剂在水中均有一定的溶解度)。总的说来, 非水溶剂对光声信号的增强作用大于与水混溶的有机溶剂。对于一些常见的萃取溶剂, 如乙醚、氯仿、乙酸乙酯等有较大的光声信号增强作用, 这对于结合萃取分离, 光声光谱法研究是具有实际意义的。

b. 溶剂极性

通常, 非极性溶剂相对于极性溶剂有较大的热膨胀系数、声速温度系数以及较小比热, 产生较大光声增强作用。如乙醚 > 三氯甲烷 > 苯 > 乙酸乙酯 > 吡啶 > 丙酮 > 乙醇 > 甲醇 > 水。

c. 溶剂的结构

对于不同结构溶剂的增强作用, 醚类 > 烷类 > 苯类 > 酮类 > 醇类 > 水。对于结构相近似的溶剂, 如甲醇、乙醇等醇类。随着与羟基相连的烷基碳的数目增加, 光声信号增强作用趋于增大, 乙醇 > 甲醇 > 乙二醇 > 丙三醇 > 水。

参 考 文 献

- 1 Yan Hongtao, Deng Yanzhuo, *et al.*, *Chem. J. Chinese Univ.*, **2**, 25(1988)
- 2 C. K. N. Patel, A. C. Tam, *Rev. Mod. Phys.*, **53**, 517(1981)
- 3 H. M. Lai, K. Young, *J. Acoust. Soc. Am.*, **72**, 2000(1982)
- 4 R. M. White, *J. Appl. Phys.*, **34**, 3559(1963)