

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТОДОМ ФОТОАКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

У. Мадвалиев и Р. Э. Шихлинская

Методом фотоакустической спектроскопии исследованы спектры поглощения растворов высокой концентрации KMnO_4 $c=8.2 \cdot 10^{-3}$ и $3.54 \cdot 10^{-1}$ М при различных частотах модуляции света. Определены абсолютные величины коэффициентов поглощения света. Определены абсолютные величины коэффициентов поглощения этих растворов с учетом влияния «теплового насыщения» и теплового расширения.

Метод фотоакустической спектроскопии, который применялся для исследования оптических свойств газов [1, 2], в последние годы широко применяется для исследования оптических свойств твердых тел и растворов [3-6]. Метод фотоакустической спектроскопии основан на преобразовании в тепло энергии световой волны, поглощенной образцом, который помещается в фотоакустическую ячейку.

Если световой поток модулировать со звуковой частотой, то возникающая в образце температурная волна приводит к изменению давления газа в ячейке с частотой модуляции светового потока. Акустическое давление воспринимается смонтированным в стенку ячейки чувствительным микрофоном. Фотоакустический спектр представляет собой зависимость амплитуды акустического давления от длины световой волны.

Достоинством фотоакустического метода является то, что этим методом можно исследовать такие вещества, которые из-за большой оптической плотности не могут быть исследованы обычными фотометрическими методами. Существенно также, что фотоакустический спектр зависит только от интенсивности поглощенного света, и учет отраженного света может не производиться.

Амплитуда акустического давления зависит от тепловых свойств газа, которым заполняется ячейка, длины оптического поглощения света в образце $\mu_\beta = 1/\beta$ (где β — коэффициент поглощения света) и длины тепловой диффузии в образце $\mu_s = (2\alpha/\omega)^{1/2}$ (где α — коэффициент температуропроводности и ω — частота модуляции света). Если $\mu_s < l$ и $\mu_\beta < l$, где l — толщина образца [7], то на величину давления не влияют оптические и тепловые свойства материала, на котором находится исследуемый образец, и характер зависимости фотоакустического сигнала от частоты модуляции определяется соотношением между μ_s и μ_β .

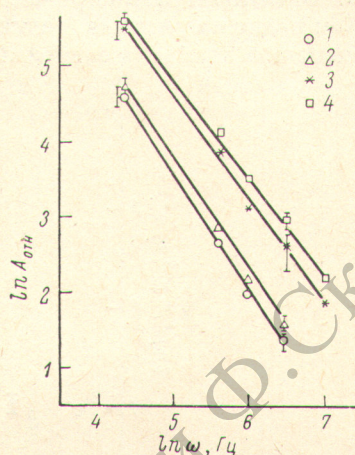
Когда $\mu_s < \mu_\beta$, с увеличением β линейно растет величина фотоакустического сигнала и характер зависимости от частоты модуляции имеет вид $\omega^{-3/2}$. При достаточно большом β наступает случай, когда $\mu_s > \mu_\beta$ и характер зависимости от частоты модуляции принимает вид ω^{-1} . В этом случае фотоакустический сигнал определяется только тепловыми свойствами вещества и такой случай называется режимом «теплового насыщения».

Целью настоящей работы является исследование спектров поглощения сильнопоглощающих растворов при различных соотношениях между

μ_s и μ_β , определение абсолютных величин коэффициента поглощения β и величины молярной погашаемости ϵ и проверка выполнения основного закона светопоглощения.

Блок-схема экспериментальной установки, на которой производились измерения, подробно описана в [6]. В качестве источника сплошного спектра использована мощная ксеноновая лампа. Для монохроматизации излучения применялся монохроматор с дифракционными решетками. При выходе из монохроматора световой пучок фокусировался на фотоакустическую ячейку, сделанную из латуни со входным окошком из кварца. Держатель образцов имел форму цилиндра объемом 0.16 см^3 . Рабочий объем ячейки 0.9 см^3 . В качестве образцов использовались водные растворы KMnO_4 с минимальной концентрацией $8.2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ и максимальной $3.5 \cdot 10^{-1} \text{ М}$.

Рис. 1. Зависимость фотоакустического сигнала от частоты модуляции света на длине волны 525 нм для растворов различной концентрации. 1 — $c=3.9 \cdot 10^{-2}$, 2 — $5.83 \cdot 10^{-2}$, 3 — $2.34 \cdot 10^{-1}$, 4 — $3.54 \cdot 10^{-1} \text{ М}$.



В качестве тепловых свойств раствора брались тепловые свойства растворителя, в данном случае воды.

Для экспериментального определения характера зависимости величины фотоакустического сигнала от μ_s и μ_β была исследована зависимость фотоакустического сигнала от частоты модуляции света ω , которая представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, характер наклона для растворов малой концентрации ($c=3.9 \cdot 10^{-2}$ и $6.6 \cdot 10^{-2} \text{ М}$) имеет вид $\omega^{-1/2}$ и не попадает в ре-

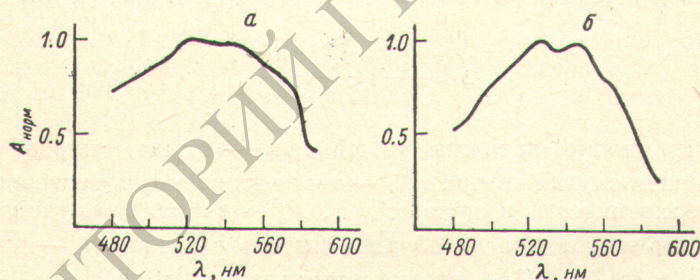


Рис. 2. Фотоакустические спектры раствора KMnO_4 с концентрацией $c=3.54 \cdot 10^{-1} \text{ М}$ и частотами модуляции света 77 и 637 Гц (б); $\Delta\lambda=6 \text{ нм}$.

жим «теплового насыщения». Фотоакустические спектры этих растворов, снятые на частотах модуляции 77 и 637 Гц, совпадают со спектрами растворов меньшей концентрации, полученными спектрофотометрическим методом [8].

Зависимость величины фотоакустического сигнала от частоты модуляции для растворов с большими концентрациями ($c=2.34 \cdot 10^{-1}$ и $3.54 \cdot 10^{-1} \text{ М}$) отклоняется от закона $\omega^{-1/2}$. Как показали оценки, для этих концентраций $\mu_s \geq \mu_\beta$ и растворы при низких частотах модуляции оказываются в режиме «теплового насыщения». Спектры этих растворов, полученные на частоте 77 Гц, подтверждают это заключение. На рис. 2 представлены спектры раствора с концентрацией $c=3.54 \cdot 10^{-1} \text{ М}$, снятые на частотах 77 и 637 Гц. Как видно из рисунка, спектр этого раствора на частоте 77 Гц имеет более «сглаженный» и расширенный вид.

Большой интерес представляет исследование растворов высоких концентраций в области максимального поглощения для выяснения границы применения основного закона светопоглощения. Для этой цели была экспериментально определена зависимость фотоакустического сигнала от концентрации раствора на длине волны 515 нм, соответствующая одному из максимумов поглощения. При этом в качестве источника света был использован аргоновый лазер. Зависимость давления, возникающего в ячейке ΔP от концентрации при частоте модуляции 637 Гц, представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, зависимость ΔP от c не является линейной. Из этой экспериментальной зависимости может быть рассчитана зависимость коэф-

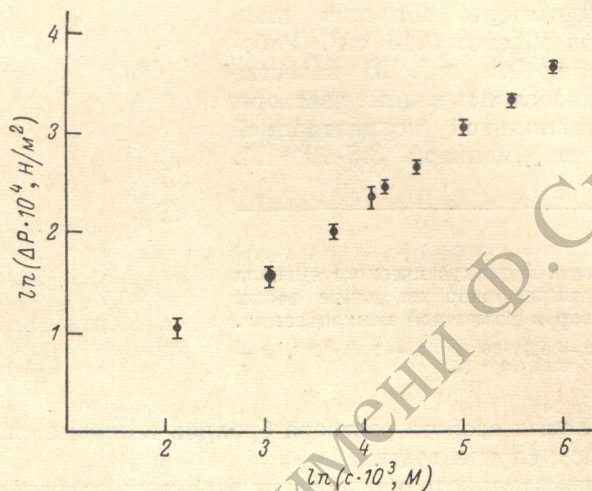


Рис. 3. Экспериментальная зависимость акустического давления в ячейке от концентрации раствора KMnO_4 ; $\lambda=515$ нм, $\omega=637$ Гц.

фициента оптического поглощения β от c . В первом приближении расчет может быть произведен в соответствии с теорией, изложенной в [7] по формуле

$$\Delta P = \frac{\gamma P_0 I_0}{4\sqrt{2} l_g T_0} \frac{\beta \mu_s^2 \mu_g}{K_s}, \quad (1)$$

где ΔP — избыточное давление в ячейке, μ_g — длина тепловой диффузии в газе (в нашем случае воздух), K_s — теплопроводность раствора, γ — отношение теплоемкостей воздуха C_p/C_v , P_0 — нормальное давление, I_0 — интенсивность падающего на образец светового потока, l_g — длина газового столба в ячейке, T_0 — средняя температура в ячейке.

Более основательный расчет с учетом эффекта теплового расширения образца и более строгого анализа влияния соотношения μ_s и μ_g на величину фотоакустического сигнала [9] при $\mu_s \geq \mu_g$, т. е. μ_s сравнимо с μ_g (тепловое насыщение), дает заметные поправки к величине ΔP , рассчитанной по (1) особенно при очень высоких концентрациях. На рис. 4 представлены экспериментальная зависимость β от c и теоретическая зависимость (сплошная линия), рассчитанная в предположении, что основной закон светопоглощения выполняется $\beta_{\text{теор.}} = \varepsilon c$, где ε — молярная погашаемость, равная 2300, и предполагается постоянной для всех c для заданной длины световой волны. Три различные группы точек соответствуют значению β , рассчитанному без поправок по формуле (1); с поправкой на тепловое расширение с поправкой и на тепловое расширения и «тепловое насыщение».

Из рис. 4 видно, что наибольшие отклонения от теоретической зависимости наблюдаются при малых концентрациях ($c=8.2 \cdot 10^{-3}$, $2.06 \cdot 10^{-2}$ М). Однако отклонения всех экспериментальных точек, рассчитанные с поправкой на тепловое расширение и «тепловое насыщение» от теоретической

прямой, за исключением двух вышеуказанных концентраций, не превышают размеры ошибки измерений. Доверительный интервал, изображенный на рис. 4, построен с учетом случайной ошибки, оцененной по критерию Чебышева с достоверностью 0.95, равен 10—15%. При такой точности измерений можно говорить о совпадении $\beta_{\text{эксп.}} = \beta_{\text{теор.}}$ и соответственно о выполнении основного закона светопоглощения для больших концентраций. Уменьшение ошибки измерений, что дает возможность точно определить абсолютные значения β (и соответственно ϵ), возможно за счет более строгого определения $I_0 = 4W/\pi d_{\text{эфф.}}^2$, где W — мощность в луче, $d_{\text{эфф.}}$ — эффективный диаметр пучка. Основная трудность при определении интенсивности, на наш взгляд, состоит в корректной оценке площади сечения светового пучка.

Расчет по формуле (1) может дать правильные абсолютные значения β при условии, что площадь поверхности образца совпадает с площадью поперечного сечения светового пучка (что приводит к необходимости расширить луч лазера) и что световая мощность равномерно распределена по всей

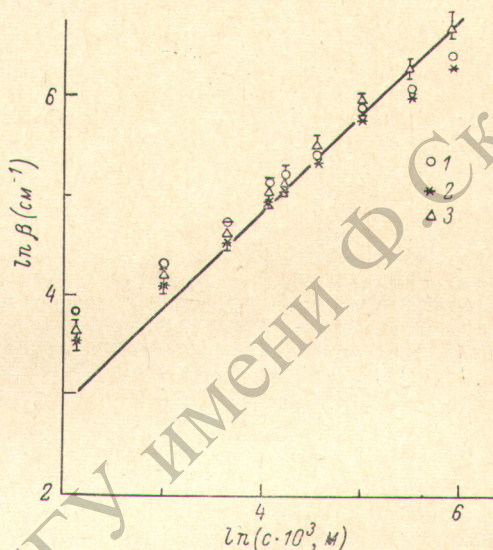


Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения света в растворе KMnO_4 от концентрации.

Сплошная линия — теоретическая зависимость. 1 — экспериментальная зависимость, вычисленная по формуле (1), 2 — экспериментальная зависимость, вычисленная с поправкой на тепловое расширение, 3 — экспериментальная зависимость, вычисленная с поправкой на тепловое расширение и на «тепловое насыщение». $\lambda = 515 \text{ нм}$, $\omega = 637 \text{ Гц}$.

поверхности образца. Удовлетворить этим условиям практически трудно, возникающая ошибка при оценке интенсивности значительна и может составлять $\sim 20\%$. Поэтому абсолютные измерения фотоакустическим методом величин β и c более точно, чем 20—30%, в настоящей работе не могут быть предложены. Однако анализ поведения β (и ϵ) при больших концентрациях может быть проведен с указанной степенью достоверности. Экспериментальные точки на рис. 3 и 4 являются средними по нескольким сериям измерений. Можно ожидать отклонения от основного закона светопоглощения с ростом концентрации за счет уменьшения числа поглощающих частиц в растворе вследствие поляризации. При этом характер спектра поглощения не изменяется, так как изменение интенсивности поглощения происходит при сохранении строения внешних электронных оболочек, ответственных за спектр оптического поглощения. Поэтому дальнейшее изучение характера поведения коэффициента оптического поглощения и молярной поглощаемости при больших концентрациях и определение абсолютных величин β и ϵ являются интересными и метод фотоакустической спектроскопии может оказаться перспективным при количественном исследовании высококонцентрированных растворов.

Авторы выражают благодарность Д. П. Криндачу и Б. И. Назарову за техническую помощь при работе с лазером и О. А. Шпигуну за предоставление образцов.

Литература

- [1] L. Kreuzer. *J. Appl. Phys.*, 42, 2934, 1971.
- [2] L. Kreuzer, C. Patel. *Science*, 173, 45, 1971.
- [3] A. Rosencwaig. *Phys. Today*, 28, 23, 1975.

- [4] A. Rosencwaig. *Analit. Chem.*, 47, 592A, 1975.
[5] A. King, G. Kirkbright. *Laboratory Pract.*, 6, 377, 1976.
[6] В. Е. Лямов, У. Мадвалиев, Р. Э. Шихлинская. *Акустич. ж.*, 25, 427, 1979.
[7] A. Rosencwaig, A. Gersho. *J. Appl. Phys.*, 47, 64, 1976.
[8] В. М. Пешков, М. И. Громов. *Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии*. Изд. МГУ, М., 1965.
[9] F. McDonald, J. Wetzel. *J. Appl. Phys.*, 49, 2313, 1978.

Поступило в Редакцию 31 августа 1979 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИНЫ