

## О ВЛИЯНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВА НА ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

С. П. Баранов и В. Д. Присяжный

Получена формула для определения истинной интенсивности линий комбинационного рассеяния в окрашенной среде в случае наиболее распространенной геометрии осветителя и исследуемого объекта.

При исследовании жидких окрашенных веществ или их смесей для суждения об их строении или процессах, происходящих при образовании смеси, важно не только фиксировать частоты линий комбинационного рассеяния (КР), но и определять интенсивность. Это позволяет характеризовать состояние вещества или смешанного раствора качественно и количественно.

Вопрос о влиянии различных физических особенностей веществ (показатель преломления, температура, поглощательная способность и др.) и геометрии оптической кюветы на измерение интенсивности линий КР достаточно подробно освещен в [1]. Учет этих особенностей приобретает большое значение при теоретическом объяснении различных явлений, происходящих в растворах, а также в количественном анализе.

Влияние поглощения вещества на измерение интенсивности линий КР при различных способах возбуждения спектров описан ранее [2-6]. При этом можно выделить два подхода к решению данного вопроса: эмпирический [2, 3], использующий калибровочные кривые, и теоретический [4-6], где для идеализированной системы «кювета — источник возбуждения» получены формулы, связывающие интенсивность рассеянного света с поглощательной способностью вещества и геометрией установки.

В настоящее время для возбуждения спектров КР наиболее широко применяются кольцевые или цилиндрические ртутные лампы низкого давления, вдоль оси которых располагается цилиндрическая кювета. С учетом такой геометрии нами получена формула для интенсивности линий КР в окрашенной среде.

Если рассеивающий объем и источник возбуждающего излучения имеют форму круглых коаксиально расположенных цилиндров и облучение происходит радиально, а наблюдение ведется параллельно оси цилиндра (рис. 1), то в случае прозрачного вещества интенсивность рассеянного света  $dI_s$  элементарным объемом в цилиндрических координатах будет

$$dI_s' = A_s I_0 c r dr d\varphi dz, \quad (1)$$

где  $A_s$  — коэффициент, характеризующий рассеивающую способность молекул,  $I_0$  — интенсивность возбуждающего излучения,  $c$  — концентрация вещества (моль/л),  $r dr d\varphi dz$  — элементарный рассеивающий объем. В окрашенном веществе поглощаются как возбуждающий, так и рассеянный свет, а поглощение происходит согласно закону Ламберта—Бера. Из рис. 1 видно, что возбуждение спектра в элементарном объеме вещества должно осуществляться в идеальном случае двумя диаметрально противо-



положными световыми лучами, суммарная интенсивность которых с учетом поглощения равна

$$I_0 \exp(-k_0 cr) [1 + \exp(-k_0 c \rho)]. \quad (2)$$

Тогда (1) запишется в виде

$$dI_v = A_v I_0 \exp(-k_0 cr) [1 + \exp(-k_0 c \rho)] c \exp(-kcz) r dr d\varphi dz, \quad (3)$$

где  $dI_v$  — интенсивность вышедшего из кюветы рассеянного света элементарным объемом,  $k_0$  и  $k$  — молярные коэффициенты поглощения для возбуждающего и рассеянного света, соответственно (в л/моль·см),  $\rho$  — радиус цилиндрической кюветы (в см). Интегрируя последнее выражение по объему, получаем интенсивность света, вышедшего из кюветы длиной  $l$  (в см), которая отвечает той или иной линии КР

$$I_v = 2\pi A_v \frac{I_0}{k_0^2 k c^2} \{1 - \exp(-k_0 c \rho) [1 + k_0 c \rho]\} [1 + \exp(-k_0 c \rho)] [1 - \exp(-kcl)]. \quad (4)$$

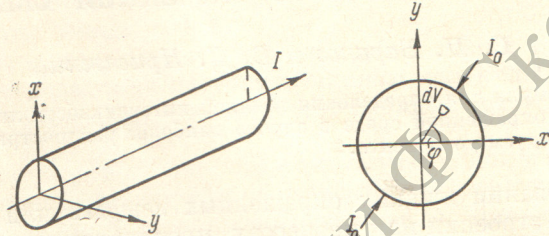


Рис. 4.

В частном случае, когда вещество сильно окрашено и возбуждающий свет полностью поглощается к оси кюветы (аналогичное допущение сделано в [5]), выражение (2) упрощается

$$I_0 \exp(-k_0 cr), \quad (5)$$

и интенсивность линий КР будет

$$I_v = 2\pi A_v \frac{I_0}{k_0^2 k c^2} \{1 - \exp(-k_0 c \rho) [1 + k_0 c \rho]\} [1 - \exp(-kcl)]. \quad (6)$$

Зависимость (6) отлична от приведенной в [1, 5], которая, в свою очередь может быть получена, если в (3) соблюдается условие (5) и переменная  $r$  будет входить во второй степени, что неправомочно.

Аналогичные рассуждения можно распространить на случай окрашенного раствора, представляющего собой многокомпонентную смесь. При условии отсутствия взаимодействия между компонентами зависимость (3) примет вид

$$dI_{v,i} = A_{v,i} I_0 c_i \exp\left(-r \sum_n k_{0n} c_n\right) \left[1 + \exp\left(-\rho \sum_n k_{0n} c_n\right)\right] \times \\ \times \exp\left(-z \sum_n k_n c_n\right) r dr d\varphi dz, \quad (7)$$

где  $n$  — число компонент смеси, а индекс  $i$  отвечает одному из компонентов раствора. После интегрирования (7) по объему получаем

$$I_{v,i} = 2\pi A_{v,i} I_0 \frac{c_i}{\left(\sum_n k_{0n} c_n\right)^2 \sum_n k_n c_n} \left\{1 - \exp\left(-\rho \sum_n k_{0n} c_n\right) \left[1 + \rho \sum_n k_{0n} c_n\right]\right\} \times \\ \times \left[1 + \exp\left(-\rho \sum_n k_{0n} c_n\right)\right] \left[1 - \exp\left(-l \sum_n k_n c_n\right)\right]. \quad (8)$$

Таким образом, формула (8) может быть использована для определения истинной интенсивности линий комбинационного рассеяния в окрашенной среде независимо от того, является ли эта среда однокомпонентной или представляет собой смесь нескольких веществ, из которых хотя бы одно является окрашенным.



С целью проверки формулы (8) были измерены интенсивности линий КР 610 и 459  $\text{см}^{-1}$  для нитробензола ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ) и четыреххлористого углерода ( $\text{CCl}_4$ ) соответственно при их различном концентрационном соотношении в смеси. Измерения проводились на спектрометре ДФС-12 при постоянных спектральной ширине щелей и усилении сигнала ФЭУ-17 для всех измерений. Спектры КР возбуждались линией 4358  $\text{Å}$  от ртутной лампы ДРС-600. Длина и радиус измерительной кюветы были 7 и 0.4 см, соответственно. Предварительно на спектрофотометре СФ-5 были измерены молярные коэффициенты поглощения нитробензола в области длин волн возбуждающего излучения и линий 459 и 610  $\text{см}^{-1}$ . Они оказались равны 0.037, 0.011 и 0.008 (в л/моль·см) соответственно. Молярные коэффициенты поглощения  $\text{CCl}_4$  в области вышеуказанных длин волн пренебрежительно малы. По данным молярных коэффициентов поглощения и параметрам измерительной кюветы на основе формулы (8) были рассчитаны относительные интенсивности линий 459 и 610  $\text{см}^{-1}$  при различных концентрациях  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  в смеси. Результаты эксперимента и расчета представлены на рис. 2.

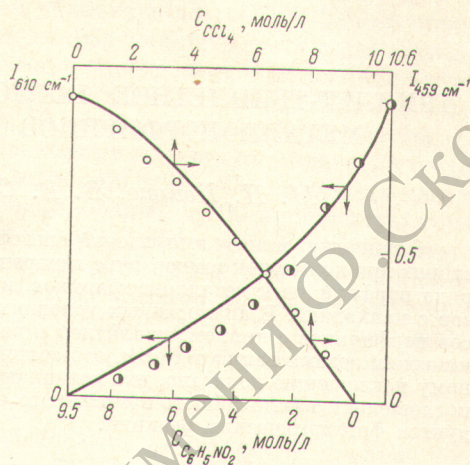


Рис. 2.

Хорошее совпадение измеренных значений интенсивности линий КР с расчетными подтверждают справедливость формулы (8). Некоторое расхождение экспериментальных данных от расчетных может быть обусловлено отклонением от идеальной геометрии измерительной кюветы и источника возбуждения, а также отсутствием учета показателя преломления исследуемых смесей.

Таким образом, формула (8) позволяет, с одной стороны, определять истинное значение интенсивности линий КР в окрашенных растворах. С другой стороны, в аналитических целях по данным измерения интенсивности на основе формулы (8) возможно более точное определение концентрации какого-либо вещества в окрашенных смесях. Существенно, что по отклонению экспериментальных значений интенсивности линий КР от расчетных можно судить о наличии взаимодействия в смешанных растворах, если концентрация продукта взаимодействия мала и его характеристические частоты не удается зарегистрировать из-за интенсивной окраски раствора [7].

#### Литература

- [1] И. Брандмюллер, Г. Мозер. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света, 284. Изд. «Мир», М., 1964.
- [2] М. Я. Ценгер, Я. С. Бобович. Опт. и спектр., 16, 417, 1964.
- [3] М. М. Сушинский, В. А. Зубов. Опт. и спектр., 13, 766, 1962.
- [4] И. И. Кондиленко, П. А. Коротков. Укр. физ. ж., 3, 765, 1958.
- [5] J. Behringer, Zs. Elektrochem., 62, 544, 1958.
- [6] E. L. Lippincott, T. P. Sabilia, R. D. Fisher. J. Opt. Soc. Am., 49, 83, 1959.
- [7] В. Д. Присяжный, С. П. Баранов. Укр. хим. ж., 38, 385, 1972.

Поступило в Редакцию 27 марта 1972 г.