

文章编号: 0258-7025(2008)08-1169-04

激光拉曼光谱在水质分析中的应用

杨昌虎 曾晓英 袁剑辉 廖家欣

(长沙理工大学物理与电子科学学院, 湖南 长沙 410076)

摘要 采用激光拉曼光谱对不同生产阶段自来水样品的硬度指标进行了研究, 测量了水样品拉曼谱的弯曲振动峰与伸缩振动峰强度的比值, 并计算了样品在伸缩振动拉曼峰处的退偏振度。结果表明, 随着水样品总硬度的减少, 弯曲振动峰与伸缩振动峰强度的比值和样品在伸缩振动拉曼峰处的退偏振度均随之减少。

关键词 光谱学; 拉曼光谱; 水质分析; 硬度; 弯曲振动; 伸缩振动; 退偏振度

中图分类号 O 433.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20083508.1169

Application of Raman Spectrum in Water Quality Analysis

Yang Changhu Zeng Xiaoying Yuan Jianhui Liao Jiaxin

(School of Physics and Electrical Science,

Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410076, China)

Abstract Laser Raman spectrum method was used to study hardness index of tap water sample in different stages of waterworks production. Ratio between the bending vibration peak intensity and stretching vibration peak intensity of water samples was measured. Depolarization ratio of laser Raman spectrum at stretching vibration was also calculated. The results show that ratio between the bending vibration intensity and stretching vibration intensity of water samples decreases with the decrease of the samples' total hardness, and depolarization ratio of laser Raman spectrum at stretching vibration decreases too.

Key words spectroscopy; Raman spectrum; water quality analysis; hardness; bending vibration; stretching vibration; depolarization ratio

1 引言

自来水质量的好坏直接影响到人们的生活, 其中自来水硬度大小是衡量自来水质量的重要指标。我国在新的《生活饮用水卫生标准》GB5749-2006 中规定饮用水中总硬度要求小于 450 mg/L (以 CaCO_3 计)。目前, 自来水硬度的检验方法并不太多, 主要有滴定法、原子吸收法和电感耦合高频等离子体发射光谱(ICP-AES)法等^[1]。滴定法和原子吸收法需要对水样品进行处理, ICP-AES 法虽然能克服滴定法和原子吸收法测试时的缺陷, 但仪器设备主要靠进口, 操作也较复杂。而用拉曼光谱法检测水质不需要对样品进行处理, 操作也较简单。拉曼光谱的峰带通常较狭窄, 具有准确的特征标志, 自来水中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子对其激光拉曼谱必然产生影响^[2]。

拉曼光谱的应用已涉及到科学技术的许多领域^[3~6], 但运用拉曼光谱来检测水质方面的研究甚少。陈柳等对此研究的前景作了展望^[7]; Shona 等用拉曼谱检测出饮用水中的病原体^[8]。本文对自来水不同生产阶段的水样品的拉曼谱进行了研究, 测量了 5 种水样品弯曲振动峰与伸缩振动峰强度的比值以及它们在伸缩振动峰处的退偏振度。

2 实验方法

实验使用的是天津港东生产的 LRS-III 型激光拉曼光谱仪。光源为半导体激光器, 输出波长 532 nm, 输出功率 ≥ 40 mW; 单色仪: $D/F = 1/5.5$; 光栅: 1200 lp/mm; 狭缝宽度: 0~2 mm 连续可调; 接收单元: 单光子计数器。技术指标如下: 波长范围为 200~800 nm; 波长精度 $\leq \pm 0.4$ nm; 杂

收稿日期: 2007-08-30; 收到修改稿日期: 2007-12-20

基金项目: 湖南省教育厅资助科研项目(06C104)。

作者简介: 杨昌虎(1964—), 男, 高级实验师, 主要从事光谱分析领域的研究。E-mail: ych, zrwq@163.com

散光 $\leq 10^{-3}$ 。为减小环境光对测试的影响,测试在暗室中进行。首先,调整外光路达到如下要求:在单色仪的入射狭缝处放一张白纸观察瑞利光的成像,即绿光亮条纹是否清晰。仪器调试好就不再改变,以保证不同的样品是在相同的条件下进行测试的。

从长沙市某自来水厂提取了不同生产阶段的4种水样品,即1—原水(湘江水),2—反应池出口水,3—沉淀池出口水,4—清水池出口水。为了比较,在实验室自制了去离子蒸馏水,即5—蒸馏水。根据等离子体发射光谱方法,测试了这5种水样品的硬度,测试结果如表1所示。

表1 5种水样品的硬度

Table 1 Total hardness of the five water samples

Sample's number	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Total hardness CaCO ₃ /(mg/L)
1	128.5	37.6	475.7
2	84.8	16.4	279.3
3	38.9	13.2	151.5
4	28.7	6.9	100.1
5	0	0	0

3 测量结果和讨论

3.1 水的激光拉曼光谱

水(H₂O)分子是由一个氧原子和两个氢原子组成的非线性分子,O—H键之间的夹角为105°。键角∠HOH改变的振动称为弯曲振动或变形振动;O—H键长度改变的振动称为伸缩振动,其中伸缩振动根据其反演对称性质的不同又分为对称伸缩振动和反对称伸缩振动。因此,水分子应该有三条基本振动拉曼谱线。由于分子的振动拉曼谱与红外吸收光谱相对应,根据计算^[9],水分子对应于以上3种振动形式的拉曼谱线位移为:1595 cm⁻¹(弯曲振动)、3652 cm⁻¹(对称伸缩振动)和3756 cm⁻¹(反对称伸缩振动)。然而,由于水分子是较差的拉曼散射体,虽有上述3种拉曼激活振动模式,但实测的水拉曼谱与计算值有较大的差异。实际测量结果中3756 cm⁻¹并未出现,在1610 cm⁻¹处有一相对较弱的峰(对应于弯曲振动),而在3200~3400 cm⁻¹有一相对较强的拉曼谱带(伸缩振动)^[9]。

3.2 被测水样品弯曲和伸缩振动拉曼谱的比较

图1为蒸馏水样品的斯托克斯激光拉曼谱,有两个特征峰,其中 ω_1 对应于伸缩振动; ω_2 对应于弯曲振动,与理论结果一致^[9]。根据图1,可以得出蒸馏水伸缩振动拉曼峰强度(I_s)和弯曲振动拉曼峰强

度(I_b),其中,伸缩振动强度为平均值。图2为不同生产阶段水样品的斯托克斯拉曼谱,同样可以得到4种水样品的伸缩振动强度(I_s)和弯曲振动的强度(I_b),具体数据见表2。

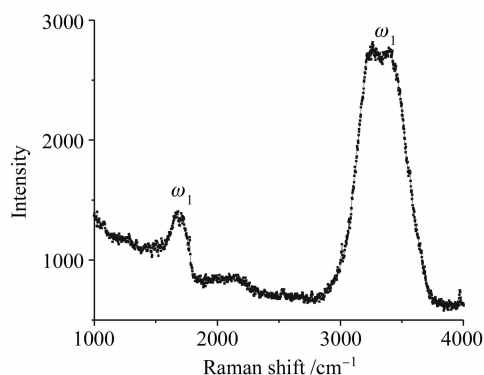


图1 蒸馏水样品的激光拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectrum of distilled water

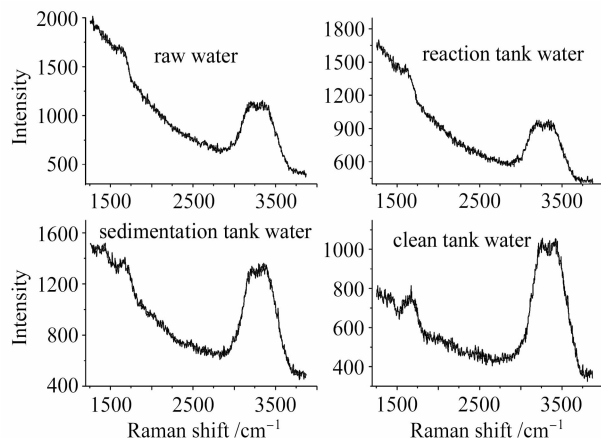


图2 不同生产阶段自来水样品的激光拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of tap waters in different producing stages

表2 样品弯曲振动和伸缩振动的光强及其比值

Table 2 Bending vibration intensity and stretching vibration intensity of samples and their ratio

Sample's number	I_b	I_s	I_b/I_s
1	1696.9	1147.2	1.81
2	1479.9	963.3	1.54
3	1409.8	1349.5	1.05
4	814.5	1055.8	0.77
5	1400.2	2785.1	0.50

比较图1和2发现,自来水不同生产阶段4种水样品的激光拉曼谱与蒸馏水的拉曼谱明显不同。蒸馏水的伸缩振动拉曼峰的强度明显大于弯曲振动拉曼峰,其相对强度的大小可以用两峰强度的比值(I_b/I_s)表示,具体数据见表2。在自来水生产的初期阶段(如原水和反应池水),其伸缩振动拉曼峰的

强度要小于弯曲振动拉曼峰的强度,与蒸馏水的拉曼散射规律相反;在自来水生产的后期阶段(如清水池水),其伸缩振动拉曼峰的强度则大于弯曲振动拉曼峰的强度,与蒸馏水的拉曼散射规律相符。并且随着水样品总硬度的减少,弯曲振动峰与伸缩振动峰强度的比值(I_b/I_s)随之减少。

相对于水的伸缩振动峰而言,关于弯曲振动峰的研究较少,有关弯曲振动和伸缩振动强度比(I_b/I_s)的报道更少。在液态水中除了存在单个的水分子外,还存在着由若干水分子通过氢键结合的水分子团簇,这种团簇结构受溶解于水中的其他物质如各种离子等因素的影响,会对水的光谱产生影响^[2,10]。水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子与水分子作用,使水分子间的氢键被削弱,离子的浓度越大,分子间的氢键作用被削弱得也就越强。根据水结构的混合模型^[11],在溶液中至少存在两种水分子,氢键作用的水分子和因为离子作用使氢键完全破坏的水分子。在自来水生产的初期阶段,由于水的硬度较大,水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度也较大。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 既与水分子形成水合离子,又通过离子的电荷影响水分子之间的氢键,改变水的结构。拉曼光谱的测试表明, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度越大,水分子间的氢键越被削弱^[2],所以没有氢键作用的水分子的数目增加。在离子周围的高电场作用下,水分子的有序度增高,表现在随着 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度增加,水弯曲振动峰和伸缩振动峰强度的比值(I_b/I_s)增大,这与 Na^+ 、 K^+ 等阳离子对水的拉曼谱的影响在原理上是一致的^[12]。也就是说,水的硬度越大, (I_b/I_s) 比值越大,与表 1 的测试结果相对应。

图 3 为纯水配制了不同硬度的水的拉曼光谱,可以看出,随着水的总硬度的增加,其拉曼谱的弯曲振动峰强增加,而伸缩振动峰强减小。

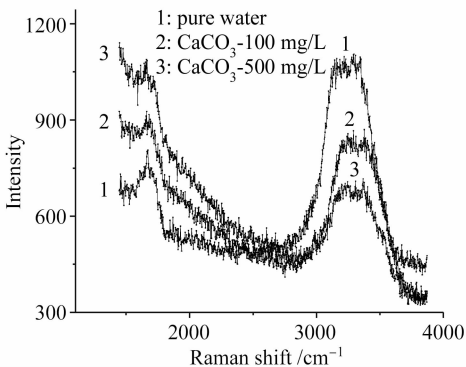


图 3 纯水配制的不同硬度水的激光拉曼光谱
Fig. 3 Raman spectra of preparation hardness of water in pure water

3.3 被测样品拉曼光谱的退偏振度比较

在拉曼散射中,偏振态常发生变化,这种现象称为退偏,退偏振度(或退偏比)就是定量描述退偏程度的,其定义为:平行于散射平面方向偏振的散射强度与垂直于散射平面方向偏振的散射强度之比^[13],即

$$\rho(\theta) = \frac{I_{\parallel}(\theta)}{I_{\perp}(\theta)}, \quad (1)$$

式中 ρ 表示退偏振度, I 表示拉曼散射光的强度, θ 为观察方向与入射光的传播方向的夹角($\pi/2$)。由理论计算可得,当入射光为偏振光时, $\rho(\pi/2)$ 在 0 和 3/4 之间,表明散射光是部分偏振的。 ρ 越接近于 0,表示分子振动的对称性越强;反之 ρ 越接近于 3/4,则表示分子振动的对称性就越差^[13]。

图 4 是用蒸馏水作为样品,入射光为偏振光,散射光分别为平行于散射平面方向偏振的偏振光(简称“平行偏振光”)和垂直于散射平面方向偏振的偏振光(简称“垂直偏振光”),测量得出的斯托克斯拉曼谱。其伸缩振动峰处的强度分别用 $I_{\parallel}(\pi/2)$ 和 $I_{\perp}(\pi/2)$ 来表示。根据图 4 可得, $I_{\perp}(\pi/2) = 1169.0$, $I_{\parallel}(\pi/2) = 451.2$ 。由(1)式可计算出蒸馏水伸缩振动峰处的退偏振度为: $\rho = \frac{I_{\parallel}(\pi/2)}{I_{\perp}(\pi/2)} =$

$$\frac{451.2}{1169.0} = 0.386。$$

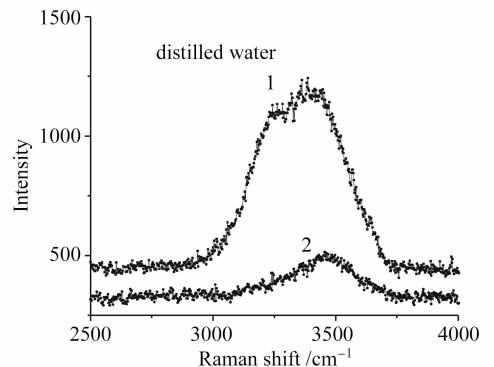


图 4 蒸馏水样品,散射光分别为平行偏振光 2 和垂直偏振光 1 的拉曼谱

Fig. 4 Distilled water Raman spectra when scattered light is parallel polarized light 2 and vertical polarized light 1

图 5 分别以原水(湘江水)、反应池水、沉淀池水、清水池水为样品,散射光分别为“平行偏振光”和“垂直偏振光”,测量得出的斯托克斯拉曼谱。其伸缩振动峰处的强度分别用 $I_{\parallel}(\pi/2)$ 和 $I_{\perp}(\pi/2)$ 来表示。再由(1)式可计算出伸缩振动峰的退偏振度(表 3),与表 1 的测量结果相对应。

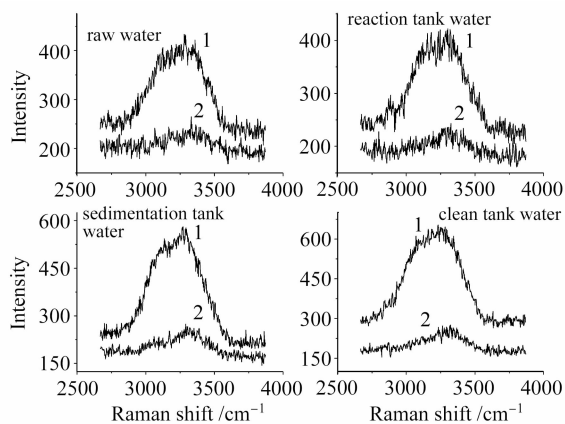


图5 散射光分别为平行偏振光2和垂直偏振光1的拉曼谱

Fig. 5 Raman spectra when scattered light is parallel polarized light 2 and vertical polarized light 1

表3 样品伸缩振动谱处的退偏振度

Table 3 Depolarization ratio of the samples in stretching vibration peak

Sample's number	$I_{//} (\pi/2)$	$I_{\perp} (\pi/2)$	$\rho(\pi/2)$
1	264.5	433.6	0.610
2	243.5	422.0	0.577
3	274.5	580.5	0.473
4	273.4	653.6	0.42
5	451.2	1169.0	0.386

从上面的计算结果可以得出,样品的退偏振度大小依次是: $\rho(\text{蒸馏水}) < \rho(\text{清水池水}) < \rho(\text{沉淀池水}) < \rho(\text{反应池水}) < \rho(\text{原水})$ 。这是由于水分子和水中杂质离子在水中均做布朗运动,杂质离子与水分子的相互作用加强了水分子的振动速率,使得水分子在伸缩振动处振动的对称性减小,从而导致该处的退偏振度增加^[13]。所以水的硬度越大,水中杂质离子浓度就越大,水分子在伸缩振动处振动的对称性也就越差,因而其退偏振度就越大。根据退偏振度的大小也可以判断自来水不同生产阶段水样品硬度的相对大小。

4 结 论

采用激光拉曼光谱法,对不同生产阶段自来水样品的硬度指标进行了研究。结果表明,弯曲振动拉曼峰与伸缩振动拉曼峰的强度的比值随水样品中的总硬度减少而减少,同时,伸缩振动拉曼峰处的退偏振度也随水样品中的总硬度减少而减少。由此可见,用激光拉曼光谱可直接检测自来水的总硬度,将为自来水的水质分析提供一种简单而有效的新方法。

参 考 文 献

- 1 Qiu Yanling, Chen Ling, Zhao Jianfu. Analysis for the Quality of Drinking Water [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 18~50
仇雁翎,陈玲,赵建夫. 饮用水水质监测与分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2005. 18~50
- 2 Li Ruihua, Jiang Zhanpeng, Shi Shaoqi *et al.*. Raman spectroscopic study of effect of CaCl_2 and MgCl_2 on structure of water [J]. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2003, **19**(2):154~157
李睿华,蒋展鹏,师绍琪等. 拉曼光谱研究 CaCl_2 和 MgCl_2 对水结构的影响[J]. 物理化学学报, 2003, **19**(2):154~157
- 3 Liang Erjun, Liang Huiqin. Study on the properties and phase transition in laser quenching and cladding layers by Raman spectroscopy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(1):120~123
梁二军,梁会琴. 激光淬火及熔覆层性能与物相变化的拉曼光谱研究[J]. 中国激光, 2006, **33**(1):120~123
- 4 Zhao Yuefeng, Zhang Yinchao, Hong Guanglie *et al.*. Scheme on acquisition and disposal for Raman lidar system [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(6):734~738
赵曰峰,张寅超,洪光烈等. 拉曼激光雷达信号采集及处理系统[J]. 中国激光, 2006, **33**(6):734~738
- 5 Xu Yiming. Raman Spectroscopy in Application of Structure Biology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005
许以明. 拉曼光谱及其在结构生物学中的应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2005
- 6 Chen Jixun, Sui Zhan, Cheng Fushen *et al.*. Stimulated Raman scattering in high power double clad fiber laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(3):298~302
陈吉欣,隋展,陈福深等. 高功率双包层光纤激光器的受激拉曼散射[J]. 中国激光, 2006, **33**(3):298~302
- 7 Chen Liu, Zhang Guoping. The applications of Raman spectroscopy to water analyse: prospect and system design [J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 2004, **16**(2):184~188
陈柳,张国平. 拉曼光谱在水质分析中的应用:展望及系统设计[J]. 光散射学报, 2004, **16**(2):184~188
- 8 S. Shona, S. M. John, J. T. Patrick. Water quality monitoring by Raman spectral analysis [P]. US, 6950184. 2005-09-27
- 9 Cheng Guangxu. Raman and Brillouin Scattering-Principle and Application [M]. Beijing: Science Press, 2001. 30~151
程光煦. 拉曼布里渊散射-原理及应用[M]. 北京:科学出版社, 2001. 30~151
- 10 Li Fuzhi, Zhang Xiaojian, Lü Mujian. Study on liquid water cluster with ^{17}O NMR [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, **24**(1):6~9
李福志,张晓健,吕木坚. 用 ^{17}O 核磁共振研究液态水的团簇结构[J]. 环境科学学报, 2004, **24**(1):6~9
- 11 George A. Jeffrey. An Introduction to Hydrogen Bonding [M]. New York: Oxford University Press, 1977. 135~152
- 12 Zou Shouzhong, Chen Yanxia, Tian Zhongqun *et al.*. Studies on the effects of inorganic ions and their concentrations on Raman spectra of water [J]. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 1996, **12**(2):130~135
邹受忠,陈燕霞,田中群等. 不同电解质体系水的拉曼谱的研究[J]. 物理化学学报, 1996, **12**(2):130~135
- 13 Wu Sicheng, Wang Zuquan. Modern Physics Experiments[M]. Beijing: Beijing University Press, 1995. 87~88
吴思成,王祖銓. 近代物理实验[M]. 北京:北京大学出版社, 1995. 87~88