

基于激光拉曼光谱的氯苯低浓度探测

马靖

(福州大学物理与信息工程学院, 福建 福州 350108)

摘要 采用激光拉曼光谱技术对氯苯的 25 种不同浓度的 CCl_4 溶液进行了分析。研究表明,在 253~0.44 g/L 范围内,氯苯及 CCl_4 振动拉曼光谱强度比与氯苯浓度呈线性关系,利用最小二乘法拟合得到线性相关系数为 0.995。激光拉曼光谱技术具有快速、无损、样品无需预处理等优点。该研究为有机分子的低浓度测量及定量分析提供了一种可行的光谱测量方法。

关键词 光谱学; 激光拉曼光谱; 低浓度探测; 氯苯

中图分类号 O433.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.0215001

Low-Concentration Detection of Chlorobenzene Based on Laser Raman Spectroscopy

Ma Jing

(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350108, China)

Abstract 25 solutions of chlorobenzene in CCl_4 with different concentrations are studied by using laser Raman spectroscopy technique. The results show the linear relationship between the Raman spectral intensity ratio of chlorobenzene and CCl_4 and the concentration of chlorobenzene in 253~0.44 g/L range. The linear correlation coefficient obtained by the least square method is 0.995. Laser Raman spectroscopy technique has the advantages of rapid, nondestructive detection and no need of sample pretreatment. It is proved that this spectral measurement method is feasible for low-concentration detection and quantitative analysis of organic molecules.

Key words spectroscopy; laser Raman spectroscopy; low-concentration detection; chlorobenzene

OCIS codes 300.6170; 000.2190; 300.6450

1 引言

激光拉曼光谱作为一种新型检测技术,在物理、化学、生物、考古等领域得到了广泛应用^[1-3]。氯苯是一类难溶于水的持久性有机污染物,广泛存在于水、空气、污泥和水生生物体中,对人体的皮肤、呼吸系统、中枢神经系统具有刺激性,严重时会引起肝脏损害,对环境也具有潜在危害,因而对氯苯的各类研究备受关注^[4-8]。马靖等^[4]利用真空紫外同步辐射和反射式飞行时间质谱仪对氯苯进行了光电离研究,此外他们还采用激光质谱技术获得了气相氯苯在紫外波段的共振增强多光子电离谱,并通过强度与浓度的线性关系估算出氯苯的检测限,为气相氯苯的痕量探测提供了一套可行的方案^[5]。王英等^[6]

采用固相萃取-气相色谱/质谱(GC/MS)法测定水中痕量氯苯,在最佳萃取和测定条件下,其线性范围为 0.1~20 $\mu\text{g/L}$,检出限(信噪比 $R_{\text{SN}} = 3$)为 0.03 $\mu\text{g/L}$,此方法样品预处理复杂、检测时间长。刘玉柱等^[7]利用时间分辨飞秒光电子影像技术结合时间分辨质谱技术,研究了氯苯分子第一激发态的超快过程。黄蓉等^[8]运用群论方法对氯苯的振动模式进行了分析,并对实验获得的氯苯 16 条振动拉曼谱线进行指认,为有机混合物中氯苯分子的识别提供了依据。本文采用激光拉曼光谱技术研究了氯苯的振动拉曼谱线强度与样品浓度及实验参数之间的关系,分析了 253~0.44 g/L 范围内氯苯的质量浓度与谱线相对强度比($I_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} : I_{\text{CCl}_4}$)之间的关系。

收稿日期: 2013-08-07; **收到修改稿日期**: 2013-09-13

基金项目: 福州大学科技发展基金(2011-XQ-28)、国家自然科学基金(61177072)

作者简介: 马靖(1977—),女,博士,副教授,主要从事激光光谱及非线性光学等方面的研究。

E-mail: majing@fzu.edu.cn

2 实验装置及样品

实验装置示意图如图 1 所示。激光光源使用的是波长为 532 nm、输出功率为 40 mW 的半导体激光器,单色仪光栅条数为 1200 line/mm,分辨率为 0.1 nm,单光子计数器中所使用的光电倍增管(型号为 R6249)的工作电压为 0~1500 V,实验中单光子计数器采样时间为 2~20 s。激光光束经全反射镜反射后,经会聚透镜聚焦,在样品容器的中央部位形成激光的束腰。凹面镜提高了散射光的收集效率,由透镜组把散射光会聚到单色仪的入射狭缝上,最后由计算机控制单光子计数器对信号进行采集和处理。实验中使用的氯苯和四氯化碳均为分析纯

(质量分数大于 99.5%)。表 1 给出了实验中所使用的 25 种不同浓度的样品的参数。

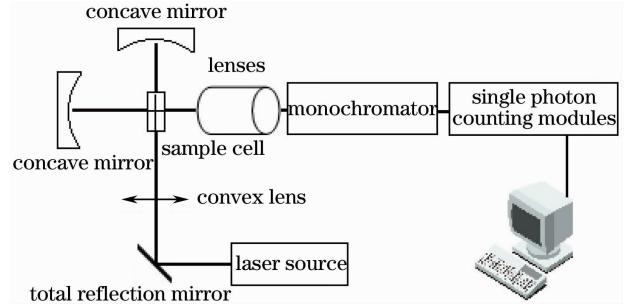


图 1 激光拉曼光谱实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of laser Raman spectroscopy experimental setup

表 1 各种浓度的实验数据

Table 1 Experimental data of different concentrations

No.	Volume ratio $V_{C_6H_5Cl} : V_{CCl_4}$	Concentration of chlorobenzene /(g/L)	Spectral intensity	Spectral intensity	Spectral
			at 1007.4 cm^{-1} $I_{C_6H_5Cl}$	at 459.0 cm^{-1} I_{CCl_4}	intensity ratio $I_{C_6H_5Cl} : I_{CCl_4}$
1	4:9996	0.44	2848.7	8.568×10^6	3.32×10^{-4}
2	5:9995	0.55	3709.1	8.721×10^6	4.25×10^{-4}
3	6:9994	0.66	4555.7	1.049×10^7	4.34×10^{-4}
4	7:9993	0.77	5082.9	1.021×10^7	4.98×10^{-4}
5	8:9992	0.88	5478.5	8.955×10^6	6.12×10^{-4}
6	9:9991	0.99	7799.2	9.137×10^6	8.54×10^{-4}
7	1:999	1.1	7896.0	8.522×10^6	9.27×10^{-4}
8	4:996	4.4	575.18	8.528×10^5	6.74×10^{-4}
9	5:995	5.5	1343.4	8.1925×10^5	1.64×10^{-3}
10	6:994	6.6	1572.8	7.693×10^5	2.04×10^{-3}
11	7:993	7.7	1849.6	8.4765×10^5	2.18×10^{-3}
12	8:992	8.8	2278.1	8.370×10^5	2.72×10^{-3}
13	9:991	9.9	2184.9	8.5665×10^5	2.55×10^{-3}
14	1:99	11	2319.8	8.222×10^5	2.82×10^{-3}
15	3:97	33	7491.8	7.615×10^5	9.84×10^{-3}
16	5:95	55	6111.5	4.148×10^5	1.47×10^{-2}
17	7:93	77	7062.2	3.4595×10^5	2.04×10^{-2}
18	9:91	99	7674.6	2.9925×10^5	2.57×10^{-2}
19	11:89	121	11595	3.4425×10^5	3.37×10^{-2}
20	13:87	143	13710	3.522×10^5	3.90×10^{-2}
21	15:85	165	16245	3.426×10^5	4.74×10^{-2}
22	17:83	187	19420	3.360×10^5	5.78×10^{-2}
23	19:81	209	21165	3.314×10^5	6.39×10^{-2}
24	21:79	231	23150	3.212×10^5	7.21×10^{-2}
25	23:77	253	26965	2.8345×10^5	9.51×10^{-2}

3 实验结果及讨论

采用激光拉曼光谱技术进行低浓度检测就是要找到分析物的谱线强度与单位体积内所含的散射物质分子数目的相关性,用最小二乘法拟合建立方程,

据此只要知道分析物的拉曼峰强度即可知道其浓度。任选三种不同浓度的氯苯/四氯化碳混合溶液激光拉曼光谱如图 2 所示,图中 1007.4 cm^{-1} 处的谱线为氯苯的全对称环呼吸振动拉曼谱线^[8-10],

459.0 cm^{-1} 处的谱线为四氯化碳的 C—Cl 全对称伸缩振动拉曼谱线^[11]。实验中选择溶剂四氯化碳为内标物,选取氯苯 1007.4 cm^{-1} 全对称环呼吸振

动拉曼峰和四氯化碳 459.0 cm^{-1} 的 C—Cl 全对称伸缩振动拉曼峰作为检测谱峰。从图 2 可以看出,样品浓度不同,拉曼谱线强度也各不相同。

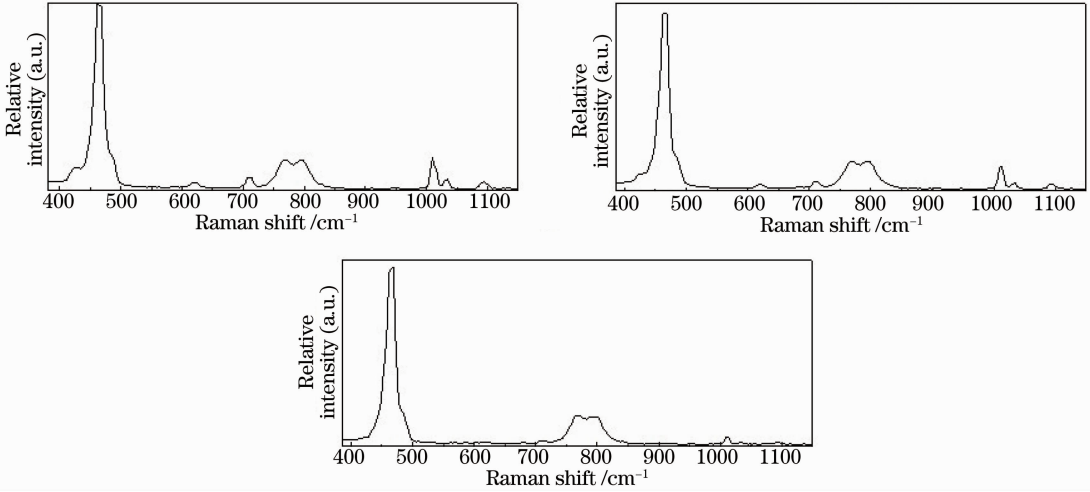


图 2 不同浓度氯苯/ CCl_4 溶液的激光拉曼光谱

Fig. 2 Laser Raman spectra of chlorobenzene/ CCl_4 solutions of different concentrations

由于实验所研究的浓度范围较大,为了提高数据的可靠性,实验时分三个浓度范围,采用不同的积分时间进行数据采集,测量谱线面积作为谱线强度。25 种样品具体的检测数据如表 1 所示。

图 3 分别给出质量浓度在 253~55 g/L、33~4.4 g/L 以及 1.1~0.44 g/L 三个区间内时,氯苯的质量浓度与其谱线强度 $I_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}$ 之间的关系曲线。

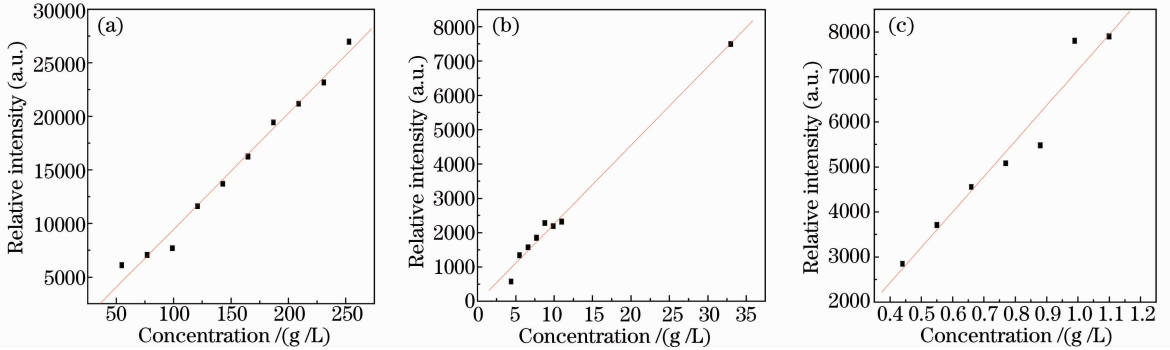


图 3 氯苯的浓度与谱线强度 $I_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}$ 的关系。(a) 253~55 g/L; (b) 33~4.4 g/L; (c) 1.1~0.44 g/L

Fig. 3 Relationship between concentration of chlorobenzene and spectral intensity $I_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}$.

(a) 253~55 g/L; (b) 33~4.4 g/L; (c) 1.1~0.44 g/L

从图 3 中可以看出,氯苯的全对称呼吸振动拉曼谱线的强度与其浓度在不同的浓度范围均呈现出良好的线性关系,但在 1.1~0.44 g/L 范围内线性度下降,线性相关系数 $R^2=0.948$ 。这是由于拉曼谱线的相对强度受激光功率稳定性、背景噪声、样品浓度不同带来折射指数变化等因素的影响。选取同样的实验参数,如单光子计数器的积分时间等,很难在较大的浓度范围采集可靠的实验数据。用氯苯全对称呼吸振动和四氯化碳 C—Cl 全对称伸缩振动的拉曼谱线的强度比替代氯苯全对称呼吸振动拉曼谱线强

度可以克服实验条件不同对实验结果的影响,对于研究较大浓度范围内谱线强度与样品浓度的相关性有着十分重要的意义。采用最小二乘法对数据进行拟合,得到线性回归方程为 $y = 0.000298x - 0.000321$,线性相关系数 $R^2 = 0.995$,如图 4 所示。从图 4 可以看出,氯苯与四氯化碳的谱线强度比 $I_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} : I_{\text{CCl}_4}$ 是随氯苯浓度呈线性变化的,这一方案实现了氯苯的低浓度探测。

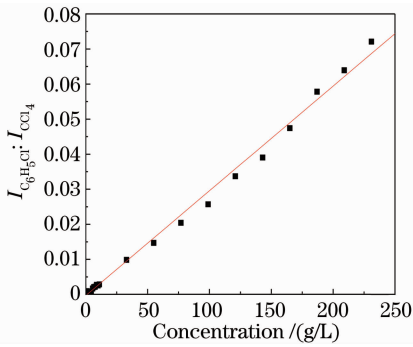


图 4 氯苯的浓度与谱线强度比的关系

Fig. 4 Relationship between concentration of chlorobenzene and spectral intensity ratio

4 结 论

激光拉曼光谱技术具有测试样品非接触性、非破坏性、测试时间短、样品所需量小、样品无需制备、水的干扰小等独特的优点,在痕量有机污染物快速检测方面展现出广阔的应用前景。采用激光拉曼光谱技术获得了氯苯/四氯化碳溶液的振动拉曼光谱,分析了 253~0.44 g/L 的质量浓度范围内 25 种不同浓度样品的振动拉曼谱线强度与样品浓度及实验参数等之间的关系。研究的浓度范围大,数据的线性度好,为氯苯的低浓度探测提供了有效的分析方法及数据基础。

参 考 文 献

1 Renee R Frontiera, Anne-Isabelle Henry, Natalie L, *et al.*. Surface-enhanced femtosecond stimulated Raman spectroscopy [J]. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2(10): 1199-1203.
 2 Pilarisetty Tarakeshwar, Daniel Finkelstein Shapiro, Sarah J Hurst, *et al.*. Surface-enhanced Raman scattering on semiconducting oxide nanoparticles: oxide nature, size, solvent, and pH effects[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(18): 8994-9004.

3 Liu Zhaojun, Han Yunxia, Yang Rui, *et al.*. Micro-Raman analysis of the pigments in the mural paintings from a Ming Dynasty tomb[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(6): 0615003.
 刘照军, 韩运侠, 杨蕊, 等. 明代古墓壁画颜料的显微拉曼光谱分析[J]. *中国激光*, 2013, 40(6): 0615003.
 4 Ma Jing, Ding Lei, Gu Xuejun, *et al.*. Photoionization studies of chlorobenzene using synchrotron radiation [J]. *Chinese J Chemical Physics*, 2005, 18(6): 872-876.
 马靖, 丁蕾, 顾学军, 等. 氯苯的同步辐射光电离研究[J]. *化学物理学报*, 2005, 18(6): 872-876.
 5 Ma Jing, Ding Lei. Study of chlorobenzene in the range of 262~272 nm using laser mass spectrometry[J]. *Chinese J Lasers*, 2008, 35(12): 1975-1980.
 马靖, 丁蕾. 262~272 nm 波段氯苯的激光质谱研究[J]. *中国激光*, 2008, 35(12): 1975-1980.
 6 Wang Ying, Zhang Zhan'en, Zhang Lei, *et al.*. Determination of chlorobenzene zene in water by solid-phase extraction and GC-MS [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2009, (6): 77-79.
 王英, 张占恩, 张磊, 等. GC/MS 法测定水中氯苯类有机污染物的固相萃取研究[J]. *现代科学仪器*, 2009, (6): 77-79.
 7 Liu Yuzhu, Qin Chaochao, Zhang Song, *et al.*. Ultrafast dynamics of the first excited state of chlorobenzene[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(4): 965-970.
 刘玉柱, 秦朝朝, 张嵩, 等. 氯苯分子第一激发态超快动力学[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(4): 965-970.
 8 Huang Rong, Ma Jing, Shi Yang. The study of chlorobenzene by using laser Raman spectrometry [J]. *J Fuzhou University (Natural Science and Edition)*, 2012, 40(1): 58-62.
 黄蓉, 马靖, 施洋. 氯苯的激光拉曼光谱研究[J]. *福州大学学报(自然科学版)*, 2012, 40(1): 58-62.
 9 H D Bist, V N Sarin, A Ojha, *et al.*. The 2699 Å electronic band system of chlorobenzene: the in-plane vibrational modes in the excited state[J]. *Applied Spectroscopy*, 1970, 24(2): 292-294.
 10 Y S Jain, H D Bist. The out-of-plane vibrational modes of chlorobenzene in its ground and first singlet excited states[J]. *J Molecular Spectroscopy*, 1973, 47(1): 126-133.
 11 Ma Jing, Huang Rong, Shi Yang. Optimizing the experimental parameter of laser Raman spectrum [J]. *Physics Experimentation*, 2011, 31(9): 21-25.
 马靖, 黄蓉, 施洋. 激光拉曼光谱的实验条件优化探析[J]. *物理实验*, 2011, 31(9): 21-25.

栏目编辑: 史敏