

# 激光与光电子学进展

## 中红外区低浓度 $\text{CO}_3^{2-}$ 水溶液摩尔吸光系数的测量

张美婷, 程广壮, 朱翠凤, 史兴政, 郑雪飞, 李春, 元光\*

中国海洋大学信息科学与工程学院, 山东 青岛 266100

**摘要** 本文通过测量 30~100 mmol/L 低浓度  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液的红外吸收光谱, 计算了  $\text{CO}_3^{2-}$  的摩尔吸光系数。利用以硒化锌为基底的红外单次衰减全反射(ATR)附件测量 30~100 mmol/L 浓度  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液的红外吸收光谱, 将模拟的纯水的衰减全反射光谱作为基线, 对  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液的红外吸收光谱进行基线调整; 利用 Kramers-Kronig 关系计算了  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的折射率和消光系数, 并进一步计算出  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的有效光程及低浓度  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液的摩尔吸光系数, 计算得到的  $\text{CO}_3^{2-}$  的最大摩尔吸光系数为 2421.99 L/(mol·cm)。

**关键词** 光谱学; 红外吸收光谱; 基线调整; Kramers-Kronig 关系; 摩尔吸光系数

中图分类号 O433

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1930001

### Measurement of Molar Absorptivity of Low-Concentration Carbonate Aqueous Solution in Mid-Infrared Region

Zhang Meiting, Cheng Guangzhuang, Zhu Cuifeng, Shi Xingzheng,  
Zheng Xuefei, Li Chun, Yuan Guang\*

College of Information Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China

**Abstract** In this paper, the molar absorptivity of carbonate ions is calculated by measuring the infrared absorption spectra of 30–100 mmol/L low-concentration sodium carbonate aqueous solutions. The infrared absorption spectra of 30–100 mmol/L sodium carbonate aqueous solutions were measured using the infrared single attenuated total reflection (ATR) accessory based on zinc selenide. The simulated pure water ATR spectrum was used as the baseline to adjust the infrared absorption spectra of the sodium carbonate aqueous solutions. The Kramers-Kronig formula was used to calculate the refractive indices and extinction coefficients of the sodium carbonate solutions. Furthermore, the effective optical pathlengths and the molar absorptivities of the low-concentration sodium carbonate aqueous solutions were calculated. The calculated maximum molar absorptivity of carbonate ions is 2421.99 L/(mol·cm).

**Key words** spectroscopy; infrared absorption spectroscopy; baseline adjustment; Kramers-Kronig relation; molar absorptivity

**OCIS codes** 300.1030; 300.6340; 070.4790

## 1 引言

碳酸盐系统在天然水体中有着重要作用, 不仅

可以控制海水的 pH 值, 还能维持海洋生产力和生态系统<sup>[1]</sup>。大气中的二氧化碳溶解于自然水体就会形成以  $\text{CO}_2(\text{aq})$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  以及  $\text{H}_2\text{CO}_3$  为主要

收稿日期: 2021-01-03; 修回日期: 2021-02-03; 录用日期: 2021-03-02

基金项目: 电波环境特性及模化技术重点实验室基金(201803001)

通信作者: \*zhangmeiting@stu.ouc.edu.cn

成分的溶解无机碳(DIC)<sup>[2]</sup>。海水的pH值主要依赖于大气中的二氧化碳在海水中的溶解。海洋酸化就是大气中的二氧化碳浓度增加,导致海洋中的无机碳浓度增加,进而导致海水的pH值降低<sup>[3-4]</sup>。常见的检测水体中溶解无机碳的方法是测量大气中二氧化碳的浓度、水体的pH值、深海沉积物中CaCO<sub>3</sub>的含量等<sup>[5-7]</sup>,再利用化学平衡关系对水体中无机碳的含量进行计算。

对水中无机碳的含量进行实时检测具有重要意义。红外吸收光谱技术具有检测速度快、对环境干扰抵抗能力强、灵敏度高、重复性好等优点,具有应用于水中CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度实时检测的潜力。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的摩尔吸光系数 $\epsilon$ 是采用红外吸收光谱技术检测水中CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度的基本参数之一。水对红外光具有强吸收,因此一般采用衰减全反射(ATR)法测量水溶液中的物质。然而,光波在发生全反射时进入样品的光程未知,因此难以直接得到样品的吸光度系数。计算光程需要知道液体样品的折射率、消光系数等光学常数。早在1988年,Dignam等<sup>[8]</sup>就利用Kramers-Kronig(K-K)关系计算了衰减全反射条件下液体样品的折射率,但该方法忽略了入射角造成的偏差;随后,Bertie等<sup>[9]</sup>和Yamamoto等<sup>[10]</sup>分别对该方法进行了改进,他们考虑了不同入射角对光的偏振态的影响,并据此对入射角造成的偏差进行了校正,计算得到了不同偏振态的液体样品的折射率。

本文以低浓度Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液的红外吸收光谱为研究对象,将其与模拟的纯水的衰减全反射红外光谱进行对比并进一步进行基线校正,然后利用K-K关系计算了Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液的折射率及有效光程,得到了CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的摩尔吸光系数。

## 2 基本原理

红外吸收光谱检测技术的理论依据为朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律,其数学表达式为

$$A(k) = -\ln \frac{I_1}{I_0} = \epsilon(k) \cdot c \cdot L \cdot \lg e, \quad (1)$$

式中: $A(k)$ 是波数为 $k$ 时待测样品的吸光度; $I_0$ 为照射到样品上的入射光强度; $I_1$ 为经样品吸收后的透射光强度; $\epsilon(k)$ 为波数为 $k$ 时的摩尔吸光系数; $c$ 为物质的量浓度; $L$ 为光程。

对于弱吸收的光谱,吸光度 $A(k)$ 与反射率 $R(k)$ 之间存在如下近似关系:

$$A(k) = -\lg R(k). \quad (2)$$

在红外吸收光谱检测中,衰减全反射光谱技术是常用的红外检测手段<sup>[11]</sup>。如图1所示,当光从光密介质(折射率为 $n_1$ )射入光疏介质(折射率为 $n_2$ ,且 $n_1 > n_2$ )时,会出现全反射,同时在光疏介质中出现倏逝波。

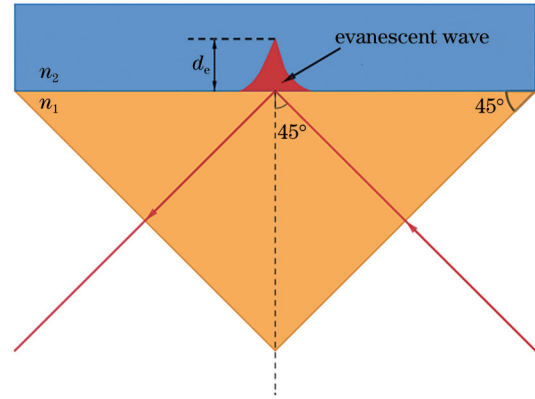


图1 衰减全反射原理图

Fig. 1 Principle of attenuated total reflection

假设入射角为 $\beta_i$ ,则折射角 $\hat{\beta}_t$ (上标 $\hat{\cdot}$ 代表复数)可以根据折射定律 $n_1 \sin \beta_i = n_2 \sin \hat{\beta}_t$ 求得。光波在界面上发生全反射时,由菲涅耳公式可得S波(垂直于入射面分量)与P波(平行于入射面分量)的反射系数为

$$\begin{cases} \hat{r}_s = \frac{n_1 \cos \beta_i - \hat{n}_2 \cos \hat{\beta}_t}{n_1 \cos \beta_i + \hat{n}_2 \cos \hat{\beta}_t} \\ \hat{r}_p = \frac{\hat{n}_2 \cos \beta_i - n_1 \cos \hat{\beta}_t}{\hat{n}_2 \cos \beta_i + n_1 \cos \hat{\beta}_t} \end{cases}, \quad (3)$$

反射系数 $r(k)$ 与反射率 $R(k)$ 之间的关系为

$$\begin{cases} \hat{r}_s = \sqrt{R_s} \exp(i \cdot \theta_s) \\ \hat{r}_p = \sqrt{R_p} \exp(i \cdot \theta_p) \end{cases}, \quad (4)$$

式中: $\theta(k)$ 表示反射相位。对(4)式两边同时取对数,将反射率 $R(k)$ 与反射相位 $\theta(k)$ 分离,可得

$$\begin{cases} \ln \hat{r}_s = \ln \sqrt{R_s} + i \cdot \theta_s \\ \ln \hat{r}_p = \ln \sqrt{R_p} + i \cdot \theta_p \end{cases}. \quad (5)$$

由(3)式所示的菲涅耳公式可知,当入射角为45°时,P波与S波衰减全反射光谱之间的比例关系满足2:1<sup>[11]</sup>。因此,总的衰减全反射光谱与P波、S波衰减全反射光谱之间的理论关系为

$$A = \frac{A_p + 2A_s}{3}. \quad (6)$$

考虑到光的偏振态,Harrick<sup>[12]</sup>首先提出了有效深度 $d_e$ 的概念。在衰减全反射测量中,当光线由法

向入射时,对透射光具有相同吸收强度的同一薄膜材料的等效路径长度,即为倏逝波的有效路径长度  $d_e$ 。由于受到垂直偏振(S波)与水平偏振(P波)的影响,有效路径长度  $d_e$  的表达式为

$$d_e = \frac{d_{es} + d_{ep}}{2}, \quad (7)$$

式中:  $d_{es}$  代表 S 波的有效长度;  $d_{ep}$  代表 P 波的有效长度。它们的表达式为<sup>[13]</sup>

$$\begin{cases} d_{es} = \frac{n_1^2 n_2 \cos \beta_i}{(n_1^2 - n_2^2)} \times \frac{\lambda_1}{\pi \sqrt{n_1^2 \sin^2 \beta_i - n_2^2}} \\ d_{ep} = \frac{n_1^2 n_2 \cos \beta_i}{(n_1^2 - n_2^2)} \times \frac{2n_1^2 \sin^2 \beta_i - n_2^2}{(n_1^2 + n_2^2) \sin^2 \beta_i - n_2^2} \times \frac{\lambda_1}{\pi \sqrt{n_1^2 \sin^2 \beta_i - n_2^2}} \end{cases}, \quad (8)$$

式中:  $\lambda_1$  为光波在光密介质中的波长,  $\lambda_1 = \frac{\lambda}{n_1}$ , 其中  $\lambda$  为光波的波长。

在单次衰减全反射过程中,有效路径长度  $d_e$  即为有效光程  $L$ 。根据(8)式计算出有效光程,再通过朗伯-比尔定律即可获得摩尔吸光系数。但是有效光程的计算依赖于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液的折射率。

计算强吸收带的有效光程  $d_e$  需要考虑样品折光率异常色散的影响<sup>[14]</sup>。利用衰减全反射光谱通过 K-K 关系可以获得光学常数。K-K 关系在数学上表示复平面上可解析函数实部和虚部的公式<sup>[15]</sup>, 即

$$\begin{cases} \text{Re}f(x) = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im}f(x') dx'}{x' - x} \\ \text{Im}f(x) = -\frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re}f(x') dx'}{x' - x} \end{cases}, \quad (9)$$

式中: P 代表柯西主值积分。

根据(5)式,反射率与反射相位之间存在实部与虚部的对应关系。因此,可以通过 K-K 关系将反射相位与实验测量的反射谱联系起来<sup>[16]</sup>。

在某一特定波数  $k_a$  下,对于 S 偏振光,有

$$\begin{cases} \theta_s(k_a) = I_s + \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{k \cdot \ln(R_s)}{k - k_a} dk \\ I_s = -2 \arctan \left( \frac{\sqrt{n_1^2 \sin^2 \beta_i - n_{\infty}^2}}{n_1 \cos \beta_i} \right) \end{cases}; \quad (10)$$

对于 P 偏振光,有

$$\begin{cases} \theta_p(k_a) = I_p + \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{k \cdot \ln(R_p)}{k - k_a} dk \\ I_p = -2 \arctan \left( \frac{n_1 \sqrt{n_1^2 \sin^2 \beta_i - n_{\infty}^2}}{n_{\infty}^2 \cos \beta_i} \right) \end{cases}. \quad (11)$$

在上述公式中,  $n_{\infty}$  代表无限波数时的折射率,通常称为锚点值。选取 589.29 nm 下纯水的折射率

作为计算时的纯水锚点值  $n_{\infty}$ , 即  $n_{\infty} = 1.33$ 。

将衰减全反射光谱的反射率  $R(k)$  转换为反射相位  $\theta(k)$ , 则折射率  $n(k)$  和消光系数  $\kappa(k)$  能根据  $[R(k), \theta(k)]$  计算得到<sup>[17]</sup>。

对于 S 偏振光,有

$$\begin{cases} n_s = n_1 \text{Re} \left[ \sin^2 \beta_i + \left( \frac{1 - \hat{r}_s}{1 + \hat{r}_s} \right)^2 \cos^2 \beta_i \right]^{1/2} \\ \kappa_s = -n_1 \text{Im} \left[ \sin^2 \beta_i + \left( \frac{1 - \hat{r}_s}{1 + \hat{r}_s} \right)^2 \cos^2 \beta_i \right]^{1/2} \end{cases} \quad (12)$$

对于 P 偏振光,有

$$\begin{cases} n_p = \text{Re} \left\{ \frac{1 - \left[ 1 - 4 \cdot \left( \frac{1 - \hat{r}_p}{1 + \hat{r}_p} \right)^2 \cdot \sin^2 \beta_i \cos^2 \beta_i \right]^{1/2}}{2 \cdot \left( \frac{1 - \hat{r}_p}{1 + \hat{r}_p} \right)^2 \cdot \frac{\cos^2 \beta_i}{n_1^2}} \right\}^{1/2} \\ \kappa_p = \text{Im} \left\{ \frac{1 - \left[ 1 - 4 \cdot \left( \frac{1 - \hat{r}_p}{1 + \hat{r}_p} \right)^2 \cdot \sin^2 \beta_i \cos^2 \beta_i \right]^{1/2}}{2 \cdot \left( \frac{1 - \hat{r}_p}{1 + \hat{r}_p} \right)^2 \cdot \frac{\cos^2 \beta_i}{n_1^2}} \right\}^{1/2} \end{cases} \quad (13)$$

### 3 实验测量

#### 3.1 样品制备

不同浓度  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的具体配制步骤如下: 首先用天平称取 3.18 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  固体样品, 将其溶于 300 mL 蒸馏水中, 配制浓度为 100 mmol/L 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液; 依次抽取 10 mL 该溶液进行稀释, 得到 15 个以 5 mmol/L 为浓度梯度的 30~100 mmol/L 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。溶液配制均在室温 (25 °C) 下进

行。由于样品的 pH 值均大于 11.00 (见表 1),  $\text{HCO}_3^-$  的浓度很低, 可以排除样品中  $\text{HCO}_3^-$  的干扰。

表 1 不同浓度  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的 pH 值 (25 °C)

Table 1 pH values of different concentrations of sodium carbonate solutions (25 °C)

Concentration / (mmol·L <sup>-1</sup> )	pH
30	11.03
35	11.00
40	11.00
45	11.03
50	11.07
55	11.10
60	11.07
65	11.10
70	11.03
75	11.07
80	11.07
85	11.03
90	11.13
95	11.17
100	11.23

### 3.2 红外光谱的测量

利用 Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪 (以空光路为背底), 重复测量 5 次不同浓度  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶

液的红外吸收光谱。每次测量采用的光谱分辨率均为  $4\text{ cm}^{-1}$ , 共进行 32 次扫描, 测量范围为  $4000\sim 800\text{ cm}^{-1}$ , 使用 AccessATR™ 单次衰减全反射附件, 基底材料为硒化锌 (ZnSe), 入射角为  $45^\circ$ 。结果表明, 测量数据之间的差值基本小于 10%, 数据重复性良好。采用 MATLAB (软件版本为 R2016a) 进行后续的数据处理。

### 3.3 光谱基线的调整

利用 K-K 关系计算光学常数需要知道锚点值  $n_\infty$  的具体数值。由于配制的样品溶液的浓度较低, 因此本文使用纯水的折射率和消光系数<sup>[18]</sup>作为参考的锚点值。

图 2(a) 为纯水的折射率和消光系数谱, 其中的插图为硒化锌的折射率谱<sup>[19]</sup>。根据 (2) 式所示的衰减全反射光谱与反射谱之间的近似关系、(3) 式所示的菲涅耳公式以及 (6) 式所示的偏振波与衰减全反射光谱之间的关系, 模拟出了纯水在  $45^\circ$  入射角情况下的衰减全反射谱, 如图 2(b) 所示。与模拟的纯水的衰减全反射光谱相比, 实测纯水的衰减全反射光谱数值偏小, 非吸收区也处于 0 线以下。这可能是由于模拟的纯水谱线未考虑实验测量环境的干扰, 而在实际的测量环境中, 腔体内含有微量的大气中的  $\text{CO}_2$  (在  $2400\text{ cm}^{-1}$  处), 使得实验腔体内不是真空状态, 因此实测纯水的谱线数值整体偏小。

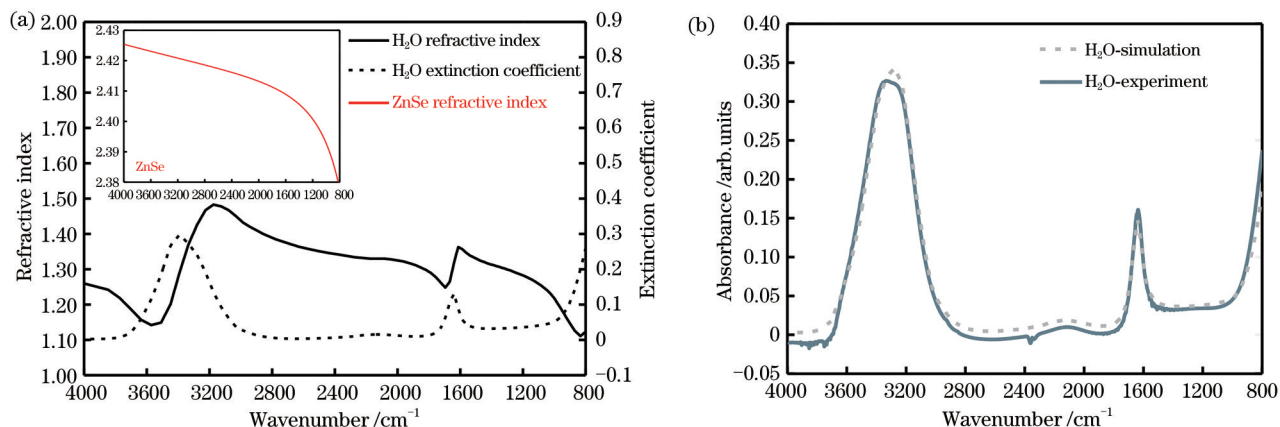


图 2 纯水的光学常数与衰减全反射光谱。(a) 纯水和 ZnSe 的光学常数; (b) 纯水的衰减全反射光谱

Fig. 2 Optical constants and attenuated total reflection spectra of pure water. (a) Optical constants of pure water and ZnSe; (b) attenuated total reflection spectra of pure water

图 3 为实验测量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的衰减全反射光谱与模拟的纯水的衰减全反射吸收光谱。在  $1100\sim 2900\text{ cm}^{-1}$  波段, 模拟的纯水的衰减全反射光谱与模拟的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的衰减全反射光谱比较接近; 在  $1800\sim 2800\text{ cm}^{-1}$  波段, 实验测量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的衰减全反射光谱相对实验测量的  $\text{H}_2\text{O}$  的衰减全反

射光谱下移, 而且两者间的差值相对稳定。大于  $2900\text{ cm}^{-1}$  的区域处于水的强吸收区, 而小于  $1100\text{ cm}^{-1}$  的区域受到了硒化锌晶体的影响 (如图 2 所示), 因此选取  $1100\sim 2900\text{ cm}^{-1}$  波段进行折射率的计算。

图 4 为基线调整前后的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  光谱。由于实



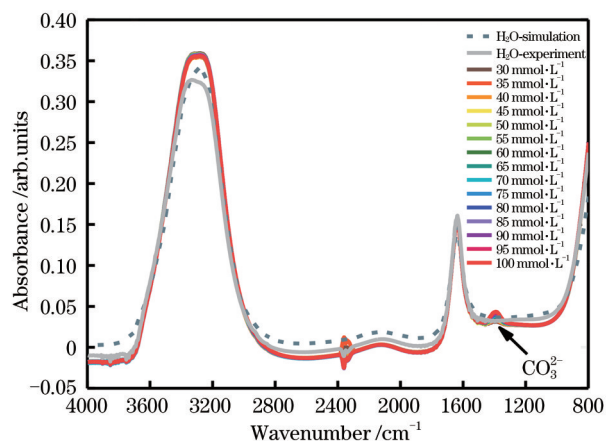


图 3 实验测量的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 稀溶液的红外光谱

Fig. 3 Experimental infrared spectra of dilute sodium carbonate solutions

实验测量的衰减全反射光谱为低浓度的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液,其中包含着纯水的实验光谱的干扰,因此计算实验测量的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 与纯水衰减全反射光谱之间的差值的绝对值  $|A_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^e - A_{\text{H}_2\text{O}}^e|$ ,并将其作为 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的理论光谱  $A_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^T$ 。由于红外光谱对水的吸收较强,因此需要加上模拟的纯水的理论光谱  $A_{\text{H}_2\text{O}}^T$  进行光谱还原。这一过程称为纯水基线法,可总结为  $A_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^T = |A_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^e - A_{\text{H}_2\text{O}}^e| + A_{\text{H}_2\text{O}}^T$ 。

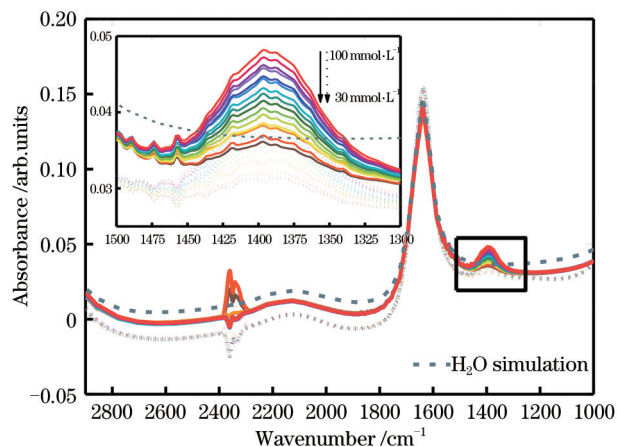


图 4 调整基线前后的光谱

Fig. 4 Spectra before and after baseline adjustment

## 4 结果与讨论

### 4.1 吸光度与浓度的线性关系

图 5 为 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 红外吸收强度与浓度之间的关系。以 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 红外吸收峰值处的波数 1392.51 cm<sup>-1</sup> 为中心,选取其两边的 6 个波数 (1363.58, 1373.23,

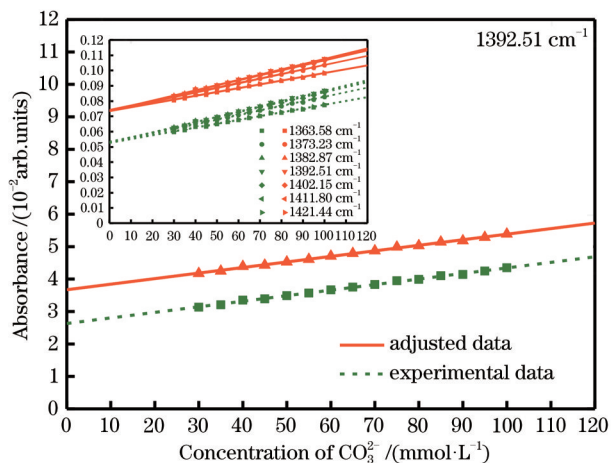


图 5 调整基线前后,1392.51 cm<sup>-1</sup> 处吸光度与浓度的线性关系  
Fig. 5 Linear relationship between absorbance and concentration at 1392.51 cm<sup>-1</sup> before and after baseline adjustment

1382.87, 1402.15, 1411.80, 1421.44 cm<sup>-1</sup>) 下的吸光度值,将其与 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的浓度值进行分析。如图 5 所示,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度值与不同波数的红外吸收强度呈良好的线性关系,且拟合函数的截距值基本一致,但斜率有所不同,最强吸收峰处 (1392.51 cm<sup>-1</sup>) 的斜率最大,而随着吸收强度减弱,斜率减小。表 2 列出了线性关系的相关参数,其中,  $A$  代表吸光度,  $c$  代表 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的浓度 (单位为 mol/L)。

由表 2 可以看出,无论是否进行基线调整,不同波数下的吸光度与 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度值均呈现良好的线性关系,而且在同一波数下的斜率基本一致。例如,在最高峰 1392.51 cm<sup>-1</sup> 处,调整基线前后的斜率都为 0.171,而截距值分别为 0.026 和 0.031。这表明,利用模拟的纯水的红外光谱作为基线,相当于将红外光谱向上平移。

### 4.2 光学常数

根据 K-K 关系,可以利用衰减全反射谱计算得到所测样品的光学常数。随波数变化的硒化锌基底的折射率如图 2 所示,在 1100~2900 cm<sup>-1</sup> 波段内,折射率主要在 2.40~2.42 范围内波动。

图 6 为调整基线前后 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液的折射率和消光系数,这是利用 S 波谱计算得到的。对于同一浓度的液体样品,无论是用 S 波谱还是 P 波谱,计算得到的光学常数是—致的。

由图 6 可以看出:由实验数据计算得到的折射率起伏较大,且与纯水的折射率相差很大;纯水基线法取得了最理想的结果,折射率曲线与纯水的折射率整体贴近,仅在 1400~1600 cm<sup>-1</sup> 范围内有微小

表 2 调整基线前后的线性表达式  
Table 2 Linear expressions before and after baseline adjustment

Wavenumber /cm <sup>-1</sup>	Before adjustment		After adjustment	
	Linear expression	R <sup>2</sup>	Linear expression	R <sup>2</sup>
1363.58	A=0.125c+0.026	0.995	A=0.125c+0.031	0.995
1373.23	A=0.151c+0.026	0.997	A=0.151c+0.031	0.997
1382.87	A=0.167c+0.026	0.997	A=0.167c+0.030	0.997
1392.51	A=0.171c+0.026	0.997	A=0.171c+0.031	0.998
1402.15	A=0.163c+0.026	0.997	A=0.163c+0.031	0.997
1411.80	A=0.147c+0.026	0.997	A=0.147c+0.031	0.997
1421.44	A=0.124c+0.026	0.995	A=0.124c+0.031	0.995

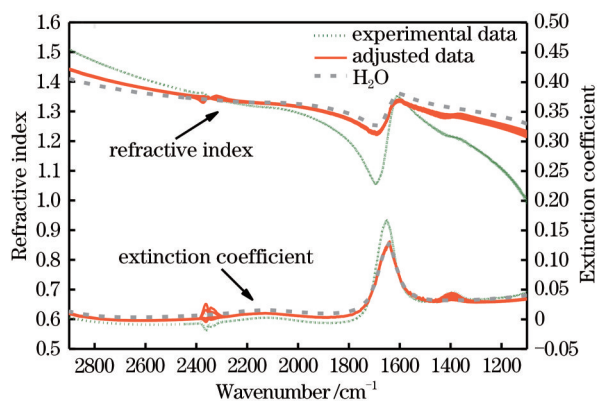


图 6 调整基线前后, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 稀溶液的光学常数  
Fig. 6 Optical constants of dilute sodium carbonate solutions before and after baseline adjustment

的偏离,这是 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的吸收导致的。在 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的峰值 1392.51 cm<sup>-1</sup> 处,调整基线前后计算得到的折射率数值分别为 1.21 和 1.28。这是因为 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液的浓度很低,其折射率与纯水的折射率相近。

图 7 为利用图 6 中的数据 and (8) 式得到的有效光程 d<sub>e</sub>, 即光程 L。从图中可以看到:由实验数据计

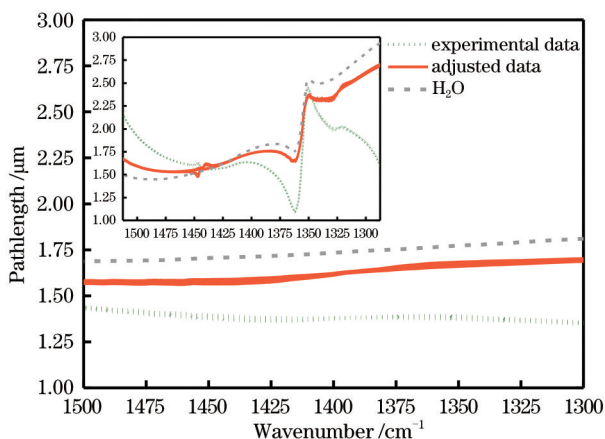


图 7 调整基线后, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 峰值波段内的光程  
Fig. 7 Optical pathlength within the carbonate ions peak band after baseline adjustment

算得到的光程起伏较大,在 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 峰值 1392.51 cm<sup>-1</sup> 处的光程约为 1.38 μm;基线调整之后得到的光程的整体趋势与纯水的基本一致,在 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 峰值 1392.51 cm<sup>-1</sup> 处的光程约为 1.63 μm。

### 4.3 摩尔吸光系数

图 8 为不同浓度 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液的摩尔吸光系数 ε, 其中光程 L 的单位为 cm, 浓度 c 的单位为 mol/L, ε 的单位为 L/(mol·cm)。由实验数据得到的 ε 值比基线校正后的 ε 值稍大,这主要是 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 在红外吸收区的光程急剧下降导致的。由基线调整前的实验数据计算得到的峰值处的摩尔吸光系数 ε<sub>max</sub> 的平均值为 2857.16 L/(mol·cm), 而基线调整之后计算得到的 ε<sub>max</sub> 的平均值为 2421.99 L/(mol·cm)。摩尔吸光系数是光传播材料的特性,在 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 红外吸收范围内 ε 的变化决定了该波段的光对 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的吸收程度。

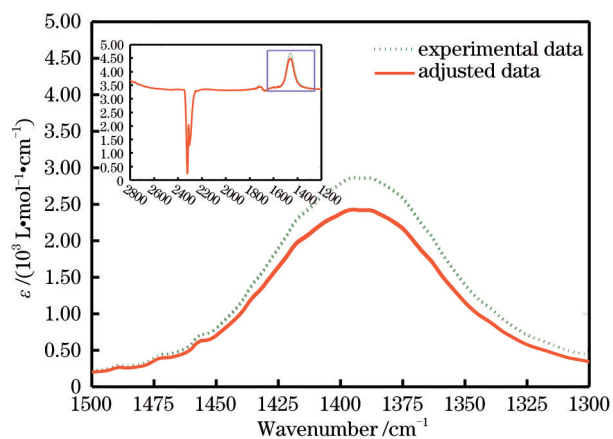


图 8 基线调整前后的摩尔吸光系数  
Fig. 8 Molar absorptivity before and after baseline adjustment

不同浓度 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液的最大摩尔吸光系数 ε<sub>max</sub> 与其算术平均值之间的标准偏差如图 9 所示。浓度高于 0.07 mol/L 时,基线调整前后 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 吸收峰处

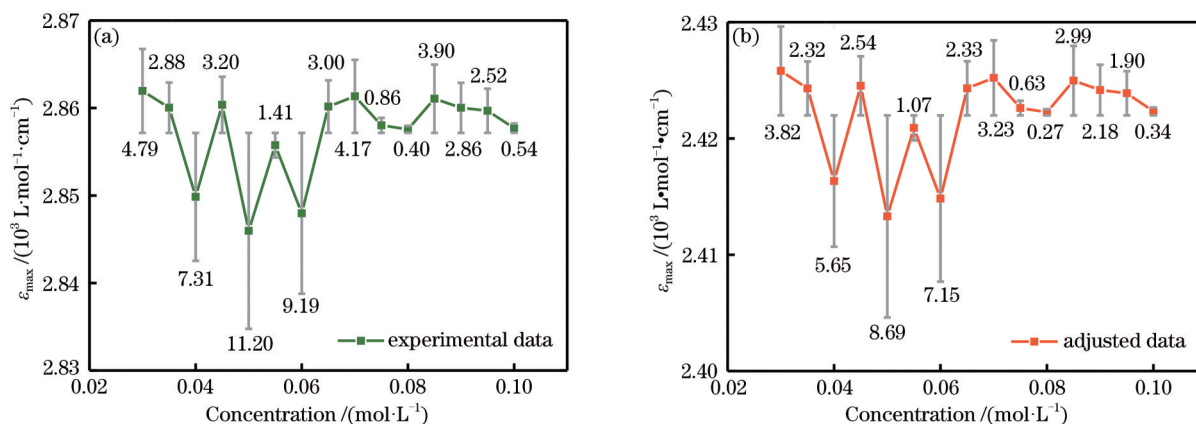


图9 不同浓度下最大摩尔吸光系数的标准偏差。(a)调整基线前;(b)调整基线后

Fig. 9 Standard deviation of maximum molar absorptivity at different concentrations. (a) Before baseline adjustment; (b) after baseline adjustment

的  $\epsilon_{\max}$  与平均值的标准偏差相对较小,这是由于低浓度(30~60 mmol/L)水溶液中水吸收的影响大于  $\text{CO}_3^{2-}$  吸收的影响,表明选取高于 0.07 mol/L 浓度的样品进行检测的稳定性更好。

在对应浓度下,调整基线前的标准偏差均大于调整基线后的。理论上,不同浓度下  $\text{CO}_3^{2-}$  吸收峰处的摩尔吸光系数应保持一致,而纯水基线法的基线调整能使不同浓度下的摩尔吸光系数趋于稳定。可以认为,纯水基线法在一定程度上校正了实验环境带来的偏差影响。

## 5 结 论

本文以模拟的纯水的红外吸收光谱作为基线,对 30~100 mmol/L 的低浓度  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液的衰减全反射红外吸收光谱进行调整,测量了低浓度  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液的光学常数,得到了  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液红外吸收峰  $1392.51 \text{ cm}^{-1}$  处的折射率为 1.28,计算得到的光程约为  $1.63 \mu\text{m}$ ,最大摩尔吸光系数  $\epsilon_{\max}$  为  $2421.99 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ 。经基线法调整后的摩尔吸光系数更加稳定,标准偏差也得到了校正。

## 参 考 文 献

- [1] Sisma-Ventura G, Bialik O M, Yam R, et al.  $\text{pCO}_2$  variability in the surface waters of the ultra-oligotrophic Levantine Sea: exploring the air-sea  $\text{CO}_2$  fluxes in a fast warming region[J]. *Marine Chemistry*, 2017, 196: 13-23.
- [2] Caldeira K, Wickett M E. Anthropogenic carbon and ocean pH[J]. *Nature*, 2003, 425(6956): 365-366.
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate change 2014: synthesis report. Contribution of working groups I, II and III to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change[R]. Geneva: Switzerland, 2014: 151-153.
- [4] Takahashi T, Sutherland S C, Chipman D W, et al. Climatological distributions of pH,  $\text{pCO}_2$ , total  $\text{CO}_2$ , alkalinity, and  $\text{CaCO}_3$  saturation in the global surface ocean, and temporal changes at selected locations[J]. *Marine Chemistry*, 2014, 164: 95-125.
- [5] Fong M B, Dickson A G. Insights from GO-SHIP hydrography data into the thermodynamic consistency of  $\text{CO}_2$  system measurements in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 2019, 211: 52-63.
- [6] Kuliński K, Szymczycha B, Koziorowska K, et al. Anomaly of total boron concentration in the brackish waters of the Baltic Sea and its consequence for the  $\text{CO}_2$  system calculations[J]. *Marine Chemistry*, 2018, 204: 11-19.
- [7] de Baar H J W, van Heuven S M A C, Abouchami W, et al. Interactions of dissolved  $\text{CO}_2$  with cadmium isotopes in the Southern Ocean[J]. *Marine Chemistry*, 2017, 195: 105-121.
- [8] Dignam M J, Mamiche-Afara S. Determination of the spectra of the optical constants of bulk phases via Fourier transform ATR[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1988, 44(12): 1435-1442.
- [9] Bertie J E, Lan Z D. Accuracy of different Kramers-Kronig transformations from reflectivity to phase shift on attenuated total reflection[J]. *Proceedings of SPIE*, 1994, 2089: 278-279.
- [10] Yamamoto K, Masui A, Ishida H. Kramers-Kronig analysis of infrared reflection spectra with perpendicular polarization[J]. *Applied Optics*, 1994,

- 33(27): 6285-6293.
- [11] Milosevic M. Internal reflection and ATR spectroscopy [M]. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2012: 186-188.
- [12] Harrick N J. Electric field strengths at totally reflecting interfaces[J]. Journal of the Optical Society of America, 1965, 55(7): 851-857.
- [13] Harrick N J, Carlson A I. Internal reflection spectroscopy: validity of effective thickness equations [J]. Applied Optics, 1971, 10(1): 19-23.
- [14] Averett L A, Griffiths P R, Nishikida K. Effective path length in attenuated total reflection spectroscopy [J]. Analytical Chemistry, 2008, 80(8): 3045-3049.
- [15] Lucarini V, Saarinen J J, Peiponen K E, et al. Kramers-Kronig relations in optical materials research [M]. William T R, Toshimitsu A, Theodor W, et al. Springer series in optical sciences. Heidelberg: Springer, 2005, 110:28-35.
- [16] Grégoire B, Dazas B, Leloup M, et al. Optical theory-based simulation of attenuated total reflection infrared spectra of montmorillonite films[J]. Clays and Clay Minerals, 2020, 68(2): 175-187.
- [17] Peiponen K E, Vartiainen E M. Dispersion theory of the reflectivity of s-polarized and p-polarized light[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2006, 23(1): 114-119.
- [18] Hale G M, Querry M R. Optical constants of water in the 200-nm to 200-microm wavelength region[J]. Applied Optics, 1973, 12(3): 555-563.
- [19] Amotchkina T, Trubetskov M, Hahner D, et al. Characterization of e-beam evaporated Ge, YbF<sub>3</sub>, ZnS, and LaF<sub>3</sub> thin films for laser-oriented coatings [J]. Applied Optics, 2019, 59(5): A40-A47.