

硫酸铵溶液的拉曼光谱特征及其产生机理研究

孙 松 蔡廷栋 刘 莹 王静静 叶 勇 陈尚海

(江苏师范大学物理与电子工程学院, 江苏 徐州 221116)

摘要 实验研究了硫酸铵溶液的拉曼光谱特征,得到了硫酸铵溶液中 SO_4^{2-} 的几种典型拉曼特征峰,发现 SO_4^{2-} 浓度和对应的拉曼峰强度间存在线性关系,根据实验结果建立了拉曼光谱参数与离子浓度间的关系数据库。理论上通过 Gaussian 03 和 Hartree-Fock 方法(从头计算)对 SO_4^{2-} 的几何结构进行优化并计算出该离子的振动基频,将得到的理论振动基频与实验结果进行比较,发现实验与理论计算结果吻合较好。研究结果证实了利用拉曼光谱技术对硫酸铵进行定量分析的可行性,对工业上鉴别铵盐类别、精确测量不同铵盐含量、生产铵盐等均具有一定的参考价值。

关键词 光谱学;拉曼光谱;Gaussian 03;振动基频;光谱参数; SO_4^{2-}

中图分类号 O657.37 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.0330004

Research on Raman Spectral Characteristics and Mechanism of Ammonium Sulfate Solution

Sun Song Cai Tingdong Liu Ying Wang Jingjing Ye Yong Chen Shanghai

(School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116, China)

Abstract Raman spectral characteristics of ammonium sulfate solution are studied experimentally and several typical Raman peaks of SO_4^{2-} in ammonium sulfate solution are obtained. There is a linear relationship between the concentration of SO_4^{2-} and the corresponding Raman peak intensity. A relational database between the Raman spectral parameters and the ion concentrations is built according to the experimental results. In order to validate the experimental results, the geometry of SO_4^{2-} is optimized and the vibrational frequency of the ions is calculated by Gaussian 03 and Hartree-Fock methods (ab initio calculation). Through the comparison between the theoretical vibrational frequency and the experimental results, it is found that the experimental results and the theoretical calculations coincide quite well. The results confirm the feasibility of Raman spectroscopy for the quantitative analysis of ammonium sulfate. It also has some reference value on identifying ammonium category, measuring different salt content precisely, producing ammonium salt and so on.

Key words spectroscopy; Raman spectroscopy; Gaussian 03; vibrational frequency; spectral parameters; SO_4^{2-}

OCIS codes 300.6450; 300.6360; 290.5860

1 引 言

硫酸根存在于污水、工业废水以及农药残液中,对水生生物、居民健康等都构成极大威胁。近年来焦化企业外排脱硫废液量^[1]越来越受到相关部门的关注。通常采用以氨为碱源的湿式氧化法对焦炉煤气进行脱硫脱氰净化处理,处理废液中会产生大量

的硫氰酸铵、硫代硫酸铵、硫酸铵等盐类,采用提取技术可对其中的铵盐循环利用,关键技术之一是精确测量不同铵盐的含量。目前常用的铵盐测量方法有比色法^[2]、分光光度法^[3]、离子色谱法^[4]等。但是这些方法一般都存在测试时间长、成本高等缺点。

激光拉曼光谱法是研究物质结构的一种强有力

收稿日期: 2013-09-29; 收到修改稿日期: 2013-11-08

基金项目: 江苏省科技厅项目(BY2012084)

作者简介: 孙 松(1987—),男,硕士研究生,主要从事光学成像及测量方面的研究。E-mail: ssongxz@126.com

导师简介: 刘 莹(1970—),女,博士,教授,主要从事光与生物分子、有机分子相互作用的实验和理论方面的研究。

E-mail: liuying70@126.com(通信联系人)

的手段,在许多方面有着广泛的应用^[5-8]。目前拉曼效应成为检测分子、离子和晶格结构振动信息的关键技术,是一种高精度的非破坏性的分子分析技术,它能对无机和有机材料进行定性和半定量的常规分析。把激光拉曼光谱技术应用到溶液中进行成分分析已有相关研究报道,例如:Burke^[9]对 COS 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 HCO^- 、 SH^- 、 NH_3 等多种离子及分子的拉曼光谱进行了综述性研究,给出了它们的拉曼频移及拉曼散射截面等参数,并根据不同包裹体的情况进行相关分析;Schmidt 等^[10-12]对溶液中 SO_4^{2-} 及 HSO_4^- 的拉曼光谱参数进行了相关研究,并对阴离子光谱强度和所对应成分含量之间的关系进行了分析;Bondarenko 等^[13-14]应用 Renishaw in Via 激光拉曼光谱仪分析研究了人工配制的钠盐溶液中 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 HCO_3^- 和 NO_3^- 等阴离子团及水包络峰的拉曼谱图特征,建立了拉曼光谱参数(强度面积积分)与溶液中阴离子团浓度的定量关系;张鼎等^[15]在 $-170\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下用拉曼光谱仪对盐水溶液进行了测试实验,表明 SO_4^{2-} 及 NO_3^- 等阴离子的拉曼特征峰强度与浓度之间呈单调关系。

本文采用拉曼光谱技术对硫酸铵盐进行定量分析,通过测量硫酸根离子拉曼光谱特征峰的峰面积及峰强度与浓度之间的关系,建立相应的回归方程,进而定量分析未知样品的浓度。同时采用 Gaussian 03 程序包,运用 Hartree-Fock 方法^[16-18]在两种不同基组水平上[6-31G(d)和 6-31+G(d)]对硫酸铵溶液中的硫酸根离子的几何结构进行优化并计算出该离子的振动基频,从而与实验数值进行比较。这对工业上的铵盐提纯生产具有一定的借鉴意义。

2 实验仪器与方法

使用 QE65000 的激光拉曼光谱仪和二维面阵 CCD。光源为半导体激光器,输出波长为 785 nm。设定测试时间为 1 s,平均 20 次,测定拉曼频移波数范围为 $0\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 。测试样品为二次去离子水和纯净的硫酸铵,配制等间隔 10 份溶液,物质的量浓度范围为 $0.1\sim 1.0\text{ mol/L}$ 。将样品加入比色皿,放入样品槽进行测试,记录下不同浓度的硫酸铵溶液的拉曼光谱图。

3 结果与讨论

3.1 硫酸铵溶液的拉曼光谱实验研究

图 1 为用 785 nm 激光激发 0.5 mol/L 硫酸铵

溶液所产生的拉曼光谱图,从图中可以看出硫酸铵溶液的几个典型的拉曼特征峰分别位于 448 、 616 、 980 、 1104 、 1642 cm^{-1} 处。

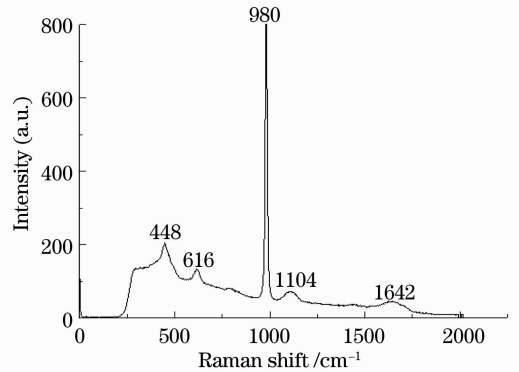


图 1 0.5 mol/L 硫酸铵溶液的拉曼光谱图

Fig. 1 Raman spectrum of 0.5 mol/L ammonium sulfate solution

选取 $0.1\sim 1.0\text{ mol/L}$ 等间隔的 10 份硫酸铵溶液进行拉曼光谱测试,由于硫酸铵溶液的拉曼特征峰在 980 cm^{-1} 处较明显,实验中选取 $960\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的光谱进行分析,得到不同浓度的硫酸铵溶液的拉曼光谱如图 2 所示。

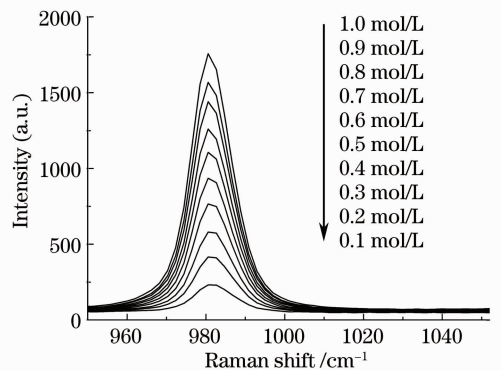


图 2 不同浓度的硫酸铵溶液的拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of different concentrations of ammonium sulfate solution

从图 2 可以看出硫酸铵溶液的拉曼特征峰强度随浓度的增加而增强,利用基线处理,对该拉曼特征峰拟合求出相应的峰面积和峰强度,得到硫酸铵溶液的拉曼特征峰峰面积和峰强度与硫酸铵溶液浓度的拟合关系曲线,分别如图 3 和图 4 所示。从图中可以看出硫酸铵溶液的拉曼特征峰面积和峰强度与硫酸铵溶液浓度间存在很好的线性关系。

利用实验结果计算得到硫酸铵溶液特征峰面积拟合的线性回归方程为 $S=15831.8C$,特征峰强度拟合的线性回归方程为 $I=1109.1C$, S 为峰面积, I 为峰强度, C 为样品的浓度。通过补充不同浓度硫

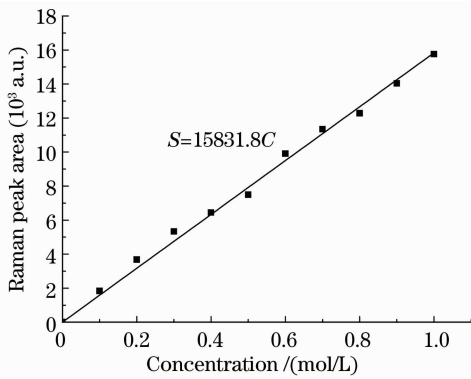


图 3 硫酸铵溶液的拉曼特征峰面积与浓度的拟合关系曲线

Fig. 3 Fitting curve of ammonium sulfate solution between Raman peak area and its concentration

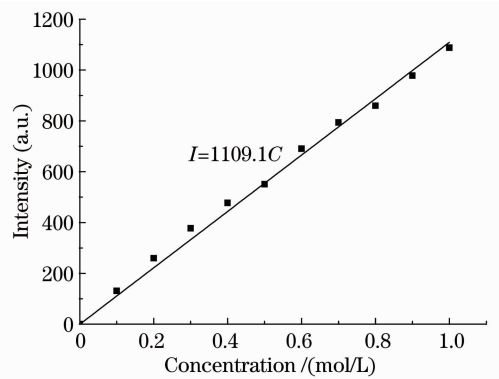


图 4 硫酸铵溶液的拉曼特征峰强度与浓度的拟合关系曲线

Fig. 4 Fitting curve of ammonium sulfate solution between Raman peak intensity and its concentration

硫酸铵溶液并分别测量对应的拉曼峰面积和峰强度,可得到硫酸铵溶液中硫酸根离子的浓度和拉曼光谱信号的数据库,反之,利用该数据库,可以得到不同拉曼光谱信号对应的硫酸铵溶液的浓度。研究结果能为生产中利用光谱测试技术测量硫酸铵浓度提供有价值的参考。

3.2 SO_4^{2-} 的从头计算

3.2.1 SO_4^{2-} 的结构及其振动方式与振动拉曼谱
硫酸根是 1 个硫原子和 4 个氧原子通过共价键连接形成的正四面体结构,如图 5 所示,硫原子以 sp^3 杂化轨道成键、离子中存在 4 个 σ 键,离子为正四面体形。

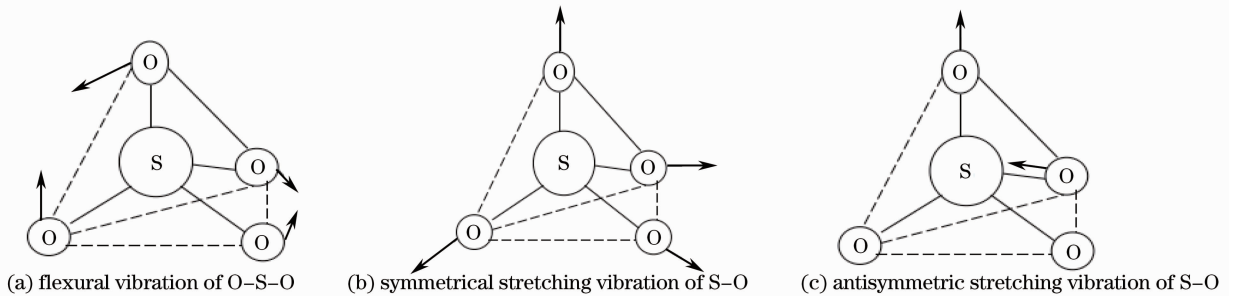


图 5 SO_4^{2-} 的振动模式图

Fig. 5 Vibrational modes of SO_4^{2-}

硫原子位于正四面体的中心位置上,而 4 个氧原子则位于它的 4 个顶点,一组 O-S-O 键的键角为 $109^\circ 28'$,而一组 O-S 键的键长为 0.144 nm。硫酸根失去两个电子才能形成稳定的结构,因此带负电,且很容易与金属离子或铵根结合,产生离子键而稳定下来。图 5 中的三幅图所对应的是 SO_4^{2-} 的典型振动模式,分别对应 O-S-O 键弯曲振动、S-O 键对称伸缩振动以及 S-O 键反对称伸缩振动。

采用 Gaussian 03 并运用从头算 Hartree-Fock 方法在两种不同基组水平上对 SO_4^{2-} 的几何结构和振动光谱分别进行了优化和计算,得出了 SO_4^{2-} 几种典型振动所对应的振动基频,在 6-31G(d)基组上计算得到的振动基频的位置分别为 437、623、957、1125 cm^{-1} ,而在 6-31+G(d)基组上的位置依分别为 442、624、970、1113 cm^{-1} 。

3.2.2 SO_4^{2-} 拉曼光谱实验值与理论值之间的比较
理论计算可知 SO_4^{2-} 的几种典型的振动模式,分别对应 O-S-O 键弯曲振动,S-O 键对称伸缩振动以及 S-O 键反对称伸缩振动。图 6 给出了波数在 300~1300 cm^{-1} 范围内的实验拉曼光谱与通过两种不同基组所计算的理论拉曼光谱对比图。

图 6(a)为 0.5 mol/L 硫酸铵水溶液的检测拉曼光谱图,(b)和(c)为采用 Gaussian 03 和 Hartree-Fock 方法分别在 6-31G(d)基组和 6-31+G(d)基组上对 SO_4^{2-} 的几何结构进行优化后所计算出的理论拉曼光谱图。Hartree-Fock 方法在 6-31G(d)基组上优化后所计算的振动基频理论值为 437、623、957、1125 cm^{-1} ,采用 6-31+G(d)基组优化后所计算的理论值为 442、624、970、1113 cm^{-1} 。前者与实验值(448、616、980、1104 cm^{-1})的绝对偏差依次为

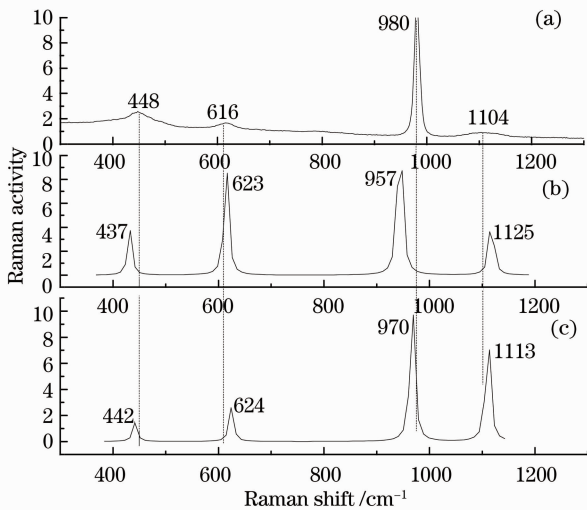


图6 SO_4^{2-} 的实验与理论拉曼光谱图比较

Fig. 6 Comparison of SO_4^{2-} between experimental and theoretical Raman spectra

11、7、23、21 cm^{-1} ，相对误差依次为 2.5%、1.1%、2.4%、1.9%，后者与实验值的绝对偏差依次为 6、8、10、9 cm^{-1} ，相对误差依次为 1.3%、1.3%、1.0%、0.8%。可见，在 6-31+G(d) 基组上所计算的理论与实验值的绝对偏差和相对误差都较小，理论与实验值相比，误差在允许范围内，说明实验所反映的各个拉曼特征峰位置与理论值是比较吻合的，因此可确定实验中硫酸铵水溶液的具体振动模式，即图 6(a) 中拉曼特征峰的信息为 448 cm^{-1} 和 616 cm^{-1} 对应 SO_4^{2-} 的 O—S—O 键弯曲振动，980 cm^{-1} 对应 S—O 键对称伸缩振动，1104 cm^{-1} 对应 S—O 键反对称伸缩振动。980 cm^{-1} 处对应 S—O 键的对称伸缩振动，对称伸缩振动引起较大的极化率变化，因此在此位置处的拉曼散射强度最强，这与理论计算所反映的拉曼活性强弱也比较吻合。计算中采用的 6-31+G(d) 基组是掺杂弥散函数的基组，使得计算结果与实验结果更接近。因为硫酸铵溶液中含有 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ ，阴阳离子间弥散力起相当大的作用，加入弥散函数的基组相对于 6-31G(d) 基组来说计算得到的结果误差更小。此外误差来源也可能由于含亲水性的 SO_4^{2-} 可与水以任何比例相混溶，两者相互作用，可在 H_2O 分子的 H 原子和 SO_4^{2-} 的 O 原子之间形成氢键， H_2O 分子上的两个 H 原子同时与 SO_4^{2-} 的两个 O 原子作用，形成多个氢键，进而对 SO_4^{2-} 内部的振动频率产生一定的影响。

3.3 SO_4^{2-} 的拉曼散射产生机理

硫酸铵溶液中 SO_4^{2-} 的拉曼散射是由于处于基

电子态的 SO_4^{2-} 在受到激发光照射时，激发光与该分子相互作用，使原本处于基态的电子跃迁至高能级，高能级的电子立即跃迁到低能级而发出不同于入射光频率的散射光。在此过程中，入射光的部分能量传递给分子，使 SO_4^{2-} 的转动能态和振动能态发生变化，使得散射光频率不同于入射光频率。 SO_4^{2-} 振动时，随着分子原子核间相对位置的变化，分子的极化率也会发生变化，因此用极化率的变化来表征 SO_4^{2-} 振动的拉曼散射。 SO_4^{2-} 的散射光频率变动反映了该离子自身结构的性质。散射光频率越小，对应的分子获得的振动能量就越大，反之亦然。

4 结 论

1) 利用激光拉曼光谱法对硫酸铵溶液进行测试研究，得到相应的拉曼光谱，可知硫酸铵溶液含有 4 个比较明显的拉曼特征峰，峰的位置分别为 448、616、980、1104 cm^{-1} 。

2) 通过模拟计算并采用 Gaussian 03 对 SO_4^{2-} 的几何结构进行优化，计算该离子的振动基频及所产生的理论拉曼光谱，得到 SO_4^{2-} 的几个典型振动方式为 O—S—O 键弯曲振动，S—O 键对称伸缩振动和 S—O 键反对称伸缩振动。

3) 对比实验结果，分析认为 448 cm^{-1} 和 616 cm^{-1} 所对应的是 O—S—O 键的弯曲振动，980 cm^{-1} 所对应的是 S—O 键的对称伸缩振动，1104 cm^{-1} 所对应的是 S—O 键的反对称伸缩振动，其中 S—O 键的对称伸缩振动的拉曼强度最为强烈，实验结果与理论计算结果相符。

4) 实验结果表明 SO_4^{2-} 的浓度和拉曼光谱强度间存在很好的线性关系。采用特征峰面积和特征峰强度分别和浓度拟合，都能够得到很好的线性拟合效果。可以由拉曼特征峰强度来精确反演不同硫酸铵溶液的浓度。

硫酸铵溶液的拉曼光谱检测所需样品量较少，检测有一定的可取性，该方法简单、操作方便易行，无需添加其他任何试剂，是一种绿色的分析测定方法，研究结果能为实际生产中鉴别铵盐和定量分析提供参考。

参 考 文 献

- 1 Liu Chenming, Wang Bo, Cao Hongbin, *et al.*. A novel technology on the treatment of wastewater from the COG HPF desulfurization unit [J]. Coal Chemical Industry, 2011, 39(1): 11-14.

- 刘晨明, 王 波, 曹宏斌, 等. 焦炉煤气 HPF 脱硫工艺废液处理新技术[J]. 煤化工, 2011, 39(1): 11-14.
- 2 Zhang Jiancai, Meng Jun, Wang Lei. Optimization for determination method of fusel oil content in wine by colorimetry [J]. China Brewing, 2013, 32(5): 121-124.
- 张建才, 孟 军, 王 雷. 比色法测葡萄酒中杂醇油含量的方法优化[J]. 中国酿造, 2013, 32(5): 121-124.
- 3 Du Xue, Tian Yu, Tian Bo, *et al.*. Accuracy test of several spectrophotometric methods determination of nitrite content [J]. The Food Industry, 2013, 34(5): 214-216.
- 杜 雪, 田 雨, 田 波, 等. 几种分光光度法测定亚硝酸盐含量的准确性试验[J]. 食品工业, 2013, 34(5): 214-216.
- 4 Fu Dongmei. The study of the content of perchlorate in drinking water by ion chromatography [J]. Guide of China Medicine, 2013, 11(9): 88-89.
- 付冬梅. 离子色谱法测定城市饮用水中高氯酸盐含量的研究[J]. 中国医药指南, 2013, 11(9): 88-89.
- 5 Qin Zhaojun, Lai Junzhuo, Liu Bin, *et al.*. Raman spectroscopic analysis of ethanol fermentation at various initial pH levels [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(2): 0215001.
- 覃赵军, 赖钧灼, 刘 斌, 等. 不同初始 pH 值的乙醇发酵过程拉曼光谱分析[J]. 中国激光, 2013, 40(2): 0215001.
- 6 Huang Zhengliang, Wang Jingdai, Jiang Binbo, *et al.*. Quantitative determination of PVC concentration by Raman spectrum [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(3): 704-708.
- 黄正梁, 王靖岱, 蒋斌波, 等. 聚氯乙烯溶液浓度的拉曼光谱检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(3): 704-708.
- 7 Li Zida, Lai Junzhuo, Liao Wei, *et al.*. Raman spectroscopic profile of ethanol fermentation in high gravity cassava starch brewing [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(3): 0317001.
- 李自达, 赖钧灼, 廖 威, 等. 浓醪乙醇发酵的单细胞拉曼光谱表征[J]. 光学学报, 2012, 32(3): 0317001.
- 8 Sun Meijuan, Jiang Yuling, Lai Aihua, *et al.*. Analysis of lipid and carotenoids in rhodosporidium toruloides using laser tweezer Raman spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(3): 033001.
- 孙美娟, 蒋玉凌, 来爱华, 等. 激光镊子拉曼光谱技术分析圆红冬孢酵母生成油脂和类胡萝卜素[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(3): 033001.
- 9 Ernst A J Burke. Raman microspectrometry of fluid inclusions [J]. Lithos, 2001, 55(1-4): 139-158.
- 10 C Schmidt. Raman spectroscopic study of a $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ solution at 21 °C ~ 600 °C and 0.1 MPa to 1.1 GPa; relative differential $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ Raman scattering cross sections and evidence of the liquid-liquid transition [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(2): 425-437.
- 11 J Dubessy. High-temperature Raman spectroscopic study of $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-CH}_4$ mixtures in synthetic fluid inclusions; first insights on molecular interactions and analytical implications [J]. Eur J Mineral, 1999, 11(1): 23-32.
- 12 J M Alia, H G M Edwards, F J Garcia-Navarro. FT-Raman and powder XRD analysis of the $\text{Ba}(\text{SO}_4)_x(\text{CrO}_4)_{1-x}$ solid solution [J]. Talanta, 1999, 50(2): 391-400.
- 13 G V Bondarenko, Yu E Gorbaty. *In situ* Raman spectroscopic study of sulfur-saturated water at 1000 bar between 200 °C and 500 °C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(7): 1413-1420.
- 14 Ye Meifang, Wang Zhihai, Tang Nanan. Quantitative analysis of several common anions in salt solutions using laser Raman spectrometer [J]. Northwestern Geology, 2009, 42(3): 120-126.
- 叶美芳, 王志海, 唐南安. 盐水溶液中常见阴离子团的激光拉曼光谱定量分析研究[J]. 西北地质, 2009, 42(3): 120-126.
- 15 Zhang Ding, Zhang Dajiang, Zhang Shuichang, *et al.*. The Raman characteristics and the concentration quantitative analysis of the salt solution anion in $-170\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. Science in China Series D Earth Sciences, 2005, 35(12): 1165-1173.
- 张 鼎, 张大江, 张水昌, 等. 在 $-170\text{ }^\circ\text{C}$ 盐溶液阴离子拉曼特征及浓度定量分析[J]. 中国科学 D 辑地球科学, 2005, 35(12): 1165-1173.
- 16 Guo Moran, Ren Yu, Zhang Tianmu, *et al.*. Optimization of melamine structure using density functional theory and vibrational spectra studies [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(3): 703-707.
- 郭沫然, 任 玉, 张天幕, 等. 基于密度泛函理论的三聚氰胺结构及振动光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 703-707.
- 17 S Neelamraju, A Bach, J C Schön, *et al.*. Experimental and theoretical study on Raman spectra of magnesium fluoride clusters and solids [J]. J Chem Phys, 2012, 137: 194319.
- 18 Sean J Gilliam, James O Jensen, Ajit Banerjee, *et al.*. A theoretical and experimental study of Sb_4O_6 : vibrational analysis, infrared, and Raman spectra [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2004, 60(1): 425-434.

栏目编辑: 史 敏