

拉曼光谱法对水溶液中微量氯离子的定量分析

张建新*, 魏英豪, 金浩哲, 申雪韵

浙江理工大学机械与自动控制学院, 浙江 杭州 310018

摘要 氯离子作为一种性质活跃的阴离子,广泛分布在水溶液中。氯离子含量是评价水质优劣重要参数之一,它的高低对食品安全、工业生产以及腐蚀控制等方面都有不可忽视的影响。因此,快速准确的测定水溶液中氯离子含量对优化生活环境、促进工业发展具有现实意义。拉曼光谱法是通过分析分子对光的散射效应进行定量检测的技术,它以所需样品少、灵敏度高和适用于水中检测等优点广泛应用于各种物质的定性和半定量检测中,而用于定量检测的案例就比较少。尝试以炼油厂含硫污水中的氯离子为检测目标,利用激光拉曼光谱技术结合硝酸银比浊法建立一套全新的测定氯离子浓度的检测方法。该方法是在提前加入硝酸的情况下,以丙酮作为稳定剂,使不同浓度的氯离子溶液与硝酸银反应生成均匀稳定的氯化银胶体,然后使用小型拉曼光谱仪采集氯化银胶体的拉曼光谱图,对光谱图进行平滑去噪、基线校正,再用高斯分峰拟合技术对拉曼光谱进行处理,得到每个高斯峰的峰强度、峰面积以及半峰宽等特征信息,考察这些特征信息和氯离子浓度之间的关系。实验结果表明:常温常压下,拉曼光谱在 $1\ 050$ 和 $1\ 635\ \text{cm}^{-1}$ 处高斯拟合的特征峰强度之比与氯离子的浓度在 $0.1\sim 4\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内具有良好的线性关系,相关系数为 $0.991\ 4$,标准偏差系数(RSD)低于 5% ,回收率在 $98.02\%\sim 103.3\%$ 之间,具有良好的准确度和重复性,符合定量检测要求,可用于预测氯离子的浓度。为了确定硝酸、硝酸银、稳定剂、静置时间等因素对实验结果的影响,该研究还进行了系统的优化并确定了最佳的实验条件。最优实验条件为:在 $25\ \text{mL}$ 水中依次加入 $2\ \text{mL}$ 硝酸(1+1), $2\ \text{mL}$ 丙酮, $2\ \text{mL}$ 硝酸银溶液($0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),静置时间为 $15\ \text{min}$ 。因此,拉曼光谱结合硝酸银比浊法测定水中氯离子浓度的方法是可行的,这种方法易于操作,所需样品量少,后期可应用于在线监测,在水质检测、腐蚀控制、物质分析等领域具有广阔的应用前景。

关键词 拉曼光谱;氯化银胶体;高斯分峰拟合;定量分析

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)10-3147-06

引言

自20世纪红宝石激光器研制成功以来,激光器的激发效率大大提高,拉曼光谱仪的性能有了质的飞跃。而拉曼光谱技术也因检测速度快、光谱信息丰富、测量方式灵活等优点而受到广大研究学者的关注和青睐,在文物鉴定、石油化工、生物医学等领域大放异彩。在实际应用中,拉曼光谱技术多用于对研究对象的定性分析,辨别出物质的组成成分和化学结构,而在物质的定量检测方面的研究却少之又少,所以有必要进一步推进拉曼光谱技术在物质定量检测方面的研究。

在炼油企业中,氯离子的存在会对石化设备造成严重的

腐蚀问题,一方面,生产体系中的氯化钠、氯化钙和氯化镁等化合物在高温情况下会发生水解反应产生氯化氢气体,氯化氢气体在温度较低处遇到水就会形成稀盐酸腐蚀环境,导致炼油设备损坏或输油管道泄漏;另一方面,炼油设备中的氯化氢与氨气生成的 NH_4Cl 造成管线堵塞和催化剂中毒等问题^[1]。因此,氯离子的存在不仅严重威胁着炼油系统长时间的平稳运行和设备的使用寿命,还可能造成重大安全事故和经济损失。但是在封闭设备中直接进行氯离子检测难以实施,因此实际生产中往往通过对炼油工艺中所产生的废水,如常压塔和减压塔中的冷凝水、焦化塔中的排水、以及催化裂化过程产生的废水等含硫污水(硫化物含量较多)进行检测来确定氯离子的含量,以便及时调整设备参数,采取相应的控制措施。含硫污水包含的常见干扰离子除了硫酸根以外,

收稿日期: 2019-08-15, 修订日期: 2019-12-21

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFF0210403)资助

作者简介: 张建新, 1972年生, 浙江理工大学机械与自动控制学院教授

* 通讯联系人 e-mail: zjx@zstu.edu.cn

还包括 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 等, 它们对氯离子的精确检测产生影响, 因此还要增加离子干扰试验。

就目前而言, 实际应用中测定氯离子浓度的主流手段有滴定法、离子色谱法、电化学法和分光光度法。滴定法是最传统的方法, 包括硝酸银滴定法和硝酸汞滴定法, 它们需要手工操作, 耗费时间长, 而且受操作人员实验水平影响较大, 并不适合痕量级氯离子浓度的分析检测; 离子色谱法是目前业界公认的能精准、有效检测氯离子浓度的方法, 这种方法灵敏度高、干扰较小、避免了人为操作带来的误差, 但仪器价格很高, 检测耗时长, 常用于小批量待测物的检测; 常用的电化学法有离子选择电极法和电位滴定法, 这类方法与滴定法相比更加方便快捷, 检测精度更高, 可以用于深色或者浑浊液体的检测, 应用领域最为普遍, 但往往仪器稳定性差, 干扰因素较多^[2]; 分光光度法准确度高、选择性好、适合微量氯离子的检测, 但常用到有毒试剂, 废液处理困难。这些测定方法都有各自的优点和短板, 适用的场景也各不相同, 而拉曼光谱用于水溶液中物质定量分析的研究报道仍然很少, 本研究尝试将激光拉曼光谱技术用于氯离子的定量检测, 为氯离子含量测定的研究提供新思路。

使用激光拉曼光谱定量分析氯离子浓度方面, 国内外的研究学者相继开展了很多有益的探索。Mernagh 等^[3]根据氯离子对水中 O—H 拉曼特征峰的影响, 利用频移参数法确定了 NaCl 浓度和水特征峰的关系; Samson 等^[4-6]则在前人研究基础上, 进一步分析了 NaCl, CaCl_2 以及其混合水溶液在低温环境下氯离子浓度与拉曼特征峰的关系, 做了很多富有成效的探索。邹晓艳等^[7]开创了用水特征峰的多元参数回归法定量分析氯离子浓度的方法; 杨丹等^[8]则研究了常见氯化物在水中半定量和定量分析的方法。然而前人的研究仍然比较有限, 主要针对纯水溶液进行, 对利用拉曼光谱技术定量分析氯化物水合物方面仍需要进一步探索。本文以前人的探索成果为基础, 配制不同浓度的 NaCl, KCl, MgCl_2 和 CaCl_2 等水溶液, 创造性地将激光拉曼光谱技术与硝酸银比浊法结合在一起对样品中的氯离子进行定量分析, 以期能将激光拉曼光谱技术应用于复杂水溶液中氯离子的浓度检测。

1 实验部分

1.1 仪器与参数

实验使用的光谱采集仪器是北京卓立汉光仪器有限公司开发的“Finder Insight”小型激光拉曼光谱仪, 其激光光源的输出波长是 785 nm, 功率输出为 350 mW, 在 0~100% 范围内连续可调, 光谱测量范围是 150~2 000 cm^{-1} , 具有小巧轻便, 功能多样, 响应快速等优点。这种拉曼光谱仪配有水平测量头和液体测量头, 测量液体时, 只需将样品装入合适的容器放入样品池就可以直接测量。实验装载溶液的容器为厂家推荐的 2 mL 容量 AIJIREN 玻璃进样瓶, 瓶身和瓶盖型号为 V827 和 SC8181。采集光谱前用单晶硅片校正光谱仪, 确保实验获得的光谱数据真实有效, 在配套上位机软件 IN-Scan-M 中将积分时间设为 0.3 s, 扫描次数设为 5 次。

1.2 试剂

AgNO_3 溶液: 准确称取干燥的 AgNO_3 固体 1.698 7 g 用去离子水充分溶解后定容于 100 mL 的容量瓶中, 配制成标准的 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸银试剂, 并装入棕色瓶放于避光处; 稀释的硝酸溶液: 取分析纯硝酸 50 mL 加入 50 mL 水即可得到稀释液; 丙酮(AR); 其余实验用剂都是分析纯级别, 实验用水若无说明即选择的是去离子水。 Cl^- 标准溶液: 准确称取干燥的 NaCl 固体 82.43 mg, 用去离子水溶解后, 移入 500 mL 容量瓶中, 稀释到刻度线, Cl^- 的浓度为 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 再将此溶液逐级稀释成 25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 标准液作为实验用标准溶液。

1.3 方法

取 9 个 25 mL 的容量瓶, 依次编号, 分别加入 Cl^- 标准溶液 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 和 4.0 mL, 再次加入 2 mL HNO_3 溶液、2 mL 丙酮、2 mL AgNO_3 溶液, 添加去离子水至标定刻度线, 摇匀, 放于暗处静置 15 min, 用移液管吸取适量氯化银胶体移至 2 mL 玻璃进样瓶中, 放置在样品池采集拉曼光谱, 以上实验均重复 5 次以上。使用 origin 绘图软件对获得的光谱数据进行分析处理, 确立氯离子浓度和拉曼光谱之间的定量关系。

2 结果与讨论

2.1 光谱数据分析与处理

2.1.1 拉曼光谱曲线分析

使用小型拉曼光谱仪对待测氯化银胶体进行动态扫描, 获得不同浓度氯化银胶体的拉曼光谱图像。考虑到仪器振动、光强漂移、试样放置等诸多无关的干扰因素会对样品本身的光谱信号造成影响, 需要在数据分析之前进行光谱预处理。本文依据氯化银胶体的光谱特点对原始光谱数据进行了平滑去噪和基线校正, 得到的光谱曲线如图 1 所示, 由该图可以看出, 拉曼光谱曲线在 1 050 cm^{-1} 处出现了明显的单独特征峰, 而在 1 413, 1 635 和 1 868 cm^{-1} 处出现了波峰重叠的现象。查阅资料和实验验证表明: 在 1 050 cm^{-1} 处的特征峰对应的是硝酸根离子, 在 1 635 cm^{-1} 处出现的特征峰是水分子中氢氧键弯曲振动造成的, 而在 1 413 和 1 868 cm^{-1} 处的波峰则是使用的玻璃瓶导致的。

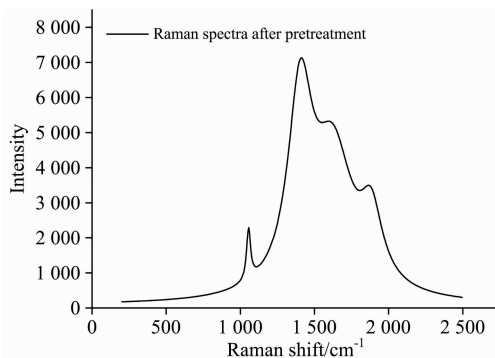


图 1 经过预处理的氯化银胶体拉曼光谱图
Fig. 1 Raman spectra of Silver Chloride Colloid Obtained by pretreated

2.1.2 标准曲线的建立

为了建立光谱数据模型, 本文采用高斯多峰分离技术, 对拉曼光谱数据进行了分峰拟合, 将重叠的波峰分离开来, 得到了四个独立的高斯峰, 计算每个高斯峰的峰强度、面积和半峰宽等特征信息, 拟合光谱见图 2, 拟合数据见表 1。由于拉曼谱带的绝对强度会受到光源功率稳定性、样品池大小、溶剂的背景噪声等干扰因素的影响, 直接使用拉曼谱带强度进行定量分析是很困难的。因此, 考虑通过以胶体溶液中水在 $1\ 635\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰为内标使用内标法建立定量检测模型以对氯离子含量进行预测。由于氯离子没有拉曼活性, 本实验尝试在稳定剂丙酮的存在下, 加入硝酸和硝酸银溶液形成均匀稳定的氯化银胶体, 通过胶体对硝酸根和水特征峰的影响来建立定量模型。数据处理时分别选取检测样品拉曼光谱中硝酸根在 $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ 处拉曼信号和水在 $1\ 635\ \text{cm}^{-1}$ 处拉曼信号作为定量峰和内标参比峰, 然后用 origin 软件求出高斯分峰拟合后这两个特征峰之间的峰值比 I 、半峰

宽比 F 以及面积比 R , 采用最小二乘法拟合氯离子浓度与 I 、 F 和 R 之间的方程式, 结果如表 1 所示。

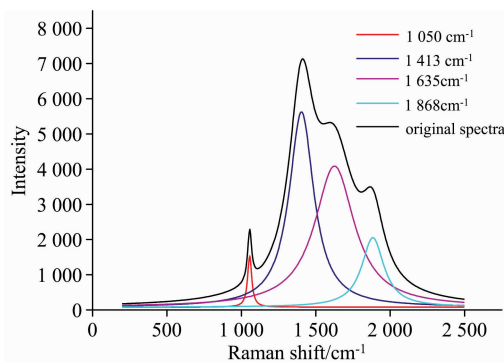


图 2 高斯多峰分离后的拉曼光谱图
Fig. 2 The result of Raman spectra after Gauss multimodal separation

表 1 不同氯离子浓度下硝酸根和水特征峰参数比

Table 1 Integration paramaters of the ratio between nitrate and water with various concentrations

浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	强度 $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$	强度 $1\ 635\ \text{cm}^{-1}$	半峰宽 $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$	半峰宽 $1\ 635\ \text{cm}^{-1}$	积分面积 $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$	积分面积 $1\ 635\ \text{cm}^{-1}$	强度比 I	半峰宽比 F	积分面积比 R
0	1 846	3 589	36	173	88 289	738 978	0.354	0.208	0.068
0.5	1 707	3 542	37	168	89 559	780 139	0.363	0.220	0.073
1	1 688	3 660	35	170	80 164	784 184	0.384	0.206	0.071
1.5	1 622	3 665	38	176	63 091	778 901	0.410	0.215	0.076
2	1 433	3 370	37	169	65 980	822 051	0.425	0.218	0.080
2.5	1 411	3 442	39	172	80 036	921 526	0.443	0.226	0.081
3	1 333	3 475	40	169	79 102	1 114 112	0.461	0.237	0.102
3.5	1 238	3 410	38	174	84 419	1 156 424	0.482	0.218	0.114
4	1 334	3 793	36	167	88 770	1 305 441	0.514	0.216	0.120

使用最小二乘法对氯离子浓度和表 1 中计算所得的参数比 I , F , R 分别进行线性拟合, 得到的拟合曲线见图 3, 拟合标准方程如下:

强度比 I
 $y = 0.039\ 5x + 0.3473\ R^2 = 0.991\ 4$ (1)

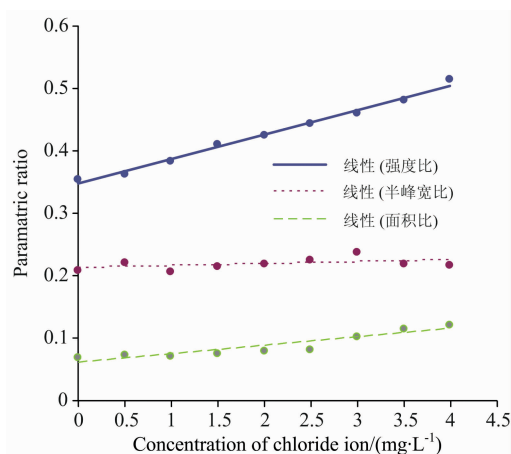


图 3 氯离子浓度和参数比之间的关系

Fig. 3 Relation of the parametric ratio and the concentration of chloride solution

半峰宽比 F

$y = 0.003\ 3x + 0.211\ 6\ R^2 = 0.238\ 3$ (2)

面积比 R

$y = 0.013\ 3x + 0.060\ 7\ R^2 = 0.862\ 3$ (3)

从图 3 和拟合方程可以看出, 强度比和面积比与氯离子浓度的线性拟合度较高, 分别达到了 0.991 4 和 0.862 3, 而半峰宽比与浓度的线性拟合度很差, 综合考虑后笔者选定强度比和氯离子浓度建立定量预测模型, 结论是在 $0.1 \sim 4\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内氯离子含量与强度比线性拟合度很高。

2.1.3 炼油厂含硫污水测试实验

选择氯离子含量已知的含硫污水作测试水样, 运用这种方法做精密度和回收率试验, 每一个测试水样中加入等量的氯离子溶液, 重复检测 5 次, 求出测定值的回收率和相对标准偏差, 结果见表 2。

测定结果表明: 拉曼光谱法联合硝酸银比浊法测定水溶液中氯离子含量的方法回收率范围是 98.02%~103.3%, 相对标准偏差不大于 5%。在确定的最优实验条件下, 取样不加氯离子的空白溶液检测 11 次, 以取定高斯强度比标准偏差的 3 倍除以拟合曲线的斜率 0.395, 求得检出限 $0.015\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 经验证, 检测下限为 $0.1\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 回收率高, 精

密度好, 指标满足条件, 可以定量检测含硫污水中的氯离子含量。

表 2 准确度与回收率实验

Table 2 Results of accuracy and recovery

样品 序号	氯离子含量 /(mg · L ⁻¹)	加标量 /(mg · L ⁻¹)	测量总量 /(mg · L ⁻¹)	回收率 /%	RSD /%
1	0.52	0.6	1.11	98.33	2.31
2	1.02	0.8	1.83	100.55	1.38
3	1.53	0.8	2.28	98.02	3.66
4	2.05	0.6	2.67	100.75	3.86
5	2.81	0.8	3.72	103.3	2.45

2.2 实验条件优化

2.2.1 稳定剂的选择及用量

在没有添加稳定剂的情况下, 氯离子和银离子结合形成的氯化银微粒极易聚集成团向下沉淀, 这样会导致获得的强度比 I 逐渐变小, 无法得到一个恒定的值, 因此需要选择合适的稳定剂维持氯化银胶体的长时间稳定^[9]。前人在稳定剂的种类和用量上都做了很多研究, 目前用于氯化银胶体并取得良好效果的稳定剂包括明胶、乙醇、丙三醇、丙酮、乳化剂 OP 等。本实验中稳定剂的使用既要依据现实情况又要考虑拉曼光谱的影响, 经实验验证, 使用明胶、醇类和乳化剂 OP 都会在 1 000~1 650 cm⁻¹ 内产生波峰, 这些特征峰会和定量峰、参比峰重叠, 影响正常检测。而丙酮在 784 cm⁻¹ 处有波峰而在此区间并无明显特征峰, 是用于拉曼光谱结合比浊法测定氯离子浓度的理想稳定剂。考虑到丙酮的用量对实验结果的影响, 保持实验流程不变, 取 6 个 25 mL 的比色管, 加入的丙酮量为 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 和 5.0 mL, 其他各种试剂的添加顺序和用量也不变, 测定强度比 I , 结果见图 4。

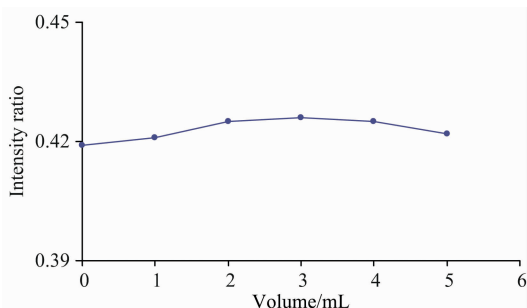


图 4 丙酮用量对峰值强度比的影响

Fig. 4 Effect of acetone volume on the peak intensity ratio

由图 4 可知, 2~4 mL 的丙酮就可以使强度比 I 维持在稳定状态, 达到最佳效果, 因此实验时选择的添加量为 2 mL。稳定剂丙酮的使用既可以尽可能的避免对氯化银胶体拉曼光谱的干扰, 又能使生成的氯化银微粒不会向下沉淀, 从而在溶液中形成稳定的氯化银胶体, 让测得的强度比 I 在一个小时内基本不变。

2.2.2 硝酸与硝酸银的作用及用量

水溶液常常含有各种盐类化合物, 离子种类不尽相同。

水中含有的 SO₃²⁻, F⁻, S²⁻ 和 CN⁻ 等弱酸根离子会对硝酸银比浊法的使用造成干扰, 这些离子与加入的硝酸银生成无法溶解的银盐沉淀会对实验造成破坏性影响。因此, 笔者引入硝酸溶液来解决这个问题, 一方面硝酸的氧化能力很强, 可以除去水溶液中的弱酸根离子并且不引入新的杂质; 另一方面, 硝酸根的加入可以使拉曼光谱曲线在 1 040 cm⁻¹ 处的特征峰在一个合适的区间, 增加光谱检测的灵敏度。硝酸银的作用是与氯离子反应生成氯化银胶体微粒, 有文献指出, 硝酸银的添加量过少会使氯离子反应不完全, 使用量过大又会促使氯化银胶体微粒迅速集结形成沉淀导致氯化银胶体浓度下降, 因此选择合适的用量也非常必要。在反应体系中, 由于选择了硝酸根离子在 1 040 cm⁻¹ 处的特征峰作为定量峰, 所以必须保持溶液中硝酸根浓度不变。实验表明, 向反应体系加入的硝酸银在 2~5 mL、硝酸在 1~4 mL 时高斯峰强度比 I 会在 0.2~0.8 范围内, 检测结果灵敏度高, 误差较小, 故实验选择加入硝酸和硝酸银溶液各 2 mL。

2.2.3 氯化银胶体的稳定时间

取 25 mg · L⁻¹ 氯离子溶液 1, 2 和 3 mL, 分别加入 25 mL 比色管中, 再依次加入 2 mL HNO₃ 溶液、2 mL 丙酮、2 mL AgNO₃ 溶液, 添加去离子水至比色管标定线, 摇晃均匀, 每隔 5 min 记录一次溶液中特征峰值 I 的变化。如图 5 所示, 结果表明: 拉曼特征峰相对强度比值在 15 min 之内会出现波动, 而在 15~40 min 之内具有较好的稳定性, 为了实现快速检测, 本实验选择在 15 min 左右采集光谱数据。

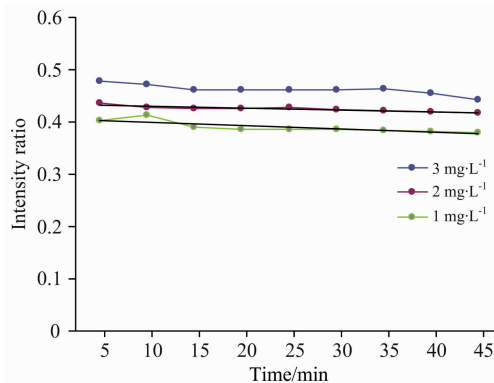


图 5 静置时间的影响

Fig. 5 Effect of the sample resting

2.2.4 共存离子的影响

为了使这种方法应用范围更广、实用性更强, 本研究通过离子干扰实验初步探究了水溶液中常见离子对实验结果的影响。在最优实验条件下, 分别取等量的 1 mg · L⁻¹ 氯化银

表 3 共存离子的影响

Table 3 The influence of coexisting ions

组分	含量/(mg · L ⁻¹)	组分	含量/(mg · L ⁻¹)
Na ⁺	500	NH ₄ ⁺	500
Ca ²⁺	500	CO ₃ ²⁻	200
Mg ²⁺	500	SO ₄ ²⁻	200
K ⁺	500		

胶体两份,一份作为空白对照,另一份中加入不同浓度的干扰离子,当检测误差小于 5% 时,加入的离子的最大允许量见表 3。结果表明:500 倍的 Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等金属离子和 200 倍的 CO_3^{2-} , SO_4^{2-} 对检测结果基本无影响。

3 结 论

创造性的运用激光拉曼光谱法联合比浊法对水溶液中的

氯离子定量检测,在反应体系中保持硝酸根和其他助剂的总量不变,控制氯离子的添加量生成不同浓度的氯化银胶体,使用 origin 对相应的拉曼光谱数据进行分析处理,通过建立氯离子浓度和拉曼光谱曲线的关系模型实现了含硫污水中氯离子含量的准确预测。通过离子干扰试验探究了一些常见离子对本方法的影响,进一步拓宽了这种方法的应用领域,市场前景广阔。

References

- [1] SUN Liang, HOU Yan-hong, YANG Xi, et al(孙 亮, 侯艳宏, 杨 席, 等). Surface Technology(表面技术), 2015, 44(12): 41.
- [2] WANG Wei-xing, GUO Chao-hui, ZHANG Yu-peing(王卫星, 郭朝晖, 张玉萍). Journal of Environment and Health(环境与健康杂志), 2003, (3): 172.
- [3] Mernagh T P, Wilde A R. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1989, 53(4): 765.
- [4] Samson I M, Walker R T. The Canadian Mineralogist, 2000, 38(1): 35.
- [5] Baumgartner M, Bakker R J. Mineralogy & Petrology, 2009, 95(1-2): 1.
- [6] Bakker R J. The Canadian Mineralogist, 2004, 42(5): 1283.
- [7] ZOU Xiao-yan, LÜ Xin-biao, HE Mou-chun(邹晓艳, 吕新彪, 何谋春). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2007, (1): 26.
- [8] YANG Dan, XU Wen-yi(杨 丹, 徐文艺). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2013, 33(2): 376.
- [9] GONG Dian-ting, LI Feng-hua, FAN Zhan-guo, et al(龚殿婷, 李风华, 樊占国, 等). Inorganic Chemicals Industry(无机盐工业), 2008, 40(12): 56.

Quantitative Analysis of Trace Chloride Ion in Aqueous Solution by Raman Spectroscopy

ZHANG Jian-xin*, WEI Ying-hao, JIN Hao-zhe, SHEN Xue-yun

Faculty of Mechanical Engineering and Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China

Abstract As an active anion, the chloride ion is widely distributed in various aqueous solutions. Chloride ion concentration is an important parameter to evaluate water quality, which has a great impact on food safety, industrial production and corrosion control. Therefore, rapid and accurate determination of chloride ion content in aqueous solution have practical significance for optimizing the living environment and promoting industrial development. Raman spectroscopy is a kind of spectral detection method based on Raman scattering effect. It is widely used in qualitative and semi-quantitative detection of various substances with the advantages of a few samples required, high sensitivity and is suitable for aqueous solution detection, but few cases were reported for quantitative detection. A new method was proposed in this paper for the determination of chloride ion concentration in aqueous solution based on laser Raman spectroscopy combined with silver nitrate turbidimetry. The silver nitric was firstly dipped into the aqueous solution, with acetone as a stabilizer, to make chloride ions with different concentrations react with it to generate a uniform and stable silver chloride colloid, and then the Raman spectrum of the silver chloride colloid was collected using the small Raman spectrometer. After smoothing, de-noising and baseline correction of the Raman spectrum, the Gaussian peak fitting technique was used to fit the Raman spectrum curve. The characteristic parameters of each gaussian peak, such as peak intensity, peak area and half peak width, were obtained, and the relationship between these characteristic parameters and chloride ion concentration was determined. The experimental results show that under normal temperature and atmospheric pressure, the ratio of the peak intensity of the Gaussian fitting at 1 050 and 1 635 cm^{-1} has a good linear relationship with the concentration of chloride ions, and the detection range of chloride ion concentration is 0.1~4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The correlation coefficient of the linear equation is 0.9914. The relative standard deviation is less than 5%, and the recovery rate is between 98.02%~103.3%, which implies the proposed method has good accuracy and repeatability, and is suitable for quantitative detecting requirements. In order to determine the effects of factors such as nitric acid, silver nitrate, stabilizers, and standing time on the experimental results, the systematic optimization of the measurement method was carried out to determine the best measurement

conditions. The optimal experimental conditions were as follows: 2 mL of nitric acid (1+1), 2 mL of acetone, and 2 mL of silver nitrate solution ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) were successively added to 25 mL of water, and the standing time was 15 min. Therefore, the proposed method of determining the chloride ion concentration in aqueous solution based on Raman spectroscopy combined with silver nitrate turbidimetry is feasible. This method is simple in operation and has a small amount of sampling. It has broad application prospects in water quality detection, corrosion control, substance analysis and other fields.

Keywords Raman spectrum; Silver chloride colloid; Gaussian peak separation fitting; Quantitative analysis

(Received Aug. 15, 2019; accepted Dec. 21, 2019)

* Corresponding author

关于《光谱学与光谱分析》调整审稿费收费标准的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者：我刊自 2018 年 7 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 200 元/篇，在您投稿之前，为免受经济损失，请您必须考虑：

1. 没有创新的一般性稿件，请您不要投稿。
2. 没有国家级基金资助的稿件，请您不要投稿。
3. 不是光谱专业的稿件，请您不要投稿。
4. 与其他文章重合率超过 10% 的稿件，请您不要投稿。

所投稿件经初审通过后，作者会收到缴纳审稿费的通知。请作者及时从我刊网站(<http://www.gpxygpx.com>)查询稿件是否处于交审稿费状态，在收到通知后，请及时缴纳审稿费；如在 10 天之内没有收到您的审稿费，被视为自动放弃，我刊不再受理。交费后我刊开据增值税电子普通发票，并传至作者提供的电子邮箱，作者可自行打印。

联系电话：010-62181070，62182998

电子邮箱：chngpxygpx@vip.sina.com

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱！

《光谱学与光谱分析》期刊社

2018 年 6 月 30 日