

## 偏离朗伯比尔定律 NaCl 水溶液的红外光谱合成

姚 蒙, 王海水\*

华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640

**摘 要** 氯化钠水溶液中, 水分子之间的氢键相互作用随氯化钠浓度变化而发生改变, 导致不同浓度的水溶液光谱形状也不同, 因此 NaCl 溶液的光谱不满足朗伯比尔定律。如果浓度  $c$  与吸光率  $A$  不满足朗伯比尔定律, 则利用光谱差减技术扣除溶剂水的吸收峰问题就会遇到瓶颈, 差减效果不能令人满意。利用二元线性回归分析法和双边夹原理合成杂化光谱, 期望在偏离朗伯比尔定律体系, 可以理论上获得各种浓度的 NaCl 水溶液的杂化光谱, 并且保证杂化光谱与其代表的真实光谱高度相似。主要结论如下: (1) 浓度  $c_1$  和  $c_2$  的 NaCl 水溶液的红外光谱分别为  $A_{c_1}$  和  $A_{c_2}$ , 则浓度介于  $c_1$  和  $c_2$  之间的溶液光谱, 均可用  $A_{hc}(c_1, c_2) = \hat{a}A_{c_1} + \hat{b}A_{c_2}$  来表示。 $A_{hc}(c_1, c_2)$  与浓度为  $c(c_1 < c < c_2)$  的溶液的真实光谱  $A_c$  高度类似。(2)  $c_2$  和  $c_1$  间隔越小, 杂化光谱  $A_{hc}(c_1, c_2)$  与真实光谱  $A_c$  的相似度越高, 因此可根据精度要求选择合适的  $A_{c_1}$  和  $A_{c_2}$  来拟合  $A_{hc}$ 。(3) 杂化光谱  $A_{hc}(2\%, 30\%) = \hat{a}A_{2\%} + \hat{b}A_{30\%}$ , 适用浓度区间  $2\% \sim 30\%$ , 涵盖浓度范围宽, 效果令人满意。(4) 回归系数  $\hat{a}$  和  $\hat{b}$  与浓度  $c$  关系为  $\hat{a} = -3.592c + 1.0589$ ,  $\hat{b} = 3.565c - 0.05515$ 。在  $2\% \sim 30\%$  浓度范围内, 选取浓度  $c$  数值, 即可获得相应回归系数  $\hat{a}$  和  $\hat{b}$ , 再将  $\hat{a}$  和  $\hat{b}$  代入方程  $A_{hc}(2\%, 30\%) = \hat{a}A_{2\%} + \hat{b}A_{30\%}$ , 即可获得 NaCl 水溶液的杂化光谱。杂化光谱与相对应的真实光谱高度近似,  $A_{hc}(2\%, 30\%) \approx A_c$ , 完全可替代真实光谱。

**关键词** NaCl 水溶液; 朗伯比尔定律; 线性回归分析; 杂化光谱

**中图分类号:** O657.33 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)01-0065-06

## 引 言

氯化钠水溶液广泛应用于医学、生物、化工<sup>[1-4]</sup>等行业, 因此, 研究 NaCl 水溶液的各种物理化学性质具有重要意义。近年来, 众多研究者利用不同的实验方法和手段, 从不同的角度, 研究了 NaCl 水溶液的各种特性, 包括分子动力学<sup>[5]</sup>、拉曼光谱等<sup>[6]</sup>。此外, 红外光谱(IR)和化学计量学也是研究 NaCl 水溶液的常用手段。浓度、温度对 NaCl 水溶液红外光谱的影响是研究热点之一<sup>[7]</sup>。Rauh 等<sup>[8]</sup>利用化学计量学和红外光谱对溶液进行定量分析, 获得了  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  在水溶液中的含量。Peters 等<sup>[9]</sup>通过建立数学模型来区分 NaCl 水溶液和 KCl 水溶液的红外光谱。Max 等<sup>[10]</sup>运用化学计量学中的因子分析法处理 NaCl 水溶液的红外光谱, 发现在整个盐溶解度范围内水都有两种稳定的存在形式, 阴离子和阳离子都与水分子有很强的相互作用。

然而, 运用化学计量学来分析红外光谱通常需具备扎实

的专业知识和大量光谱数据, 并且能够熟练操作相关数据分析软件, 门槛高, 耗时长。回归分析法<sup>[11]</sup>利用数理统计方法对实验的观测值进行处理, 并用此进行预测与控制, 操作简单, 原理易懂, 分析速度快。由于水分子在中红外区有强吸收, 为控制水的吸收峰强度, 通常液体池厚度需要控制在微米量级, 这给水溶液的透射红外光谱测量带来很大困难<sup>[9-10]</sup>。而红外衰减全反射(attenuated total reflection, ATR)技术已成功地用于研究水溶液的红外光谱, 能够迅速得到溶解或分散于水溶剂中的溶质的高质量红外光谱<sup>[12-13]</sup>。本文利用 FTIR-ATR 技术获得不同浓度的 NaCl 水溶液的红外光谱, 运用线性回归分析法处理红外光谱数据。如果溶液满足朗伯比尔定律, 已知浓度为  $c$  的 IR 吸光率谱  $A$ , 则乘以相应系数  $\gamma$ , 就可以得到浓度  $\gamma c$  的溶液吸光率谱  $\gamma A$ 。氯化钠溶液中, 氢键相互作用随氯化钠浓度变化而发生改变, 导致不同浓度的水溶液光谱形状也发生变化, 因此 NaCl 溶液的光谱不满足朗伯比尔定律。从已知浓度  $c$  的光谱得到其他浓度的光谱就出现了新问题。为解决偏离朗伯比尔定律体系

收稿日期: 2020-07-13, 修订日期: 2020-10-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(21773072)资助

作者简介: 姚 蒙, 1994 年生, 华南理工大学化学与化工学院硕士研究生 e-mail: 1578967184@qq.com

\* 通讯作者 e-mail: wanghsh@scut.edu.cn

的光谱问题,利用杂化光谱的概念和二元线性回归分析,开展相关研究工作。首先,以浓度为  $c_1$  和  $c_2$  的 NaCl 水溶液吸光率谱  $A_{c_1}$  和  $A_{c_2}$  为自变量,浓度为  $c$  的吸光率谱  $A_c$  为因变量(限制条件  $c_1 < c < c_2$ ),通过二元线性回归分析获得浓度为  $c$  的 NaCl 水溶液的合成光谱  $\hat{A}_c(c_1, c_2) = \hat{a}A_{c_1} + \hat{b}A_{c_2} + \hat{e}$ 。如果  $\hat{e}$  可以忽略,则定义杂化光谱  $A_{hc}(c_1, c_2) = \hat{a}A_{c_1} + \hat{b}A_{c_2}$ 。在偏离朗伯比尔定律体系,期望只测量  $A_{c_1}$  谱和  $A_{c_2}$  谱,而不需测量  $A_c$  谱,就可获得能够代替真实光谱的杂化光谱,即  $A_{hc}(c_1, c_2)$  高度类似  $A_c$ 。

## 1 实验部分

### 1.1 方法

NaCl 购于广东化学试剂厂,为分析纯试剂,使用前未经进一步纯化。超纯水用 Milli-Q 水净化系统制备得到。NaCl 水溶液的浓度用溶质质量(g)/溶液体积(mL)百分比表示,例如 1.0 g NaCl 溶于水,转移到 10 mL 的容量瓶并定容,得到的 NaCl 水溶液浓度为 10%。用同样的方法分别配制浓度为 2%, 4%, 6%, ..., 28%, 30% (步长 2%) 以及 5%, 13%, 15%, 19%, 23%, 25% 的 NaCl 水溶液。

水和 NaCl 水溶液的红外光谱由 Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪测量得到,配备 DTGS 检测器。衰减全反射附件所用晶体为金刚石,入射角为 45°。红外光谱测量采用的分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ , 测量波段为 4 000~1 000  $\text{cm}^{-1}$ , 背景为空白 ATR 晶体,样品为水或不同浓度的 NaCl 水溶液,样品和背景各扫描 32 次,室温 25  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.2 数据处理

浓度为  $c_1$ ,  $c$  和  $c_2$  ( $c_1 < c < c_2$ ) 的 NaCl 水溶液的红外吸光度谱,分别表示为  $A_{c_1}$ ,  $A_c$ ,  $A_{c_2}$ 。假设因变量  $A_c$  与自变量  $A_{c_1}$  和  $A_{c_2}$  有线性相关关系,二元线性回归模型为

$$\hat{A}_c(c_1, c_2) = \hat{a}A_{c_1} + \hat{b}A_{c_2} + \hat{e} \quad (1)$$

其中  $\hat{a}$ ,  $\hat{b}$  和  $\hat{e}$  为回归系数,二元线性回归分析和回归方程有效性的检验由软件 SPSS 完成。计算红外谱  $A_c$  与  $\hat{A}_c(c_1, c_2)$  的残差,公式为

$$\Delta A_c = A_c - \hat{A}_c(c_1, c_2) \quad (2)$$

将得到的数据导入 Origin 软件,作图得到波数~ $\Delta A_c$  曲线,即红外光谱  $A_c$  与合成光谱  $\hat{A}_c(c_1, c_2)$  的差谱。另外,如果忽略式(1)中  $\hat{e}$  项,定义杂化光谱  $A_{hc}(c_1, c_2)$  为

$$A_{hc}(c_1, c_2) = \hat{a}A_{c_1} + \hat{b}A_{c_2} \quad (3)$$

真实光谱  $A_c$  与杂化光谱  $A_{hc}(c_1, c_2)$  差谱的计算式如式(4)

$$\Delta A_{hc} = A_c - A_{hc}(c_1, c_2) \quad (4)$$

将式(4)结果导入 Origin 软件,作波数与  $\Delta A_{hc}$  关系曲线,即得到其红外差谱。假设回归系数  $\hat{a}$  和  $\hat{b}$  与浓度  $c$  有线性关系, $\hat{a}$  和  $\hat{b}$  是因变量, $c$  是自变量,则一元线性回归模型分别为

$$\hat{a} = \hat{m}c + \hat{n} \quad (5)$$

$$\hat{b} = \hat{p}c + \hat{q} \quad (6)$$

选择希望的浓度  $c$  分别代入式(5)和式(6),就可得到  $\hat{a}$  和  $\hat{b}$ ,然后将  $\hat{a}$  和  $\hat{b}$  代入式(3),就可以得到  $A_{hc}(c_1, c_2)$ ,如果  $A_{hc}(c_1, c_2)$  能够与  $A_c$  高度类似,则不用测量浓度为  $c$  的

溶液,就可以得到  $A_c$  的高度类似替代谱。

水在 2 500~1 900  $\text{cm}^{-1}$  波段没有吸收峰。因此,在进行二元线性回归分析时,去除 2 500~1 900  $\text{cm}^{-1}$  波段的数据,只研究 4 000~2 500  $\text{cm}^{-1}$  波段以及 1 900~1 000  $\text{cm}^{-1}$  波段。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NaCl 水溶液傅里叶变换红外光谱

NaCl 分子在 4 000~1 000  $\text{cm}^{-1}$  波段没有红外吸收。~3 400 和 ~1 640  $\text{cm}^{-1}$  处分别是水的 OH 伸缩振动吸收带和变角振动吸收带<sup>[14]</sup>。研究表明,水分子间的氢键作用力越强,OH 伸缩振动频率向低波数位移越多,该吸收谱带越宽<sup>[14]</sup>。此外,水的 OH 变角振动频率会随氢键作用力的增强而向高波数移动<sup>[9]</sup>。

图 1 是一系列不同浓度的 NaCl 水溶液的红外光谱,氯化钠溶液浓度范围 2%, 4%, 6%, ..., 28%, 30%, 步长为 2%。随着 NaCl 浓度的增加,OH 伸缩振动吸收峰的位置向高波数位移,由 3 320  $\text{cm}^{-1}$  移至 3 373  $\text{cm}^{-1}$ ,同时 OH 变角振动吸收峰的位置向低波数位移,由 1 635  $\text{cm}^{-1}$  移至 1 632  $\text{cm}^{-1}$ 。从图 1 可以看出,OH 伸缩振动吸收峰的形状随溶液浓度也发生了明显变化。图 1 结果表明,NaCl 的加入影响了水分子的氢键结构,NaCl 浓度越大,氢键结构被影响的程度越大。

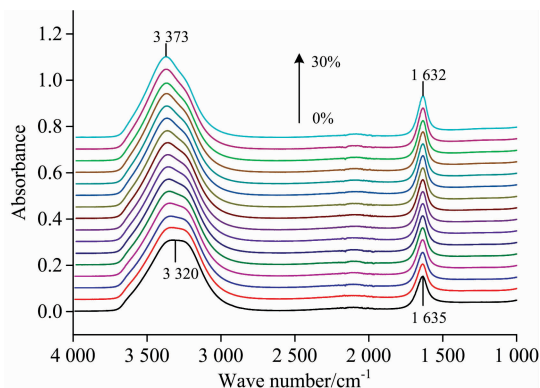


图 1 不同浓度(0, 2%, 4%, ..., 28%, 30%, 步长 2%) NaCl 水溶液的 FTIR 光谱

Fig. 1 FTIR spectra of NaCl aqueous solutions(0, 2%, 4%, ..., 28%, 30%, step 2%)

Sun 利用拉曼光谱对纯水进行了研究<sup>[15]</sup>,并给出水的氢键结构模型。水分子与周围的水分子形成氢键时,可以是质子给体(donor, 记为 D),也可以是质子受体(acceptor, 记为 A),还可能同时是质子给体和质子受体。水分子的主要氢键模型可分为 DDAA, DDA, DAA 和 DA 等。DDAA 氢键模型是四面体结构,DA 氢键模型为环状或链状结构。当温度为 20  $^{\circ}\text{C}$  时,研究中通过对水的 OH 伸缩振动区域的谱带进行解卷积得到了 5 个子带,分别位于 3 014, 3 220, 3 430, 3 572 和 3 636  $\text{cm}^{-1}$ , 分别代表 DAA, DDAA, DA 和 DDA 氢键模型中的 OH 伸缩振动和未缔合的水分子的 OH 伸缩振动带。此外,经过拟合分析,发现 DDAA 和 DA 氢键模型

是水分子间氢键的主要结构。对于特定的振动模式，红外吸收波数与拉曼位移均对应于基态与第一激发态之间的跃迁，因此水的红外吸收频率与相应谱带的拉曼位移相近。

图 2 是浓度分别为 2%，6%，10%，14%，18%，22%，26% 和 30% 的 NaCl 水溶液光谱与纯水的红外光谱的差谱。差谱中，在水的 OH 伸缩振动区域，3 173 和 3 412  $\text{cm}^{-1}$  分别有一个强的负吸收峰和正吸收峰，3 312 和 3 630  $\text{cm}^{-1}$  各有一个等吸收点。图 2 表明，随着氯化钠浓度变化，各种氢键结构的水的百分含量发生明显变化。显然，这些变化导致氯化钠溶液不再满足朗伯比尔定律，因此，利用不同浓度的 NaCl 水溶液 FTIR 谱进行差减光谱操作，不可能彻底扣除水的影响而得到希望的结果。即对 NaCl 水溶液，传统的光谱差减法失效的。

### 2.2 16% 的 NaCl 水溶液傅里叶红外光谱的合成

图 2 表明，NaCl 水溶液的傅里叶红外光谱随浓度改变而发生形状变化，因此，如果已知 5% 氯化钠溶液的红外光谱，则理论上不能精准预测 10% 氯化钠溶液的红外光谱形状。为此，尝试利用双边夹原理解决上述问题。期望由 5% 和 15% 溶液谱拟合得到它们之间的溶液，如 10% 溶液的光谱。已知浓度  $c$  介于  $c_1$  和  $c_2$  之间，假定它们的光谱之间，即

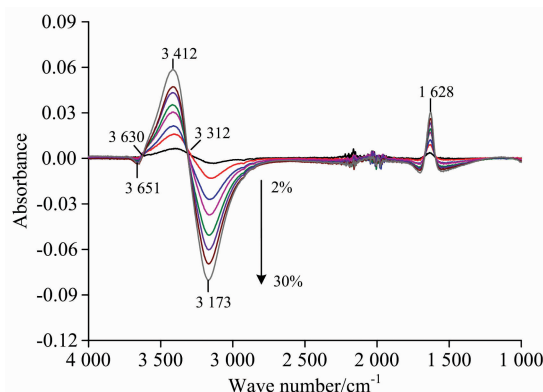


图 2 不同浓度 (2%, 6%, ..., 26%, 30%, 步长 4%) 的 NaCl 水溶液红外光谱与纯水红外光谱的差谱

Fig. 2 The difference spectra between NaCl aqueous solution (2%, 6%, ..., 26%, 30%, step 4%) and pure water, respectively

因变量  $A_c$  与自变量  $A_{c_1}$  和  $A_{c_2}$  有线性相关关系。利用软件 SPSS 做线性回归分析，因变量  $A_c$ ，自变量  $A_{c_1}$  和  $A_{c_2}$ ，以及得到的二元线性回归方程如表 1 所示。

表 1  $A_c$  与  $A_{c_1}$  和  $A_{c_2}$  的二元线性回归方程

Table 1 The binary linear regression equations between  $A_c$  and  $A_{c_1}$ ,  $A_{c_2}$

编号	$A_c$	$A_{c_1}$	$A_{c_2}$	$\hat{A}_{16\%}(c_1, c_2) = aA_{c_1} + bA_{c_2} + e$
1	$A_{16\%}$	$A_{14\%}$	$A_{18\%}$	$\hat{A}_{16\%}(14\%, 18\%) = 0.5856 \times A_{14\%} + 0.4141 \times A_{18\%} - 3.47 \times 10^{-4}$
2	$A_{16\%}$	$A_{12\%}$	$A_{20\%}$	$\hat{A}_{16\%}(12\%, 20\%) = 0.5566 \times A_{12\%} + 0.4431 \times A_{20\%} - 1.33 \times 10^{-5}$
3	$A_{16\%}$	$A_{10\%}$	$A_{22\%}$	$\hat{A}_{16\%}(10\%, 22\%) = 0.5077 \times A_{10\%} + 0.4909 \times A_{22\%} - 6.01 \times 10^{-4}$
4	$A_{16\%}$	$A_8\%$	$A_{24\%}$	$\hat{A}_{16\%}(8\%, 24\%) = 0.5019 \times A_8\% + 0.4967 \times A_{24\%} + 4.29 \times 10^{-4}$
5	$A_{16\%}$	$A_6\%$	$A_{26\%}$	$\hat{A}_{16\%}(6\%, 26\%) = 0.4771 \times A_6\% + 0.5309 \times A_{26\%} + 4.58 \times 10^{-4}$
6	$A_{16\%}$	$A_4\%$	$A_{28\%}$	$\hat{A}_{16\%}(4\%, 28\%) = 0.4796 \times A_4\% + 0.5245 \times A_{28\%} + 3.44 \times 10^{-4}$
7	$A_{16\%}$	$A_2\%$	$A_{30\%}$	$\hat{A}_{16\%}(2\%, 30\%) = 0.4842 \times A_2\% + 0.5166 \times A_{30\%} - 3.17 \times 10^{-5}$

表 1 中的因变量为  $A_{16\%}$ ，两个自变量分别是浓度低于 16% 和高于 16% 的 NaCl 水溶液的吸光度谱，比如  $A_{8\%}$  和  $A_{24\%}$ 。

对回归方程进行了有效性检验，采用  $F$  检验法、 $T$  检验法和  $r$  检验法<sup>[11]</sup>。表 2 给出了利用软件 SPSS 对回归方程进行线性回归效果的显著性检验数据。查统计表得  $F_a = 3.00$  (置信度 95%)，表 2 中  $F$  值远远大于  $F_a$ ，这表明  $A_{16\%}$  与  $A_{c_1}$  和  $A_{c_2}$  高度线性相关。表 2 中  $r^2$  值均接近 1，表明  $A_{16\%}$  与  $A_{c_1}$  和  $A_{c_2}$  的线性关系显著。 $|t_a|$ 、 $|t_b|$  和  $|t_c|$  均大于统计表中数值 1.960，表明回归方程的回归系数与数值 0 有显著性差异，线性回归方程有意义。表 2 中，估计标准误差都很小，最大数值为  $5.6 \times 10^{-4}$ ，由此说明拟合光谱  $\hat{A}_{16\%}(c_1, c_2)$  非常接近真实光谱  $A_{16\%}$ 。综上所述， $F$  检验、 $T$  检验和  $r$  检验表明 7 个回归方程均是有效的。

根据表 1 的线性回归方程，计算残差  $\Delta A_{16\%} = A_{16\%} - \hat{A}_{16\%}(c_1, c_2)$ ，将残差  $\Delta A_{16\%}$  的数据导入 Origin 软件中，以波数  $\sim \Delta A_{16\%}$  作图，结果见图 3。图 3 是 16% 氯化钠溶液的真实光谱  $A_{16\%}$  与拟合光谱  $\hat{A}_{16\%}(c_1, c_2)$  的差谱。从图 3 可以看

表 2 回归方程的线性回归效果的显著性检验

Table 2 The significance test of linear regression effect of the regression equations between  $A_{16\%}$  and  $A_{c_1}$ ,  $A_{c_2}$

编号	$F$	$r^2$	估计标准误差	$t_a$	$t_b$	$t_c$
1	$7.2 \times 10^8$	1.000	$1.7 \times 10^{-4}$	811	573	106
2	$6.7 \times 10^8$	1.000	$1.8 \times 10^{-4}$	1541	1232	-4
3	$2.8 \times 10^8$	1.000	$2.8 \times 10^{-4}$	1273	1243	119
4	$2.3 \times 10^8$	1.000	$3.1 \times 10^{-4}$	1504	1516	75
5	$1.4 \times 10^8$	1.000	$3.9 \times 10^{-4}$	1399	1553	64
6	$1.2 \times 10^8$	1.000	$4.3 \times 10^{-4}$	1528	1727	43
7	$6.9 \times 10^7$	1.000	$5.6 \times 10^{-4}$	1371	1507	-3

出，所有差谱均非常接近基线，尤其是  $a$ 、 $b$  和  $c$  三个差谱中 OH 伸缩振动带和变角振动带基本全部消除。图 3 表明，拟合光谱  $\hat{A}_{16\%}(c_1, c_2)$  可以代替真实光谱  $A_{16\%}$ 。同时， $c_2$  和  $c_1$  越接近，拟合光谱效果越好。 $\hat{A}_{16\%}(14\%, 18\%)$  比  $\hat{A}_{16\%}(2\%, 30\%)$  更加接近  $A_{16\%}$ ，这符合双边夹原理，与  $F$  检验和  $r$  检验得出的结果也高度一致。

表 1 中, 回归系数  $|\hat{e}|$  很小, 最大的  $|\hat{e}|$  为  $6.0 \times 10^{-4}$ 。ATR 测量时, 吸收峰吸光率  $A$  值在 0.1 以上 (见图 1), 因此, 如果将  $\hat{e}$  忽略, 得到  $A_{hc}(c_1, c_2) = \hat{a}A_{c_1} + \hat{b}A_{c_2}$ , 则杂化光谱  $A_{h16\%}(c_1, c_2)$  与真实光谱  $A_{16\%}$  依然高度相似, 这将简化有关计算。真实光谱与杂化光谱进行差减  $\Delta A_{h16\%} = A_{16\%} - A_{h16\%}(c_1, c_2)$ , 将得到的  $\Delta A_{h16\%}$  导入 Origin 作图, 结果如图 4 所示。从图 4 发现,  $A_{16\%} \approx A_{h16\%}$ , 效果令人满意。同时,  $c_1$  和  $c_2$  间隔最小的  $\Delta A_{h16\%}$  (14%, 18%) 效果也是最

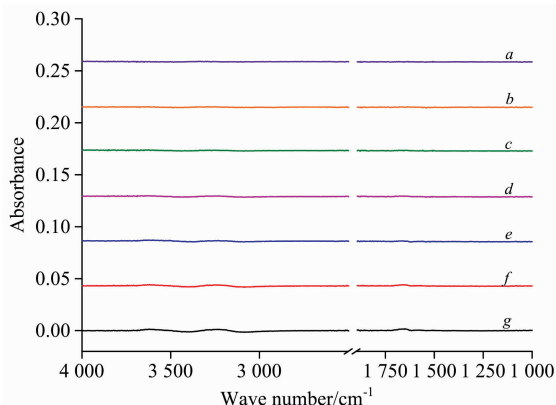


图 3 浓度为 16% (w/v) 的 NaCl 水溶液的红外光谱  $A_{16\%}$  与拟合光谱  $\hat{A}_{16\%}(c_1, c_2)$  的差谱

a:  $\Delta A_{16\%}$  (14%, 18%); b:  $\Delta A_{16\%}$  (12%, 20%); c:  $\Delta A_{16\%}$  (10%, 22%); d:  $\Delta A_{16\%}$  (8%, 24%); e:  $\Delta A_{16\%}$  (6%, 26%); f:  $\Delta A_{16\%}$  (4%, 28%); g:  $\Delta A_{16\%}$  (2%, 30%)

Fig. 3 The subtraction spectra between  $A_{16\%}$  and different  $\hat{A}_{16\%}(c_1, c_2)$

a:  $\Delta A_{16\%}$  (14%, 18%); b:  $\Delta A_{16\%}$  (12%, 20%); c:  $\Delta A_{16\%}$  (10%, 22%); d:  $\Delta A_{16\%}$  (8%, 24%); e:  $\Delta A_{16\%}$  (6%, 26%); f:  $\Delta A_{16\%}$  (4%, 28%); g:  $\Delta A_{16\%}$  (2%, 30%)

好的。因此, 忽略回归系数  $\hat{e}$ , 与真实光谱  $A_{16\%}$  高度相似的杂化光谱  $A_{h16\%}(c_1, c_2)$  完全可以替代真实光谱。

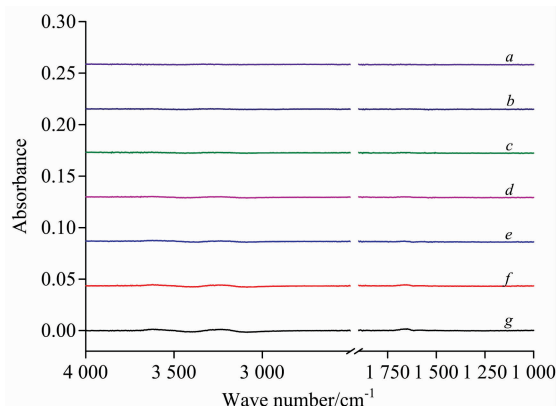


图 4 浓度为 16% (w/v) 的 NaCl 水溶液的红外光谱  $A_{16\%}$  与杂化光谱  $A_{h16\%}(c_1, c_2)$  的差谱

a:  $\Delta A_{h16\%}$  (14%, 18%); b:  $\Delta A_{h16\%}$  (12%, 20%); c:  $\Delta A_{h16\%}$  (10%, 22%); d:  $\Delta A_{h16\%}$  (8%, 24%); e:  $\Delta A_{h16\%}$  (6%, 26%); f:  $\Delta A_{h16\%}$  (4%, 28%); g:  $\Delta A_{h16\%}$  (2%, 30%)

Fig. 4 The subtraction spectra between  $A_{16\%}$  and different  $A_{h16\%}(c_1, c_2)$

a:  $\Delta A_{h16\%}$  (14%, 18%); b:  $\Delta A_{h16\%}$  (12%, 20%); c:  $\Delta A_{h16\%}$  (10%, 22%); d:  $\Delta A_{h16\%}$  (8%, 24%); e:  $\Delta A_{h16\%}$  (6%, 26%); f:  $\Delta A_{h16\%}$  (4%, 28%); g:  $\Delta A_{h16\%}$  (2%, 30%)

### 2.3 2%和30%之间的 NaCl 水溶液红外光谱的合成

选择光谱  $A_{2\%}$  和光谱  $A_{30\%}$  作为自变量, 光谱  $A_c$  为因变量, 进行二元线性回归分析可得到一系列回归方程。根据 2.2 节可知, 忽略  $\hat{e}$  对实验结果几乎没有影响。因此, 忽略  $\hat{e}$ , 获得的杂化光谱  $A_{hc}(c_1, c_2)$  方程见表 3。

表 3  $A_{hc}$  与  $A_{2\%}$  和  $A_{30\%}$  的杂化光谱方程

Table 3 The hybrid spectra equations between  $A_{hc}$  and  $A_{2\%}$ ,  $A_{30\%}$

编号	$A_c$	$A_{c_1}$	$A_{c_2}$	$A_{hc}(2\%, 30\%) = \hat{a}A_{2\%} + \hat{b}A_{30\%}$
1	$A_{4\%}$	$A_{2\%}$	$A_{30\%}$	$A_{h4\%}(2\%, 30\%) = 0.9303 \times A_{2\%} + 0.0626 \times A_{30\%}$
2	$A_{6\%}$	$A_{2\%}$	$A_{30\%}$	$A_{h6\%}(2\%, 30\%) = 0.8552 \times A_{2\%} + 0.1499 \times A_{30\%}$
3	$A_{8\%}$	$A_{2\%}$	$A_{30\%}$	$A_{h8\%}(2\%, 30\%) = 0.7725 \times A_{2\%} + 0.2297 \times A_{30\%}$
4	$A_{10\%}$	$A_{2\%}$	$A_{30\%}$	$A_{h10\%}(2\%, 30\%) = 0.6965 \times A_{2\%} + 0.3072 \times A_{30\%}$
5	$A_{12\%}$	$A_{2\%}$	$A_{30\%}$	$A_{h12\%}(2\%, 30\%) = 0.6221 \times A_{2\%} + 0.3814 \times A_{30\%}$
6	$A_{14\%}$	$A_{2\%}$	$A_{30\%}$	$A_{h14\%}(2\%, 30\%) = 0.5466 \times A_{2\%} + 0.4565 \times A_{30\%}$
7	$A_{16\%}$	$A_{2\%}$	$A_{30\%}$	$A_{h16\%}(2\%, 30\%) = 0.4842 \times A_{2\%} + 0.5166 \times A_{30\%}$
8	$A_{18\%}$	$A_{2\%}$	$A_{30\%}$	$A_{h18\%}(2\%, 30\%) = 0.3969 \times A_{2\%} + 0.6012 \times A_{30\%}$
9	$A_{20\%}$	$A_{2\%}$	$A_{30\%}$	$A_{h20\%}(2\%, 30\%) = 0.3116 \times A_{2\%} + 0.6865 \times A_{30\%}$
10	$A_{22\%}$	$A_{2\%}$	$A_{30\%}$	$A_{h22\%}(2\%, 30\%) = 0.2661 \times A_{2\%} + 0.7345 \times A_{30\%}$
11	$A_{24\%}$	$A_{2\%}$	$A_{30\%}$	$A_{h24\%}(2\%, 30\%) = 0.1945 \times A_{2\%} + 0.8077 \times A_{30\%}$
12	$A_{26\%}$	$A_{2\%}$	$A_{30\%}$	$A_{h26\%}(2\%, 30\%) = 0.1440 \times A_{2\%} + 0.8576 \times A_{30\%}$
13	$A_{28\%}$	$A_{2\%}$	$A_{30\%}$	$A_{h28\%}(2\%, 30\%) = 0.07266 \times A_{2\%} + 0.9276 \times A_{30\%}$

采用  $F$  检验法、 $T$  检验法和  $r$  检验法检验上述回归方程的有效性。统计结果表明, 杂化光谱回归方程有意义。估计标准误差很小 (表 3 中, 估计标准误差最大数值为  $6.3 \times 10^{-4}$ ), 因此, 杂化光谱  $A_{hc}(c_1, c_2)$  与真实光谱  $A_c$  高度相似。

上述结果表明, 不需制备浓度 28% 真实溶液样品, 就可获得与真实光谱  $A_{28\%}$  高度类似的杂化谱  $A_{h28\%}(2\%, 30\%)$ 。

将真实光谱  $A_c$  与杂化光谱  $A_{hc}(2\%, 30\%)$  相减, 差谱数据  $\Delta A_{hc} = A_c - A_{hc}(2\%, 30\%)$  导入 Origin, 得到图 5。图 5

再次表明, 2%~30%浓度范围内任一浓度的光谱  $A_c$ , 可以用 2%和 30%的光谱合成得到的杂化谱替代, 杂化光谱  $A_{hc}$  与真实光谱  $A_c$  高度相似。

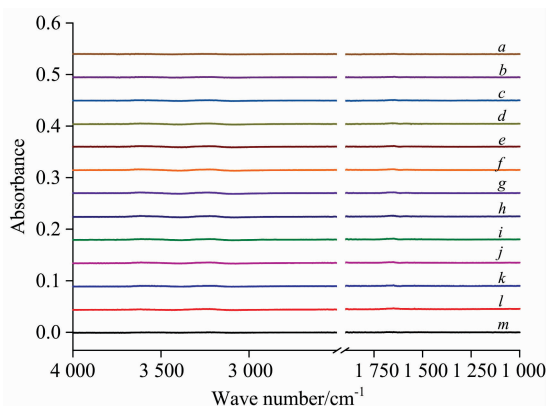


图 5 不同浓度的 NaCl 水溶液的红外光谱  $A_c$  与杂化光谱  $A_{hc}$  (2%, 30%) 的差谱

$a$ :  $\Delta A_{h4\%}$ ;  $b$ :  $\Delta A_{h6\%}$ ;  $c$ :  $\Delta A_{h8\%}$ ;  $d$ :  $\Delta A_{h10\%}$ ;  $e$ :  $\Delta A_{h12\%}$ ;  
 $f$ :  $\Delta A_{h14\%}$ ;  $g$ :  $\Delta A_{h16\%}$ ;  $h$ :  $\Delta A_{h18\%}$ ;  $i$ :  $\Delta A_{h20\%}$ ;  $j$ :  $\Delta A_{h22\%}$ ;  
 $k$ :  $\Delta A_{h24\%}$ ;  $l$ :  $\Delta A_{h26\%}$ ;  $m$ :  $\Delta A_{h28\%}$

Fig. 5 The subtraction spectra between  $A_c$  and  $A_{hc}$  (2%, 30%)

$a$ :  $\Delta A_{h4\%}$ ;  $b$ :  $\Delta A_{h6\%}$ ;  $c$ :  $\Delta A_{h8\%}$ ;  $d$ :  $\Delta A_{h10\%}$ ;  $e$ :  $\Delta A_{h12\%}$ ;  
 $f$ :  $\Delta A_{h14\%}$ ;  $g$ :  $\Delta A_{h16\%}$ ;  $h$ :  $\Delta A_{h18\%}$ ;  $i$ :  $\Delta A_{h20\%}$ ;  $j$ :  $\Delta A_{h22\%}$ ;  
 $k$ :  $\Delta A_{h24\%}$ ;  $l$ :  $\Delta A_{h26\%}$ ;  $m$ :  $\Delta A_{h28\%}$

2.4 回归系数与浓度的关系

表 4 列出了回归方程中回归系数  $\hat{a}$ ,  $\hat{b}$  和  $\hat{a} + \hat{b}$  与对应的 NaCl 水溶液浓度的关系。从表 4 可以发现,  $\hat{a}$  随浓度的增加而减小,  $\hat{b}$  随浓度的增加而增大, 同时  $\hat{a} + \hat{b}$  之和接近 1。容易理解,  $A_{h4\%}$  (2%, 30%) 谱中, 含  $A_{2\%}$  谱权重高, 因此回归系数  $\hat{a}$  较大。 $A_{h28\%}$  (2%, 30%) 谱中, 含  $A_{30\%}$  谱权重高, 因此回归系数  $\hat{b}$  较大。

表 4 回归系数  $\hat{a}$ ,  $\hat{b}$  和  $\hat{a} + \hat{b}$  与浓度  $c$  的关系  
 Table 4 The relationship among  $c$ , regression coefficient  $\hat{a}$  and  $\hat{b}$  and  $\hat{a} + \hat{b}$

$c(w/v)/\%$	$\hat{a}$	$\hat{b}$	$\hat{a} + \hat{b}$
4	0.930 3	0.062 6	0.992 9
10	0.696 5	0.307 2	1.003 7
16	0.484 2	0.516 6	1.000 8
22	0.266 1	0.734 5	1.000 6
28	0.072 7	0.927 6	1.000 3

假设  $\hat{a}$  与  $c$ ,  $\hat{b}$  与  $c$  之间存在线性关系, 回归模型分别为  $\hat{a} = \hat{m}c + \hat{n}$  和  $\hat{b} = \hat{p}c + \hat{q}$ 。用 SPSS 软件完成线性回归分析,  $\hat{a}$  与  $c$  的一元线性回归方程为  $\hat{a} = -3.592c + 1.0589$ ,  $\hat{b}$  与  $c$  的线性回归方程为  $\hat{b} = 3.565c - 0.05515$ 。拟合曲线如图 6(a) 和(b)所示。观察图 6 可以发现, 回归系数  $\hat{a}$  和  $\hat{b}$  与浓度  $c$  的线性关系明显, 曲线拟合效果令人满意。

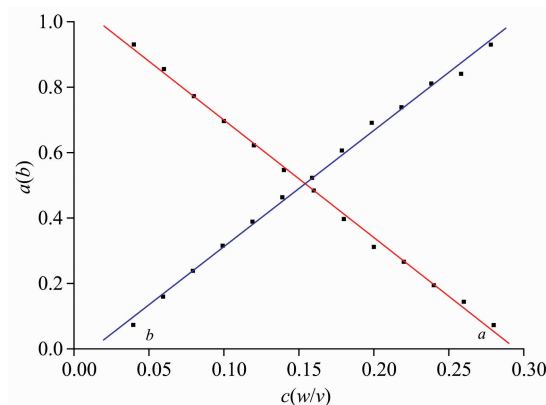


图 6 回归系数与浓度拟合曲线

(a):  $\hat{a}-c$  拟合曲线; (b):  $\hat{b}-c$  拟合曲线

Fig. 6 The fitting regression coefficient- $c$  curves

(a):  $\hat{a}-c$  curve; (b):  $\hat{b}-c$  curve

将浓度 5% 代入方程  $\hat{a} = -3.592c + 1.0589$  和  $\hat{b} = 3.565c - 0.05515$ , 得到  $\hat{a} = 0.879$  和  $\hat{b} = 0.123$ , 则有  $A_{h5\%}$  (2%, 30%) =  $0.879A_{2\%} + 0.123A_{30\%}$ 。以波数  $\sim A_{h5\%}$  (2%, 30%) 作图, 就可以得到杂化光谱。按照同样规则, 得到浓度为 13%, 15%, 19%, 23% 的 NaCl 水溶液的杂化光谱。杂化光谱  $A_{hc}$  和与之对应的真实光谱  $A_c$  见图 7。观察发现, 虚线表示的杂化光谱与实线表示的真实光谱高度重合, 表明杂化光谱  $A_{hc}$  与真实光谱高度相似。利用差谱技术得到  $\Delta A_{hc} = A_c - A_{hc}$  (2%, 30%), 所有波数条件下,  $\Delta A_{hc}$  均接近零, 也证明了  $A_c \approx A_{hc}$  (2%, 30%)。

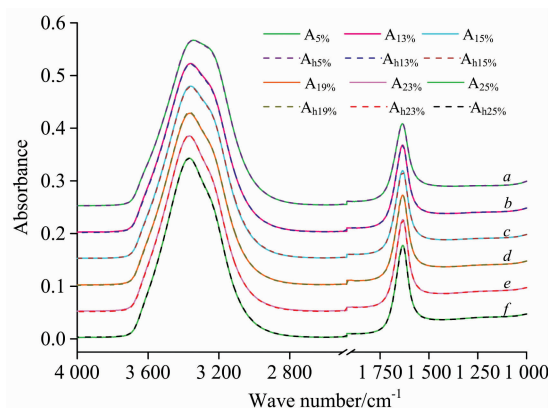


图 7 不同浓度的 NaCl 水溶液的真实光谱 (实线) 与杂化光谱 (点线)

$a$ :  $A_{5\%}$  与  $A_{h5\%}$  (2%, 30%);  $b$ :  $A_{13\%}$  与  $A_{h13\%}$  (2%, 30%);  $c$ :  $A_{15\%}$  与  $A_{h15\%}$  (2%, 30%);  $d$ :  $A_{19\%}$  与  $A_{h19\%}$  (2%, 30%);  $e$ :  $A_{23\%}$  与  $A_{h23\%}$  (2%, 30%);  $f$ :  $A_{25\%}$  与  $A_{h25\%}$  (2%, 30%)

Fig. 7 The real spectra (dashed line) and corresponding hybrid spectra (dotted line) of NaCl aqueous solutions

$a$ :  $A_{5\%}$  and  $A_{h5\%}$  (2%, 30%);  $b$ :  $A_{13\%}$  and  $A_{h13\%}$  (2%, 30%);  $c$ :  $A_{15\%}$  and  $A_{h15\%}$  (2%, 30%);  $d$ :  $A_{19\%}$  and  $A_{h19\%}$  (2%, 30%);  $e$ :  $A_{23\%}$  and  $A_{h23\%}$  (2%, 30%);  $f$ :  $A_{25\%}$  and  $A_{h25\%}$  (2%, 30%)

### 3 结 论

随 NaCl 浓度变化, NaCl 水溶液的傅里叶变换红外光谱形状发生改变。浓度 2%~30% 范围内, NaCl 溶液红外光谱不满足朗伯比尔定律。利用二元线性回归分析和双边夹原理 ( $c_1 < c < c_2$ ), 用  $c_1$  溶液光谱  $A_{c_1}$  和  $A_{c_2}$  溶液光谱  $A_{c_2}$  合成了杂化光谱  $A_{hc}(c_1, c_2) = \hat{a}A_{c_1} + \hat{b}A_{c_2}$ , 研究了杂化光谱性质。主要结论如下:  $c_2$  和  $c_1$  间隔越小, 杂化光谱  $A_{hc}$  与真实光谱

$A_c$  相似度越高, 可根据精度要求选择合适的  $A_{c_1}$  和  $A_{c_2}$  来拟合  $A_{hc}$ 。  $c$  在浓度 2%~30% 之间时, 杂化谱  $A_{hc}(2\%, 30\%) = \hat{a}A_{2\%} + \hat{b}A_{30\%}$  与真实光谱  $A_c$  都高度类似, 结果令人满意。回归系数  $\hat{a}$  和  $\hat{b}$  与溶液浓度  $c$  线性相关, 知道浓度  $c$  就可获得  $\hat{a}$  和  $\hat{b}$ , 再将  $\hat{a}$  和  $\hat{b}$  代入杂化光谱方程, 即可获得相应的杂化光谱。本研究实现了不需制备真实溶液样品即可获得 NaCl 水溶液的红外光谱的目标, 简单高效, 可推广到可溶性无机盐水溶液或者其他不满足朗伯比尔定律的体系中的红外光谱研究。

### References

- [1] Han S Y, Jeong K M, Yoo D E, et al. Journal of Separation Science, 2017, 40(20): 4050.
- [2] Chen N N, Chassenieux C, Nicolai T. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 66.
- [3] Ershov B G, Gordeev A V, Seliverstov A F. Ozone Science & Engineering, 2017, 39(2): 69.
- [4] Zuniga-Hinojosa M A, Martinez J. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(27): 12369.
- [5] Jiang H, Debenedetti P G, Panagiotopoulos A Z. Journal of Chemical Physics, 2019, 150(12): 124502.
- [6] Wu X G, Lu W J, Ou W J, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2017, 48(2): 314.
- [7] Koroleva A V, Matveev V K. Moscow University Physics Bulletin, 2018, 73(4): 388.
- [8] Rauh F, Mizaikoff B. Appl. Spectrosc., 2016, 70(7): 1214.
- [9] Peters R D, Noble S D. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2019, 27(2): 147.
- [10] Max J J, Gessinger V, van Driessche C, et al. The Journal of Chemical Physics, 2007, 126(18): 184507.
- [11] ZHANG Zhen, ZHANG De-cong(张震, 张德聪). Experiment Design and Data Evaluation(实验设计与数据评价). Guangzhou: South China University of Technology Press(广州: 华南理工大学出版社), 2014. 251.
- [12] Kanou M, Kameoka T, Suehara K I, et al. Bioence Biotechnology & Biochemistry, 2017, 81(4): 735.
- [13] Gofurov S, Makhmanov U, Kokhkharov A, et al. Appl. Spectrosc., 2019, 73(5): 503.
- [14] Ito S, Iwaki M, Sugita S, et al. Journal of Physical Chemistry B, 2018, 122(1): 165.
- [15] Sun Q. Vibrational Spectroscopy, 2012, 62: 110.

## To Make a Good Infrared Spectrum in NaCl Aqueous Solution Where Lambert-Beer's Law is Not to be Obeyed

YAO Meng, WANG Hai-shui\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

**Abstract** If the solution concentration  $c$  and the spectral absorbance  $A$  is not obeyed Lambert-Beer's Law, an individual solution sample should be prepared and acquired in order to obtain its infrared spectrum. The binary linear regression analysis and hybrid spectrum were applied to NaCl aqueous solution. The following conclusions have been reached: (1) The infrared spectra of NaCl aqueous solutions with concentrations of  $c_1$ ,  $c_2$  are  $A_{c_1}$ ,  $A_{c_2}$ , respectively. Then the regression equation  $A_{hc}(c_1, c_2) = \hat{a}A_{c_1} + \hat{b}A_{c_2}$  is set up, where the relationship among  $c_1$ ,  $c_2$  and  $c$  is  $c_1 < c < c_2$ . Hybrid spectrum  $A_{hc}(c_1, c_2)$  can be very similar to real spectrum  $A_c$  if  $\hat{a}$  and  $\hat{b}$  values are selected properly. (2) The smaller difference between  $c_2$  and  $c_1$ , the higher similarity between  $A_{hc}(c_1, c_2)$  and  $A_c$  is. (3) The regression equation  $A_{hc}(2\%, 30\%) = \hat{a}A_{2\%} + \hat{b}A_{30\%}$  can be applied to the concentration range 2%~30%. (4) The relationships between  $\hat{a}$  and  $c$ ,  $\hat{b}$  and  $c$  are  $c = -3.592c + 1.0589$  and  $\hat{b} = 3.565c - 0.05515$ . If we select  $c$ , we can easily obtain  $\hat{a}$  and  $\hat{b}$  then  $\hat{a}$  and  $\hat{b}$  are substituted into regression equation  $A_{hc}(c_1, c_2) = \hat{a}A_{c_1} + \hat{b}A_{c_2}$ . All hybrid spectra are very similar to the real spectra and they can even replace the real spectra.

**Keywords** NaCl aqueous solution; Lambert-Beer law; Linear regression analysis; Hybrid spectra

\* Corresponding author

(Received Jul. 13, 2020; accepted Oct. 28, 2020)