

基于水内标的 NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- 拉曼光谱定量分析研究

王淦麟¹, 柳倩¹, 李定明¹, 杨素亮^{1*}, 田国新^{1,2*}

1. 中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413
2. 清华大学核能与新能源研究院, 北京 100084

摘要 拉曼光谱由于重现性差, 在进行定量分析时往往需要内标。在水溶液中, 水在 $2\ 700\sim 3\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 范围伸缩振动拉曼峰很强, 有作为内标的可能性, 但水与溶质的相互作用会导致水伸缩振动拉曼峰形状发生变化, 此外水的占比也会随着溶质浓度的变化而变化, 当溶质浓度较高时需要水的含量进行校正。将这两点因素考虑在内, 研究了以水为内标, 采用拉曼光谱法测量水溶液中 NO_3^- , SO_4^{2-} 和 ClO_4^- 浓度的适用性。不同浓度 NaNO_3 , Na_2SO_4 和 NaClO_4 溶液的拉曼光谱显示随着盐浓度的升高水在 $2\ 700\sim 3\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的拉曼峰呈现出左肩下降右肩上升的变化趋势。将三种盐溶液拉曼光谱中酸根离子拉曼峰面积 ($A_{\text{盐}}$) 和水的拉曼峰面积 ($A_{\text{H}_2\text{O}}$) 的比值 ($R_S = A_{\text{盐}}/A_{\text{H}_2\text{O}}$) 与溶液中酸根离子和水的含量的比值 ($c_{\text{盐}}/c_{\text{H}_2\text{O}}$) 作图, 均呈现出良好的线性关系, 拟合得到三条相关曲线的 R^2 分别为 0.999 1, 0.999 1 和 0.999 4, 说明酸根离子和水的拉曼散射系数均未发生变化或者在同比例变化。虽然水拉曼峰的形状发生了改变, 但并不会影响水作为内标的可行性。在引入水的含量修正后, 经理论推导 $c_{\text{盐}}$ 与 R_S 符合关系式: $c_{\text{盐}} = AR_S/(1+BR_S)$ 。在 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 到近饱和的宽浓度范围内, 将 R_S 对 $c_{\text{盐}}$ 作图, 通过数据拟合获得的 NaNO_3 , Na_2SO_4 和 NaClO_4 的工作曲线分别为 $c_{\text{NaNO}_3} = 18.8R_S/(1+0.6R_S)$ ($R^2 = 0.999\ 1$), $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 20.2R_S/(1+1.0R_S)$ ($R^2 = 0.998\ 8$), $c_{\text{NaClO}_4} = 15.0R_S/(1+0.7R_S)$ ($R^2 = 0.999\ 8$)。 NaNO_3 , Na_2SO_4 和 NaClO_4 的检出限分别为 $0.008\ 0$, $0.005\ 2$ 和 $0.007\ 3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在水拉曼峰形状变化不影响其作内标可行性的基础上, 当溶液中同时存在两种阴离子时, 通过在水含量修正部分加入干扰离子对水含量的影响, 可以在单盐溶液定量工作曲线中加入校正项来消除溶液中干扰离子对待测离子分析结果的干扰, 但当干扰离子浓度较大而待测离子浓度较小时, 干扰离子拉曼峰强度过大会影响到待测离子拉曼峰面积的准确性, 从而使得校正的效果下降。

关键词 水内标; 拉曼光谱; NO_3^- ; SO_4^{2-} ; ClO_4^- ; 定量分析

中图分类号: O657.37 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)06-1855-07

引言

拉曼光谱具有无损测量、分辨率高、可在线测量等特点, 已广泛应用于工业生产、科学研究中阴、阳离子的定性和定量分析测量。然而, 强度受激光功率、容器、仪器波动等多种因素的共同影响, 导致拉曼光谱的重现性差^[1]。内标法是减小光谱的重现性对拉曼测量分析结果影响的一种常用方法, 对溶液中待测物浓度进行定量分析已有相关报道^[2-5]。

在拉曼光谱中, 定量分析样品浓度的依据为频率 ν 处拉曼散射强度 $I(\nu)$ 和样品浓度之间的线性关系^[6]

$$I(\nu) = K(\nu)_A V c_A P_L \quad (1)$$

式(1)中: c_A 为待分析物 A 浓度; V 为样品体积; P_L 为激光功率密度; $K(\nu)_A$ 常数, 和仪器分析及 Raman 散射效率有关。

在测量样品时, 同一样品的体积 V 和仪器激光功率 P_L 保持不变, 则 $I(\nu)_{\text{RA}}$ 和 c_A 成正比。若样品中含有已知浓度为 c_{IS} 的内标物, 则其拉曼散射强度 $I(\nu)_{\text{RIS}}$ 与待测样品浓度 c_A 和拉曼散射强度 $I(\nu)_{\text{RA}}$ 存在如式(2)关系^[7]

$$\frac{I(\nu)_{\text{RA}}}{I(\nu)_{\text{RIS}}} = \frac{K(\nu)_A V c_A P_L}{K(\nu)_{\text{IS}} V c_{\text{IS}} P_L} = \frac{K(\nu)_A c_A}{K(\nu)_{\text{IS}} c_{\text{IS}}} = k \frac{c_A}{c_{\text{IS}}} \quad (2)$$

若外加内标, 那么内标物的浓度固定且已知, 定义 $R_S = \frac{I(\nu)_{\text{RA}}}{I(\nu)_{\text{RIS}}}$, 则 R_S 和待分析物 A 的浓度直接相关。根据式(2), k

收稿日期: 2021-04-29, 修订日期: 2021-06-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(ED17001203), 稳定基础科研计划项目资助

作者简介: 王淦麟, 1999 年生, 中国原子能科学研究院硕士研究生 e-mail: cglwang@163.com

* 通讯作者 e-mail: gtian@ciae.ac.cn; ysl79@ciae.ac.cn

$\frac{1}{c_{IS}}$ 值可通过标准曲线的斜率获得。测定未知样时,通过读取样品拉曼光谱图中的 R_s 值,便可计算待分析物 A 的浓度。但是,内标物的选择有很多准则,如内标物与待测物的拉曼信号强度相当、不与待测物拉曼光谱互相干扰、物理和化学性质稳定、不与溶液中已有物质尤其是待分析物发生反应等,想找到一个合适的内标并不容易。同时,外加内标物质导致样品成分的破坏,也不利于发挥拉曼光谱无损检测的优势。

若发挥拉曼光谱简便易测的优势、同时又满足测量准确度的要求,选择测量体系中固有的物质为内标是一个合适的解决方案。在水溶液体系中,水是溶液的溶剂,具有作为内标的可能性。目前已经报道的大多数研究对象是稀溶液,稀溶液中水的浓度与纯水溶液中水的浓度相差不大,溶质引起的水浓度变化可以忽略不计,即认为 c_{IS} 不随 c_A 的变化而变化^[8-10]。但当溶液中溶质浓度较高时,溶液中水浓度的变化较大而不能被忽略,必须引入水浓度的校正。此外,溶质浓度较大时,溶质与水之间的相互作用增强,也可能影响水的拉曼信号。随着盐浓度增加,水在 2 700~3 900 cm^{-1} 范围内拉曼峰的形状会发生明显变化。

本研究从理论分析和实验验证两个方面探讨在高浓度溶液中采用拉曼光谱以水为内标对溶质进行定量分析时的两个问题。研究中考虑盐浓度变化对溶液中水的浓度影响,选择 0.1~6.8 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液、0.1~1.7 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液、0.1~8.9 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaClO_4 溶液为研究对象,建立了以溶剂水为内标对 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 ClO_4^- 浓度进行定量分析的方法。并在单一溶质体系的基础上,讨论了在两种阴离子盐共存体系中如何消除干扰离子对待分析离子分析结果的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

NaNO_3 (AR, $\geq 99.0\%$)、 Na_2SO_4 (AR, $\geq 99.0\%$)、国药集团; NaClO_4 ($\geq 99\%$)、阿拉丁试剂公司。

Horibai HR550 模块化拉曼光谱仪,配置了 50 \times 和 100 \times 物镜成像,液体检测样品池,CCD 检测器,激光波长为 532 nm,最大功率 100 mW,测量光栅大小为 1 800 /mm,测量样品前使用单晶硅标准样品进行校正。

1.2 方法

NaNO_3 、 Na_2SO_4 和 NaClO_4 工作曲线的绘制:分别准确称量一定质量的 NaNO_3 、 Na_2SO_4 和 NaClO_4 和去离子水混合,然后测量溶液的密度,分别计算 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 NaClO_4 和水的浓度。按照以上方法配制 0.1~6.8 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液、0.1~1.7 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液、0.1~8.9 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaClO_4 溶液,然后在 200~4 000 cm^{-1} 范围内采集拉曼光谱, NaNO_3 和 Na_2SO_4 拉曼光谱采集时间为 10 s, NaClO_4 拉曼光谱采集时间为 6 s,采集循环次数均为 3 次,激光输出功率 100%。

双阴离子溶液实验:按照单一溶质溶液配制方法配制含

有不同 NaClO_4 浓度并具有一定浓度梯度的 NaNO_3 、 Na_2SO_4 溶液和含有不同 NaNO_3 浓度的具有一定浓度梯度的 Na_2SO_4 溶液,然后在 200~4 000 cm^{-1} 范围内采集拉曼光谱,拉曼光谱采集时间为 10 s,采集循环次数为 3 次,激光功率 100%。

2 结果与讨论

2.1 NaNO_3 、 Na_2SO_4 和 NaClO_4 工作曲线的绘制

图 1(a), (c) 和 (e) 分别为不同浓度 NaNO_3 、 Na_2SO_4 和 NaClO_4 溶液的拉曼光谱图。 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 ClO_4^- 的对称伸缩振动分别在 1 047, 981 和 934 cm^{-1} 处出峰,是各自拉曼活性最强的振动模式。选择这三个峰作为三个阴离子的分析峰,以峰面积表示各自的拉曼强度,分别记为 $A_{\text{NO}_3^-}$ 、 $A_{\text{SO}_4^{2-}}$ 和 $A_{\text{ClO}_4^-}$ 。以 2 700~3 900 cm^{-1} 范围内的峰面积作为 H_2O 的拉曼峰强度,记为 $A_{\text{H}_2\text{O}}$ 。从 NaNO_3 、 Na_2SO_4 和 NaClO_4 的拉曼光谱图 [图 1(a), (c), (e)] 中可以看到,随着 NaNO_3 、 Na_2SO_4 和 NaClO_4 的浓度增大,水峰的形状在发生变化,表明水分子之间的结构也在发生变化。式(2)成立的一个前提是随着浓度的变化溶质和内标的拉曼散射系数不发生变化或者二者同比例变化。在水的组成结构发生变化的情况下,水的拉曼散射系数是否满足两个条件其中之一是采用水作为内标时必须考虑的因素。将 $A_{\text{NO}_3^-}$ 、 $A_{\text{SO}_4^{2-}}$ 、 $A_{\text{ClO}_4^-}$ 统一记为 $A_{\text{盐}}$,根据式(2)将 $A_{\text{盐}}/A_{\text{H}_2\text{O}}$ 对 $c_{\text{盐}}/c_{\text{H}_2\text{O}}$ 作图。如图 1(b), (d) 和 (f) 所示,几种盐溶液峰强度与水含量都呈现出良好线性关系,拟合得到的 R^2 分别为 0.999 1, 0.999 1 和 0.999 4。图 1 表明,在实验的浓度范围内,水的拉曼散射都遵守了式(2)。故以水为内标,分别对浓度为 0.1~6.8 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液、0.1~1.7 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液、0.1~8.9 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaClO_4 溶液中的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 ClO_4^- 进行定量分析是可行的。

对于单溶质的盐溶液,随着盐浓度 $c_{\text{盐}}$ 的增大,水浓度 $c_{\text{H}_2\text{O}}$ 也在相应减小,有研究显示在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中当 $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \leq 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 二者之间具有如式(3)所示的近似关系^[11]。

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \alpha c_{\text{盐}} \quad (3)$$

式(3)中, α 为常数, $c_{\text{H}_2\text{O}}^0$ 为室温和标准大气压下纯水的浓度,也可视为常数。

本实验中 NaNO_3 和 NaClO_4 的最大浓度分别为 6.8 和 8.9 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,假设在更高盐浓度下式(3)仍成立,结合式(2)推导可得 $c_{\text{盐}}$ 与 R_s 存在如式(4)关系

$$c_{\text{盐}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^0 R_s / k}{1 + \alpha R_s / k} \quad (4)$$

令 $A = c_{\text{H}_2\text{O}}^0 / k$, $B = \alpha / k$,则式(4)可以简化为 $c_{\text{盐}} = \frac{AR_s}{1 + BR_s}$ 。

在 NaNO_3 、 Na_2SO_4 和 NaClO_4 浓度从 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 到近饱和范围内,以 R_s 即 $A_{\text{盐}}/A_{\text{H}_2\text{O}}$ 为横坐标,以 $c_{\text{盐}}$ 为纵坐标作图,如图 1(b), (d) 和 (f) 所示。 NaNO_3 、 Na_2SO_4 和 $\text{Na-$

ClO_4^- 的定量分析工作曲线如表 1 所示， R^2 分别为 0.999 1，0.998 8 和 0.999 8。结果表明，式(3)采用的近似方法也可应用于从 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 到近饱和范围内的 NaNO_3 ， Na_2SO_4 和

NaClO_4 溶液中水浓度的校正。经计算本实验所用仪器对 NaNO_3 ， Na_2SO_4 和 NaClO_4 的检测限分别为 0.008 0，0.005 2 和 $0.007 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [12]。

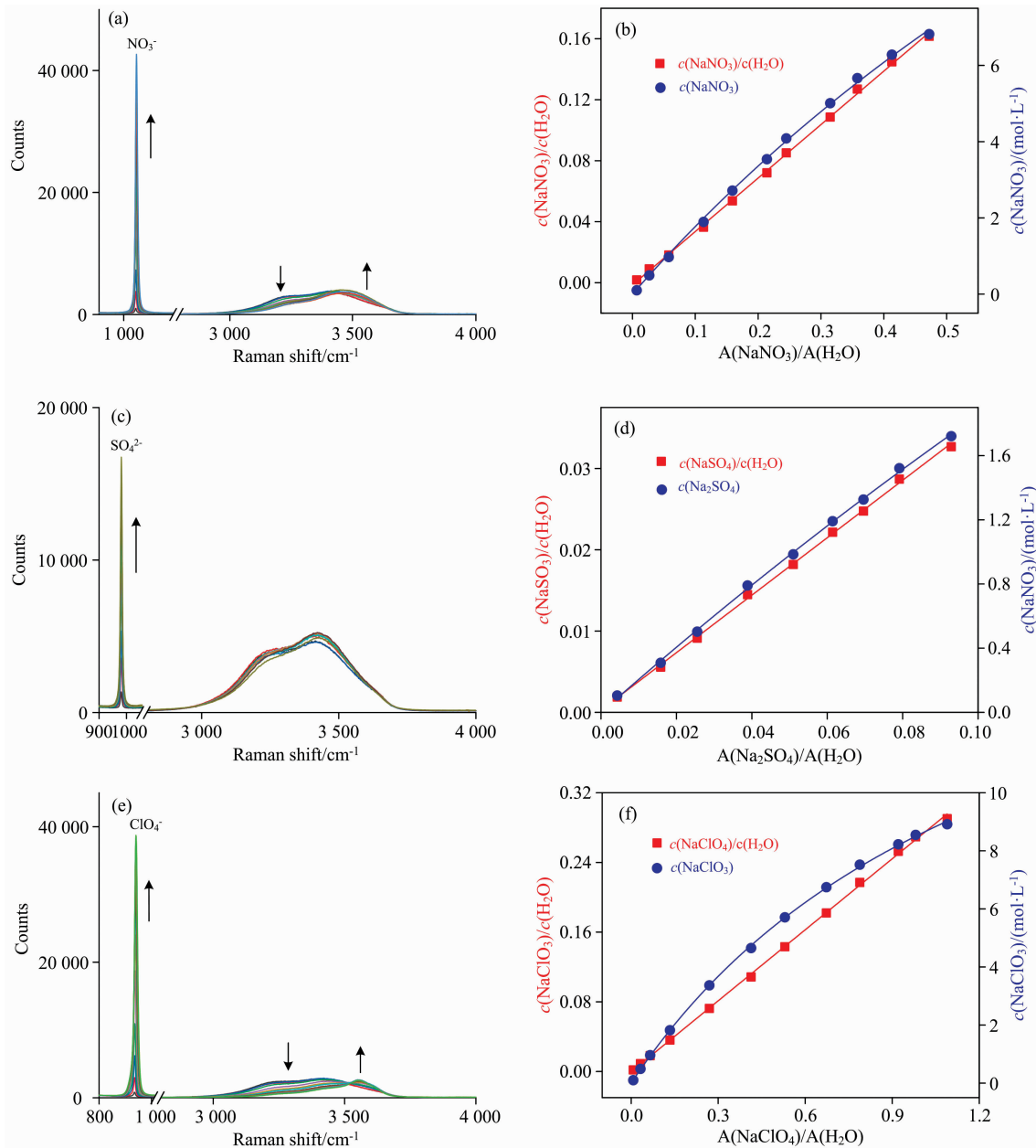


图 1 不同浓度 NaNO_3 (a, b)， Na_2SO_4 (c, d)， NaClO_4 (e, f) 溶液拉曼光谱及以水为内标的定量关系曲线

$c_{\text{NaNO}_3} = 0.1 \sim 6.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0.1 \sim 1.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c_{\text{NaClO}_4} = 0.1 \sim 8.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig. 1 Raman spectra of NaNO_3 (a, b)， Na_2SO_4 (c, d)， NaClO_4 (e, f) solutions with different concentrations and working curves with water as internal standard

$c_{\text{NaNO}_3} = 0.1 \sim 6.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0.1 \sim 1.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c_{\text{NaClO}_4} = 0.1 \sim 8.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.2 双阴离子溶液实验

1.2 节实验中所用的溶液均为 NaNO_3 ， Na_2SO_4 和 NaClO_4 的单一盐溶液。从图 1 可以看出，随着 NO_3^- ， SO_4^{2-} 和 ClO_4^- 浓度的增加，水的拉曼峰形状也在发生变化，且变化程度和模式也不同。为了探究溶液中两种阴离子共存时对定量分析的结果影响，配制两两混合的溶液进行实验。由于

NO_3^- ， SO_4^{2-} 和 ClO_4^- 拉曼峰位置较近，当浓度较高时其拉曼峰底部存在轻微的重叠，不能再直接用积分的方式确定其峰面积，因此对该部分光谱数据进行处理时，使用 Voigt 函数对拉曼光谱进行多峰拟合而获得 NO_3^- ， SO_4^{2-} ， ClO_4^- 的峰面积 [13]。

溶液中存在两种溶质 A, B 时，根据式(3)得到式(5)

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{H}_2\text{O}}^0 - a_A c_A - a_B c_B \quad (5)$$

若 A 为分析对象, B 为干扰项, 则根据式(2)得到式(6)和式(7)

$$R_{\text{S1}} = \frac{A_A}{A_{\text{H}_2\text{O}}} = k_1 \frac{c_A}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6)$$

$$R_{\text{S2}} = \frac{A_B}{A_B} = k_2 \frac{c_B}{c_B} \quad (7)$$

联立式(5)、式(6)和式(7)式并整理得

$$c_A = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^0 R_{\text{S1}} / k_1}{1 + \frac{a_A R_{\text{S1}}}{k_1} + \frac{a_B k_2 R_{\text{S1}}}{k_1 R_{\text{S2}}}} \quad (8)$$

表 1 NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaClO_4 定量分析工作曲线

Table 1 Working curves curve of NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaClO_4

盐	A	B	工作曲线	R^2
NaNO_3	18.8	0.6	$c = 18.8R_S / (1 + 0.6R_S)$	0.999 1
Na_2SO_4	20.2	1.0	$c = 20.2R_S / (1 + 1.0R_S)$	0.998 8
NaClO_4	15.0	0.7	$c = 15.0R_S / (1 + 0.7R_S)$	0.999 8

注: $A = c_{\text{H}_2\text{O}}^0/k$, $B = a/k$, $c_{\text{H}_2\text{O}}^0$ 为实验条件下纯水的浓度, k 和 a 为式(2)和式(3)中的参数

Note: $c_{\text{H}_2\text{O}}^0$ is the concentration of pure water under experimental conditions, k and a are the parameters in Formula (2) and Formula (3)

对比式(4)和式(8)可以发现 B 的影响通过分母上的

$\frac{a_B k_2 R_{\text{S1}}}{k_1 R_{\text{S2}}}$ 项来体现, 其中的 a_B , k_1 和 k_2 均为常数, R_{S1} 和 R_{S2}

可以从拉曼光谱图数据计算得到, 从而计算 c_A 值。为评价式(8)的有效性, 对于双阴离子混合溶液分别选择式(4)和式(8)计算出未经过校正的和经过校正的拉曼光谱的浓度测量结果, 并和配制的浓度值进行比较, 计算偏差。

2.2.1 NaClO_4 - NaNO_3 混合溶液

表 2 和表 3 为 NaClO_4 - NaNO_3 混合溶液中 NaNO_3 和 NaClO_4 的分析结果偏差。当采用式(4)计算时, 由于溶液中存在一定含量的干扰离子 B, 此时 $c_A = \frac{(c_{\text{H}_2\text{O}}^0 - a_B c_B) R_{\text{S1}} / k_1}{1 + \frac{a_A R_{\text{S1}}}{k_1}}$

$< \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^0 R_{\text{S1}} / k_1}{1 + \frac{a_A R_{\text{S1}}}{k_1}}$, 故式(4)的计算值会偏大。式(8)由于引入的

校正项位于分母上且大于零, 因此式(8)的计算值会小于式(4)的计算值。表 2 和表 3 中式(8)的计算值偏差的绝对值普遍小于式(4)的计算值偏差的绝对值, 因此式(8)的校正是有有效的。表 4 中 NaNO_3 浓度大于 $4.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 根据式(8)计算的 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下 NaClO_4 的分析偏差依然比较大, 这或许是因为 NaNO_3 和 NaClO_4 浓度差过大引起的拉曼强度差异过大导致 NaClO_4 拉曼强度偏大造成的, 因此建议此时只对 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上的 NaClO_4 进行分析。

表 2 不同浓度 NaClO_4 下 NaNO_3 分析结果偏差

Table 2 Deviation of NaNO_3 analysis results under different concentrations of NaClO_4

c_{NaClO_4} / $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_{\text{NaNO}_3} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$									
	1.6		3.0		4.2		5.3		6.3	
	(4)	(8)	(4)	(8)	(4)	(8)	(4)	(8)	(4)	(8)
0.17	1.4	0.5	2.6	1.8	2.7	1.9	3.1	2.3	1.9	1.1
0.35	7.1	5.1	8.1	6.2	6.5	4.6	5.0	3.2	2.9	1.3
0.52	9.8	6.6	7.8	4.7	6.7	3.8	4.3	1.7	3.8	1.4
0.70	8.2	4.2	6.2	2.4	5.0	1.5	3.2	-0.2	5.7	2.5

注: (4)和(8)分别代表式(4)和式(8); 偏差单位: %

Note: (4) and (8) represent Formula (4) and Formula (8) respectively; Unit of deviation: %

表 3 不同浓度 NaNO_3 下 NaClO_4 分析结果偏差

Table 3 Deviation of NaClO_4 analysis results under different concentrations of NaNO_3

c_{NaNO_3} / $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_{\text{NaClO}_4} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$							
	0.17		0.35		0.52		0.70	
	(4)	(8)	(4)	(8)	(4)	(8)	(4)	(8)
1.6	3.0	-1.8	3.7	-1.4	3.4	-1.6	3.7	-1.4
3.0	7.7	-1.8	9.7	-0.6	8.5	-1.5	8.4	-1.8
4.2	31.3	14.3	27.2	10.4	19.2	3.6	19.9	4.0
5.3	41.7	17.4	36.4	13.4	23.6	3.0	27.2	5.7

2.2.2 NaClO_4 - Na_2SO_4 混合溶液

表 4 和表 5 为 NaClO_4 - Na_2SO_4 混合溶液中 Na_2SO_4 和 NaClO_4 的分析结果偏差。可以发现式(8)计算值偏差的绝对值普遍大于式(4)计算值偏差的绝对值, 即校正反而使得分析偏差增大。根据之前的分析, 式(4)的计算值应该比实际值偏大, 但在表 4 和表 5 中大多数式(4)计算出来的偏差是

负数, 说明从光谱计算得到的 R_S 值偏小且其影响超过了校正项的影响。从图 2(b)可以看到由于 SO_4^{2-} 和 ClO_4^- 的拉曼峰位置最相近, 其重叠也最明显, 推测可能是分峰拟合导致的酸根拉曼峰面积偏小。如何对这一混合体系中两种阴离子的相互影响进行有效的校正, 还需要进一步优化解峰的方法。

表 4 不同浓度 NaClO_4 下 Na_2SO_4 分析结果偏差Table 4 Deviation of Na_2SO_4 analysis results under different concentrations of NaClO_4

c_{NaClO_4} /($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ /($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)									
	0.4		0.7		1.0		1.3		1.5	
	(4)	(8)	(4)	(8)	(4)	(8)	(4)	(8)	(4)	(8)
0.20	-2.2	-3.2	-0.6	-1.5	-2.4	-3.3	-2.2	-3.1	-3.8	-4.1
0.39	-0.9	-2.8	-3.2	-5.0	-2.6	-4.4	-1.9	-3.7	4.7	2.9
0.58	-3.6	-6.3	-2.7	-5.4	-0.8	-3.6	-0.2	-2.9	-2.8	-5.4
0.76	-4.2	-7.7	-3.1	-6.6	-2.4	-6.0	-1.9	-5.5	-1.4	-4.9

表 5 不同浓度 Na_2SO_4 下 NaClO_4 分析结果偏差Table 5 Deviation of NaClO_4 analysis results under different concentrations of Na_2SO_4

$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ /($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	c_{NaClO_4} /($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)							
	0.20		0.39		0.58		0.76	
	(4)	(8)	(4)	(8)	(4)	(8)	(4)	(8)
0.4	-4.2	-6.1	0.4	-1.6	-2.1	-4.0	-0.4	-2.2
0.7	-0.8	-4.2	-1.2	-4.4	-1.2	-4.4	0.4	-2.9
1.0	-1.9	-6.4	0.5	-4.1	0.3	-3.9	1.0	-3.6
1.3	-2.3	-8.0	0.1	-5.8	0.7	-5.3	1.6	-4.4
1.5	-2.3	-9.0	-6.2	-13.2	-0.7	-7.5	1.9	-5.3

表 6 不同浓度 NaNO_3 下 Na_2SO_4 分析结果偏差Table 6 Deviation of Na_2SO_4 analysis results under different concentrations of NaNO_3

c_{NaNO_3} /($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ /($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)									
	0.4		0.7		1.0		1.3		1.6	
	(4)	(8)	(4)	(8)	(4)	(8)	(4)	(8)	(4)	(8)
0.20	-1.8	-2.4	-1.7	-2.2	-0.9	-1.5	-0.7	-1.4	-4.0	-4.6
0.49	0.2	-1.2	1.3	-2.7	-0.1	-1.5	-1.5	-2.9	-1.8	-3.2
0.78	-2.7	-4.9	4.4	1.9	-1.8	-4.1	-2.2	-4.5	-0.7	-3.0
1.03	-4.1	-6.8	-1.9	-4.8	0.1	-2.9	0.2	-2.9	-1.6	-4.6

表 7 不同浓度 Na_2SO_4 下 NaNO_3 分析结果偏差Table 7 Deviation of NaNO_3 analysis results under different concentrations of Na_2SO_4

$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ /($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	c_{NaClO_4} /($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)							
	0.20		0.49		0.78		1.03	
	(4)	(8)	(4)	(8)	(4)	(8)	(4)	(8)
0.4	19.5	17.1	14.0	11.6	3.0	1.1	4.7	2.7
0.7	20.3	16.2	9.3	5.7	7.0	3.4	3.9	0.5
1.0	25.7	19.7	13.4	8.1	2.2	-2.2	7.7	2.6
1.3	39.3	30.7	17.9	10.9	6.3	0.3	11.0	4.3
1.6	44.4	33.9	20.8	11.9	11.0	3.2	12.1	3.9

2.2.3 NaNO_3 - Na_2SO_4 混合溶液

表 6 和表 7 为 NaNO_3 - Na_2SO_4 混合溶液中 NaNO_3 和 Na_2SO_4 的分析结果偏差。可以发现 Na_2SO_4 的 R_S 值依旧偏小。但 NaNO_3 的分析结果偏差情况和 NaClO_4 - NaNO_3 溶液实验中的情况基本一致, 且当 NaNO_3 浓度大于 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时分析结果较好。

3 结 论

通过对溶液中水含量变化的校正, 建立了以水为内标, 采用拉曼光谱对 NaNO_3 , Na_2SO_4 和 NaClO_4 溶液中的

NO_3^- , SO_4^{2-} 和 ClO_4^- 进行定量分析的方法。在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 到近饱和的宽浓度范围内, 对单一 NaNO_3 , Na_2SO_4 和 NaClO_4 盐溶液中阴离子测定的工作曲线分别为 $c_{\text{NaNO}_3} = 18.8R_S/(1+0.6R_S)$ ($R^2 = 0.9991$), $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 20.2R_S/(1+1.0R_S)$ ($R^2 = 0.9988$), $c_{\text{NaClO}_4} = 15.0R_S/(1+0.7R_S)$ ($R^2 = 0.9998$), 检出限分别为 0.0080 , 0.0052 和 $0.0073 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。溶液中同时存在两种阴离子时可以通过在单盐溶液定量分析工作曲线中加入校正项来消除溶液中干扰离子对待分析离子分析结果的干扰。水在 $2700 \sim 3900 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼峰的形状随着 NaNO_3 , Na_2SO_4 和 NaClO_4 浓度的变化而改变, 但不会影响其作为内标的可行性。

References

- [1] BAI Xue, LI Ding-ming, CHANG Zhi-yuan, et al(白雪, 李定明, 常志远, 等). Journal of Nuclear and Radiochemistry(核化学与放射化学), 2015, 37(3): 143.
- [2] Liu Q, Zhang Q, Yang S, et al. Dalton Transactions, 2017, 46(39): 13180.
- [3] Zhang Q, Zhu H, Chang Z, et al. Analytical Methods, 2016, 8(7): 1549.
- [4] Conrad J, Sasidharanpillai S, Tremaine P R. The Journal of Physical Chemistry B, 2020, 124(13): 2600.
- [5] Wong M K, Shariff A M, Bustam M A. RSC Advances, 2016, 6(13): 10816.
- [6] Pelletier M J. Applied Spectroscopy, 2003, 57(1): 20A.
- [7] Aarnoutse P J, Westerhuis J A. Analytical Chemistry, 2005, 77(5): 1228.
- [8] Bai X, Li D M, Chang Z Y, et al. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015, 305(2): 643.
- [9] Duraipandian S, Knopp M M, Pollard M R, et al. Analytical Methods, 2018, 10(29): 3589.
- [10] Li L, Xin Z, Luan Z, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2018, 49(10): 1722.
- [11] Wu J, Zheng H. Chemical Geology, 2010, 273(3-4): 267.
- [12] Kauffmann T H, Fontana M D. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 209: 154.
- [13] Yuan X, Mayanovic R. Applied Spectroscopy, 2017, 71(10): 2325.

Quantitative Analysis of NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- With Water as Internal Standard by Raman Spectroscopy

WANG Gan-lin¹, LIU Qian¹, LI Ding-ming¹, YANG Su-liang^{1*}, TIAN Guo-xin^{1, 2*}

1. Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract Internal standard is often required when using Raman spectroscopy for quantitative analysis due to the poor reproducibility of the Raman spectrum. In aqueous solutions, the stretching vibration Raman peak of water at $2\ 700\sim 3\ 900\ \text{cm}^{-1}$ has a strong intensity and may be used as an internal standard, but the interaction of water and solute will cause the shape of the water stretching vibration Raman peak to change. In addition, the concentration of water will also change with the change the solute concentration. When the solute concentration is high, the water concentration needs to be corrected. Taking these two factors into consideration, quantitative analyses of NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- in aqueous solutions with Raman spectroscopy are investigated, focusing on evaluating water as an internal standard. The Raman spectra of different concentrations of NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaClO_4 solutions show that with the increase of salt concentration, the Raman peak of water in the range of $2\ 700\sim 3\ 900\ \text{cm}^{-1}$ presents a trend that the left shoulder drops and the right shoulder rise. However, there exists a good linear relationship between $A_{\text{salt}}/A_{\text{H}_2\text{O}}$ and $c_{\text{salt}}/c_{\text{H}_2\text{O}}$ in NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaClO_4 solutions, where A represents the area of the Raman peak and c represents the concentration, and the R^2 of the three fitting curves are 0.999 1, 0.999 1, 0.999 4, respectively. This indicates that the Raman scattering coefficients of acid ions and water do not change or change in the same proportion. So, although the shape of the water Raman peak having changed, the feasibility of water as an internal standard is not affected. After introducing the correction of the concentration of water, it is theoretically deduced that c_{salt} and conform to the relationship: $c_{\text{salt}} = AR_S/(1+BR_S)$, where $R_S = A_{\text{salt}}/A_{\text{H}_2\text{O}}$. In a wide concentration range from $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ to near saturation, the standard working curves for NaNO_3 , Na_2SO_4 , and NaClO_4 are obtained to be $c_{\text{NaNO}_3} = 18.8R_S/(1+0.6R_S)$ ($R^2 = 0.999\ 1$), $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 20.2R_S/(1+1.0R_S)$ ($R^2 = 0.998\ 8$), and $c_{\text{NaClO}_4} = 15.0R_S/(1+0.7R_S)$ ($R^2 = 0.999\ 8$), respectively. The limit of detection (LOD) of NaNO_3 , Na_2SO_4 and NaClO_4 are found to be $0.008\ 0$, $0.005\ 2$ and $0.007\ 3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. On the basis that the shape change of the water Raman peak does not affect its feasibility as an internal standard, when there are two salts in a solution, a water concentration correction for the second salt can be made to improve the quantitative analysis based on the standard curves for the single salt solutions. However, the correction result is limited when the second salt concentration is too large, and the first salt concentration is relatively small because the accuracy of the Raman peak area of the first salt will be affected due to the too large Raman intensity of the second salt.

Keywords Water internal standard; Raman spectroscopy; NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- ; Quantitative analysis

* Corresponding authors

(Received Apr. 29, 2021; accepted Jun. 22, 2021)

《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的专业学术期刊。国内外公开发行,从 2004 年起为月刊,大 16 开本,每期 332 页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以 8000 字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要,下同)为宜。
2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过 5000 字。
3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过 10000 字。
4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过 5000 字。
5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以 3000~4000 字为宜。

稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家级基金或国家自然科学基金资助情况。
2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须是网上在线投稿(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以 800 字为宜,英文摘要(建议经专业英语翻译机构润色)与中文摘要要对照;另附关键词。要求来稿应达到“齐、清、定”,中文、英文文字通顺,方可接受送审。
3. 为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊只接收网上在线投稿,不接收以邮寄方式或 e-mail 方式的投稿,严禁“一稿多投”,对侵权、抄袭、剽窃等学术不端行为,一经发现,取消三年投稿资格。
4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。如作者特殊要求需出彩色插图者,必须在投稿时事先加以说明,并承担另加的彩印费用。图幅大小:单栏图 7.5cm(宽)×6cm(高);双栏图:14cm(宽)×6cm(高);图中数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用 6 号字。电子文档中除实物图外,曲线图要用 Matlab, Excel, Visio 或 Origin 等软件制作,稿件中图片的原图并转成相应(可编辑)的文件格式(.fig, .xls, .vsd, .opj),非“.jpg”格式的文档,随电子版修改稿一同发送到本刊的修改稿专用邮箱。
5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关 GB 标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词头用正体字母。
6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。
7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;以 15~20 条为宜。内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。
8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话和两个 e-mail,以便及时联系。

稿件处理

1. 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的稿件处理意见。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿在 30 天内寄回编辑部,并作为作者最终定稿(当作者接到校样时,以此修改稿为准进行校对,请勿再做大的改动),若二个月内编辑部没收到修改稿,将视为自行撤稿处理。
2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。
3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样刊 2 册。
4. 遵照《中华人民共和国著作权法》,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给《光谱学与光谱分析》期刊社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律认为已获作者授权认可。
5. 修改稿请寄:100081 北京市海淀区学院南路 76 号(南院南门),《光谱学与光谱分析》期刊社(收)
电话:010-62182998 或 62181070 传真:010-62181070
e-mail: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com 网址: http://www.gpxygpfx.com