

利用喇曼光谱测定物质的浓度

少年班系

邵磊

PB04000613

2006 12 26

- 尝试绘制喇曼光谱强度和浓度的分析曲线，验证光谱强度和浓度的正比关系
- 进一步了解喇曼光谱在定量分析中的应用

1.喇曼光谱的原理

- 喇曼效应起源于分子振动(和点阵振动)与转动
- 同一喇曼谱线的位移与入射光的波长无关,只和样品的振动转动能级有关;

2.利用喇曼光谱测定物质浓度的原理

- 粗略地看，按波尔兹曼分布律，处于激发态的分子数与处于正常态分子数之比是：

$$N_i / N_0 = (g_i / g_0) \times \exp(-(E_i - E_0) / kT)$$

其中 g 为该状态下的简并度，对于振动态， $g_i = g_0 = 1$ 当温度一定，对应于某一条谱线的 N_i 与 N_0 的比值是固定的， N_i 所对应的特征峰的强度大小可以表征 N_0 的大小，从而由某一物质一特征峰强度的相对大小可确定溶液中此物质的浓度。

拉曼光谱定量分析

- 拉曼光谱定量分析据为:

$$I = K\Phi C \int_0^b e^{-(\ln 10)(k' + k)z} h(z) dz$$

式中:**I**-光学系统所收集到的样品表面拉曼信号强度, **K**-分子的拉曼散射截面积, **Φ**-样品表面的激光入射功率, **k**、**k'**-分别是入射光和散射光的吸收系数, **z**-入射光和散射光通过的距离, **h(z)** -光学系统的传输函数, **b**-样品池的厚度。

由上式可以看出，在一定条件下，拉曼信号强度与产生拉曼散射的待测物浓度成正比。

即：

$$I \propto C$$

入射激光的功率,样品池厚度和光学系统的参数也对喇曼信号强度有很大的影响,任何一物质的引入都会对被测体系带来某种程度的污染,这等于引入了一些误差的可能性,会对分析的结果产生一定的影响。

所以在进行定量分析时,最好的方法是
直接应用光谱强度和浓度的分析曲线,
对样品进行测定

作光谱强度和浓度的分析曲线最主要的问题是分析曲线(纵坐标为光谱强度，横坐标为样品浓度)易产生非线性，其原因有：

- 1)分析样品对散射光产生了部分吸收；
- 2)激光光源发射强度不稳定；
- 3)在样品分析测定过程中，上一个样品和下一个样品之间存在着线性差异。

解决:内标法：在样品中不加入任何其它基准物，只以样品溶剂中某些稳定的波峰作为标准进行的测定。

外标法：在样品中加入一定的基准物，以基准物的特征峰作为标准进行的测定。一般用于校正纵坐标的测定误差，对有机溶剂，所选的基准物一般是四氯化碳。

实验中我所使用的溶剂和溶质分别是酒精和四氯化碳
测四氯化碳的光谱强度和浓度的分析曲线

对乙醇的光谱的分析：

— 对乙醇来说880cm⁻¹,1078 cm⁻¹和1254cm⁻¹
三个喇曼带特征最明显，

$$\text{由公式 } \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} = \Delta\nu$$

可以算得在瑞利散射的波长为532nm时，上述三
条特征线分别对应于谱线中的
558nm,564nm,570nm

对四氯化碳的光谱的分析:

我们知道, N 个原子构成的分子有 $(3N-6)$ 个内部振动自由度。因此分子可以有9个 $(3 \times 5 - 6)$ 自由度, 或称为9个独立的简正振动。根据分子的对称性, 这9种简正振动可归纳成下列四类:

(1) 四个Cl原子沿各自与C的连线同时向外或向内运动, 非简并, 振动频率相当于波数 $= 458 \text{ cm}^{-1}$ 。(在瑞利线为 532.0 nm 的谱线中对应的波长为

545.3 nm)

(2) 四个Cl沿垂直于各自与C的连线方向运动并且保持重心不变。二重简并: 第一种, 两个Cl在它们与C形成的平面内运动; 第二种, 两个Cl垂直于上述平面而运动。由于两种情形中力常数相同, 振动频率是简并的, 相当于波数 $= 221 \text{ cm}^{-1}$ 。(在瑞利线为 532.0 nm 的谱线中对应的波长为 **538.3 nm**)

(3) 原子平行于正方形的一边运动, 四个Cl原子同时平行于该边反向运动, 分子重心保持不变, 三重简并, 频率相当于波数 $= 776 \text{ cm}^{-1}$ 。(在瑞利线为 532.0 nm 的谱线中对应的波长为 **554.9 nm**)

(4) 两个Cl沿立方体一面的对角线作伸缩运动, 另两个在对面作位相相反的运动, 也是三重简并。相当于波数 $= 314 \text{ cm}^{-1}$ 。(在瑞利线为 532.0 nm 的谱线中对应的波长为 **541 nm**)

因此, 分子振动喇曼光谱应有4个基本谱线, 根据实验中测得各谱线的**相对强度** **545.3 nm** 的为最强。

(F) 信息/视图 (V) 工作 (W) 读取数据 (R) 数据图形处理 (D) 域值窗口 (Y) 关于 (H)



高级 (Advanced)

数据 (Data)

系统 (System)

参数设置 (Setup)

作方式

式 波长方式

隔 0.1 nm

作范围

始波长 515.0 nm

止波长 560.0 nm

大值 60000.0

小值 0.0

作状态

高压 7

值 21

分时间

80 ms

使用陷波滤光器

L D S



当前寄存器

寄存器-1

样品名称

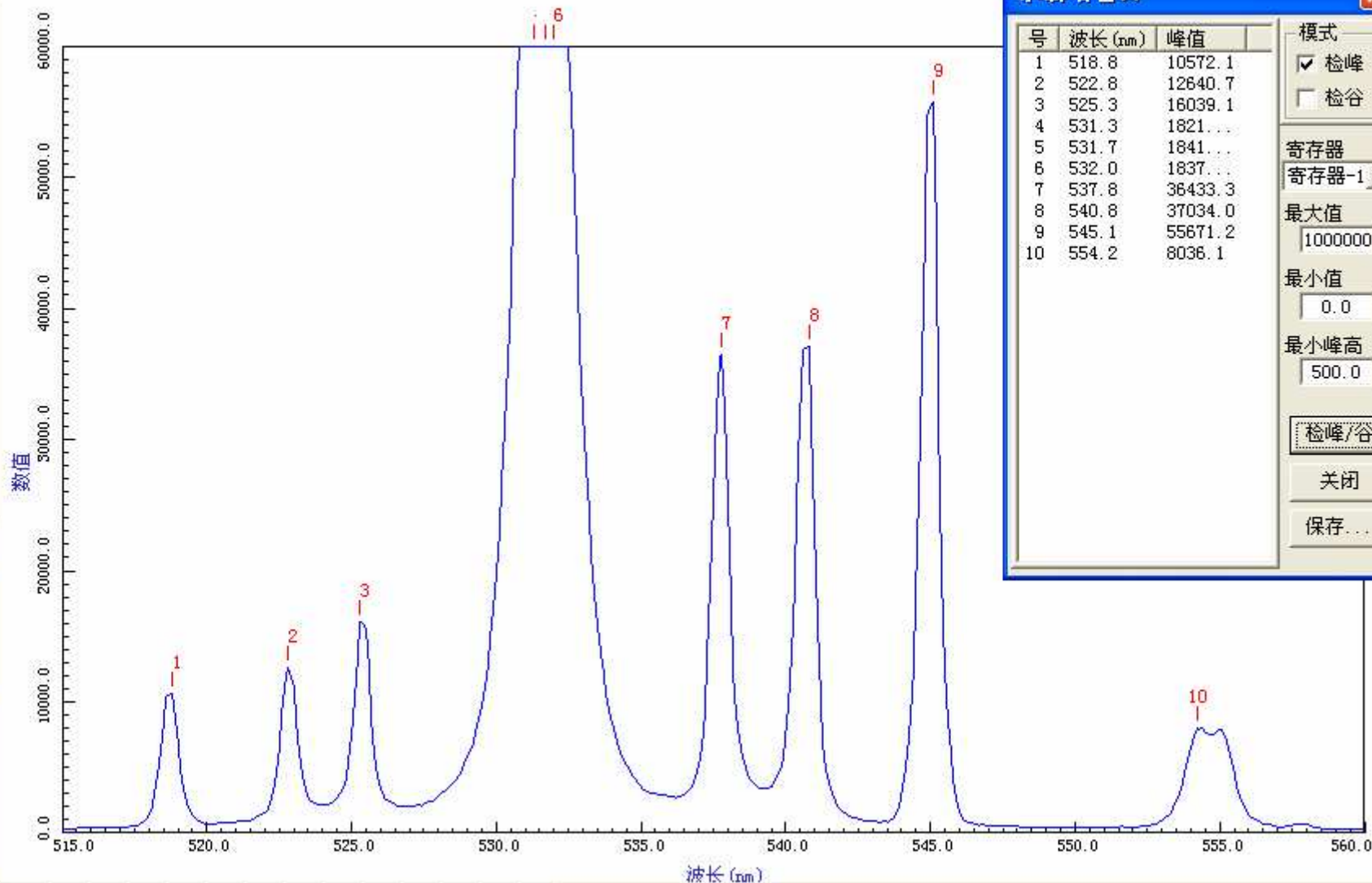
无

操作人

无

当前波长

543.4 nm



寻峰/谷窗口

号	波长 (nm)	峰值
1	518.8	10572.1
2	522.8	12640.7
3	525.3	16039.1
4	531.3	1821...
5	531.7	1841...
6	532.0	1837...
7	537.8	36433.3
8	540.8	37034.0
9	545.1	55671.2
10	554.2	8036.1

模式

☒ 检峰

☐ 检谷

寄存器

寄存器-1

最大值

1000000

最小值

0.0

最小峰高

500.0

检峰/谷

关闭

保存...



由于四氯化碳作溶质，因而不能用外标法(有机溶剂中通常使用四氯化碳作基准物质)进行校准，为得到较为精确的结果：

1.我选定四氯化碳的 $\nu=458\text{cm}^{-1}$ 的谱线(在瑞利线为 532.0nm 的谱线中对应的波长为 **545.3nm**)作为检测四氯化碳浓度的特征喇曼信号，一方面它是四氯化碳振动喇曼光谱4条谱线中强度最大的，另一方面它也远离乙醇的特征线，这样避免了较大的误差；

2.由于没有使用基准物质的特征峰的强度作为标准，我使用瑞利线的强度作为纵坐标的标准，在同一次实验其他实验条件相同的情况下，纯四氯化碳和纯乙醇的瑞利散射线的强度分别为 **183738.0** ， **185548.9** ，二者的相对差值小于 **1%** 。

实验内容

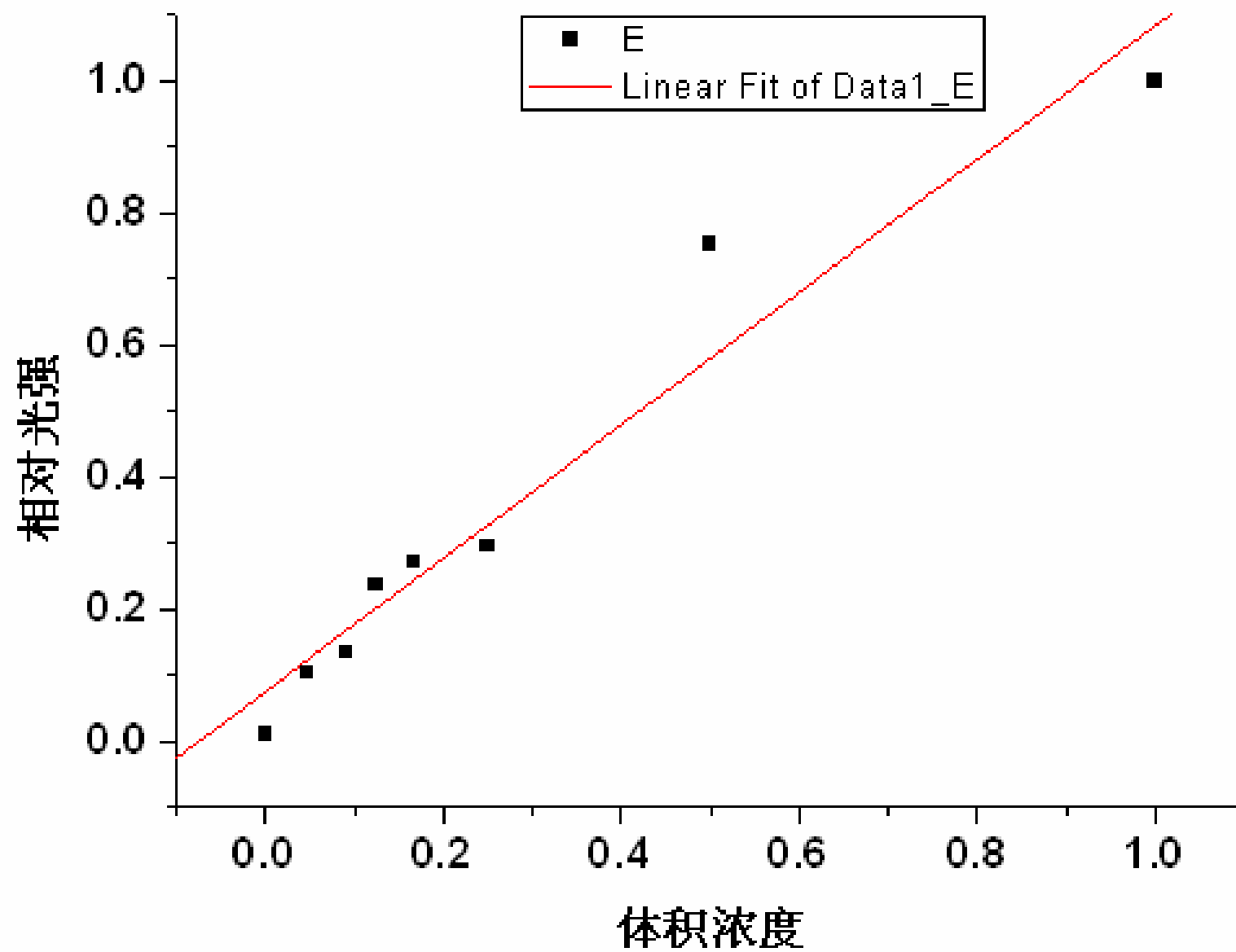
配制不同浓度的四氯化碳的乙醇溶液，分别加入未受污染的样品池(毛细管)(规格必须一致)，每次样品池需装满(保持样品池的厚度**b**一致)

如果使用同一支样品池，每次装不同浓度的试样前，需要用乙醇把样品池洗干净，并用吹风机使乙醇挥发完全(我在实验中并没有这么做，而代以每次装不同浓度的试样前先用所要装的试样润洗样品池)，把不同浓度的样品分别在激光喇曼光谱仪上测出**515~550nm**范围的光谱，记录下不同浓度时**532nm**附近瑞利散射线的光强和**545.3nm**附近四氯化碳浓度的特征喇曼信号(波数=**458cm⁻¹**的谱线)的光强。实验装样品时务必细心，因为毛细管内壁会附有相当多的试液，若不清洗干净并使酒精挥发完，灵敏的喇曼光谱就会有明显的变化。

实验结果及分析

CCL4 与 CH3CH2OH 体积比	CCL4%(体积 百分含量)	RELEIGH 散射的强 度 I ₀	545.3nm 处四氯化 碳特征线的强度 I	相对强度 I/I ₀	
	1.000000	183738.000000	55671.200000	0.302992	1.000000
2:1	0.666667	186566.000000	31230.000000	0.167394	0.552470
1:1	0.500000	181351.500000	41356.500000	0.228046	0.752647
1:2	0.333333	184832.500000	11604.600000	0.062784	0.207215
1:3	0.250000	184853.000000	16506.500000	0.089295	0.294712
1:5	0.166667	184614.500000	15220.500000	0.082445	0.272102
1:7	0.125000	184925.000000	13286.800000	0.071850	0.237134
1:10	0.090909	183606.500000	7423.600000	0.040432	0.133443
1:20	0.047619	183487.200000	5780.500000	0.031504	0.103975
	0.000000	184676.800000	550.500000	0.002981	0.009838

最后一列的数据是以纯四氯化碳的波数
=458cm⁻¹的谱线(在瑞利线为**532.0nm**的
谱线图中对应的波长为**545.3nm**)相对强
度作为**1**时的各浓度的四氯化碳的相应谱
线的相对强度。



- 直线拟合的结果如下：
- **$Y = A + B * X$**
- | Parameter | Value | Error |
|-----------|----------------|----------------|
| A | 0.07595 | 0.04115 |
| B | 1.00735 | 0.09957 |
- **$Y = 0.07595 + 1.00735 * X$**
- 线性相关系数 **$R=0.97192$** ,
- (理论上, $Y=X$)可见实验值与理论较为接近,但由于缺乏中间一段的可靠的数据点,因此,并不能得到光谱强度和浓度的分析曲线的具体走势。

- 产生误差的原因:
- 不同浓度四氯化碳溶液的折射率有变化，从而导致散射光被吸收的程度不同；
- 最主要的误差产生原因是配制样品时的产生的误差，由于并没有每次培新样品前用乙醇清洗毛细管并用吹风机将其吹干，而只是用待测试样润洗毛细管，而且由于乙醇的挥发速率非常快，所以不可避免会有相当的误差；
- 读取各条谱线的光强时并没有扣除本底的噪声，但相对来说本底噪声造成的误差并不大。

拉曼光谱用于分析的优势所在

- 1)对分析样品无需先进行任何前处理，也就是说不存在样品的制备过程；
- 2)在应用喇曼光谱法进行分析时，除了有些样品会产生荧光干扰现象外，基本上不会发生其它干扰现象；
- 3)激光的方向性强，光束发散角小，可聚焦在很小的面积上，能对极微量的样品进行测定；

拉曼光谱用于分析的不足

- 可能两种物质的振动峰重叠
- 喇曼散射强度容易受光学系统参数等因素的影响
- 任一物质的引入都会对被测体体系带来某种程度的污染从而引入误差等等

应用举例

- 对乙醇和甲醇混合液进行分析，对乙醇来说 880 cm^{-1} , $1\ 078\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 254\text{ cm}^{-1}$ 三个喇曼带特征最明显，乙醇中混有甲醇， $2\ 823\text{ cm}^{-1}$ 喇曼带的存在及其相对强度的大小可作为甲醇存在和含量的判据，这样可以很方便地判断酒中有害成分甲醇的含量(如果光谱强度和浓度的分析曲线已知的话)。

所用文献:

- 1高小玲(北京环境监测中心) 巴特勒 JS(加拿大麦吉尔大学) 《应用喇曼光谱法进行定量分析的几个关键性技术问题》 分析实验室 第14卷第4期 1995
- 2. 《光散射学报》 1998年10月 第10卷 第3-4期 《拉曼光谱在分析化学中的某些应用进展》 胡继明 胡军 (武汉大学分析测试科学系)

谢谢！