

利用内标法测定乙醇溶液中四氯化碳的浓度

08300190078 杨珊珊

摘要: 为了观察溶液浓度与拉曼散射光强关系, 我们利用激光拉曼光谱法先分别测定了四氯化碳与乙醇的特征拉曼光谱; 对其进行简要分析后, 确定可利用乙醇中 884cm^{-1} 频率的强拉曼散射峰作内标, 四氯化碳中 458cm^{-1} 频率的强拉曼散射峰作为其浓度的信号峰; 以此为基础测定了不同体积比的四氯化碳乙醇溶液的拉曼光谱, 并做了定量分析。对于此套实验室仪器, 两峰的强度比与溶液浓度在很大范围内呈良好的线性关系。因此, 本实验也可视为为此仪器作测定四氯化碳乙醇溶液浓度的拉曼光谱

定标, 定标曲线为 $\frac{I_E}{I_C} = (0.189 \pm 0.006) \frac{V_E}{V_C} - (0.005 \pm 0.003)$, 线性相关系数 0.99528, 其中, $\frac{I_E}{I_C}$ 与 $\frac{V_E}{V_C}$ 分

别为乙醇与四氯化碳上述峰值的强度比和所配溶液中的体积比。

关键词: 光学; 浓度测量; 激光拉曼光谱法; 内标法

Abstract: To understand the correlation between solution concentration and intensity of Raman scattering, we first scan the spectra of carbon tetrachloride and ethanol by the method of Laser Raman Scattering, respectively. With a brief analysis of the spectra, we decide to exploit the 884cm^{-1} peak of ethanol as internal standard and 458cm^{-1} peak of carbon tetrachloride as signal to establish the

concentration-intensity correlation. Our result is $\frac{I_E}{I_C} = (0.189 \pm 0.006) \frac{V_E}{V_C} - (0.005 \pm 0.003)$ with linear

correlation coefficient 0.99528, which is a representation of good linearity.

1、引言

早在 1928 年印度物理学家拉曼 (Chandrasekhra Venkata Raman) 就发现了拉曼散射现象。但直到 1962 年激光被发现, 拉曼光谱技术才在各领域有广泛的应用^[1]。激光拉曼光谱法作为一种新型无损检测技术, 可用于样品的定性、定量分析。利用拉曼光谱强度对溶液中物质含量非常敏锐的特点, 其已作为一种直接、准确、快速的定量测定方法被用于食品工业、化妆品、药品制造业和市场检验等领域^[2]。该法具有测定简单、操作方便、不损坏样品、无需添加其他化学试剂等特点, 也可用于酒类、药物等样液中的物质含量的直接定量检测^[3]。

本实验中, 我们先分别测定了四氯化碳与乙醇的特征光谱。为了确定图像质量, 计算了图像分辨率, 并分析了四氯化碳与乙醇光谱各峰的来源, 简要计算了费米共振峰的基频, 与理论值符合良好; 同时由此确定可利用乙醇中 884cm^{-1} 频率的强拉曼散射峰作内标, 四氯化碳中 458cm^{-1} 频率的强拉曼散射峰作为其浓度的信号峰; 然后, 以此为基础测定了不同体积比的四氯化碳乙醇溶液的拉曼光谱, 并做了定量分析。对于实验室

仪器, 两峰的强度比与溶液浓度在很大范围内呈良好的线性关系, 因此, 本实验也可视为为此仪器作测定四氯化碳乙醇溶液浓度的拉曼光谱定标, 定标曲线为:

$$\frac{I_E}{I_C} = (0.189 \pm 0.006) \frac{V_E}{V_C} - (0.005 \pm 0.003)$$

其中, $\frac{I_E}{I_C}$ 与 $\frac{V_E}{V_C}$ 分别为乙醇与四氯化碳上述峰值的强度比和所配溶液中的体积比。

2、实验理论及设计

在经典模型中^[4], 频率为 ω_0 的入射光照射在分子上可以感生电偶极矩。在一级近似下, 感生电偶极矩 \mathbf{P} 与入射光波场 \mathbf{E} 的关系为:

$$\mathbf{P} = \alpha \cdot \mathbf{E} \quad (1)$$

其中, α 为分子极化率, 是二阶张量。可以使其对分子振动的简正坐标 \mathbf{Q} 作泰勒展开, 并保留到一级, α 中某一分量的展开式为:

$$a_{ij} = (a_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_k} \right) Q_k \quad (2)$$

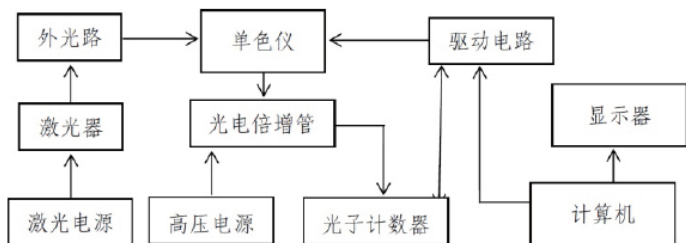


图1 LRS-II/III型激光拉曼荧光光谱仪结构

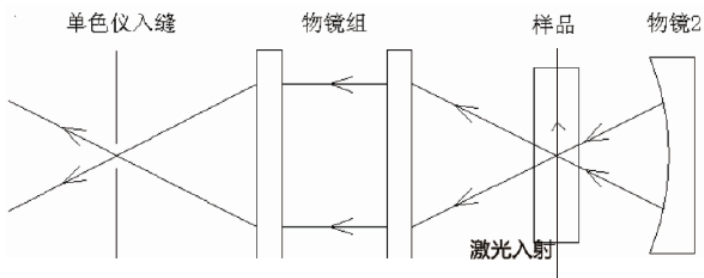


图2 正入射法光路图

将简谐近似下的简正坐标 $Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t + \varphi_k)$

带入 (2)，再将 (2) 代入 (1) 中可得某一振动模式 k 下的感生电偶极矩为：

$$P_k = \alpha_0 \cdot E_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k E_0 \cos[(\omega_0 - \omega_k)t + \varphi_k] + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k E_0 \cos[(\omega_0 + \omega_k)t + \varphi_k] \quad (3)$$

上式中的三个频率分别对应瑞利、斯托克斯、反斯托克斯散射。从式 (3) 可以看出，只有当

$\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \neq 0$ ，即微商极化率张量不为 0 时，分子才

可以激发出拉曼光，称为拉曼激活。本实验中有关四氯化碳与乙醇的理论数据可参考文献 (6)。

拉曼光谱测浓度定量分析的依据为^[5]：

$$I = K \Phi C \int_0^b e^{(\ln 10)(k+k')z} h(z) dz \quad (4)$$

其中， I 为光学系统所收集到的样品表面拉曼信号强度， K 为分子的拉曼散射截面积， Φ 多为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 为入射光和散射光通过的距离， $h(z)$ 为光学系统的传输函数， b 为样品池的厚度。可以看到，当其他参数不变时有 $I \propto C$ ，但由于外光路系统不稳定，如样品池的转动，其上的污迹，系统的震动等等，均会使每次测得的同一频率拉曼光强有所变化。因此，在溶液中加入内标，以待测物与内标拉曼光强的比值作为测量浓度的标准，可以很好的避免每次因外光路变化而引起的拉曼光强变化的非线性。

实验中，利用天津市港东科技发展有限公司生产的 LRS-II/III 型激光拉曼荧光光谱仪，以半导体激光器为光源，波长 532nm。仪器结构如图 1 所示。本实验采用正入射法，光路如图 2。光线从激光器射出后，直接射至反射镜，经聚光镜 2（未画出）和物镜组后，摄入单色仪。

实验中，我们首先将光路调节调节至较理想状态，即可接收到较强的拉曼光强，对于四氯化

碳来说，斯托克斯峰计数率约在 $1 \sim 2 \times 10^4$ 为宜；然后，分别扫描四氯化碳与无水乙醇的拉曼光谱；再配置乙醇和四氯化碳体积比为 1/6, 2/6, 3/6, 4/6, 5/6 的溶液，并扫描其拉曼谱线；最后，对

测得的各溶液浓度的 $\frac{I_E}{I_C}$ 与 $\frac{V_E}{V_C}$ 进行线性拟合。

3、实验结果与讨论

在谱线间隔 0.1nm，负高压 7，阈值 24，积分时间 300ms 时测得的四氯化碳谱线如图 3，图中数据见表 1a。由于实验中 532nm 的瑞利散射峰峰位不在 0cm^{-1} 处，而是位于 28.2cm^{-1} 处，因此表 1a 中数据均已减去 28.2cm^{-1} 后与理论值进行比较。图 3 中每一峰对应的分子振动模式见表 1b。

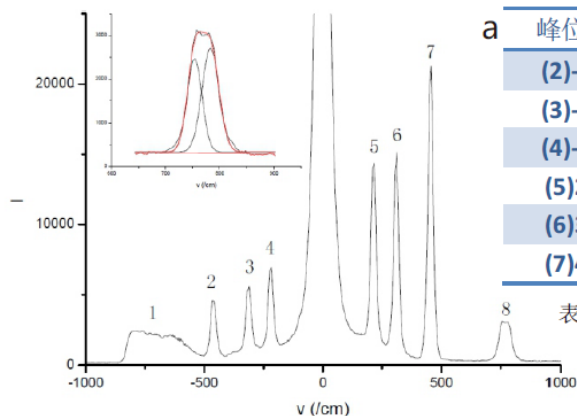
从图 3 中可以看到，原本应出现在 776cm^{-1} 处的 T_1 模式峰扩展为一个中间稍有凹陷的平台。此平台产生的原因为“费米共振”，即四氯化碳中 314cm^{-1} 与 458cm^{-1} 产生的和频能级与基频 776cm^{-1} 能级发生耦合，导致两峰频率外移，并使强峰削弱，弱峰增强的现象。图 3 中的内嵌图是对峰 8 谱线作双峰拟合的结果。表 1c 是利用文献 (7) 中理论对未知基频所作的计算，其中 Δ_1 、 Δ_2 分别为拟合峰 1、峰 2 与主峰的波数差， I_a 、 I_f 分别为共振后基频与和频的光强，其值为两拟合峰的面积积分。 Δ_0 为计算出的未发生共振时基频与和频的波数差，由表中数据可算得基频为：

$$\nu = 314 + 458 + 3.41 = 775.41 \text{cm}^{-1}$$

与理论值 776cm^{-1} 相对误差 0.08%。

表 1a 与表 1c 的数据与理论值符合相当好，说明光谱仪成像质量较好，这为后面定量计算浓度奠定了良好的基础。

图 4 为相同参数条件下测得的无水乙醇光谱。由于反复扫描，单色仪在此过程中可能会出现较大的螺距误差，从而导致每次测量的瑞利主峰峰位并不为一固定值。所以以下每幅图像分别以所测物质的某一特征峰为谱线定标，而不是统一加或减某一频率值，如：图 4 中峰 1 应对应乙醇的



a	峰位/cm ⁻¹	理论值/cm ⁻¹	相对误差/%
	(2)-462.0	-458	0.87
	(3)-311.5	-314	0.80
	(4)-211.0	-218	3.32
	(5)215.9	218	0.96
	(6)311.8	314	0.70
	(7)457.1	458	0.20

c	Δ ₁ /cm ⁻¹	754.0
	Δ ₂ /cm ⁻¹	783.2
	I _a	94061.0
	I _f	73488.5
	Δ ₀ /cm ⁻¹	3.41

b	峰位/cm ⁻¹	分子振动模式 ^[6]
	±218	E (2重简并)
	±314	T2 (3重简并)
	±458	A1 (非简并模)
	±776	T1 (3重简并)

表1 a 图3数据与理论值比较

b 理论值各峰应对应四氯化碳分子振动模式

c 利用费米共振峰计算基频数据

图3 四氯化碳拉曼光谱，内嵌图为费米共振拟合

884cm⁻¹峰。因此图4各峰频率均以与峰1的波数差推算出。表2为图4各峰频率与乙醇分子振动模式的对应关系。

从图3与图4中可以看到，图3中的457.1cm⁻¹（峰7）与图4中的884cm⁻¹（峰1）分别为四氯化碳和乙醇的最强峰，它们相距较远，且存在于同一溶液中时，谱线强度不会相互影响^[8]。因此选择此两峰作为四氯化碳浓度测量的信号峰和内标。

图5为测量结果，图中的1/6表示此时溶液中乙醇与四氯化碳体积比为1/6，其他标注可类比。从图5中可以看出峰强度的顺序与溶液浓度

顺序并不一致，说明光路较不稳定，不适用于外

标法测浓度。实验数据见表3，其中光强比 $\frac{I_E}{I_C}$ 为

四氯化碳458cm⁻¹峰和乙醇884cm⁻¹峰的面积积分比值。

可看到表3中最后一行数据远大于其他数据，必然引入非线性，因此除去最后一行数据后对表中数据进行线性拟合，可得图6。拟合结果为

$$\frac{I_E}{I_C} = (0.189 \pm 0.006) \frac{V_E}{V_C} - (0.005 \pm 0.003)$$

线性相关系数 R=0.99528，相对误差 3.17%。可以

看出在很大范围内 $\frac{V_E}{V_C}$ 与 $\frac{I_E}{I_C}$ 存在着良好的线性

关系。因此，我们可以利用此关系来测定未知浓度的四氯化碳乙醇溶液浓度。以上过程相当于为此台光谱仪作四氯化碳浓度测量的定标。并且，只要对于两物质拉曼光谱不相互影响且不覆盖的物质，均可用此种方法测量浓度。这为我们提供了一种快速、直接、无损、定量测量浓度的方法。

本实验中，由于拉曼散射光强度只有瑞利散射的 10⁻⁶，因此实验中仪器或光路的微小变化，都会增大谱线的信噪比，从而降低仪器分辨率，导致较大的误差。

首先，光栅单色仪内的杂散光、光电倍增管的热噪声，放大器的非线性，甄别器的阈值电压选择等均会使谱线展宽。而我们实验中的瑞利峰值旁 20cm⁻¹ 处的光强与瑞利峰值的比在 10⁻¹ 量级，与仪器应有的技术指标 ≤ 10⁻³ 相差较大，说明我们测得的谱线还不够瑞利。

其次，利用公式 $\Delta\lambda = |\lambda^2| \Delta\tilde{\nu}$ 可算得图3中各峰的最小分辨波长，求平均后可得图像中的平均最小分辨波长为 0.8nm。此数值与说明书上的

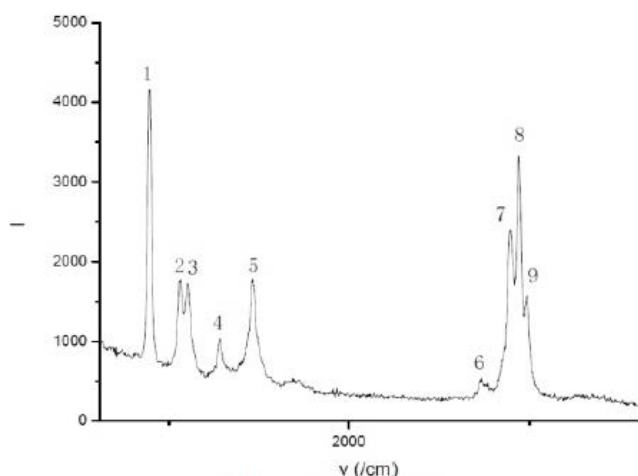


图4 乙醇拉曼光谱

峰位/cm ⁻¹	振动模式
(1)884.0	CCO 对称伸缩
(2)1050.0	CCO 反对称伸缩
(3)1099.0	CO 伸缩+CH ₃ 面内摇摆
(4)1276.9	-CH ₂ -扭转+COH 弯曲振动
(5)1459.0	CH ₃ 不对称变形
(6)2723.0	-CH ₂ -对称伸缩
(7)2883.2	CH ₃ 对称伸缩
(8)2932.1	-CH ₂ -反对称伸缩
(9)2977.2	CH ₃ 反对称伸缩

表2 图4各峰对应乙醇分子振动模式^[9]

$\frac{V_E}{V_C}$	$\frac{I_E}{I_C}$
0	0
1/6	0.0238
2/6	0.0529
3/6	0.0889
4/6	0.1214
5/6	0.1552
6/6	3.8464

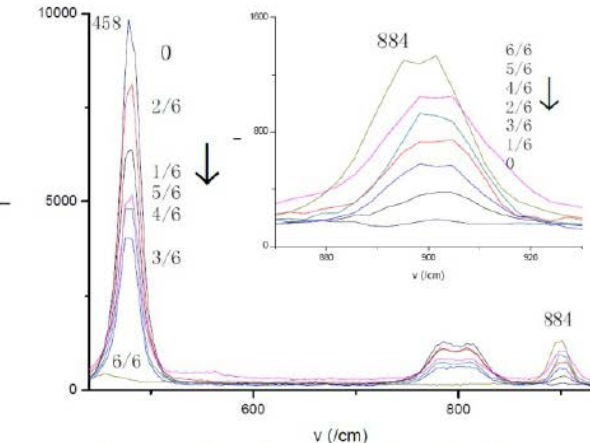


表3 图5 不同浓度四氯化碳乙醇溶液拉曼光谱

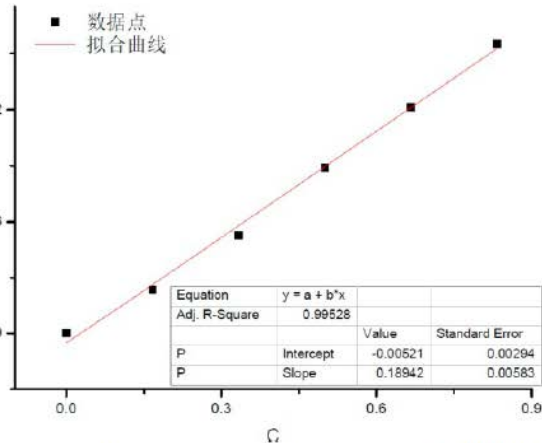


图6 不同浓度四氯化碳乙醇溶液体积比与光强比拟合

$\leq 0.2nm$ 也有一定差距，同样说明我们的光路此时还未达到理想状态。原因可能是散射光强度不足，使得背景光强影响较大。但在随后几次实验中，我均未调出理想分辨率，虽不可排除自身调节技术的不足，但造成此现象的原因也有可能是激光器较旧，达不到出厂强度所致。虽然未调节到仪器的最佳分辨波长，但对于观察波数差一般在 $10^2 \sim 10^3$ 量级的拉曼散射已足够。只是较低分辨率可能是造成我们结果误差的主因。

另外，光栅单色仪对不同波长，不同偏振度的光灵敏度不同，所以若我们知道其效率曲线，则可以对我们的实验结果进行一定修正，从而减小实验误差。

最后，实验参数中阈值的选择对谱线的质量有至关重要的作用。由于拉曼散射光很弱以致光电倍增管中的热噪声不可忽略，所以我们需要通过一定的手段将拉曼散射光信号与热噪声区别开来。因为光电倍增管中各倍增极的热发射电子比光子被放大的次数少，所以它们的脉冲幅度也要小于光电子的脉冲幅度。因此，光谱仪利用甄别器在脉冲进入光子计数器前将幅度较小的热噪声峰隔离掉。阈值的设置实际是在设定过滤热噪声峰的甄别电平。图7为仪器配套软件的阈值窗口。可以看到当阈值为17时，热噪声峰已很小，因此实验中选择17以上的阈值时，理论上应可测得较理想谱线。

4、实验结论

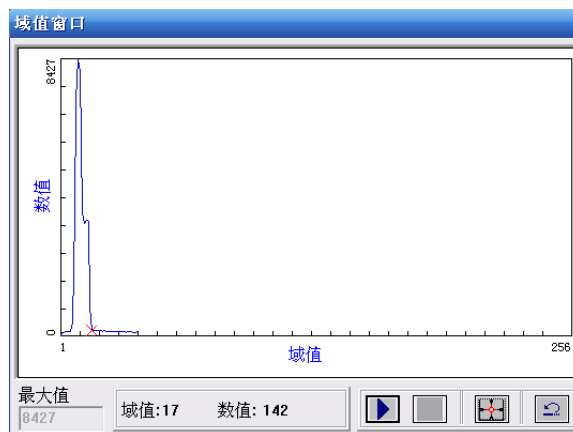


图7 阈值窗口

通过激光拉曼光谱法与内标法的结合，我们利用 LRS- II /III 光谱仪定量测量了四氯化碳酒精溶液浓度与拉曼光强比的关系，得到了良好的线性结果。拟合直线为

$$\frac{I_E}{I_C} = (0.189 \pm 0.006) \frac{V_E}{V_C} - (0.005 \pm 0.003)$$

线性相关度 0.99528。当然，此方法还可扩展到多种无机或有机溶液浓度的测量^[10]，并已作为一种快速无损检测的方法应用于多个领域。

5、致谢

感谢实验时，杨新菊老师和白翠琴老师对我们的指导。尤其是在缺少药品时，白老师的迅速补给，保证了我们实验的顺利进行，在此致以诚挚的感谢。

参考文献

- [1] John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto, Chris W. Brown. Introductory Raman Spectroscopy [M], Academic Press, 2003
- [2] 谭红琳, 李智东, 张鹏翔, 段云彪. 乙醇甲醇食用酒及工业酒精的拉曼光谱测定[J]. 云南工业大学学报, 1999,15 (2): 1—3
- [3] 杨昌虎, 曾晓英, 廖家欣. 拉曼光谱在比较水中杂质浓度的研究[J]. 中国环境监测, 2008, 24 (1): 21—23
- [4] 吴思诚. 近代物理实验[M] (第二版). 北京大学出版社, 1995: 81-82
- [5] 序钢, 吴琪琳. 拉曼光谱的分析与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [6] 近代物理实验补充讲义 (2011). 复旦大学物理系实验教育中心

- [7] 姜永恒, 高淑琴, 李占龙, 曹彪, 里佐威. 分子费米共振拉曼光谱强度分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2010,30 (1): 6—8
- [8] 郝世明, 龚辉, 申晓波, 胡亚菲. 利用拉曼光谱测定四氯化碳浓度[J]. 实验科学与技术, 2009, 10: 34—36
- [9] F·R·多林希. 有机化合物的特征拉曼频率[M]. 中国化学会, 1980
- [10] 文涵, 杨未, 吴小琼, 等. 激光拉曼光谱内标法直接测定乙醇浓度[J]. 分析化学研究简报, 2007, 38 (3): 416—418.