第27卷, 第10期
2007年10月

光 谱 学 与 光 谱 分 析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 27, No. 10, pp2053-2056
October, 2007

饮用水激光拉曼光谱的比较与分析

杨昌虎, 袁剑辉, 曾晓英

长沙理工大学物理与电子科学学院, 湖南 长沙 410076

摘 要 为了对我国目前饮用水的质量进行有效检测, 对市面上几种常用品牌的饮用水以及实验室提供的蒸馏水等样品做了测量和计算。运用激光拉曼光谱的分析方法, 测量了它们的激光拉曼光谱。同时, 通过测量计算了样品在对称伸缩振动处拉曼谱的退偏度。结果表明, 在水样品的对称伸缩振动处, 其拉曼谱的相对强度大小和退偏度的大小有着相同的规律。对结果进行比较和分析后得出了如下结论: 可以从拉曼光谱特征峰相对强度的大小和同一特征峰下退偏度的大小两方面来判断饮用水中矿物质含量的相对多少。为鉴定饮用水的质量提供了新的有效途径。

关键词 饮用水; 拉曼光谱; 退偏度; 对称伸缩振动

中图分类号: O433.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)10-2053-04

引 言

饮用水的质量好坏直接影响到人们的生活, 而对饮用水质量的检验方法并不太多。激光拉曼光谱和红外光谱相辅相成, 现已成为分子振动和分子结构鉴定的有利工具, 被广泛应用于生物分析、超导体、矿物、高分子、纳米材料等等[1-5]。拉曼散射是一种非弹性散射, 在这一过程中, 散射光的频率与入射光相比发生了变化。每种物质都有其特定的组成和结构, 若与光存在相互作用, 在拉曼光谱上就可以观察到特定的光谱曲线。拉曼光谱的峰带通常较狭窄, 具有准确的特征标志, 因而对物质的鉴别、测析都有重要的作用。本文通过拉曼光谱技术, 测量了五种样品的激光拉曼光谱, 首次用比较样品的拉曼光谱特征峰相对强度的大小和同一特征峰下退偏度的大小来判断饮用水中矿物质含量的相对多少。

1 实验仪器与样品

使用天津港东生产的LRS-Ⅲ型激光拉曼光谱仪。光源: 半导体激光器, 输出波长532 nm, 输出功率≥40 mW; 单色仪: D/F= 1/5.5; 光栅: 1 200 L·mm^{-1}; 狭缝宽度: 0~2 mm连续可调, 示值精度0.01 mm, 最大高度20 mm; 接收单元: 单光子计数器。技术指标如下: 波长范围: 200~800 nm; 波长精度≤±0.4 nm; 波长重复性≤0.2 nm; 杂散光≤10^{-3}; 谱线半宽度≤0.2 nm; 线色散倒数: 2.7 nm·mm^{-1}; 扫描速率: 1 nm·s^{-1}。

测试样品: (1)蒸馏水; (2)达能益力矿泉水; (3)娃哈哈薄荷纯净水; (4)农夫山泉饮用天然水; (5)白沙井水(白沙井是千年古井, 长沙市民直接取井水饮用)。

2 结果与讨论

2.1 水(H_2O)分子结构及其振动方式与振动拉曼谱

水(H_2O)分子是由1个氧原子和两个氢原子组成的非线性分子, 它的结构如图1所示, O—H键之间的夹角为105°。

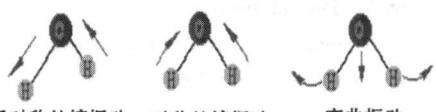

Fig 1 Water molecule vibrating forms

对于由n个原子构成的非线性分子, 当$n\geqslant 3$时, 有(3n-6)个内部振动自由度, 因此水分子应有(3×3-6)即3个简正振动方式(如图1所示), O—H键长度改变的振动称为伸缩振动; 键角∠HOH改变的振动称为弯曲振动或变形振动(ω_3)。他们分别属于三种不同类型的振动, 其中伸缩振动根据其反演对称性质的不同又分为对称伸缩振动(ω_2)和反对称伸缩振动(ω_1)。

同一类振动, 不管其具体振动方式如何, 都有相同的振

收稿日期: 2006-06-16, 修订日期: 2006-10-31

基金项目: 湖南省教育厅科研项目(06C104)资助

作者简介: 杨昌虎, 1964年生, 长沙理工大学物理与电子科学学院高级实验师 e-mail: ych.zrwq@163.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

动能，所以如果某个分子有 m 类振动，则一般说来最多只可能有 m 条基本振动拉曼谱线。因此，水分子应该有三条基本振动拉曼谱线。由于分子的振动拉曼谱与红外吸收光谱相对应，根据计算，水分子相应于以上三种振动形式的拉曼谱线位移为 ω_1：3 652 cm^{-1}，ω_2：3 756 cm^{-1}，ω_3：1 595 cm^{-1}。实际测量结果可能会出现一些偏差，但是对于三种振动形式的谱线出现的顺序应该不会发生变化，即频移大小顺序为 $\omega_2 > \omega_1 > \omega_3$[6-8]。虽然，分子的转动也可以产生微弱的拉曼谱，但对水分子而言，这种影响甚微，可以忽略不计。

2.2 被测样品拉曼光谱特征峰强度的比较

图 2 为：1-蒸馏水、2-达能益力矿泉水、3-娃哈哈薄荷纯净水、4 农夫山泉饮用天然水、5-白沙井水的对比拉曼谱线图。从图 2 中可以看到，这五条拉曼谱线在波数为 3 200~3 400 cm^{-1} 区域同时出现一明显的拉曼谱带，这表明在这一波数范围内所出现的 2 个峰是水分子的振动拉曼特征峰，它们大约在波数为 3 261.8 和 3 393.4 cm^{-1} 附近，忽略测量中的偏差，这 2 个峰分别对应于图 1 中的反对称伸缩振动形式 ω_1 和对称伸缩振动形式 ω_2。在波数为 1 673.7 cm^{-1} 附近同时出现一较弱的拉曼峰，对应于图 1 中的变形振动形式 ω_3。

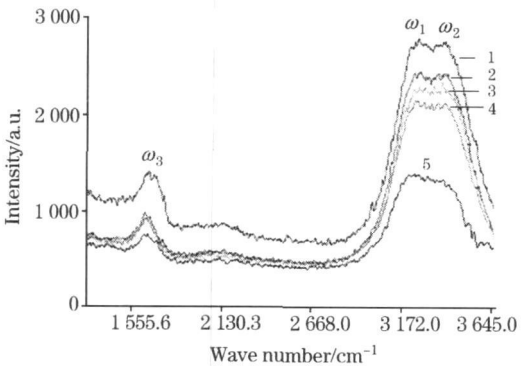

Fig 2 The comparison of Raman spectra among five kinds of water samples

1: Distilled water; 2: Yili mineral water; 3: Wahaba pure water; 4: Nongfu mountin spring drinking water; 5: Baisha well water

由于水是饮用水的主要成分，故与蒸馏水谱带对比可知，表 1 所列几个拉曼谱带是饮用水中的特征谱带，这些特征谱带就构成了饮用水拉曼谱的主貌。

Table 1 The major Raman spectral bands of the samples(cm^{-1})

	O—H 键对称伸缩振动(ω_2)	O—H 键反对称伸缩振动(ω_1)	HOH 键弯曲振动(ω_3)
蒸馏水	3 393.4	3 259.4	1 673.7
益力矿泉水	3 388.7	3 271.5	1 647.3
娃哈哈薄荷纯净水	3 383.9	3 266.6	1 650.2
农夫山泉饮用天然水	3 367.3	3 247.3	1 647.3
白沙井水	3 386.3	3 249.7	1 644.3

从图 2 和表 1 可以看出，几种饮用水和蒸馏水有相近的拉曼谱线，这说明被测的饮用水纯度比较高；但另一方面也说明饮用水所含矿物质的浓度是很低的。

由图 2 还可以看出，虽然三种饮用水与蒸馏水的拉曼谱线很相似，但其特征峰强度值各有所不同，图中三种饮用水的特征峰值都明显低于蒸馏水的峰值，而三种饮用水的第一峰几乎重叠在一起，第 2 峰和第 3 峰强度值有所不同。按峰值从大到小的顺序依次为蒸馏水、益力矿泉水、娃哈哈薄荷纯净水、农夫山泉饮用天然水和白沙井水的拉曼谱线。

由于饮用水中所含的微量矿物质元素影响了水分子的结构，如：钙、钠、钾、锌等离子电荷大、体积小、可以强化水分子结构，从而减弱了分子的振动能量[9]。所以从图 1 中特征峰值的大小，可以判断样品含有微量矿物质成分从少到多的顺序依次是：蒸馏水、益力矿泉水、娃哈哈薄荷纯净水、农夫山泉饮用天然水和白沙井水。而这些微量矿物质元素对人体健康是有益的。

2.3 被测样品拉曼光谱的退偏度分析

2.3.1 退偏度的大小与被测样品所含微量矿物质元素多少的关系

在拉曼散射中，偏振态常发生变化，这种现象称为退偏。散射光的退偏往往与分子的对称性有关。因而研究散射光的偏振特性可以提供分子结构和简正振动对称类型的有益信息。

退偏度(或退偏比)是为了定量描述退偏程度而引入的。当入射光为自然光时，退偏度为

$$\rho_n(\theta) = \frac{I_{\parallel}(\theta)}{I_{\perp}(\theta)} \qquad (1)$$

(1)式中 I 表示拉曼散射光的强度，I 的右下标表示散射光的电矢量与散射平面的关系，θ 为观察方向与入射光的传播方向的夹角(实验中为 $\pi/2$)。由理论计算可得[10]，当入射光为自然光时

$$\rho_n(\pi/2) = \frac{6\gamma^2}{45\bar{a}^2 + 7\gamma^2} \qquad (2)$$

(2)式中 $\bar{a}$ 为平均电极化率，γ 为各向异性率。当 $\bar{a} = 0$ 时，$\rho_n(\pi/2) = 6/7 \approx 0.857$，这时散射光偏振性最小，称为完全退偏。$\gamma = 0$ 当，而 $\bar{a} \neq 0$ 时，则必有 $\rho_n(\pi/2) = 0$ 这时散射光的偏振性最大，称为完全偏振。当 $\gamma \neq 0$，而 $\bar{a} \neq 0$ 时，$\rho_n(\pi/2)$ 在 0 和 6/7 之间，这时散射光是部分偏振的。可见 ρ 越接近于 0，表示分子振动含有的对称振动成分越多。反之 ρ_n 越近于 0.857，则表明分子的振动含有非对称振动成分越多。所以，只要测量出不同水样品在 ω_2 处的退偏度大小，就可以直接判断不同水样品在该处非对称振动成分的相对多少，而这种非对称振动成分是由于样品中所含有的微量矿物质元素所引起的，进而可判断出被测样品所含微量矿物质元素的多少。

2.3.2 被测样品退偏度的测量

图 3 是用蒸馏水作为样品，入射光看作自然光，散射光分别为平行偏振光和垂直偏振光测量得出的拉曼谱线。

由(1)式和图 3 可计算斯托克斯线第 3 个峰(ω_2)的退偏度为

$$\rho_n(\text{蒸馏水}) = \frac{I_{\parallel}\left(\frac{\pi}{2}\right)}{I_{\perp}\left(\frac{\pi}{2}\right)} = \frac{451.2}{1\,169.0} = 0.386 \qquad (1)$$

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图 4~ 图 7 是分别用益力矿泉水、娃哈哈薄荷纯净水、农夫山泉饮用天然水、白沙井水作为样品, 散射光分别为平行偏振光和垂直偏振光测量得出的拉曼谱线。

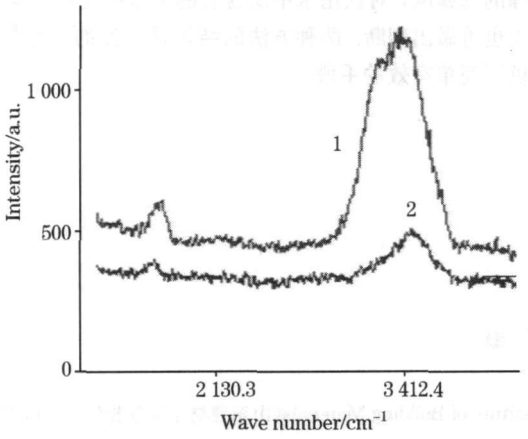

Fig 3　The distilled water Raman spectra when scattered light is parallelly polarized light and vertically polarized light

1: Vertical polarized light; 2: Parallel polarized light

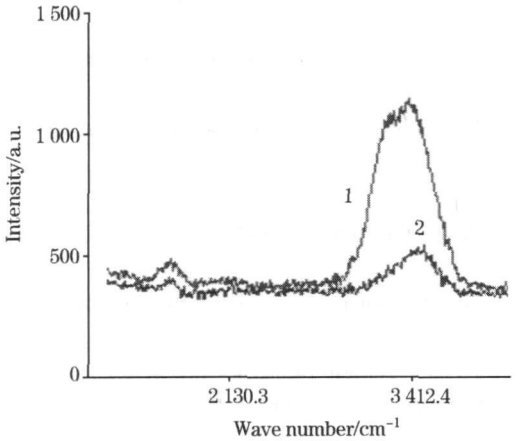

Fig 4　The Yili water Raman spectra when scattered light is parallelly polarized light and vertically polarized light

1: Vertical polarized light; 2: Parallel polarized light

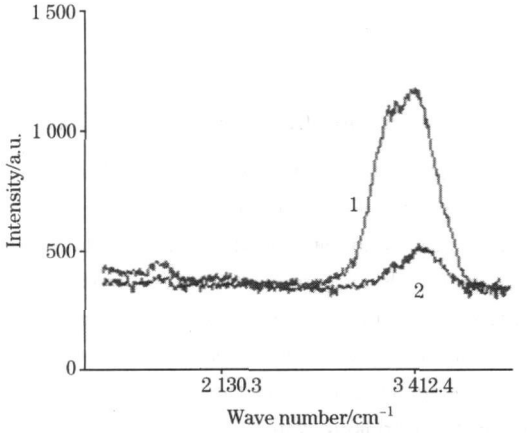

Fig 5　The Wahaha water Raman spectra when scattered light is parallelly polarized light and vertically polarized light

1: Vertical polarized light; 2: Parallel polarized light

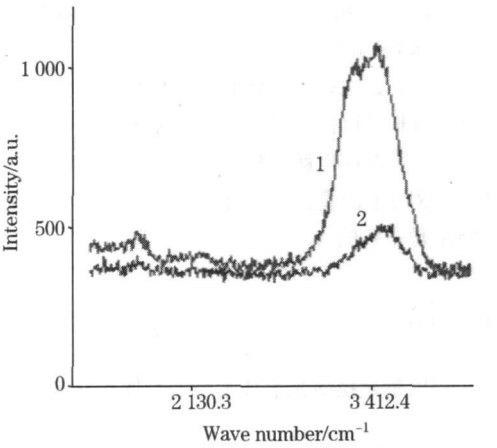

Fig 6　The Nongfushanquan water Raman spectra when scattered light is parallelly polarized light and vertically polarized light

1: Vertical polarized light; 2: Parallel polarized light

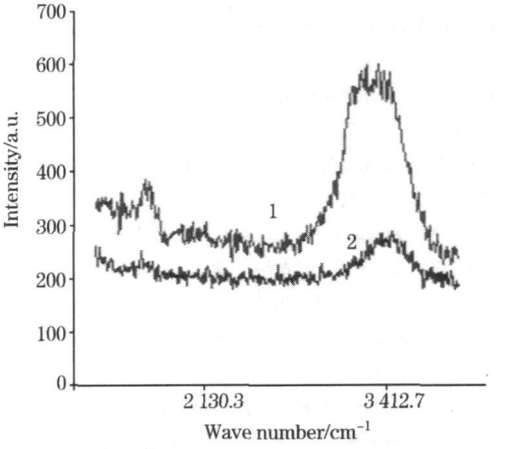

Fig 7　The Baishajing water Raman spectra when scattered light is parallelly polarized light and vertically polarized light

1: Vertical polarized light; 2: Parallel polarized light

同样由(1) 式和图 4~ 图 7 计算出斯托克斯线第 3 个峰(ω_2) 的退偏度分别为: ρ_n(益力) = 0 440, ρ_n(娃哈哈) = 0 449, ρ_n(农夫山泉) = 0 462, ρ_n(白沙井水) = 0. 518。具体测量数据和计算结果见表 2。

Table 2　The degree of degeneracy polarization of the samples in " ω_2"

	$I_{\parallel}\left(\frac{\pi}{2}\right)$	$I_{\perp}\left(\frac{\pi}{2}\right)$	$\rho_n = I_{\parallel}\left(\frac{\pi}{2}\right)/I_{\perp}\left(\frac{\pi}{2}\right)$
蒸馏水	451. 2	1 169. 0	0 386
益力矿泉水	502 0	1 141. 0	0 440
娃哈哈纯净水	517. 7	1 152. 9	0 449
农夫山泉饮用水	457. 1	1 028. 3	0 462
白沙井水	280. 8	541. 6	0 518

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

从上面的计算结果可以得出，样品的退偏度大小依次是: ρ_n(蒸馏水) < ρ_n(益力) < ρ_n(娃哈哈) < ρ_n(农夫山泉) < ρ_n(白沙井水)，这也是样品含有非对称振动成分从小到大的顺序，而样品非对称振动成分正是样品中所含的微量矿物质元素引起的，所以这也就是样品含有微量矿物质成分从少到多的顺序。这与上面直接比较样品的拉曼谱特征峰的强度所给出的结果是一致的。

3 结 论

本文利用激光拉曼光谱技术对四种饮用水样品与蒸馏水的拉曼光谱进行了比较和分析，一方面从比较样品的拉曼特征峰的相对强度大小，对饮用水中所含有的微量矿物质元素的相对多少做出判断；另一方面通过测量样品拉曼谱的某一特征峰的退偏度，对饮用水中所含有的微量矿物质元素的相对多少也可做出判断。两种方法的结果是一致的，为检测水质提供了简单有效的手段。

参 考 文 献

[1] LI Ming-ming, ZANG Yong-li(李明明, 臧永丽). Journal of Shandong Institute of Building Materials(山东建材学院学报), 2001, 15(2): 161.

[2] YANG Hai-feng, WEI Le-han, CAO Xiao-wei(杨海风, 魏乐汉, 曹晓卫). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(1): 46.

[3] HONG Wen-xing, HE Song-yu, HUANG Shun-hua, et al(洪文兴, 何松裕, 黄舜华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(4): 546.

[4] ZONG Qi, XIE Xu-ming, CHEN Feng-en, et al(宗 骐, 谢续明, 陈凤恩, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1064.

[5] CAO Yong-ping, XU Tao, XU Yan-ping, et al(曹永苹, 许 涛, 许燕萍, 等). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2002, 30(2): 212.

[6] Jin H M, Zhang L N. Journal of Rare Earths, 2001, 19(1): 34.

[7] CHENG Guang-xu(程光煦). Raman and Brillouin Scattering—Principle and Application(拉曼布里渊散射—原理及应用). Beiing: Science Press(北京: 科学出版社), 2001. 147.

[8] ZHU Ming-hua(朱明华). Instrumental Analysis(Third Edition)(仪器分析, 第 3 版). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2000. 290.

[9] HAN Guang-wu, WEI Zeng-quan, MA Ai-wu, et al(韩光武, 卫增泉, 马爱武, 等). Nuclear Techniques(核技术), 1996, 19(3): 147.

[10] WU Si-cheng, WANG Zu-quan(吴思成, 王祖铨). Modern Physics Experiments, Second Edition(近代物理实验, 第 2 版). Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 1995. 80.

Comparison and Analysis of Laser Raman Spectra of Common Drinking Water

YANG Chang-hu, YU AN Jian-hui, ZENG Xiao-ying

College of Physics and Electrical Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076, China

Abstract In order to detect the drinking water quality in our country at the present time effectively, several brand brands of drinking water on the market and the distilled water that laboratory offered were measured and calculated. The laser Raman spectra of samples were measured, while the sample's degree of degeneracy polarization at the symmetric stretching peak was calculated from the measurements. Results indicate that the relative intensity of the Raman spectrum and the degree of degeneracy polarization follow the same rule. Through comparison and analysis of the results of measurement and calculation, it is concluded that we can judge the relative content of mineral substance of drinking water by comparing the strengths of laser Raman spectrum characteristic peak and the magnitudes of the sample's degree of degeneracy polarization at the same characteristic peak. This conclusion will provide us a new and effective path to assaying the quality of drinking water.

Keywords Drinking water; Raman spectrum; Degree of degeneracy polarization; Symmetric stretching

(Received Jun. 16, 2006; accepted Oct. 31, 2006)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net