

红外光谱技术在环境科学中的应用与展望

李英华^{1, 2}, 孙丽娜^{1*}, 胡晓钧¹, 孙铁珩^{1, 3}

1 沈阳大学污染环境的生态修复与资源化技术教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110044

2 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110004

3 中国科学院沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110016

摘要 随着红外光谱仪的应用及化学计量学的发展, 红外光谱法成为样品分析的有力工具和手段。特别是傅里叶变换红外光谱法较强的鉴别能力、准确的测定结果和快速的响应功能, 使其在环境科学中的应用逐渐普及, 在有机化合物和官能团鉴定方面的应用尤其广泛。文章综合论述了近10年来国内外红外光谱技术的发展及其在环境科学(液体环境、固体和气体环境监测, 定性分析)中的应用, 并对其应用前景进行了讨论。

关键词 红外光谱; 环境科学; 应用; 展望

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)10-2325-04

引言

红外光谱仪的发展经历了三代, 第一代是基于棱镜对红外辐射的色散而实现分光的, 属棱镜式红外分光光度计。其缺点是光学材料制造费事, 分辨本领较低, 而且仪器要求严格(恒温恒湿)。第二代是基于光栅的衍射而实现分光的, 属光栅式红外分光光度计, 与第一代相比, 分辨能力有很大提高, 且能量较高, 价格便宜, 对恒温、恒湿要求不高, 是红外分光光度计发展的方向。随着电子技术的发展, 出现了第三代红外光谱仪, 这就是基于干涉调频分光的傅里叶变换红外光谱仪, 它的出现为红外光谱的应用开辟了许多新的应用领域。目前, 傅里叶红外光谱分析是近代环境科学分析技术中的一个重要手段, 主要用于环境污染监测、突发性污染控制和污染物质分析。根据波数范围可分为近红外(13 000~4 000 cm^{-1})、中红外(4 000~400 cm^{-1})和远红外(400~100 cm^{-1})区域。

1 在环境科学中的应用

1.1 水环境监测

在水体污染中, 有机污染物是主要物质, 化学需氧量(COD)是最常用、最重要的表征有机污染程度的指标之一。传统的COD测量方法—重铬酸盐法, 操作复杂, 测定时间

长, 产生二次污染, 不适合于在线、实时测量。为此, 何金成^[1]等开发了运用近红外光谱法测量废水COD的方法。对水样近红外光谱用偏最小二乘法(PLS)回归建模, 分别建立标准水样和废水样的COD预测模型。实验表明, 标准液水样的理论COD值与预测值之间的相关系数为0.999 9, 交叉验证均方差为15.14 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 污水处理厂废水水样的COD实测值与预测值之间的相关系数为0.945 3, 预测标准差为35.4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 用近红外光谱法测量COD是可行的。

韩润平^[2]等对生态滤池出水悬浮物的碳氢氮三元素和红外光谱进行了分析比较。元素分析结果表明, 生态滤池出水悬浮物的无机成分比普通滤池稍高, 用中颗粒惰性填料时复合床生态滤床的出水悬浮物无机物含量高。出水悬浮物的红外吸收光谱图主要由蛋白质的吸收带、碳水化合物吸收带组成。1 655 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺I带, 是C=O的伸缩振动, 1 542 cm^{-1} 的吸收峰是酰胺II带, 是N—H的弯曲振动和C—N的伸缩振动, 1 235 cm^{-1} 附近是酰胺III带, 是C—N的伸缩振动和N—H的弯曲振动引起的。

由于杯芳烃及其衍生物分子具有特殊的杯状空腔结构和丰富的反应性, 是一种优良的分子受体, 被誉为继冠醚、环糊精之后的新一代大环受体化合物的代表, 成为近10年来国内外众多学者竞相研究的热门话题, 在冶金、环保、金属离子分离和回收、医药等诸多领域具有广泛的应用前景^[3]。褚惠虹^[4]等合成了硫杂杯芳烃1和衍生物~12, 并经过红外光谱等手段表征, 确定为目标化合物, 其中2~4, 6, 8~11

收稿日期: 2007-09-28, 修订日期: 2007-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(20477029)和国家“973”项目(2004CB418506)资助

作者简介: 李英华, 1979年生, 东北大学资源与土木工程学院在读博士研究生 * 通讯联系人 e-mail: sln629@163.com

©1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

都是迄今尚未见报道的新化合物。

红外光度法是目前测定水中矿物油的四种主要方法之一,但是由于水中矿物油的浓度变化范围很大,而现用的测定水中矿物油浓度的红外光度法都是基于对 3 400 nm 一个波长处吸光度的测量,因此,韩素芳^[5]等提出用红外光谱法,结合多元线性回归和逐步回归法监测水中矿物油的含量,表明红外光谱法测油模型对宽量程内的矿物油污染量有较好适应性。李添魁^[6]建立了红外光谱法确定无铅汽油中 MTBE 的方法。当 MTBE 含量为(1.5~2) g·(100 mL)⁻¹时,其误差为 0.6%~2.9%;对含 MTBE 为 4 g·(100 mL)⁻¹的试样分测 7 次的相对标准偏差为 2%。该方法快速、简单,可用于汽油中 MTBE 的测定。

近 10 年来,GG-FTIR 联用技术在各种复杂混合物的实际分析鉴定中得到广泛应用。使用 GG-FTIR 分析化工厂废水中的二氯甲烷提取液,GC 分离出对二氯苯、间氯代硝基苯、对氯代硝基苯、邻氯代硝基苯、3,4-二氯代-6-硝基苯胺、三氯代硝基苯、烷基酚醚和磷酸三苯酯等,比 GG-HPLC 的灵敏度高 2~3 个数量级^[7],还可以鉴别溢油污染源。用 XAD-2 树脂富集、二乙醚洗提后,可以测定 μg·L⁻¹ 级的氯苯、丁醚、乙二基草酸酯、水杨醛和二乙基丙二酸酯有机化合物。如果扫描波数在 200~800 cm⁻¹ 之间,还可以测定艾试剂、高丙体六六六、DDT、P、P'-DDT、乙滴涕、狄试剂、七氯和六氯苯等有机氯农药,Seiyama^[8]等还测定了水中的正己烷。

对于石油化工废水中的挥发性有机物,以气相色谱分离,红外定性,氢火焰离子化检测器(FID)定量的方法可得到令人满意的结果。为提高红外分析灵敏度,水样前处理采用高富集倍数的吹脱捕集技术,并使用大吹脱体积,两极捕集方式;色谱柱采用大口径石英毛细柱,以减小分流,增加进样量。该方法成功地实现 GG-FTIR-FID 联机,使未知物定性、定量能够一次完成^[9]。

1.2 固体环境监测

镉是土壤中污染程度最严重的金属之一。利用微生物治理镉污染已成为研究的热点。刘爱民^[10]等采用红外光谱与原子吸收光谱分析菌株对 Cd²⁺ 的积累,结果表明,在低浓度 Cd²⁺ 溶液中菌株细胞对 Cd²⁺ 的积累主要靠细胞壁上一NH₂与 Cd²⁺ 配位结合;在高浓度 Cd²⁺ 溶液中,细胞壁上一NH₂, -OH, -COOH, -PO₄³⁻, -M-O(O-M-O) 基团吸附 Cd²⁺ 的能力显著。Mn²⁺ 可以增加细胞壁上有效官能团活性,提高 Cd²⁺ 积累率。但当有 Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ 重金属共存时,即使有 Mn²⁺ 存在,菌株对 Cd²⁺ 吸附积累能力未见提高。通常使用高效液相色谱法检测农药中有效成分吡虫啉的含量。马国欣^[11]等采用红外光谱法直接测定农药中吡虫啉含量,样品使用 KBr 压片法。吡虫啉标准品和商品吡虫啉农药的红外光谱对照实验表明:吡虫啉在 93 912 cm⁻¹ 处的吸收峰不受农药中其他成分的干扰,可以选择此峰为定量分析波数。吡虫啉红外光谱在 947~92 518 cm⁻¹ 处的峰面积与其净含量满足线性方程 Area=113 665×10⁻¹+213 7×10⁻²×c,相关系数 r=0.999 953。结论是利用红外光谱快速检测农药中有效成分吡虫啉含量的方法是可行的,可以替代常规的理化分

析,能够满足快速分析的需要。

钱爱红^[12]等(文献[12]是英文版)应用 FTIR 技术研究了镉和铜金属在日本昆布科藻类中的吸附。结果显示羧基和氨基是重金属的主要吸附点,且经过甲醇和甲醛预处理后的植物中重金属的 IR 吸收谱图大致与处理前一致。

除了重金属,用中红外光谱技术研究有机污染物在土壤中的吸附行为也有人作了大量的研究工作。陈洪^[13]等利用红外光谱法研究了蒽在几种典型土壤中的吸附行为研究。结果表明,不同种类的土壤对蒽的吸附能力不同,分析这种吸附能力的差异可能与构成该土壤胡敏酸生物大分子的某些化学基团含量不同有关。

邓琪等^[14]以餐饮业废油脂为原料,采用红外光谱分析的方法对影响其皂化度的因素进行了研究,摸索出最佳皂化工艺条件,提出合理利用废油脂的路径,有效避免“泔水油”回流到食用油市场,危害人群健康,减少废油脂对水环境的污染。

Jenn^[15]研究了猪粪便在堆肥过程中有机物质转化的化学组成,FTIR 与传统的堆肥成熟度的化学参数比较,具有明显的相关性。占新华等^[16]则研究了堆肥前后可溶性有机物、多糖物质、羧基和芳香族类物质的变化,证明堆肥过程中蛋白质、多糖类等大分子物质先降解,然后逐渐形成腐殖质类。

Table 1 Spectra data of some polluted gases

污染物分子	波数 / cm ⁻¹	吸收系数 / (atm ⁻¹ ·cm ⁻¹)	最小可探测浓度(%) / ppb
乙腈	1 042	0.78	320
丙烯醛	962	6.2	80
丙烯腈	896~1 028	4.1	180
苯	1 031~1 042	1.7	150
丁二烯	909	21	24
氯苯	719~763	16	80
氯仿	741~795	58	26
	1 219	11.5	22
氯代甲烷	1 020	1.4	180
氯丁二烯	974.6	9.15	56
二氯甲烷	739~776	18	80
甲醇	1 033	25	10
丁酮	940~944	1.2	420
	1 170	6.1	40
磷化氢	992	1.9	260
苯乙烯	884~932	7.8	140
甲苯	724~762	14	120
三氯乙烯	783	16	80
	828~861	19	40
	944.2	14.6	34

1.3 气体环境监测

徐亮等^[17]设计了一套用于环境气体分析的长开放光路傅里叶变换红外光谱系统。该系统具有往返 250 m 的开放式长距离采样光程,使用一台分辨率为 1 cm⁻¹ 的傅里叶变换红外光谱仪测量采样路径内的大气透过率光谱,然后进行非线

性最小二乘光谱拟合, 计算出待测组分浓度。实验部分通过选择特定波段分析了污染空气中 CH_4 、 CO 、 N_2O 和 CO_2 的浓度。拟合残差的均方根误差小于 1%。结果表明, 该系统的结构简单, 光路易于校准, 环境适应性良好, 测量速度快, 采样范围广, 可用于探测大气中一些重要的痕量和微量组分, 开展较大区域的环境气体的监测和研究。

采用中红外光谱与色谱技术联用的方法, 可以分离和定性测量许多气体污染物成分的光谱信息, 包括美国最新修改列出的 188 种污染气体, 还有大的有机分子或者酸性有机物, 如丙烯醛、苯、氯仿等。对于在红外大气窗口 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 和 $8\sim 12\ \mu\text{m}$ 有特征吸收光谱的气体分子都可以采用 FTIR 方法进行其浓度的探测。表 1 给出了一些气体分子在 $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 吸收峰值的光谱数据^[18]。但污染气体红外光谱特征的分布非常复杂^[19]。由于光谱数据全部在野外实地获取, 各种干扰(如烟雾、尘土等)的影响和周围环境(如大气、温度等)的变化使得原本弱小的目标特性更加复杂和微弱, 有的特征甚至淹没在噪声之中, 这给目标光谱的分类和识别造成了很大困难。为此, 刘美娟^[20]等将小波变换中多尺度分析和神经网络与红外技术有机地结合起来, 发展了一套小波变换和神经网络组成的污染气体红外光谱特征快速提取与识别系统。实验结果表明: 该系统不仅有效地去除干扰物的影响, 增强了目标物的光谱特征, 提高了整机系统的识别率, 同时为污染

气体红外光谱多目标识别系统的研究奠定了基础。

2 存在的问题及其展望

虽然中红外光谱及其联用技术已日渐成熟, 但在应用技术方面还受到测试灵敏度和分辨率的限制。如 GC/FTIR 的灵敏度较低($5\sim 20\ \text{ng}$ 级), 比 GC/MS ($10\sim 100\ \text{pg}$ 级) 低约 2 个数量级; 可供检索的 Sadtler 增强型 EPA 蒸汽相图谱库数量为 3 240 张光谱, 与 GC/MS 的 6 多万张质谱图相比要少得多; 而且对沸点为 $350\sim 500\ ^\circ\text{C}$ 中等挥发性有机组成的鉴定有困难。随着接口装置、红外光谱仪、数据处理技术的不断发展与完善, 以及与其它分析检测技术更密切的结合, 红外光谱技术必将在有机污染物分析、复杂混合物的定性定量分析与鉴定、痕量污染物鉴定方面取得更迅速的发展。

在环境生态修复的应用方面, 利用红外光谱技术分析具耐受性的植株对介质中重金属、有机污染物的累积作用, 从而为探讨其作用机理、提高植物累积率、揭示其介质吸附过程的主要影响因素提供一个新思路, 对预测污染物在介质中的归宿、评估污染介质对人类及环境危险性提供科学的依据, 为生态修复环境系统拓展新的空间, 是个大有前途的领域。

参 考 文 献

- [1] HE Jin-cheng, YANG Xiang-long, WANG Li-ren, et al(何金成, 杨祥龙, 王立人, 等). Journal of Zhejiang University(Engineering Science)(浙江大学学报·工学版), 2007, 41(5): 752.
- [2] HAN Run-ping, ZOU Wei-hua, ZHU Lu, et al(韩润平, 邹卫华, 朱 路, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(11): 1801.
- [3] HU Xiao-jun, WANG Li, REN Jie, et al(胡晓钧, 王 丽, 任 杰, 等). Chemistry(化学通报), 2004, 67(2): 90.
- [4] CHU Hu-hong, WANG Jin, PAN Zhi-gang, et al(褚惠虹, 王 谨, 潘志刚, 等). Chinese Journal of Organic Chemistry(有机化学), 2003, 23(11): 1255.
- [5] HAN Su-fang, TAN Ji-chun, ZENG Xiao-ying, et al(韩素芳, 谭吉春, 曾晓英, 等). Environmental Monitoring in China(中国环境监测), 1998, 14(6): 13.
- [6] LI Tian-kui(李添魁). Petrochemical Technology(石油化工), 1995, 24(10): 198.
- [7] WU Jin-guang(吴瑾光). The Technology and Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy(近代傅里叶变换红外光谱技术及应用). Beijing: Scientific and Technical Documents Publishing House(北京: 科学技术出版社), 1994. 497.
- [8] Seyama M, Sugimoto I, Kototh T. Sensors Actuators B-Chemical, 2001, 74(1): 54.
- [9] ZHANG Rong-xian, SUN Gui-fang(张荣贤, 孙桂芳). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2000, 28(7): 9.
- [10] LIU Ai-min, HUANG Wei-yi(刘爱民, 黄为一). Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报), 2005, 25(11): 1502.
- [11] MA Guo-xin, WANG Cheng-long, FAN Duo-wang, et al(马国欣, 王成龙, 范多旺, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 434.
- [12] QIAN Ai-hong, WANG Xian, DENG Yong-zhi(钱爱红, 王 宪, 邓永智). Marine Science Bulletin(海洋通报), 2005, 7(1): 87.
- [13] CHEN Hong, XU Duan-ping, HUANG Man-xiang, et al(陈 洪, 许端平, 黄满湘, 等). Energy Environmental Protection(能源环境保护), 2005, 19(6): 18.
- [14] DENG Qi, YIN Ping-he, ZHAO Ling, et al(邓 琪, 尹平河, 赵 玲, 等). Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control(环境污染治理技术与设备), 2004, 5(2): 38.
- [15] JENN H H. Environ. Pollut., 1999, 104(2): 189.
- [16] ZHAN Xin-hua, ZHOU Li-xiang, SHEN Qi-rong, et al(占新华, 周立祥, 沈其荣, 等). Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报), 2001, 21(4): 470.
- [17] XU Liang, LIU Jian-guo, GAO Min-guang, et al(徐 亮, 刘建国, 高闽光, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(3): 448.

- [18] LIU Wei-qing, DONG Feng-zhong, CUI Zhi-cheng(刘文清, 董凤忠, 崔志成). Optoelectronic Technology & Information(光电子技术与信息), 2002, 15(5): 1.
- [19] ZHANG Jun, XUN Yit-long(张骏, 荀毓龙). Journal of Infrared and Millimeter Waves(红外与毫米波学报), 1997, 16(6): 463.
- [20] LIU Meijuan, FENG Weiwei, SHI Fengrong, et al(刘美娟, 冯巍巍, 史丰荣, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1854.

Application and Prospect of Infrared Spectroscopy in Environmental Science

LI Ying-hua^{1, 2}, SUN Lina^{1*}, HU Xiao-jun¹, SUN Tie-heng^{1, 3}

1. Key Laboratory of Eco-remediation of Contaminated Environment and Resources Reuse, Ministry of Education, Shenyang University, Shenyang 110044, China
2. College of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China
3. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstract With the application of Fourier transform infrared spectrograph and the development of chemical metrology, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) has become a kind of beneficial tool and means for analyzing samples. Especially with its strong identifying ability, exact determining results and fast response function, the application of FTIR method to environmental science has been popularized gradually. At present, people are launching applied study based on the specific property of FTIR in their corresponding field. Therefore, the present paper mainly introduced the current situation of study, progress and application of infrared spectroscopy in liquid, solid and gas environment state monitoring and qualitative analysis in the nearly past qualitative 10 years. In addition, the future development direction in environmental science is also discussed for its helpfulness in that field.

Keywords Infrared spectroscopy; Environmental science; Application; Prospection

(Received Sep. 28, 2007; accepted Dec. 29, 2007)

* Corresponding author