

# 拉曼光谱在水质分析中的应用进展

王燕<sup>1,2</sup>, 李和平<sup>1</sup>, 陈娟<sup>1,2</sup>, 高荣<sup>3</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;  
3. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:**近年来,水污染事件频发并带来严重的社会后果,如何才能行之有效的检验水质的好坏,采取何种水质分析技术至关重要。传统水质分析方法存在步骤繁琐等弊端。拉曼光谱是一种研究物质结构快速有效的方法,目前广泛应用于多个领域,但在水质分析中的应用讨论依然为数不多。拉曼光谱能够在不破坏水样的前提下快速准确的检测水质,为日常水质监督检查及水污染事件发生后快速找到污染源提供积极有效的帮助。本文概述了拉曼光谱用于水质分析的原理及优势,详细评述了拉曼光谱在水质分析领域中的研究成果,并对拉曼光谱用于水质分析的未来进行展望。

**关键词:**拉曼光谱; 水污染; 水质分析

中图分类号: P599 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2014)02-260-05

目前全球有一半以上饮用水源不合格,有约12亿人得不到干净的饮用水,26亿人缺乏安全的饮用水卫生措施<sup>[1]</sup>。联合国环境规划署(UNEP)发布的《全球环境展望四》中提到<sup>[2]</sup>,全世界80%的疾病是由于饮用被污染水造成的,全世界50%儿童的死亡是由饮用被污染的水造成的。已发现的由于饮用水水质不符合卫生要求而导致的疾病有五十多种,如癌症、结石、心脑血管疾病、消化系统疾病、超重金属引起的疾病、氟中毒、农药引起的疾病等。水污染已经成为全球范围的环境问题,并且已经严重危害人类的生存,如何有效的进行水质分析已经成为各个国家及研究单位的重要课题。本文试图阐述拉曼光谱用于水质分析的理论基础及优势,并详细介绍目前已经取得的研究成果,最后对拉曼光谱在水质分析领域的应用做出展望。

## 1 拉曼光谱用于水质分析的理论基础及优势

### 1.1 拉曼光谱的原理及发展

1923年,Smekal等<sup>[3]</sup>在理论上预言了拉曼效应的存在。1928年,印度物理学家拉曼(C. V. Raman)<sup>[4]</sup>首先在液体苯中观测到频率发生改变的光

散射效应。稍后,Landsberg在石英晶体中也观测到这种效应<sup>[5]</sup>。

拉曼效应的基本原理可概述为<sup>[6]</sup>:当频率为 $V_0$ 的单色光入射到物质以后,物质中的分子会对入射光产生散射,散射光的频率为 $V_0 \pm \Delta V$ ,波长的偏移 $\Delta V$ 与物质分子的化学结构有关。

每种物质都有对应的特征拉曼光谱,其强度与物质浓度有关,据此可实现对物质成分的检测。拉曼光谱分析技术是以拉曼效应为基础建立起来的分子结构表征技术,在化学化工<sup>[7]</sup>、物理<sup>[8]</sup>、生命科学<sup>[9]</sup>、石油化工<sup>[10]</sup>、医药学<sup>[11]</sup>等领域得到了广泛应用。

由于拉曼光谱谱线的强度非常弱,给最初的应用带来了困难。20世纪60年代激光技术的出现,不仅很大地提高了自发拉曼光谱学的灵敏度,而且进一步创立了以受激拉曼效应为基础的新的光谱技术,如相干反斯托克斯拉曼散射<sup>[12]</sup>(CARS),为拉曼光谱学经典理论带来了彻底革命。近年来全息滤光器、多通道检测技术(包括冷却式CCD)、高灵敏的光电接收系统(如光子计数器等)和电子计算机应用于拉曼光谱系统的普及,以及多种新型拉曼光谱技术如傅立叶变换红外拉曼光谱<sup>[13]</sup>、表面增强拉曼

收稿日期: 2013-03-12; 改回日期: 2013-11-16.

基金项目: 中国科学院大型科研仪器设备研制项目(项目编号: YZ200720); 中国科学院地球化学研究所“135”项目。

第一作者简介: 王燕(1986-),女,博士研究生,研究方向: 矿物学、岩石学、矿床学. E-mail: iamswallow1113@163.com.

光谱<sup>[14]</sup>、共焦显微拉曼光谱<sup>[15]</sup>、共振拉曼光谱<sup>[16]</sup>及各种技术的联用的发展,促使拉曼光谱在分析化学、物质结构分析等领域的应用有了飞跃的发展。拉曼光谱的研究对象从液态扩展到固态(晶体和粉末)和气态,分析所需的样品量从过去十几 mg 下降到 mg、甚至  $\mu\text{g}$  数量级,对样品的研究水平也逐渐从定性扩展到了定量。

## 1.2 拉曼光谱用于水质分析的优势

经过多年的研究和实践,在水质分析领域,已经积累了一系列比较成熟的水质分析方法<sup>[17]</sup>。目前常见的水质污染检测技术有原子吸收分光光度法、电感耦合高频等离子体发射光谱法、质谱法、气相色谱法和水质污染生物检测法等<sup>[17]</sup>,如表1。

表1 传统水质分析方法

Table 1 Traditional water quality analysis approaches

分析方法	优点	缺点
原子吸收分光光度法	1. 选择性高、干扰少 2. 灵敏度高 3. 测定范围广 4. 操作简便、分析速度快、用途广	1. 测试前需处理水样 2. 不能同时给出各微量元素 3. 元素的浓度
电感耦合高频等离子体发射光谱技术	1. 速度快 2. 检测限低 3. 灵敏度高 4. 线性范围宽、能同时测定多种元素	1. 仪器设备价格昂贵 2. 操作也比较复杂 3. 需要对水样进行化学处理
质谱法	1. 灵敏度高 2. 样品用量少 3. 分析速度快 4. 分离和鉴定同时进行	1. 要求样品为有机溶液 2. 水中有机物一般不能测定 3. 须进行萃取分离为有机溶液 4. 样品的制备较为繁琐
多种检测分析技术联合运用	可对环境样品中所含的挥发性和半挥发性有机化合物进行准确地定性、定量分析和检测	1. 检测时间长 2. 样品制备繁琐
水质污染生物检测法	目前国际上较为先进的检测方法	1. 检测周期长 2. 不适合瞬时污染状态检测

以上传统水质分析方法的优势在于技术已经相当成熟,某些定量分析法比较可靠。缺点主要有:样品不可重复使用,通常都需要对样品进行物理或化学上的制备或反应,对样品的原有性状具有破坏性;一次处理过程只适于检测一种或有限几种物质成分;操作程序繁杂,样品易被污染;样品中性质相似的成分易互相干扰;检测周期长。

而目前应用广泛且功能较强大的红外光谱法则不太适用于水质,因为水在红外区有很强的吸收,且在水样中红外光谱的检测限较低。

与传统水质分析方法相比,拉曼光谱用于水质分析的优势在于:

1. 样品无需制备并且无损:拉曼光谱是利用光与物质的相互作用来实现分析的,不需要对样品进行任何物理或化学处理,测试过程中也不需要接触样品,基本上是一种对被测样品没有破坏的检测方法。

2. 同时测试样品中的多种成分:由于不同成分对应不同的拉曼特征峰,结合一定的校正方法和计算机分析手段,可以用拉曼光谱实现对多组分溶质的水溶液的不同成分做出定性测试,也可以对多组液体中不同物质浓度的物质做出定量检测。已经有相关文献报道了用拉曼光谱对分析样品实现对多组分样品同时定量检测的方法并做了成功的实验<sup>[18]</sup>。

3. 样品用量小:拉曼光谱需要样品的量很少,只需要几毫升甚至更少就可以给出样品的成分及浓度信息,如果使用显微拉曼技术则样品的量甚至只要微毫升的数量级。

4. 实现低浓度检测:对通常需要用来做分析的普通的水样品(如自来水、江河湖泊水、矿泉水、工业废水等),其中很多需要检测的成分的浓度都非常低。但是某些物质即使只是处于痕量的范围,对水质的影响也是巨大的,如杀虫剂、多环芳烃类物质、氰化物等。而拉曼光谱方法的检测灵敏度非常高,尤其是对水环境中有机成分和生物大分子等,有着很低的检测限,一般可达  $\text{mg/L}$  或  $\text{mmol/L}$  数量级。

5. 实时测量与分析:利用 CCD 能实现高速的全波段光谱扫描特性,结合发达的计算机分析方法,已经实现实时分析功能。

6. 远程测量:利用光纤实现远距离在线水质监督检测,同时可以改善测量结果的信噪比。

7. 可分析物质结构:通过拉曼光谱,可以分析出水中污染物的结构信息,从而得知污染物的赋存状态,可以帮助寻找污染治理办法。这也是拉曼光谱在水质分析中的最大优势。

综上所述,在水质分析领域,拉曼光谱有着其他传统分析方法无法比拟的优越性,因此不论是在实验室分析还是远程监测上都有广阔的应用前景。

## 2 拉曼光谱在水质分析领域的研究进展

现有的对于水质分析涉及到的拉曼光谱技术有

常规拉曼光谱、常规共振拉曼光谱、表面增强拉曼光谱、表面增强共振拉曼光谱、傅里叶变换拉曼光谱、傅里叶变换表面增强拉曼光谱及其联用技术。拉曼光谱用于水环境中物质的检测范围非常广,现有的研究成果中包括以下四类。

### 2.1 拉曼光谱检测水中无机污染物

采用拉曼光谱技术可以检测氰化物、铁氰化物、氟化物、氯化物、氯酸盐、次氯酸盐和高氯酸盐、硝酸盐和亚硝酸盐、石棉、硫酸盐等<sup>[19]</sup>。采用多通道拉曼光谱技术(及 CCD) 技术的研究对象有硝酸盐(14.4 mmol/L)、铁氰酸盐(0.17 mmol/L)、亚铁氰酸盐(0.11 mmol/L)<sup>[20]</sup>等无机盐。

用拉曼光谱直接判断饮用水中微量矿物质的相对浓度是可行的。杨昌虎等<sup>[21]</sup>检测了五种水样在对称伸缩振动拉曼峰处的半峰全宽及其退偏振度,通过比较与分析,发现饮用水中拉曼谱的半峰全宽随水样品中含有的微量矿物质浓度的增加而减少,而伸缩振动拉曼峰处退偏振度随水样品中含有的微量矿物质浓度增加而增加。

### 2.2 拉曼光谱检测水中有机污染物

有机污染物,如各种杀虫剂,即使在很低的含量也会对人体造成巨大的伤害。利用表面增强拉曼光谱法对水中残留绿麦隆的研究结果表明<sup>[22]</sup>,在银镜表面,当绿麦隆浓度低至 $10^{-10}$  mol/L时,仍然能够得到明确的光谱信息,且吸附饱和时间仅为2 h。

拉曼已经应用于水中各类有机污染物的定性研究,如苯类、酚类、醛类、磺胺药、四氯化碳、多环芳烃、葡萄糖、喹啉、吡啶、甲基橙衍生物、含氮芳香化合物、硝基芳香化合物、脂肪胺、食用油、杀虫剂、有机染料、合成洗涤剂、汽油及其衍生物、生物大分子等。

采用拉曼光谱半定量或定量所检测的有己内酰胺中的杂质(如己二酸、硫酸钠、硫酸铵等)、表面活性剂中氯代脂肪烃(四氯乙烯,240 mg/L;1,2-二氯苯,500 mg/L)、阿司匹林中水杨酸乙酸酯、尿中葡萄糖和丙酮等。Marley等<sup>[23]</sup>利用共振拉曼光谱技术检测2-、3-、4-硝基苯酚多组份物,其检测限分别为0.03、0.04、0.07 mg/L。Womack等<sup>[24]</sup>采用共振增强拉曼光谱测定了强吸收物质铬黑E、铬黑T、和铬兰黑,其检测限分别可达99  $\mu\text{g/L}$ 、340  $\mu\text{g/L}$ 、1.5  $\mu\text{g/L}$ 。

### 2.3 拉曼光谱检测水中放射性污染物

20世纪70年代以来,核能在全世界范围内获

得了大规模应用,在放射性废物贮存数百年之后,超铀核素将成为对环境产生危险的主要因素。检测水体中放射性污染物需要得到样品中放射性物质的浓度及存在形态,而水体中放射性样品浓度一般较低,传统的分析手段很难检测到,而不同的拉曼光谱技术可以提高分子的拉曼散射强度。

通过使用 APA 金纳米粒子基体提高了表面增强拉曼光谱的灵敏度和重现性,并用来分析水中的铀<sup>[25]</sup>。铀在830 cm处的峰强度和溶液中铀的浓度呈正比,尤其在相对低的浓度下(低于 $10^{-5}$  mol/L)。直接在分散的水相悬浊液中测量时,在浓度大约为 $8 \times 10^{-7}$  mol/L时得到了很好的重现性。不需要任何前处理,该技术被成功地应用于在低 pH 值并溶有很多盐及有机碳的高度污染的溶液中探测铀。

用显微拉曼光谱分析土壤颗粒中铀的氧化物,可以给出使用514 nm和785 nm激光测得的不同来源和不同氧化态的铀氧化物的拉曼光谱<sup>[26]</sup>。

用金纳米离子做基底的 SERS 对浓度为 $10^{-7}$  mol/L的无机放射性阴离子 $\text{TeO}_4^-$ 进行测定,同时对铊进行了形态分析,包括七价铊、四价铊及其络合物<sup>[27]</sup>。实验表明使用表面功能性的金纳米颗粒作基底,铊酸根的拉曼光谱可以增强至少 $10^4$ 倍。904  $\text{cm}^{-1}$ 处铊酸根的主要拉曼散射峰随着浓度的增加而增大,暗示着该技术被应用于水溶液中铊酸根的定量或半定量分析的潜在可能性。

虽然拉曼光谱在低浓度放射性样品分析方面的文献报道不多,但从所报道的结果来看,应用 SERS 等技术对低浓度放射性核素进行分析是可行的。

### 2.4 拉曼光谱检测水中生物污染

城市供水生物污染事件在全球范围内发生频率高,并且能导致肠道传染病或其他疾病的爆发流行,应高度重视城市供水生物安全及其污染事件并建立强大的水源性疾病和城市供水系统生物学监测系统,掌握水源性疾病流行病学特点和城市供水生物污染特点,为今后城市供水系统生物污染的快速检测和处置奠定基础。

科学工作者们已经通过拉曼光谱技术成功检测到饮用水和再生加工用水中的病原微生物<sup>[28]</sup>。利用表面增强拉曼技术的高灵敏的吸附增强效应进行生物分子的检测,特别是病原抗体分子、蛋白质分子、DNA分子的标记检测,将成为未来的发展趋势。

此外,利用拉曼光谱还可以检测到水中的细菌、

病毒、寄生晶虫等<sup>[29]</sup>。

### 3 展 望

在常规拉曼光谱基础上发展起来的常规共振拉曼光谱、表面增强拉曼光谱、表面增强共振拉曼光谱、傅里叶变换拉曼光谱、傅里叶变换表面增强拉曼

光谱及其联用等技术将为水质分析中的定性及定量测量带来新的突破。通过多种拉曼光谱技术,有望建立水中污染物的数据库,为日后水污染事件提供详尽的数据资料。拉曼光谱可以作为自来水公司实时监测水质情况的有效手段,也可以成为水污染事件发生后快速测定污染成分的有效措施。

### 参 考 文 献

- [1] Shannon M A ,Bohn P W ,Elimelech M , *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades [J]. *Nature* ,2008 ,452( 7185) : 301 - 310.
- [2] United Nations Environment Programme . GEO Section . UNEP yearbook [ M ] . United Nations Environment Programme , Nairobi , Kenya ,2007.
- [3] Smekal A , 'Zur Quantentheorie der Dispersion' , *Die Naturwissenschaften* ,1923 #3 ? 873 - 875.
- [4] Raman C V ,Krishnan K S. A new type of secondary radiation [J]. *Nature* ,1928 ,121( 3048) :501 - 502.
- [5] Landsberg G ,Mandelstam L. A novel effect of light scattering in crystals [J]. *Naturwissenschaften* ,1928 ,16: 557.
- [6] 田国辉 陈亚杰 冯清茂. 拉曼光谱的发展及应用 [J]. *化学工程师* 2008 22( 1) : 34 - 36.
- [7] Mizuno M ,Tahara T. Novel resonance Raman enhancement of local structure around solvated electrons in water [J]. *The Journal of Physical Chemistry A* ,2001 ,105( 39) : 8823 - 8826.
- [8] Xiang H S ,Xing J W ,Gencai Y. Raman scattering studies of MBE - grown ZnSe/GaAs [J]. *Acta Optica Sinica* ,2003 ,23 ( 5) : 619 - 621.
- [9] Carey P R. Raman spectroscopy , the sleeping giant in structural biology , awakes [J]. *Journal of Biological Chemistry* ,1999 ,274( 38) : 26625 - 26628.
- [10] 田高友. 拉曼光谱技术在石油化工领域应用进展 [J]. *现代科学仪器* 2009 ( 2) : 130 - 134.
- [11] Nabiev I ,Chourpa I ,Manfait M. Applications of Raman and surface enhanced Raman scattering spectroscopy in medicine [J]. *Journal of Raman Spectroscopy* ,2005 ,25( 1) : 13 - 23.
- [12] 袁景和 肖繁荣 王桂英 等. CARS 显微术的基本原理及其进展 [J]. *激光与光电子学进展* 2004 #1( 7) : 17 - 23.
- [13] 周光明 盛蓉生. 傅里叶变换拉曼光谱的分析应用进展 [J]. *分析化学* ,1996 ,24( 6) : 729 - 734.
- [14] 兰燕娜 周玲. 表面增强拉曼光谱 [J]. *南通工学院学报: 自然科学版* 2004 3( 2) : 21 - 23.
- [15] 伍林 欧阳兆辉 曹淑超 等. 拉曼光谱技术的应用及研究进展 [J]. *光散射学报* 2006 ,17( 2) : 180 - 186.
- [16] 刘玲. 激光拉曼光谱及其应用进展 [J]. *山西大学学报 ( 自然科学版)* 2001 24( 3) : 279 - 282.
- [17] Fresenius W ,Quent K E ,Schneider W. 张曼平 陆贤昆 等译. 水质分析——水的物理化学、化学及微生物检验和质量控实用指南 [M]. 北京: 北京大学出版社 ,1991.
- [18] Bardow A ,Marquardt ,Goke V , *et al.* Modelbased measurement of diffusion using Raman spectroscopy [J]. *AIChE* 2003 ,49 ( 2) : 323 - 331.
- [19] Murata K ,Kawakami K ,Matsunaga Y , *et al.* Determination of sulfate in brackish waters by laser Raman spectroscopy [J]. *Analytica chimica acta* ,1997 ,344( 1) : 153 - 157.
- [20] Lombardi D R ,Wang C ,Sun B , *et al.* Quantitative and qualitative analysis of some inorganic compounds by Raman spectroscopy [J]. *Applied spectroscopy* ,1994 ,48( 7) : 875 - 883.
- [21] 杨昌虎 史向华 刘小兵 等. 喇曼谱在检测饮用水中矿物质浓度的研究 [J]. *激光技术* 2008 32( 4) : 366 - 369.
- [22] 乔俊莲 郑广宏 李风亭. 表面增强拉曼光谱法对水中残留绿麦隆的检测 [J]. *化学通报* 2006 69( 6) #62 - 464.
- [23] Marley N A ,Mann C K ,Vickers T J. Raman spectroscopy in trace analysis for phenols in water [J]. *Applied spectroscopy* ,1985 ,39( 4) : 628 - 633.
- [24] Womack J D ,Vickers T J ,Mann C K. Determination of azo dyes by resonance - enhanced Raman spectroscopy [J]. *Applied spectroscopy* ,1987 ,41( 1) : 117 - 119.
- [25] Ruan C ,Luo W ,Wang W , *et al.* Surface - enhanced Raman spectroscopy for uranium detection and analysis in environmental samples [J]. *Analytica chimica acta* ,2007 ,605( 1) : 80 - 86.

- [26] Stefaniak E A , Alseccz A , Sajó I E , *et al.* Recognition of uranium oxides in soil particulate matter by means of  $\mu$  - Raman spectrometry [J]. *Journal of Nuclear Materials* ,2008 ,381( 3) : 278 - 283.
- [27] Gu B , Ruan C. Determination of technetium and its speciation by surface - enhanced Raman spectroscopy [J]. *Analytical chemistry* ,2007 ,79( 6) : 2341 - 2345.
- [28] Escoriza M F , VanBriesen J M , Stewart S , *et al.* Raman spectroscopy and chemical imaging for quantification of filtered water-borne bacteria [J]. *Journal of microbiological methods* ,2006 ,66( 1) : 63 - 72.
- [29] Shone S , John S M , Patrick J T. Water quality monitoring by Raman spectral analysis: U S ,6950184 [ P]. 2005 -09 -27.

## Progressin the Application of Raman Spectroscopy to Water Quality Analysis

WANG Yan<sup>1,2</sup> , LI He - ping<sup>1</sup> , CHEN Juan<sup>1,2</sup> , GAO Rong<sup>3</sup>

( 1. Laboratory for High Temperature & High Pressure Study of the Earth's Interior , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550002 , China; 2. University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China; 3. Shanghai Institute of Ceramics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China)

**Abstract:** In recent years , the problem of water pollution has been intensified and has caused serious harm. In this case , we need to find out a method , which can be used to monitor water pollution and analyze water quality quickly and efficiently. There are many problems involved in traditional water quality analysis approaches. Raman Spectroscopy is a kind of methods of studying material structures quickly and efficiently and has been widely applied in many areas. However , there are few reports on water quality analysis. By Raman Spectroscopy , we can analyze water quickly and efficiently , without damaging water sample and sample pretreatment. This paper outlines the principle and advantages of Raman Spectroscopy , its applications in water quality analysis , and its further prospects.

**Key words:** Raman Spectroscopy; water pollution; water quality analysis