

文章编号: 1001-3806(2015)02-0280-04

硫氰酸铵溶液的喇曼光谱理论与实验研究

叶 勇, 刘 莹*, 孙 松

(江苏师范大学 物理与电子工程学院, 徐州 221116)

摘要: 为了研究硫氰酸铵溶液的喇曼光谱特征, 采用 Hartree-Fock 方法在 6-31G(d) 基组水平上对硫氰酸根离子的几何结构进行了优化, 并在此基础上计算了该离子的喇曼光谱, 实验中测量了不同浓度的硫氰酸铵溶液的喇曼光谱, 发现 SCN^- 的浓度和对应的喇曼峰强度间存在线性关系。结果表明, SCN^- 的喇曼振动基频实验值 (752cm^{-1}) 与理论值 (740cm^{-1}) 的绝对偏差和相对误差都较小, 而另一喇曼特征区域则出现不同程度的包络。该研究结果将有助于工业上硫氰酸铵溶液含量的测试。

关键词: 光谱学; 喇曼光谱; Hartree-Fock 方法; 硫氰根离子; 振动基频

中图分类号: O657.37 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs. issn. 1001-3806. 2015. 02. 028

Theoretical and experimental study on Raman spectra of ammonium thiocyanate solution

YE Yong, LIU Ying, SUN Song

(College of Physics & Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China)

Abstract: In order to study Raman spectral characteristics of ammonium thiocyanate solution, geometry of SCN^- was optimized based on 6-31G(d) basis set and its Raman spectra was calculated using Hartree-Fock (H-F) method. The Raman spectra of ammonium thiocyanate solution with different concentrations were measured experimentally. It was found that the relationship between the concentration of SCN^- and the corresponding Raman peakintensity was linear. The results show that absolute error and relative error of the experiment result (752cm^{-1}) and the theoretical calculation (740cm^{-1}) of Raman vibrationalfrequency of SCN^- is a little. However, envelopes appear in another Raman region. The results provide a help for measurement of ammonium thiocyanate solution with different concentrations in industry.

Key words: spectroscopy; Raman spectroscopy; H-F method; SCN^- ; vibrational frequency

引言

硫氰酸铵是铵盐的一种, 常存在于电镀、炼焦、金属冶炼、农药、印染等工业废水中, 对水体造成严重污染, 对人眼、皮肤均具有刺激作用, 误服会导致中毒。近年来企业的废水外排量越来越受到相关部门关注, 对废水的再处理和回收利用成了急需解决的问题。现相关企业基本都是采用物理和化学提取技术对废水中的铵盐进行回收、循环和再利用, 在提

取过程中的关键技术是精确测量铵盐的浓度。目前常用的测量方法主要有比色法^[1]、分光光度法^[2]、离子色谱法^[3]等, 但是这些方法都存在着测试时间长、成本高等缺点。

激光喇曼光谱是一种散射光谱, 利用喇曼光谱分析技术^[4-8]可以对不同物质的散射光谱进行研究, 从而得到不同分子振动、转动信息, 进而了解分子、离子和晶格等结构信息。激光喇曼光谱技术既可以对气体分子进行快速鉴别和测量, 也能对溶液含有的不同阴阳离子进行快速、精确地定性和定量分析。例如: WANG 等人^[9]利用超额喇曼光谱技术对溶液中—OH 的伸缩振动及 NO_3^- 的全对称伸缩振进行了研究, 发现当 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 浓度低于 2.3mol/L 时, 所有离子对的相对含量随浓度增加直线上升。WU 等人^[10]利用喇曼光谱技术研究了十余种可溶性盐水及其混合物溶液的喇曼光谱特征, 发现焦磷酸根

基金项目: 江苏省科技厅科技计划资助项目 (BY2012084); 江苏省大学生创新训练计划资助项目 (12ssjcxzd29)

作者简介: 叶 勇(1992-), 男, 大学本科生, 现主要从事光与生物组织相互作用方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: liuying70@126.com

收稿日期: 2014-02-22; 收到修改稿日期: 2014-05-06

离子喇曼光谱特征峰强度与硝酸根离子喇曼光谱特征峰强度之比与焦磷酸根离子浓度呈良好的线性关系。LI 等人^[11]利用表面增强喇曼光谱技术对质量浓度在 10^{-5} g/L ~ 10^{-1} g/L 范围内的氯酸根离子进行了相关研究,发现当高氯酸根离子的浓度降低时,表面增强喇曼光谱强度逐渐减弱。

本文中采用 Gaussian 03, 并运用 Hartree-Fock (H-F) 方法^[12]在 6-31G(d) 基组水平上对 SCN⁻ 的几何结构进行优化, 并在此基础上计算了该离子的喇曼光谱, 实验上对不同浓度的硫氰酸铵溶液的喇曼光谱进行了测试, 建立了硫氰酸铵溶液浓度和谱线强度以及面积之间的数据库。该研究结果对铵盐的快速、精确检测具有一定的参考价值。

1 理论计算

1.1 计算方法

理论计算采用 Gaussian 03 量子化学程序包, 分子构型利用 Gaussian View 5.0 构造, 运用 H-F 方法在 6-31G(d) 基组水平上对 SCN⁻ 的几何结构进行优化, 并在优化结构的基础上采用同样的方法进行振动频率的计算。在 Windows 操作系统下, 运用 Gaussian View 5.0 对计算结果中的简正振动模式进行可视化处理。并在简正坐标分析基础上, 对 SCN⁻ 的简正振动模式进行了详尽指认。

1.2 SCN⁻的结构

SCN⁻是由 1 个硫原子、1 个碳原子和 1 个氮原子通过化学键构成的 1 个线性离子。碳原子位于中间, 硫原子与碳原子之间有 1 个化学键, 键长为 0.169 nm; 碳原子和氮原子之间有 3 个化学键, 键长为 0.115 nm。

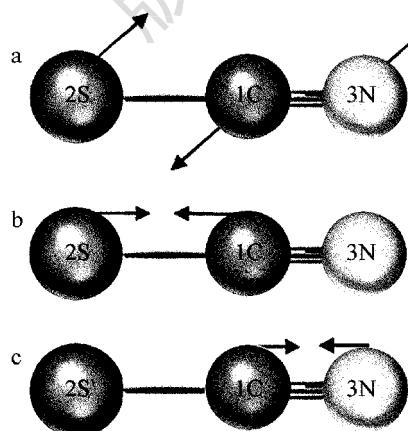


Fig. 1 The vibrational mode of SCN⁻

a—C₁—S₂, C₁—N₃ bend b—S₂—C₁ stretch c—C₁—N₃ stretch

由 N 个原子构成的分子有 3 个自由度, 除去 3 个平动自由度和 3 个转动自由度外, 分子具有 $3N - 6$ 个自由度。因此 SCN⁻ 具有 3 个简正振动方式, 图 1 中的 3 幅图分别对应 SCN⁻ 的 3 种典型振动模式, 分别为 C—S, C—N 键弯曲振动, C—S 键伸缩振动, C—N 键伸缩振动。图 2 是 SCN⁻ 在 250cm^{-1} ~ 2750cm^{-1} 基于 6-31G(d) 基组的计算喇曼光谱图。其中 516cm^{-1} 对应图 1a 的 C₁—S₂, C₁—N₃ 键弯曲振动, 740cm^{-1} 对应图 1b 的 C₁—S₂ 键伸缩振动, 2440cm^{-1} 对应图 1c 的 C₁—N₃ 键伸缩振动。

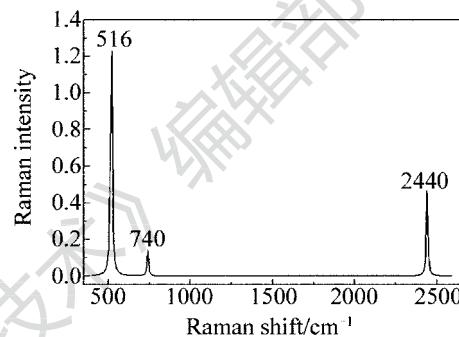


Fig. 2 Theoretical Raman spectrum of SCN⁻

2 实验部分

2.1 实验仪器与方法

实验仪器为 QE65000 激光喇曼光谱仪和 2 维面阵 CCD; 光源为输出波长为 785 nm 的半导体激光器; 检测样品为二次去离子水和纯净的硫氰酸铵。

实验方法如下: 根据需要配置浓度为 0.1mol/L ~ 1.0mol/L 的硫氰酸铵水溶液, 将配置好的样品装入比色皿中, 再将比色皿放到样品池内对样品进行检测。喇曼光谱仪的扫描范围为 0cm^{-1} ~ 2000cm^{-1} , 测量时间为 1 s, 每份样品测量 20 次。

2.2 实验测量及数据处理

图 3 为 0.5mol/L 的硫氰酸铵溶液实验喇曼光谱图。图中横坐标为喇曼频移, 单位是 cm^{-1} , 纵坐

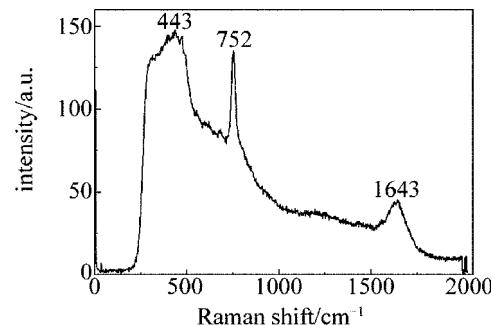


Fig. 3 Raman spectrum of ammonium thiocyanate solution (0.5mol/L)

标为喇曼光谱相对强度。硫氰酸铵溶液的几个典型的喇曼特征峰分别为 443cm^{-1} , 752cm^{-1} , 1643cm^{-1} ,其中 1643cm^{-1} 为水的喇曼特征峰。

通过实验研究发现,硫氰酸铵溶液的喇曼特征峰在 752cm^{-1} 较明显,因此本文中选取 720cm^{-1} ~ 792cm^{-1} 范围内的光谱进行研究,图4为不同浓度的硫氰酸铵溶液喇曼光谱图。

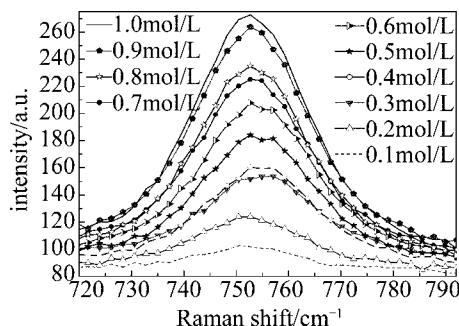


Fig. 4 Raman spectral intensity of ammonium thiocyanate changing with the ion concentration

图4表明,硫氰酸铵溶液喇曼特征峰强度随 SCN^- 浓度的增加而增强。图5和图6中分别给出了硫氰酸铵溶液喇曼特征峰强度和特征峰面积随溶液浓度变化的拟合曲线,从图中可以看出,硫氰酸铵溶液的喇曼特征峰强度和峰面积与硫氰酸铵溶液浓度间存在很好的线性关系。

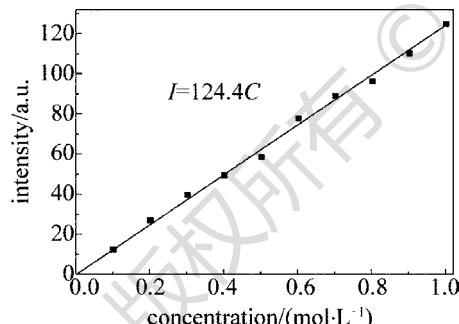


Fig. 5 Linear fitted curve between ammonium thiocyanate thiocyanate concentration and peak intensity

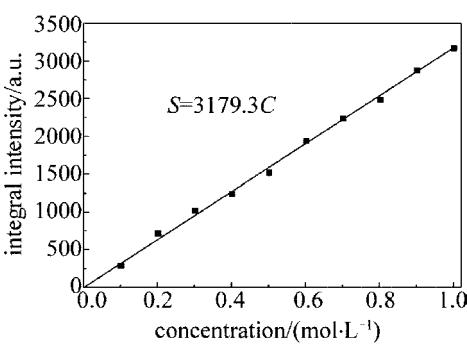


Fig. 6 Linear fitted curve between ammonium concentration and peak area

通过数据处理,得到硫氰酸铵溶液喇曼特征峰强度拟合的线性回归方程为 $I = 124.4C$,喇曼特征峰面积拟合的线性回归方程为 $S = 3179.3C$, I 为峰强度, S 为峰面积, C 为硫氰酸铵溶液的浓度。利用线性回归方程可以建立硫氰酸铵溶液中 SCN^- 的浓度与喇曼光谱信号的数据库,同时可以利用该数据库反演出不同硫氰酸铵溶液的浓度。

3 实验光谱与理论光谱之间的比较

图7为实验与理论喇曼光谱对比图,由于喇曼光谱仪的检测范围为 0cm^{-1} ~ 2000cm^{-1} ,本文中选取 250cm^{-1} ~ 1300cm^{-1} 范围内的波数进行比较。图中实线为 0.5mol/L 的硫氰酸铵溶液的实验喇曼光谱图,虚线为利用H-F方法在6-31G(d)基组水平上计算的理论喇曼光谱图。H-F方法计算的振动基频理论值为(516cm^{-1} , 740cm^{-1}),实验值 752cm^{-1} 与其对应的理论值的绝对偏差为 12cm^{-1} ,其相对误差为 1.5% ,实验结果与理论值较吻合。而理论值 516cm^{-1} 没有找到与之对应的明显的实验喇曼峰,且在 300cm^{-1} ~ 470cm^{-1} 波数范围内出现包络峰,在此波数范围内的峰强度变化不大,分析认为硫氰酸铵溶液中存在硫氰酸根离子、铵根离子、金属离子等多种复杂成分,各个分子及离子间相互作用,干扰 SCN^- 原本的振动,从而使 SCN^- 在此处的喇曼峰有重叠,形成包络体,另外各分子间相互作用使得 SCN^- 所对应的弯曲振动的C—S键,C—N键之间的化学键键能的平均能量降低,进而使得C—S键,C—N键之间的化学键的力常数变大,从而导致对应的弯曲振动的频率向低波数处整体移动。

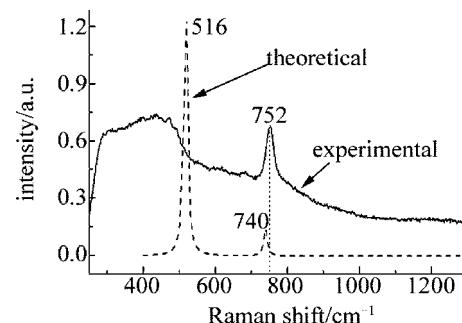


Fig. 7 The comparison of SCN^- between experimental and theoretical Raman spectra

4 结论

(1)运用H-F方法在6-31G(d)基组水平上对 SCN^- 的几何结构进行优化,并在此基础上计算出了

SCN⁻的理论喇曼光谱, SCN⁻对应3种振动模式:S—C—N弯曲振动,S—C键伸缩振动,C—N键伸缩振动。分析认为752cm⁻¹对应的是S—C键伸缩振动。

(2) 实验中测试得到不同浓度的硫氰酸铵溶液的喇曼光谱图,硫氰酸铵溶液含有3个比较明显的喇曼特征峰,其峰位分别为443cm⁻¹,752cm⁻¹,1643cm⁻¹。其中1643cm⁻¹对应水的喇曼特征峰。

(3) 利用喇曼光谱技术对硫氰酸铵溶液进行检测,得出SCN⁻的喇曼特征峰强度及峰面积与硫氰酸铵溶液浓度成正比,利用这种关系建立相关数据库,进而可以反演出硫氰酸铵溶液的浓度。

参 考 文 献

- [1] LU W L. An investigation of quick determining of soil moisture by colourimetry and its application [J]. Journal of Agricultural Machinery, 1980, 12(4):73-80 (in Chinese).
- [2] WANG X R. Spectrophotometric determination of thiourea dioxide in waste water [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1996, 24(9):1062-1064 (in Chinese).
- [3] ZHOU S, YU H, AI H J. Determination of tetrafluoroborate and common inorganic anions by ion chromatography with direct conductivity detection [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(11):1521-1525 (in Chinese).
- [4] WU Z, CUI X, HUANG D, et al. Spectral analysis of red blood cells in umbilical cord blood and children with congenital heart disease [J]. Laser Technology, 2012, 36(2):238-242 (in Chinese).
- [5] CHEN Y Z, LI Sh, LI L, et al. Study of phase transition of HoVO₄ under highpressure by Raman scattering and ab initio calculations [J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(24):1-5 (in Chinese).
- [6] LIU C L, LI C F, MENG Q G. Progress of Raman spectroscopic research on natural gas hydrate [J]. The Journal of Light Scattering, 2013, 25(4):329-337 (in Chinese).
- [7] WANG W, XI X X, WANG B, et al. Raman spectrum analysis of forsythia leaves [J]. Laser Technology, 2011, 35(5):672-674 (in Chinese).
- [8] WU B, CHEN K F, WANG H F, et al. Effect of ethanol molecules on change of water hydrogen bonding with laser Raman spectra [J]. Infrared and Laser Engineering, 2013, 42(11):2951-2956 (in Chinese).
- [9] WANG Ch Ch, LIN K, HU N Y, et al. Ion pairs in aqueous magnesium nitrate solution by excess Raman spectroscopy [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, 28(8):1823-1829 (in Chinese).
- [10] WU H D, ZHAO L, YIN Y, et al. Quantitative analysis of pyrophosphate radical ion using Raman spectroscopy [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2013, 32(4):70-75 (in Chinese).
- [11] LI L X, HUANG J, CHEN N, et al. Detection of perchlorate ion using surface-enhanced Raman spectroscopy technology [J]. Environmental Pollution & Control, 2013, 35(8):20-22 (in Chinese).
- [12] LI Zh Y, HE W, YANG J L. Recent progress in density functional theory and its numerical methods [J]. Progress in Chemistry, 2005, 17(2):192-202 (in Chinese).