

文章编号:1004-5929(2018)03-0258-06

便携式拉曼光谱仪快速检测废水中残留有机溶剂

任小娟¹,温宝英²,陈鉴东¹,朱建荣^{1*},李剑锋^{2*}

(1. 浙江京新药业股份有限公司,浙江 绍兴 312500;2. 厦门大学化学化工学院,福建 厦门 361005)

摘 要:本文通过使用便携式拉曼光谱仪来快速检测废水中残留有机溶剂的种类和含量。首先利用便携式拉曼光谱仪建立标准拉曼谱图库,然后用便携式拉曼光谱仪检测废水样品并与标准谱图库比对,即可获得废水中含有的有机溶剂的种类和含量。该方法简便、灵敏、快速,对于实时监测废水的排放具有重要意义。

关键词:拉曼;废水;有机溶剂;含量

中图分类号:O657.3 **文献标志码:**A **doi:**10.13883/j.issn1004-5929.201803010

Detection of Residual Organic Solvents in Wastewater Using Portable Raman Spectrometer

REN Xiaojuan¹, WEN Baoying², CHEN Jiandong¹, ZHU Jianrong^{1*}, LI Jianfeng^{2*}

(Zhejiang Jingxin Pharmaceutical Co., Ltd., Zhejiang Shaoxing, 312500)

Abstract: This paper is mainly about that rapidly detecting the types and concentration of residual organic solvents in wastewater by portable Raman spectrometer. Firstly, using a portable Raman spectrometer to establish standard Raman spectra. Then, using the same portable Raman spectrometer to test wastewater samples and comprising with the standard spectra. Finally, the organic solvent types and concentration in wastewater were calculated. This is a simple, sensitive and rapid method and it is of great significance for monitoring the let out of wastewater in real time.

Key words: Raman; wastewater; organic solvents; concentration

1 引言

水是万物的生命之源,任何人、生物都离不开水。然而,现今随着工业、农业等的不断发展,人口的持续增加以及化肥、农药的过量使用等因素,作为生命之源的水已经受到了非常严重的污染。在 2008 年 8 月 1 日由环境保护部和国家质量监督检验检疫总局颁布实施的《化学合成类制药工业水污染物排放标准》^[1]、《提取类制药工业水污染物排放标准》^[2]、《中药类制药工业水污染排放标准》^[3]等标准规定的 COD(化学需氧量)和 TOC(总有

机碳)的排放标准都进行了大幅度的下调,其中《化学合成类制药工业水污染物排放标准》中的 COD 大幅度地降到了 120 mg/L。由此众多制药企业面临严峻的环保标准挑战,因此对制药废水中的有机溶剂的含量进行实时监测和控制,对于制药废水的处理是很有帮助的。然而,现有的 TOC 的国标检测方法则是利用燃烧氧化-非分散红外吸收法,该方法只能检测出总的残留的有机溶剂的含量,却不知道具体是哪种物质超标,不方便快速找到问题的根源,“对症下药”解决问题。

收稿日期:2018-03-14; 修改稿日期:2018-03-26

基金项目:国家自然科学基金(21522508),浙江省重点研发计划(2017C03002,2018C03077)

作者简介:任小娟(1984-),女,执业药师、工程师,从事药物合成研究。E-mail:renxiaojuan1984@126.com。

通讯作者:李剑锋(1980-),男,教授,主要从事纳米材料合成及其在拉曼研究中的应用。E-mail:li@xmu.edu.cn;

朱建荣(1982-),男,博士,主要从事药物合成研究。E-mail:zhujianrong@jingxinpharm.com。

目前,实验室常用的有机溶剂的检测方法是气相色谱法^[4-9]。如韩明活等人通过利用顶空气相色谱法来测定制药废水中残留的有机溶剂^[10];之后侯晓虹等人也是利用顶空气相色谱法测定有机废水中多种残留溶剂的含量^[11]。但是,由于废水中基质复杂,水样必须经过前处理才可以进行检测,这使得该方法检测周期长,不能用于快速检测。另外,色谱等大型仪器,由于体积大,附属设备多,需要专门的维护操作人员,具有较高的门槛,导致此类方法无法进行室外实时检测,且检测成本高,需要专业人员,极大的限制了该方法的时间和区域的便利性。

拉曼光谱是一种散射光谱,它可以提供快速、简单、可重复、无损伤的定性、定量分析,并且由于水的拉曼散射很微弱,拉曼光谱是研究水溶液中的生物样品和化学化合物的理想工具。它不需要对样品进行前处理,也没有样品的制备过程,样品可直接通过光纤探头或者通过玻璃、石英和光纤测量,可直接反映检测样品中待测物的浓度,并且分析过程操作简便、测定时间短、灵敏度高、普适性强。同时拉曼光谱谱峰清晰尖锐,在化学结构分析中,独立的拉曼区间的强度和数量功能基团的数量相关,可用于定量分析。因此,自拉曼光谱发现以来,该技术已经成功地应用于生物、环境、化学、医药、材料等重要领域。我们结合便携式拉曼光谱仪对废水中有机化合物进行检测,该方法具有

检测速度快,一次测量可同时检测多种物质,样品无需前处理,可实现室外实时检测,无需专业人员操作等特点,实现实时监测、快速检测、及时反映、查找源头、解决问题、再次检测的一系列快速反应机制,实现对水质的及时有效监测,保护水质和环境。

2 仪器与试剂

SciAps Inspector 500 便携式拉曼光谱仪(1030 nm 激光波长)。甲醇、乙醇、四氢呋喃、二甲基亚砜、N,N'-二甲基甲酰胺、甲苯、乙酸乙酯、正己烷等有机溶剂均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。纯净水:纯水仪制备,18.2 MΩ。废水样品均取自绍兴某制药厂。

3 方法与结果

3.1 标准谱图库的建立

首先分别对各种常用有机溶剂进行标准样品的拉曼检测,得到其标准拉曼谱图,从而建立标准拉曼谱图库。图1A、1B、1C、1D分别为N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、乙醇(ET)、甲醇(MeOH)的标准拉曼谱图。图2A、2B、2C、2D分别为四氢呋喃(THF)、乙酸乙酯(EA)、正己烷(Hex)、甲苯(MB)的标准拉曼谱图。

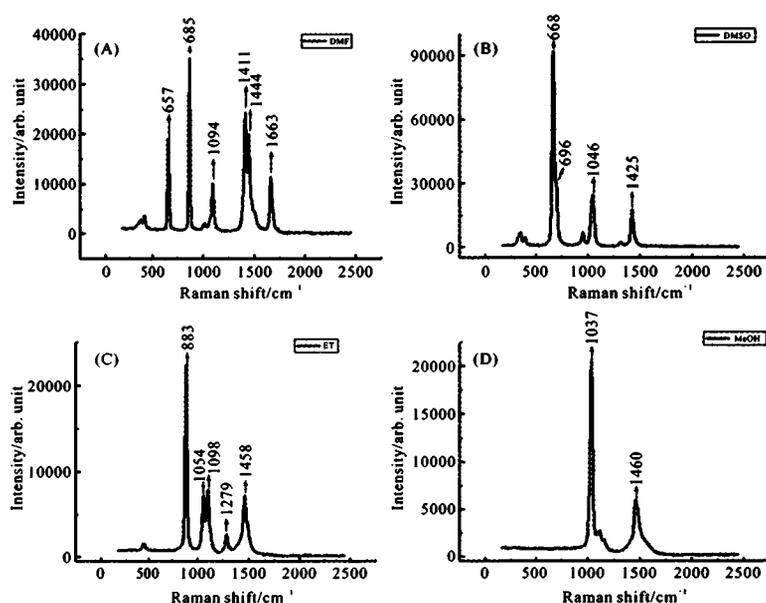


图1 (A)N,N'-二甲基甲酰胺(DMF),(B)二甲基亚砜(DMSO),(C)乙醇(ET)和(D)甲醇(MeOH)纯溶剂的标准拉曼谱图

Fig. 1 The Raman spectra of DMF (A), DMSO (B), ET (C) and MeOH (D)

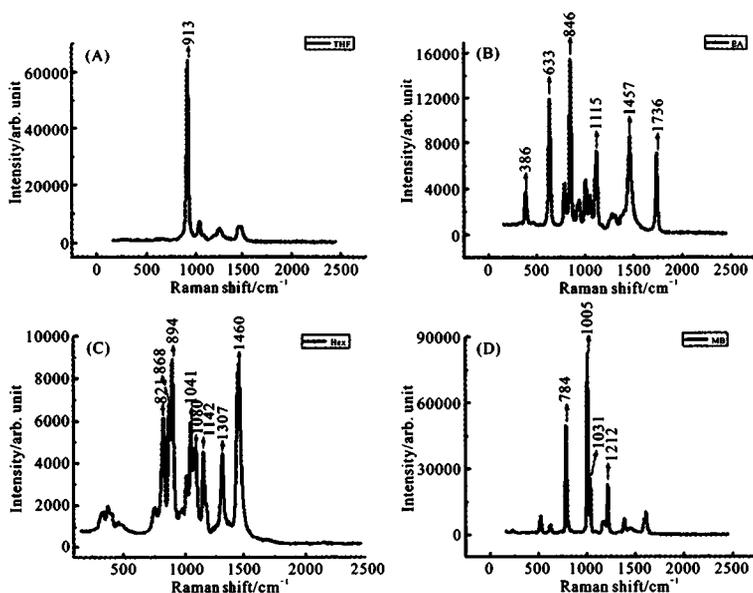


图 2 (A)四氢呋喃(THF),(B)乙酸乙酯(EA),(C)正己烷(Hex),(D)甲苯(MB)纯溶剂的标准拉曼谱图

Fig. 2 The Raman spectra of THF (A), EA (B), Hex (C) and MB (D)

对以上标准溶剂的谱图进行分析,可以得到表 1 中不同溶剂的特征拉曼峰位置。该拉曼位移可用于所含溶剂的定性分析。

表 1 不同溶剂的拉曼特征峰

Table 1 The Raman characteristic peak of different solvents

溶剂名称	拉曼特征峰 cm^{-1}
DMF	657, 865, 1094, 1141, 1444, 1663
DMSO	668, 696, 1046, 1425
ET	883, 1054, 1098, 1279, 1458
MeOH	1047, 1460
THF	913
EA	386, 633, 846, 1115, 1457, 1736
Hex	821, 868, 894, 1041, 1080, 1142, 1307, 1460
MB	784, 1005, 1031, 1212

3.2 定性和定量分析依据

根据标准谱图可以发现,不同的溶剂所具有的特征峰的位置是不一样的,分别选择一个最高峰和一个次高峰作为该溶剂的特征峰,同时出现这两个峰,并且最高峰和次高峰的比值符合纯溶剂中最高峰和次高峰的比值,则废水中存在该溶剂,并且选择最高峰来进行定量分析。如表 1 所示:N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)的最强峰和次强

峰分别为 865 cm^{-1} 和 657 cm^{-1} 。我们选择这两个峰来对 DMF 进行定性分析,并选择了 865 cm^{-1} 这个峰高来进行定量分析。二甲基亚砜(DMSO),乙醇(ET),甲醇(MeOH)的特征峰分别是 668 cm^{-1} 、 1046 cm^{-1} 和 883 cm^{-1} 、 1458 cm^{-1} 以及 1037 cm^{-1} 、 1460 cm^{-1} ,并且选择作为定量分析的特征峰分别为 668 cm^{-1} 、 883 cm^{-1} 和 1037 cm^{-1} 。

由上述分析可知,可以通过每种物质的特征峰,指纹识别每种化合物,从而确定待测水样中是否含有某种有机溶剂,再通过其中一个特征峰的峰高来定量计算该溶剂的浓度,从而实现定性、定量分析水中该化合物的浓度。

由此制作溶剂的标准曲线。根据实际样品的需求,测试了不同浓度的 DMF 和 MeOH 的标准水溶液拉曼谱图如图 3 所示,对应物质的浓度及拉曼谱峰分析数据如表 2 所示,建立特征峰的峰高和浓度之间的线性关系如图 4 所示。由图 3 所示是不同浓度的 DMF 和 MeOH 水溶液的拉曼谱图,对于 DMF,选取 865 cm^{-1} 的拉曼特征峰进行峰高的测量,而 MeOH 选取 1047 cm^{-1} 进行峰高的测量,得到表 2 数据。

从图 3 和表 2 中可以清晰的看到,随着浓度的增加,待测化合物的特征峰高增加,那么用该化合物的峰高和浓度可以得到标准曲线如图 4 所示:

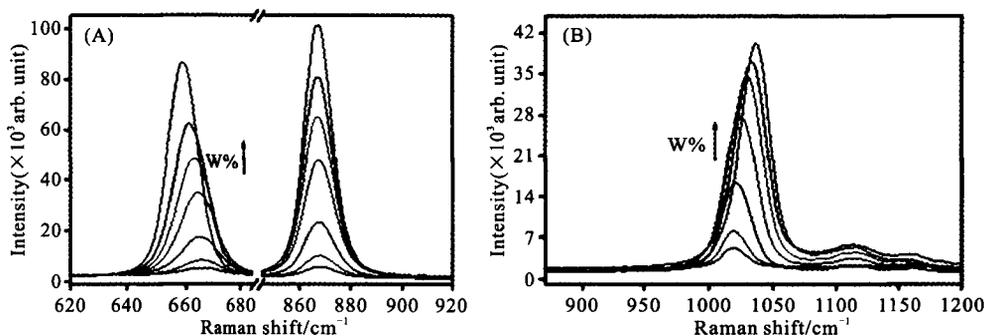


图 3 不同浓度的待测物(A)DMF 和(B)MeOH 的拉曼谱图

Fig. 3 The Raman spectra of DMF (A) and MeOH (B) for different concentrations

表 2 DMF 和 MeOH 的浓度和峰高

Table 2 The concentration and peak height of DMF and MeOH

序号	DMF 浓度 (w. t. %)	865 cm ⁻¹ 峰高	MeOH 浓度 (w. t. %)	1047 cm ⁻¹ 峰高
1	5.1	3943.8	5.5	3426.3
2	11.2	8575.2	10.5	6219.9
3	27.0	21738.8	30.9	15166.2
4	49.7	45783.9	50.4	26235.8
5	70.0	62838.8	70.7	33370.7

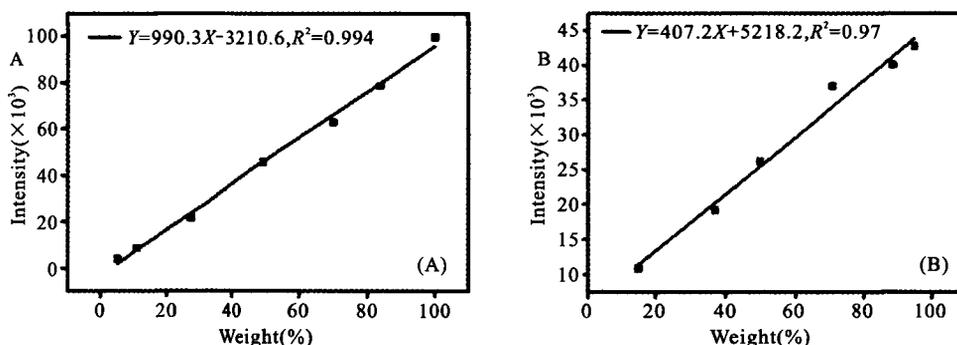


图 4 DMF(A)和 MeOH(B)拉曼定量分析标准曲线

Fig. 4 The Raman quantitative analysis standard curve of DMF (A) and MeOH (B)

我们得到了一定浓度范围内的 DMF 和 MeOH 拉曼峰高和浓度之间的标准曲线,分别是:
 $Y=990.3X-3210.6, R^2=0.994$ 以及 $Y=407.2X+5218.2, R^2=0.97$, 均具有很好的线性,为拉曼定量检测水中的 DMF 和 MeOH 提供了参照标准。

3.3 实际样品的检测及结果分析

在相同的测试条件下,用便携式拉曼光谱仪对废水样品进行直接检测,获得其拉曼谱图。

再与标准谱图库进行比对,从而得到废水中有机溶剂的种类,并用 3.2 中制作的标准曲线进行定量计算。

图 5 为取自绍兴某制药厂的两个废水样品的拉曼光谱图和标准谱对比图。比对后可知,废水 1 # 样品中的特征峰和 DMF 的特征峰一样,并且最强峰和次强峰都是 866 cm^{-1} 和 665 cm^{-1} 。因此,该废水样品中存在着 DMF 溶剂,并且和 DMF 的标准溶液拉曼谱图对比发现,其他的特征峰如 1094 cm^{-1} 、 1411 cm^{-1} 和 1444 cm^{-1} 的峰在废水中分别为 1109 cm^{-1} 、 1423 cm^{-1} 和 1446 cm^{-1} ,这可能由于受液体环境的影响,使得部分拉曼谱峰发生了少许的位移。因此,在 1 # 废水样品中残留着 DMF 溶剂。并且利用最强峰 866 cm^{-1} 峰高带入

3.2 中 DMF 标准曲线进行计算,得到 DMF 含量 约为 4.7%。

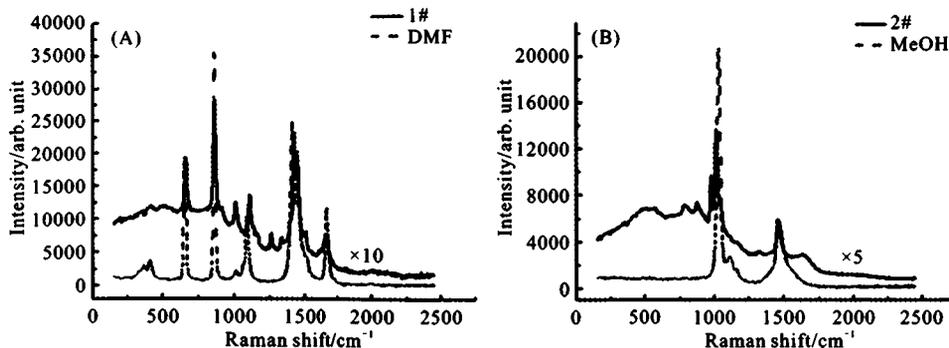


图 5 废水实际 A)1#样品和 B)2#样品的拉曼光谱图及标准谱图对比结果

Fig. 5 The contrast between the actual spectra and the standard spectra of 1# (A) and 2# (B)

同样的,将获得的废水 2# 样品的拉曼光谱图和标准谱图库进行比对可知,发现废水 2# 样品中的拉曼峰刚好和甲醇的 1037 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} 特征峰相对应(在实际体系中的多种溶剂混合会导致某些拉曼谱峰发生些许的位移)。我们用 1037 cm^{-1} 的拉曼峰强度带入 3.2 中的甲醇标准曲线得出该废水中含甲醇约为 9.6%。

通过对实际样品的检测,该方法确实可以对实际样品进行测量,定性和定量检测其中所含的有机溶剂的含量。

3.4 实际样品加标回收验证

为了进一步验证该方法的准确性,我们还进行了实际样品的加标回收实验。在上述 2# 实际样品中,我们取 2 mL 样品加入 200 μL 的分析纯甲醇溶液,然后进行拉曼检测,进而计算加标回收率,从而验证该方法的准确性。

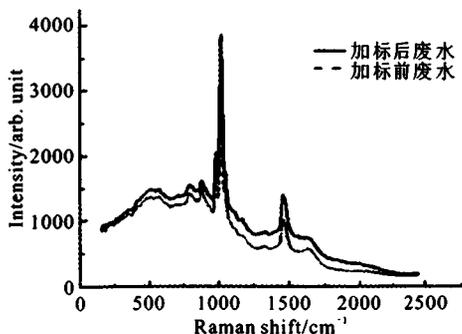


图 6 废水 2# 样品加标前后的拉曼光谱对比图

Fig. 6 Comparison diagram of Raman spectra for MeOH before and after the sample

从图 6 的对比图中,我们可以清晰地看见,加标后的废水中甲醇的特征拉曼谱峰都有相应的提高,同样的利用甲醇的最强峰 1037 cm^{-1} 的峰高对加标后的废水样品进行甲醇含量的定量计算,得到加标后该废水样品中甲醇的含量为 14.6%,从而计算得到该方法的加标回收率为 104%,该数值在常规分析检测和国家标准要求的 95~105% 范围内,因此,证实该方法可以用来对废水中有机溶剂的种类和含量进行快速检测。

4 结论

本文建立了使用便携式拉曼光谱仪快速检测废水中残留有机溶剂的方法。通过利用便携式拉曼光谱仪快速检测有机废水,并和标准谱图库进行比对,从而得出有机废水中含有的溶剂种类和含量。该方法简便、灵敏、快速,在实际样品的检测中具有较强的实用性,对制药、化工等企业的实时监测有机废水的排放具有重要意义。

参考文献

[1] 环境保护部科技标准司. GB 21904-2008 化学合成类制药工业水污染物排放标准[S]. 北京:中国环境科学出版社,2008:3-6. (Ministry of Environmental Protection Technology Standards Division. GB 21904-2008 discharge standards of water pollutant for chemical synthesis pharmaceutical industry[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2008: 3-6.)

[2] 环境保护部科技标准司. GB 21905-2008 提取类制药工业水污染物排放标准[S]. 北京:中国环境科学出版社,2008:3-6. (Ministry of Environmental Pro-

- tection Technology Standards Division. GB 21905-2008 Discharge standard of water pollutants for pharmaceutical industry extraction products category[S]. Beijing: China environmental Science Press, 2008;3-6)
- [3] 环境保护部科技标准司. GB 21906-2008 中药类制药工业水污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008;3-6. (Ministry of Environmental Protection Technology Standards Division. GB 21906-2008 Discharge standard of water pollutants for pharmaceutical industry Chinese traditional medicine category[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2008;3-6.)
- [4] 阮征, 唐红芳, 刘丹华, 等. 便携式气相色谱法测定工作场所中苯、甲苯及其他挥发性有机溶剂[J]. 卫生研究, 2016, 45 (2): 268-272. (RUAN Zheng, TANG Hongfang, LIU Danhua, *et al.* Determination of benzene, toluene and other volatile organic solvents in workplaces by portable gas chromatography [J]. Journal of Hygiene Research, 2016, 45 (2): 268-272.)
- [5] 李培, 董青. 顶空气相色谱法检测血塞通分散片中有机溶剂残留量[J]. 中国药业, 2017, 26(9): 29-32. (LI Pei, DONG Qing. Determination of residual organic solvents in radix notoginseng saponin dispersible tablets by headspace gas chromatography [J]. China Pharmaceuticals, 2017, 26(9): 29-32.)
- [6] 裴丽娟, 田晨, 齐然然, 等. 顶空气相色谱法同时测定布南色林原料药中9种有机溶剂的残留量[J]. 中国药房, 2017, 28 (12): 1699-1701. (PEI Lijuan, TIAN Cheng, QI Ranran, *et al.* Simultaneous determination of residues of 9 organic solvents in buniner bulk drugs by headspace gas chromatography [J]. China Pharmacy, 2017, 28(12): 1699-1701.)
- [7] 汪怡, 冯晓青, 王芹, 等. 搅拌棒吸附萃取 - 热脱附 - 气相色谱 - 质谱联用法测定水中 54 种挥发性有机物[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25 (23): 3998-4003. (WANG Yi, FENG Xiaoqing, WANG Qin, *et al.* Determination of 54 volatile organic compounds in water by stir bar sorptive extraction-thermo desorption-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2015, 25(23): 3998-4003.)
- [8] 陈碧, 刘侠, 张智芳. 气相色谱 - 质谱法测定洗煤废水中有机污染物[J]. 广州化工, 2015, 43(17): 134-136. (CHEN Bi, LIU Xia, ZHANG Zhifang. Determination of organic pollutants in coal washing wastewater by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43 (17): 134-136.)
- [9] 李梦红, 诸葛玉平, 潘嘉芬 等. 液液萃取/气相色谱法测定废水中的三氯甲烷[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(6): 2176-2178. (LI Menghong, ZHUGE Yuping, PAN Jiafen, *et al.* Determination of trichloromethane in waste water by liquid-liquid extraction/gas chromatography [J]. Journal of Anhui agricultural Sciences, 2008, 36(6): 2176-2178.)
- [10] 韩明活, 张美兰, 朱敏杰. 顶空气相色谱法测定制药废水中残留有机溶剂[J]. 今日药学, 2010, 20(8): 21-27. (HAN Minghuo, ZHANG Meilan, ZHU Minjie. Determination of residual organic solvents in pharmaceutical wastewater by headspace gas chromatography [J]. Pharmacy Today, 2010, 20(8): 21-27.)
- [11] 安宏飞, 宋敏, 梁宁, 等. 顶空气相色谱法测定有机废水中多种残留溶剂的含量[J]. 现代化工, 2012, 32(8): 116-119. (AN Hongfei, SONG Min, LIANG Ning, *et al.* Determination of residual solvents in organic wastewater by headspace gas chromatography [J]. Modern Chemical Industry, 2012, 32(8): 116-119.)