

應用拉曼光譜儀檢測自來水的硬度

文/楊秉霖、呂永德

摘要

水中的硬度為 Ca^{+2} 、 Mg^{+2} 濃度的總含量，其中水的硬度可被區分為 4 個等級：第 1 級為軟水：總硬度 0~60 mg/L；第 2 級為中等軟水：總硬度 60~120 mg/L；第 3 級為硬水：總硬度 120~180 mg/L；第 4 級為超硬水：總硬度 180 mg/L 以上。而硬水依其是否可經煮沸去除，又可分為暫時硬水及永久硬水兩類，暫時硬水中主要含碳酸氫鹽（如 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ）和碳酸鹽（如 MgCO_3 ）等化合物組成，可經由煮沸而除去。另永久硬水中主要含 CaSO_4 、 MgSO_4 、 CaCl_2 、 MgCl_2 等化合物組成，無法經煮沸去除，只能由蒸餾或離子交換法等方式處理。現今科學儀器在非破壞性的檢測技術上有大幅的進步，因此，本研究採用了拉曼光譜儀對臺灣北部及南部的自來水樣品的硬度進行分析，並量測自來水樣品的彎曲振動與伸縮振動拉曼光譜特徵峰比值，並發現彎曲振動與伸縮振動拉曼光譜特徵峰比值與自來水樣品的硬度成正比。

關鍵字：拉曼光譜儀、X 射線螢光光譜儀、彎曲振動、伸縮振動

一、前言

水是生物體維持生命所必需物質，人體中水占的比例約 70%，飲用水更是人類每天生活所必需，其重要性不言而喻，而「硬度」更影響自來水口感的重要指標，依據飲用水水質標準規定自來水總硬度最大限值為

300 mg/L（以 CaCO_3 計算）。

現今自來水硬度檢測方式，主要為感應耦合電漿原子發射光譜法（ICP-AES）、原子吸收光譜法、X 射線螢光光譜法、EDTA 滴定法等，其中原子吸收光譜法、X 射線螢光光譜法及 EDTA 滴定法需對待測之自來水樣品進行處理，雖然應耦合電漿原子發射光譜法（ICP-AES）不需對自來水樣品進行額外處理，但儀器操作繁雜且設備極為昂貴，如使用拉曼光譜儀對自來水樣品進行分析，其優點在於儀器操作簡單，自來水樣品不需進行處理。

本研究針對臺灣北部、南部自來水及原水樣品（如圖 1）以拉曼光譜儀進行分析，得到了自來水樣品的彎曲振動與伸縮振動拉曼光譜特徵峰強度，並進一步計算比值。



圖 1 自來水及原水樣品取樣地點



二、研究方法

本研究分析之自來水樣品來自臺北市文山區及臺南新化區用戶端，原水則來自青潭堰及南化水庫，並於實驗室製備蒸餾水，利用科學儀器分析進行驗證，本次分析使用的儀器為：(1) 拉曼光譜儀 (2) X 射線螢光光譜儀，分別自來水樣品進行檢測分析，其中利用 X 射線螢光光譜儀測定自來水樣品樣品 Ca^{+2} 、 Mg^{+2} 含量及總硬度（以 CaCO_3 計算），以驗證拉曼光譜儀分析的結果。

(一) 使用拉曼光譜儀分析

拉曼光譜法系一種振動光譜技術，拉曼效應為當分子振動時，分子鍵極化率改變所產生之非彈性散射輻射。拉曼光譜系利用單色光源（通常為雷射光）將樣品激發至虛態而產生。若為彈性光散射（波長未改變）稱為瑞利散射，除用來標記雷射光波長外，非拉曼光譜學之研究範疇。當檢品鬆弛至與初始狀態不同之振動能狀態時，散射光能量與原來不同，稱為位移，相當於最終振動能態與初始振動能態間之能量差。此類「非彈性散射」光即稱為拉曼散射。於 106~108 個入射光子中約僅有 1 個光子會產生拉曼散射，因此拉曼光譜儀採用雷射光為光源。當拉曼散射光子之能量較激發光源低時，稱為史托克斯散射；反之則稱為反史托克斯散射。

本研究使用拉曼光譜儀分析（如圖 2 修改自 Smith and Clark, 2004）之優勢在於無須破壞檢品（固體、半固體、液體或較少使用之氣體），即可快速並準確地進行測量，且其樣品處理步驟簡單或甚至無須處理。

拉曼光譜包含樣品基本振動模式之資

訊，可藉此瞭解樣品振動型態。訊號一般為可見光或近紅外光，故可有效地與光纖技術並用，亦即可從任何雷射光可穿透介質中取得訊號，例如：玻璃、塑膠或水溶液檢品。本研究使用美國 Enwave 拉曼光譜儀，光源具有波長為 532 奈米 (nm) 的鐳射（如圖 3）檢測水樣品。

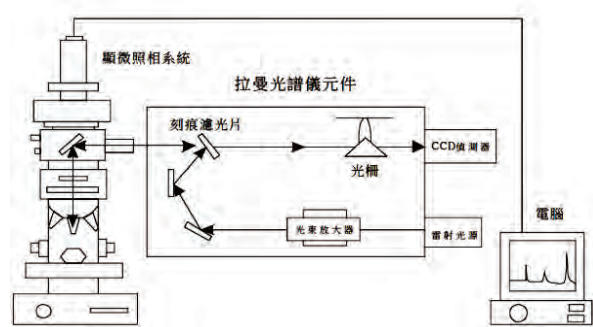


圖 2 顯微拉曼光譜儀結構圖



圖 3 美國 Enwave 拉曼光譜儀光源 532 奈米

(二) 使用 X 射線螢光光譜儀分析

X 光譜法為學術界與工業界最常用的光譜分析檢測方法之一，因具有非破壞性檢驗的特性，且 X 光 (X-Ray) 具有比紫外線、可見光與紅外線更高的能量，因此有相當好的靈敏度。而 X 光螢光的原理，是利用一束 X 光照射待測樣品，X 射線光子與原子產生碰撞，樣品組成原子之內層軌域電子在獲得

足夠能量之後，會被激發成帶能量之光電子，於內層軌域出現一個空洞，使整個原子處於不穩定的激發態。外層軌域的高能階電子會自發地跳躍至低能階軌域，以填補內層軌域的空洞，而再度達到穩定的基態，由於能階之間的能量差而釋出一特徵 X 射線，此能量不在原子內被吸收，而以輻射形式發射出（如圖 4），稱為 X 光螢光。因此，利用 X 光螢光來偵測並分析物質，應可對化學成分進行定性分析甚至定量分析，且得到的資料結果具有一定的參考價值。本次利用儀器為型號島津 EDX-8000 的 X 射線螢光光譜儀（如圖 5）對水樣品儀進行定量的化學分析以驗證拉曼光譜儀檢測的結果。

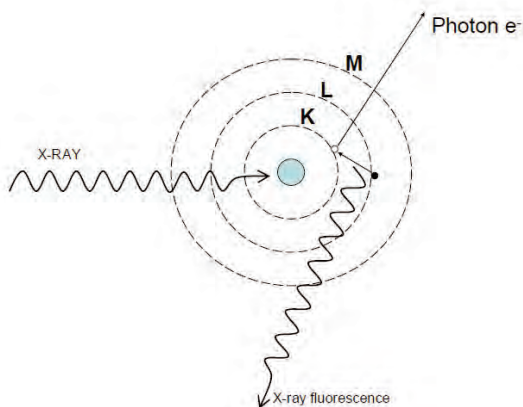


圖 4 X 光螢光生成示意圖



圖 5 日本島津 EDX-8000 X 射線螢光光譜儀

三、分析結果

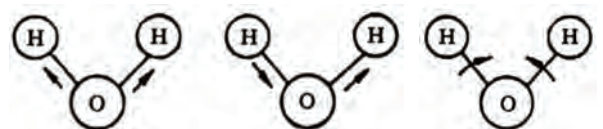
本研究分析之水樣品為臺北市文山區用戶端自來水（編號 1）、青潭堰原水（編號 2）、臺南新化區用戶端自來水（編號 3）、南化水庫原水（編號 4）及蒸餾水（編號 5），先行以 X 射線螢光光譜儀測試水樣品之硬度（如表 1），以利拉曼光譜儀檢測結果比對。

表 1 水樣品之硬度

水樣品編號	Ca ⁺² (mg/L)	Mg ⁺² (mg/L)	總硬度 (mg/L)
1 臺北文山區	7.9	3.1	32.3
2 青潭堰原水	8.7	3.6	35.6
3 臺南新化區	38.5	12.8	146.2
4 南化水庫原水	42.1	13.3	165.4
5 蒸餾水	0	0	0

(一)水樣品的拉曼光譜

水分子是由一個氧原子和兩個氫原子組成的分子，O-H 鍵之間的鍵角為 105°，鍵角 ∠HOH 發生週期變化而鍵長不變的振動稱為彎曲振動，原子沿鍵軸方向伸縮，O-H 鍵長發生變化而鍵角不變的振動稱為伸縮振動，其中依據對稱性質的不同又分為對稱伸縮振動和不對稱伸縮振動（如圖 6）。



對稱伸縮振動 不對稱伸縮振動 彎曲振動

圖 6 水分子振動方式

另外，自然界中祖母綠屬於環狀矽酸鹽礦物其晶體結構中有可容納 H₂O、CO₂ 及鹼



金屬離子的六方環狀孔道。依據 Wood 和 Nassau(1967) 的研究，在祖母綠中的水分子存在兩種類型，將以 H-H 鍵方向垂直於環面的稱為 I 型水，平行於環面的稱為 II 型水（如圖 6）。在拉曼光譜中，I 型水譜帶，位於 3594 cm^{-1} 附近；II 型水有一個譜帶，在拉曼光譜 3652 cm^{-1} 附近位置。由於 I 型水的一個 H 受鹼金屬離子影響，其頻率隨鹼金屬離子替換而變化，為非破壞檢測技術中區別天然祖母綠與人造祖母綠重要的方式。

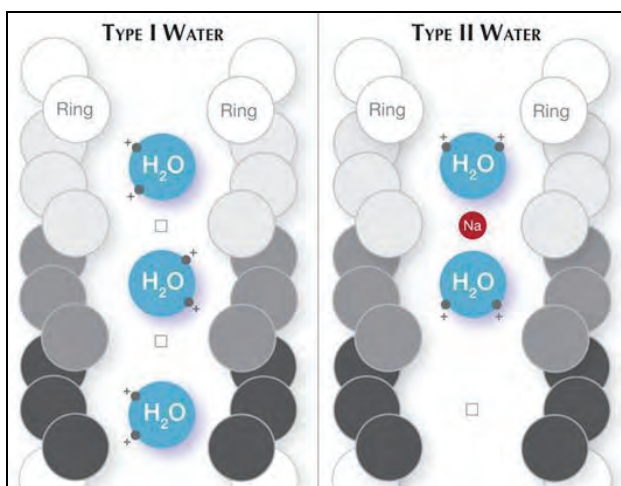


圖 6 祖母綠結構中的水分子類型

於常溫常壓環境下，水分子有 3 類振動，水分子應該有 3 條基本振動拉曼特徵譜線，由於分子的振動拉曼圖譜與紅外吸收光圖譜相對應（如圖 7），根據 Cheng Guangxu 的研究計算，水分子對應於 3 種振動方式的拉曼譜線分別位於： 1595 cm^{-1} （彎曲振動）、 3652 cm^{-1} （對稱伸縮振動）和 3756 cm^{-1} （不對稱伸縮振動）。由於水分子是較差的拉曼散射體，雖有上述 3 種拉曼理論動振動模式，但實測的水分子拉曼譜與理論值有較大的差異。實驗結果中 3756 cm^{-1} 並未顯現，在 1610 cm^{-1} 處有一相對較弱的峰（對應於彎曲

振動），而在 $3200\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 有一相對較強的拉曼譜帶（伸縮振動），於實務應用上，水的史托克斯激光拉曼譜線中兩個特徵峰，為分析不同水樣研究的重要依據。

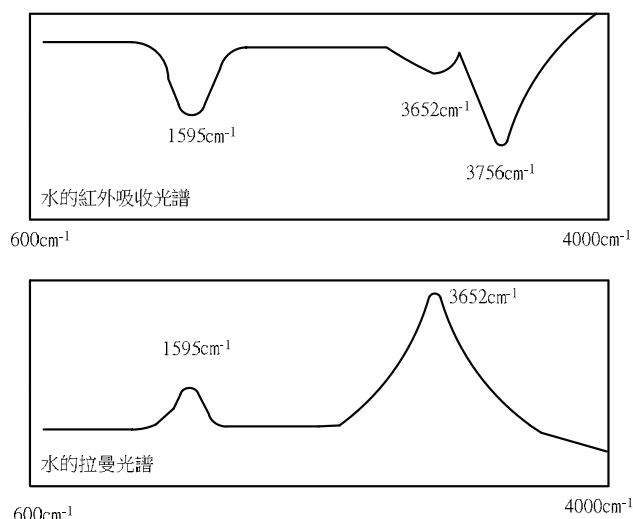


圖 7 水的典型紅外吸收光圖譜與拉曼圖譜

(二)水樣品彎曲和伸縮振動拉曼光譜的比較

圖 8 為蒸餾水樣品的拉曼光譜，由圖可知拉曼譜線中出現兩個典型的特徵峰，「特徵峰 1」為伸縮振動造成；「特徵峰 2」為彎曲振動造成，試驗結果與理論結果雷同。依據圖 8，可以進一步求出蒸餾水伸縮振動拉曼特徵峰強度 (I_1) 和彎曲振動拉曼特徵峰強度 (I_2)，惟求得的伸縮振動特徵峰為平均值。

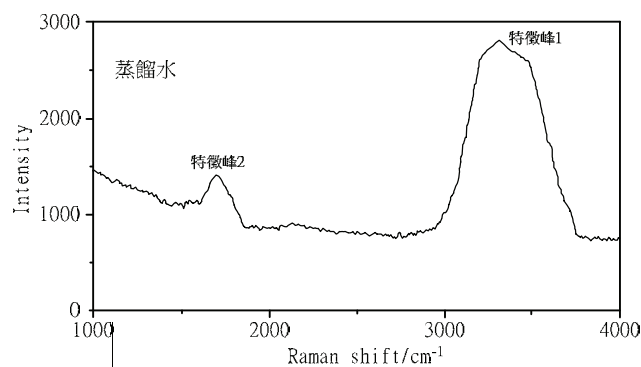


圖 8 蒸餾水的拉曼光譜

圖 9~12 為不同地區取得的自來水及原水水樣品試驗結果的拉曼光譜，可求得不同地區水樣品的伸縮振動拉曼特徵峰強度(I1)和彎曲振動拉曼特徵峰強度(I2)，不同地區水樣品的拉曼特徵峰強度可整理出表 2，進一步比較圖 8 和 9~12 發現，4 種水樣品的拉曼光譜與蒸餾水的拉曼光譜明顯不同。蒸餾水中水分子的伸縮振動拉曼特徵峰的強度明顯大於彎曲振動拉曼特徵峰，其相對特徵強度的大小可以用兩峰強度的比值 (I2 / I1) 來表示，試驗結果如表 2 所示。

在南部地區南化水庫原水及新化區用戶端自來水屬於硬水，其伸縮振動拉曼特徵峰的強度要小於彎曲振動拉曼特徵峰的強度，與蒸餾水的拉曼散射規律相反；在北部

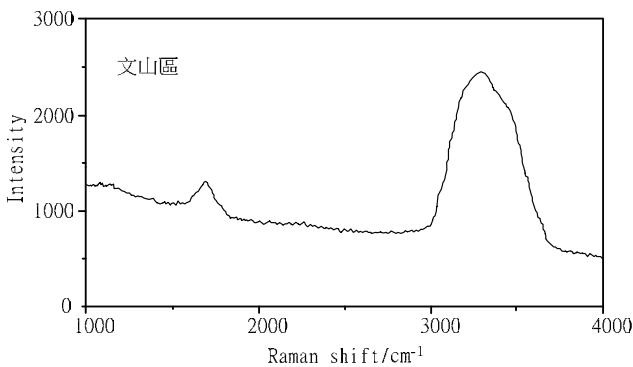


圖 9 文山區水樣品的拉曼光譜

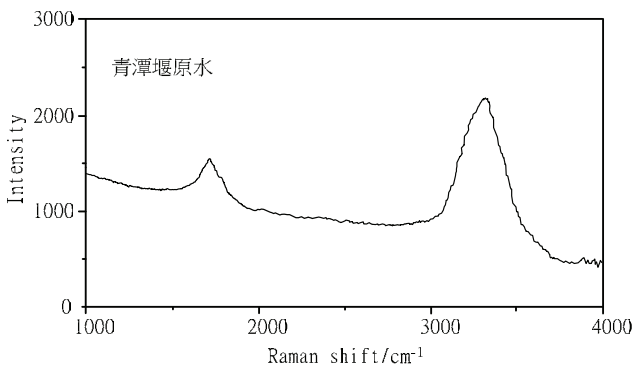


圖 10 青潭堰原水的拉曼光譜

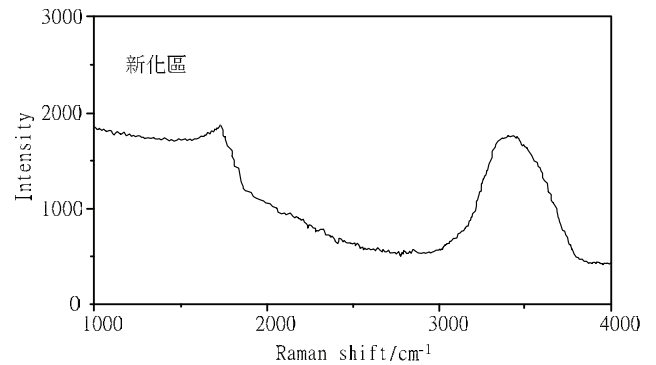


圖 11 新化區水樣品的拉曼光譜

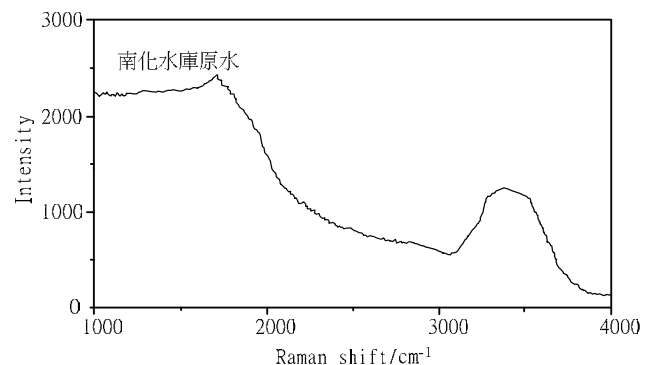


圖 12 南化水庫原水的拉曼光譜

表 2 水樣品之硬度

水樣品編號	I2	I1	I2 / I1
1 臺北文山區	1301	2456	0.53
2 青潭堰原水	1556	2196	0.71
3 臺南新化區	1873	1787	1.05
4 南化水庫原水	2413	1259	1.92
5 蒸餾水	1403	2796	0.50

地區青潭堰原水及文山區用戶端自來水屬於軟水，其伸縮振動拉曼特徵峰的強度則大於彎曲振動拉曼特徵峰的強度，與蒸餾水的拉曼散射規律相符。並且隨著水樣品總硬度的減少，彎曲振動峰與伸縮振動峰強度的比值 (I2 / I1) 隨之減少。

目前學術界對於水的伸縮振動特徵峰而言，關於彎曲振動特徵峰的研究較少，有

關彎曲振動和伸縮振動強度比 (I_2 / I_1) 的實務研究如鳳毛麟角。液態水中除了存在單個的水分子外，還存在著由若干水分子通過氫鍵結合的水分子團，這種團簇結構受溶解於水中的其他物質如各種離子等因素的影響，會對水的光譜產生影響。水中的 Ca^{+2} 、 Mg^{+2} 等離子與水分子作用，使水分子間的氫鍵被削弱，離子的濃度越大，分子間的氫鍵作用被削弱得也就越強。根據水結構的混合模型，在溶液中至少存在兩種水分子，氫鍵作用的水分子和因為離子作用使氫鍵完全破壞的水分子。在原水階段，由於水的硬度較大，水中的 Ca^{+2} 、 Mg^{+2} 離子濃度也較大。 Ca^{+2} 、 Mg^{+2} 離子既與水分子形成水合離子，又通過離子的電荷影響水分子之間的氫鍵，改變水的結構。拉曼光譜的測試表明， Ca^{+2} 、 Mg^{+2} 離子濃度越大，水分子間的氫鍵明顯減小，造成沒有氫鍵作用的水分子的數目增加。在離子周圍的高電場作用下，水分子的有序度增加，與 Ca^{+2} 、 Mg^{+2} 離子濃度增加有密切關聯，水的彎曲振動特徵峰和伸縮振動特徵峰強度的比值 (I_2 / I_1) 增大，這與 Na^+ 、 K^+ 等陽離子對水的拉曼譜的影響在理論上是一樣的。故水的硬度越大，(I_2 / I_1) 比值越大，與表 1 的測試結果相對應不同地區取得的自來水及原水水樣品試驗結果的拉曼光譜，可以看出，隨著水的總硬度的增加，其拉曼譜的彎曲振動特徵峰強增加，而伸縮振動特徵峰強減小。

五、結論

非破壞檢測技術對現代科學研究日益重要，本研究針對不同地區水樣，採用拉曼

光譜法，針對水樣的硬度參數進行了研究，並且利用 X 射線螢光光譜儀進行定量分析比對 (表 1)。發現，彎曲振動拉曼特徵峰與伸縮振動拉曼特徵峰的強度的比值隨水樣品中的總硬度減少而減小。故用拉曼光譜可直接檢測自來水的總硬度，本研究為自來水的水質分析提供全新而簡易的方式，使自來水檢測技術更加多元。

參考文獻

- 1.Cheng Guangxu. Raman and Brillouin Scattering-Principle and Application. Science Press, 30-151, 2001.
- 2.Colomban, Ph. Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics. Journal of Non-Crystalline Solids 323, 180-187, 2003.
- 3.Eisenberg, D.; Kauzmann, W. The structure and properties of water. Oxford University Press. 1-7, 1969.
- 4.Franks, F. Water: a comprehensive treatise, Vol. 1. Plenum Press. 1972.
- 5.George A. Jeffrey. An Introduction to Hydrogen Bonding. Oxford University Press. 135-152, 1977.
- 6.Li Fuzhi, Zhang Xiaojian, L Mujian. Study on liquid water cluster with ^{17}O NMR. Acta Scientiae Circumstantiae, 24(1):6~9, 2004.
- 7.Ramli, Z., Nik Abdul Rahman, N.H.S. and Samian, A.L. X-ray fluorescent analysis on Indo-Pacific glass beads from Sungai Mas archaeological sites, Kedah, Malaysia. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 287:741-747, 2011.
- 8.Schwegler, E.; Galli, G.; Gygi, F. Physical Review Letters, 84:2429, 2000.
- 9.S. Shona, S. M. John, J. T. Patrick. Water quality monitoring by Raman spectral analysis. 184, 2005.

10. Smith, G. D. and Clark, R. J. H. Raman microscopy in archaeological science. Journal of Archaeological Science, 31:1137-1160, 2004.
11. Wood D L, Nassau K. Infrared spectra of foreign molecules in beryl. Journal of Chemical Physics, 47(7):2220-2228, 1967.
12. 方建能、余炳盛。拉曼光譜儀：古器物與玉石鑒定的新利器。臺灣博物，24（3）：78-83，2005。
13. 施正雄。儀器分析原理與應用。五南圖書出版公司：214，2012。

作者簡介

楊秉霖先生

職務：臺北自來水事業處工程總隊 三級工程師

專長：輻射源操作、非破壞性檢測、遺址監看、自來水工程設計及施工

呂永德先生

職務：台灣中央珠寶鑑定所 所長

專長：合成材料、處理材料與熱處理利用高階精密儀器進行圖譜研究，運用現代科學的方法對大量的原石和成品進行研究。