

拉曼在粉尘检测领域的应用

引言

工作场所空气中含有大于 10% 游离二氧化硅的粉尘俗称矽尘，长期接触矽尘会导致矽肺，这是我国最为严重的职业病，职业性吸入结晶二氧化硅对人类具有致癌作用^[1-4]。目前我国工作场所空气中粉尘游离二氧化硅含量测定方法有三种^[1]：焦磷酸法（重量法）、红外分光光度法、X 射线衍射法。焦磷酸质量法是现行使用的首选方法，因使用设备简单，易于操作而普遍采用，但该方法存在操作步骤繁琐、耗时长和误差不易控制等问题。红外分光光度法通过测量其吸光度进行测量，只能应用于结晶型二氧化硅的含量，而且因仪器昂贵、操作要求高等原因，在基层很少应用。

拉曼光谱是分子振动的指纹谱，不同的物质分子具有不同的振动频率，因此常作为物质识别的重要依据，具有无需样品制备、灵敏度高、重复性好等优势。便携式拉曼光谱技术的商品化也大大降低了工作成本，使其在一线工作生产中作为粉尘定性、定量的快速检测分析手段成为可能。本文通过拉曼光谱仪定量分析二氧化硅粉尘样品，通过实验证明其在粉尘领域应用的可行性。

分析

游离二氧化硅按晶体结构分为结晶型（crystalline）、隐晶型（crypto crystalline）和无定型（amorphous）三种，晶体结构不同，致纤维化能力各异，依次为结晶型 > 隐晶型 > 无定型，职业卫生领域所称的“游离二氧化硅”是专指结晶二氧化硅。通常煤尘大小在 5 μm 以下时，这些煤尘的 90% 都将沉积于呼吸功能组织上，诸如气管、肺泡等，导致肺泡等部位形成充血反应，最终形成尘肺病。尘肺病较为严重时，会逐步恶化成为肺心病，极易导致死亡。因此，矿井煤尘已经对煤矿工人的健康构成巨

大的威胁，是煤矿工人的主要职业病之一，也是危害中国工人健康最严重的职业病之一，累计确诊病例总量居全国各行业首位，尘肺病年死亡人数远高于同期生产事故人数^[4]。

粉尘中游离二氧化硅的含量与尘肺癌的发生发展有着密切的关系，所以全面掌握并做好游离二氧化硅的含量监测，对于有效预防控制职业病的发生尤为重要。本文通过拉曼光谱仪定量分析二氧化硅粉尘样品，为粉尘检测提供新的检测技术与思路。

实验

实验设备：“Finder One”微区激光拉曼光谱仪（北京卓立汉光仪器有限公司）；激光光源为 532nm，激光功率为 10mw；采用点扫描方式，光栅为 600g/mm，分辨率 2 cm^{-1} ；采用 100 倍显微物镜采集信号，积分时间为 5s，累计次数 3 次。仪器如图 1 所示：

样品：根据不同质量比配置的二氧化硅粉末、刚玉混合组分共 5 份，A1-A5 二样化硅粉末含量依次为 20%，40%，60%，80%，99%，刚玉样品 1 份作为对照样品。



图1 Finder One 微区激光拉曼光谱仪

结果分析

二氧化硅粉末样品拉曼特征峰位于 129 cm^{-1} ，209 cm^{-1} ，265 cm^{-1} ，393 cm^{-1} ，456 cm^{-1} 等。600-800 cm^{-1} 有 2 个强度较弱的窄带，属 Si-O-Si 对称伸缩振动，100-600 cm^{-1} 属 Si-O 弯曲振动^[5, 6]。

A5 样品 99% 以上为二氧化硅，其拉曼光谱图如图 2 所示

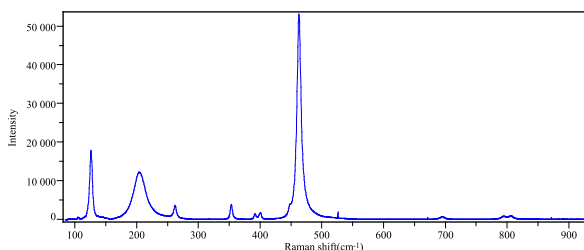


图2 A5样品的拉曼光谱图如图

刚玉样品的拉曼光谱如图 3 所示

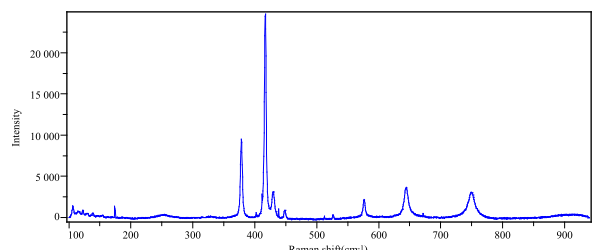


图3 刚玉样品的拉曼光谱图如图

经试验验证发现，可以通过二氧化硅特征峰（ 465cm^{-1} ），与刚玉样品拉曼特征峰（ 415cm^{-1} ）采取峰面积比法进行定量分析二氧化硅样品的含量，A1-A5样品的拉曼光谱如图4所示：

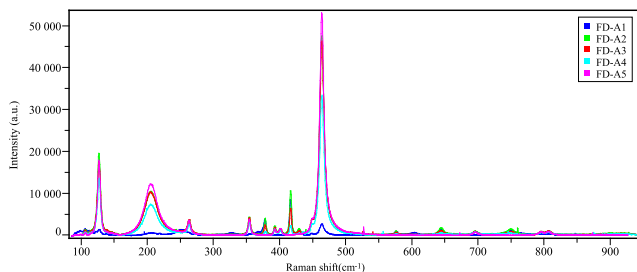


图4 A5样品-空白样品的拉曼光谱对比图

采用峰面积比 A_{415} / A_{465} 法处理数据，其拟合曲线如图4所示。

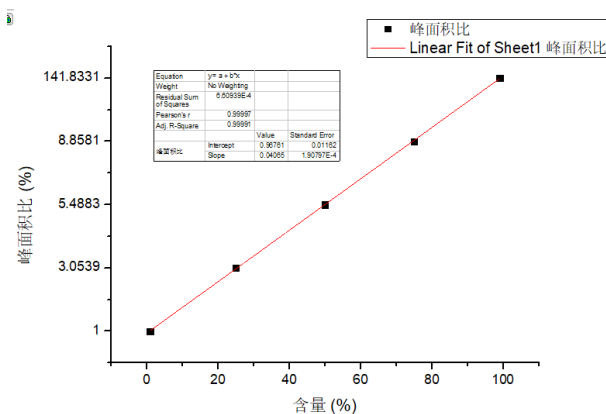


图4 峰面积比法拟合曲线

从图中可以发现，随着二氧化硅含量的增加，峰面积比 A_{415} / A_{465} 呈线性增加，因此，通过建立标准曲线，可以准确、高效的获得粉尘中二氧化硅含量。

结论

在各类施工场所中，粉尘中游离二氧化硅的含量如果超标，则可能给接触人员带来不利的影 响。拉曼光谱技术可以定量分析二氧化硅含量，便携式拉曼光谱技术的商品化也大大降低了工作成本，使其在一线工作生产中作为粉尘定性、定量的快速检测分析手段成为可能，通过拉曼光谱技术实时、现场监控粉尘中游离二氧化硅含量的测定也就有了重要意义。

参考文献

- [1] 赵淑岚. 二氧化硅粉尘检测与评价中的问题探讨 [J]. 中国工业杂质, 2016, 29(5): 391-392.
- [2] 陈和生, 孙振亚, 邵景昌. 八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究 [J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(4): 934-937.
- [3] 桑圣凯, 周文正, 刘兴鲁等. 粉尘中游离二氧化硅的几点思考 [J]. 中国卫生产业, 2017, 184-186.
- [4] 吴玮涛, 郑迪, 王馨等. 红外分光光度法测定矿尘中游离二氧化硅的含量方法探究 [J]. 安全论坛, 2018, 119: 22-25.
- [5] 李继红, 林劲畅, 董鹏等. “石林彩玉”的识别与鉴定 [J]. 山东农业大学学报, 2017, 48(6): 849-852.
- [6] 陈木子. 利用拉曼光谱快速无损鉴定翡翠 [J]. 光谱实验室, 2013, 30(3): 1234-1237.