

文章编号 1004-924X(2011)02-0392-05

用激光拉曼频移测定乙醇水溶液的浓度

吴 斌, 骆晓森, 陆 建, 倪晓武
(南京理工大学 理学院, 江苏 南京, 210094)

摘要:为了进一步探索用激光拉曼光谱测定乙醇水溶液中乙醇浓度的方法,研究了室温下 C-H 伸缩振动频移与溶液浓度的关系。室温下,在 Renishaw 1000 型激光拉曼光谱仪上测得了不同浓度乙醇水溶液在 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼光谱,发现溶液位于 $2\,800\sim 3\,050\text{ cm}^{-1}$ 的 3 个 C-H 伸缩振动特征峰的峰值位置相对纯乙醇对应峰位的偏移量大致与乙醇浓度呈线性相关。对各峰峰值位置随浓度变化发生偏移的实验数据进行一元线性回归,然后利用回归结果进一步进行二元线性回归,得到乙醇浓度与 C-H 伸缩振动频率变化量的回归模型。实验结果表明,C-H 对称伸缩振动峰(位于 $2\,882\text{ cm}^{-1}$ 附近)对应的回归方程决定系数为 0.962 2,-CH₃ 非对称伸缩振动峰(位于 $2\,977\text{ cm}^{-1}$ 附近)对应的回归方程决定系数为 0.965 0,此二峰的频移量均与浓度呈现出较高的线性相关度,据此建立的二元回归方程决定系数达到 0.98,可以用于常温下乙醇浓度的测定。实验研究表明,用激光拉曼光谱中乙醇分子的 C-H 伸缩振动频移测定室温下乙醇水溶液的浓度是可行的。

关键词:激光拉曼光谱;乙醇;浓度测定;C-H 伸缩振动

中图分类号: O657.319 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20111902.0392

Determination of ethanol concentration of aqueous solution by using Raman stretching frequency shifts

WU Bin, LUO Xiao-sen, LU Jian, NI Xiao-wu

(School of Science, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The correlation between the Raman stretching frequency shifts of a ethyl group and the concentration of the ethanol in aqueous solution was studied, and the new methods to determine the ethanol content in aqueous solution were obtained. The Raman spectra in the range of $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ were obtained on the Renishaw 1000 Raman spectrometer in the room temperature, which shows that the shifts of C-H stretching vibration bands give a negative correlation with the ethanol concentration. Furthermore, the simple linear regression was employed to analyze the relation between the shift of band position and the concentration, and then a futher research using Multiple Linear Regression (MLR) was performed to obtain a function between the ethanol concentration and the shifts of bands on the base of this. The results show that for both the C-H symmetric stretching vibration band and the -CH₃ asymmetric stretching vibration band, there are significant linear relations between their parameters. In addition, the determination coefficient of the MLR model has reached 0.98, which shows

收稿日期:2010-10-08;修订日期:2010-10-30.

基金项目:江苏省自然科学基金资助项目(No. BK2007204)

a perfect linear relation. These results indicate that the ethanol concentration in the aqueous solution can be measured by the Raman stretching frequency shifts of ethyl group.

Key words: laser Raman spectrum; ethanol; concentration determination; C-H stretching vibration

1 引 言

激光拉曼光谱作为一种快速、高效的定性定量分析方法被广泛应用于化学、物理学和生物学等诸多领域,用拉曼光谱法测量乙醇浓度的研究在国内外已有学者进行了报道。谭红琳等^[1]的研究表明,乙醇分子位于 $2\ 934\ \text{cm}^{-1}$ 的拉曼峰强度与溶液中水的拉曼峰强度二者比值与浓度间呈线性关系,他们据此对水溶液中乙醇的浓度进行了测量。而后另有学者采用类似方法进行了测定,只是乙醇分子拉曼特征峰的选取采用了位于 $884\ \text{cm}^{-1}$ 的 CCO 面内伸缩振动峰,建立了适用于测定体积浓度为 $4\% \sim 40\%$ 的溶液线性回归方程^[2]。另外,张洪波等^[3]利用乙醇分子位于 $2\ 970\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 873\ \text{cm}^{-1}$ 附近的两个拉曼特征峰强度的比值与浓度间的线性关系也实现了对水溶液中乙醇浓度的测定。Sanghee Nah 等^[4]把乙醇溶液装入聚四氟乙烯管,实验测得了溶液和管的总拉曼光谱,通过选取乙醇分子位于 $875\ \text{cm}^{-1}$ 的峰测量乙醇浓度,并以聚四氟乙烯管位于 $732\ \text{cm}^{-1}$ 的特征峰为标准对其拉曼强度进行了校正,通过校正明显提高了测量精度。

以上这些方法一般是从乙醇溶液的拉曼谱图中选取一个乙醇分子特征振动峰和一个对照峰,然后利用二者比值与浓度间的线性关系测定乙醇浓度。这种方法在一定程度上可以提高测量精度,但由于拉曼强度易受光学系统参数、样品、溶剂等影响,用强度参数进行定量分析的可靠性和稳定性较差。Waldrup 等^[5-7]的研究发现,溶液中分子的 C-H 伸缩振动频率会随浓度的变化发生移动,对醇类分子而言,振动频率会随水溶液中乙醇浓度的增加发生红移。究其物理机理,Kamogawa 等^[8]把甲醇、乙醇分子 C-H 基团上发生的这种频移归因为 C-H 基团与水分子间的直接作用。Adachi 等^[6]着重分析了甲醇分子与水分子间的相互作用,也认为 C-H 基团与水分子发生

了直接作用,而且二者间缔合形成了 C-H \cdots O 弱氢键,这是造成 C-H 伸缩振动频率随甲醇浓度增加发生红移的原因。而 Dixit 等^[7]用高分辨拉曼光谱对甲醇—水二元混合物中分子间相互作用的研究却认为,在高浓度溶液中,甲醇分子亲水基 OH 与水分子间的氢键缔合作用才是导致 C-H 伸缩振动频率随浓度增加而产生红移的原因,只有在甲醇摩尔浓度低于 15% 时 C-H 基团才会与水分子发生作用形成 C-H \cdots O 弱氢键。虽然学界对红移的物理机理的认识尚未形成统一认识,但都可以归结为混合物内部分子间的相互作用。本文以乙醇分子位于 $2\ 800 \sim 3\ 050\ \text{cm}^{-1}$ 波数的 3 个 C-H 伸缩振动频移为参数,提出了一种基于频率特性的乙醇浓度测量方法。

2 实验部分

2.1 实验装置与方法

实验装置采用英国产 Renishaw 1000 型激光拉曼光谱仪,光源为 $514\ \text{nm}$ 氩离子激光器。本实验采用的功率为 $20\ \text{mW}$,扫描波数设置为 $500 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 。

实验样品材料为上海凌峰化学试剂有限公司生产的、浓度不低于 99.9% 的高性能液体色谱纯 (HPLC) 乙醇和去离子水。乙醇和水的混合溶液采用体积比进行配制,实验中乙醇的体积浓度为 $10\% \sim 100\%$,浓度间隔为 10% 。每种浓度的样品用拉曼光谱仪重复扫描 3 次,实验结果取 3 次扫描的平均值。

2.2 实验结果

乙醇分子的不同拉曼特征峰对应着分子内不同原子的振动模式,在此,本文重点研究位于 $2\ 800 \sim 3\ 050\ \text{cm}^{-1}$ 波数的 3 个特征峰,图 1 即为此区间内各体积浓度乙醇水溶液的拉曼光谱,其中 $2\ 882\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰源于 $-\text{CH}_2$ 对称伸缩振动和 $-\text{CH}_3$ 对称伸缩振动的叠加, $2\ 933\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰源于 $-\text{CH}_2$ 非对称伸缩振动, $2\ 977\ \text{cm}^{-1}$ 附近的

峰源于 $-\text{CH}_3$ 非对称伸缩振动^[9]。

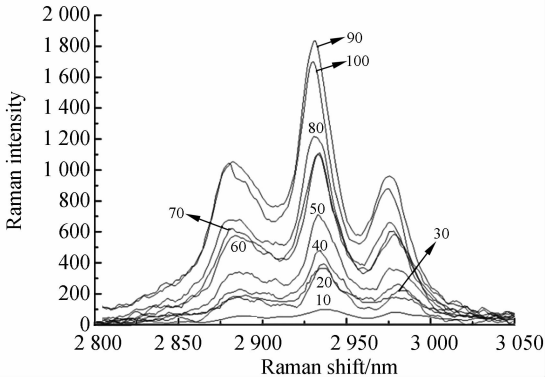


图 1 不同浓度乙醇-水溶液在 $2\ 800\sim 3\ 050\ \text{cm}^{-1}$ 的拉曼光谱

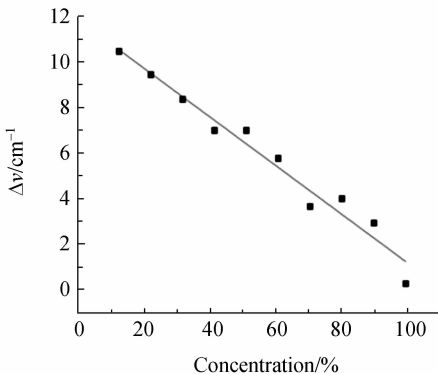
Fig. 1 Raman spectra of ethanol-water mixtures with different concentrations in C-H stretching region

3 数据分析

3.1 拉曼频移与溶液浓度的关系

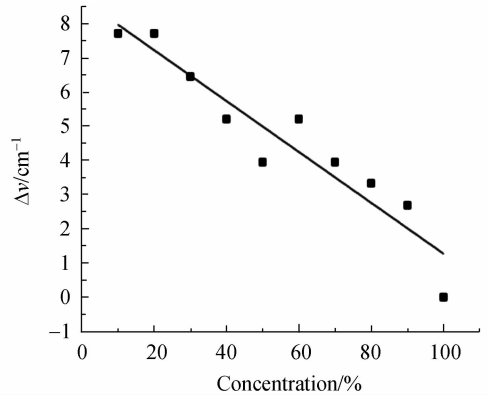
把图 1 中的 3 个峰从低波数到高波数依次命名为 1 到 3 号峰,图 2 为各峰峰值位置相对纯乙醇情况下的偏移量随乙醇浓度变化的关系图,图 (a)、(b)、(c) 分别对应峰 1、峰 2 和峰 3 的峰位变化情况。图中横坐标表示溶液浓度,纵坐标表示溶液的拉曼特征峰峰位相对纯乙醇拉曼特征峰峰位的偏移量。

由图 2 可见,在乙醇水溶液中,乙醇分子的 C-H 伸缩振动峰的振动频率偏移与浓度大致呈线性关系,对实验数据进行一元线性回归^[10],得



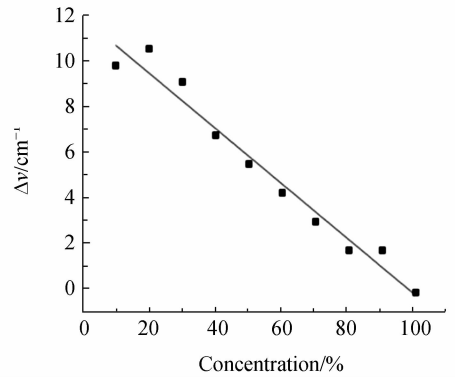
(a)峰 1

(a)Peak No. 1



(b)峰 2

(b)Peak No. 2



(c)峰 3

(c)Peak No. 3

图 2 3 个特征峰峰值偏移量随浓度变化的线性拟合图

Fig. 2 Concentration dependence of Raman shifts

到 3 个峰峰位偏移量与浓度的线性关系式依次为:

$$y_1 = -10.69c + 11.70, \quad (1)$$

对应的决定系数为 0.962 2;

$$y_2 = -7.45c + 8.72, \quad (2)$$

对应的决定系数为 0.885 3;

$$y_3 = -12.07c + 11.95, \quad (3)$$

决定系数为 0.965 0。

其中 y_i 表示峰值位置偏移量, c 表示乙醇体积浓度。

由回归结果可见,峰 1 和峰 3 的峰位偏移量与浓度变化呈明显线性关系,峰 2 的峰位偏移量与浓度间的线性关系则较差。由图 2(a)可见,当浓度为 10%~40%时,回归方程(1)与实验数据吻合度很高,可以用于精确测量,而浓度为 40%~100%时,回归方程只能用于估测乙醇浓度。同样由图 2(c)可知,回归方程(3)只适用于 40%~

80%浓度的精确测量。仅当测量精确度要求不高时才可以选取回归方程(1)或(3)来估测整个浓度区间乙醇溶液的浓度。

3.2 二元线性回归分析

为检验乙醇浓度 c 和 y_1, y_3 两频率参数间的线性相关程度,本文采用二元线性回归方法拟合浓度 c 和 y_1, y_3 的实验数据,得到如下二元线性回归方程:

$$c = -0.044 2y_1 - 0.042 4y_2 + 1.031 9. \quad (4)$$

决定系数达到 0.98,线性相关度要优于回归方程(1)和(3)。对回归方程进行 F 检验,结果表明 $F=208.15$,当置信度 $\alpha > 5.81 \times 10^{-7}$ 时,回归效果显著,因此可以利用回归方程(4)测定常温下水溶液中乙醇浓度。

4 结 论

测量了室温下不同浓度水溶液中的乙醇分子

C-H 伸缩振动频移,对实验数据进行一元线性回归和二元线性回归分析。其中一元线性回归的结果表明,C-H 对称伸缩振动峰(位于 $2\ 882\ \text{cm}^{-1}$ 附近)对应的回归方程决定系数为 0.962 2,适用于对 10%~40%体积分浓度的乙醇-水溶液进行测定;而-CH₃ 非对称伸缩振动峰(位于 $2\ 977\ \text{cm}^{-1}$ 附近)对应的回归方程决定系数为 0.965 0,适用于对 40%~80%浓度的溶液进行测量。可见,上述二峰的频移量均与浓度呈现出较高线性相关度,基于此进行的二元线性回归分析的结果表明,回归方程的决定系数达到 0.98,呈现出很好的线性相关度, F 检验的结果表明:当置信度 $\alpha > 5.81 \times 10^{-7}$ 时,回归效果显著。本研究说明利用乙醇分子 C-H 对称伸缩振动和-CH₃ 非对称伸缩振动随浓度变化而产生的频移可以测定常温下水溶液中的乙醇浓度,为利用拉曼光谱的频率特性参数定量测量乙醇浓度提供借鉴。

参考文献:

- [1] 谭红琳,李智东,张鹏翔,等. 乙醇、甲醇、食用酒及工业酒精的拉曼光谱测定[J]. 云南工业大学学报, 1999,15(2):1-6.
TAN H L, LI ZH D, ZHANG P X, *et al.*. Measurement of ethanol, methyl alcohol, industrial alcohol and edible alcohol by raman spectroscopy [J]. *Journal of Yunnan Polytechnic University*, 1999, 15(2):1-6. (in Chinese)
- [2] 刘文涵,杨未,吴小琼,等. 激光拉曼光谱内标法直接测定乙醇浓度[J]. 分析化学,2007,35(3):416-418.
LIU W H, YANG W, WU X Q, *et al.*. Direct determination of ethanol by laser raman spectra with internal standard method [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(3):416-418. (in Chinese)
- [3] 张洪波,宿德志,何焰蓝. 用傅里叶变换拉曼光谱法测定乙醇浓度[J]. 分析测试技术与仪器,2007,13(3):190-193.
ZHANG H P, SU D ZH, HE Y L. A research on fourier transform raman spectroscopy of mixed liquor of C₂ H₅OH[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2007, 13(3):190-193. (in Chinese)
- [4] NAH S, KIM D, CHUNG H, *et al.*. A new quantitative Raman measurement scheme using Teflon as a novel intensity correction standard as well as the sample container[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007,38:475-482.
- [5] WALDRUP S B, WILLIAMS C T. Acetonitrile adsorption on polycrystalline Platinum; an in situ investigation using sum frequency spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008,112(1):219-226.
- [6] ADACHI D, KATSUMOTO Y, SATO H, *et al.*. Near-infrared spectroscopic study of interaction between methyl group and water in water-methanol mixtures[J]. *Applied Spectroscopy*, 2002,56(3):357-361.
- [7] DIXIT S, POON W C K, CRAIN J. Hydration of methanol in aqueous solutions; a Raman spectroscopic study[J]. *J. Phys. Condens.*, 1999,12:323-328.
- [9] YU Y Q, LIN K, ZHOU X G. New C H stretching vibrational spectral features in the Raman Spectra of gaseous and liquid ethanol[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007,111(25):8971-8978.
- [10] 王展青,李寿贵. 概率论与数理统计[M]. 北京: 科学出版社,2000.
WANG ZH Q, LI SH G. *Probability and Statistics* [M]. Beijing: Science Press, 2000. (in Chinese)

作者简介:

吴 斌(1984—),男,河南濮阳人,博士研究生,2006年于中国矿业大学获得学士学位,主要从事激光与物质相互作用方面的研究。E-mail: wubinw@126.com

骆晓森(1959—),男,教授,硕士生导师,目前主要研究方向为生物光子学。E-mail: xiaosenluo@yahoo.com.cn

陆 建(1965—),男,江苏扬州人,教授,1995年于南京师范大学应用物理系获博士学位,目前主要研究方向为高功率激光与材料相互作用机理、激光与生物组织相互作用、强场物理等。E-mail: lujian@mail.njust.edu.cn

倪晓武(1955—),男,江苏镇江人,教授,博士生导师。1988年于华东工学院应用物理系获博士学位,目前主要从事激光与物质相互作用机理和测试方法的理论与实验研究。E-mail: jsnjnxw@gmail.com

● 下期预告

俯仰角组合测量系统的设计

潘明华,文香稳,朱国力

(华中科技大学 数字制造装备与技术国家重点实验室,湖北 武汉 430074)

为提高工程上测量俯仰角的精度和稳定性,利用准直激光、单轴倾角仪和 CCD 摄像机建立了一种俯仰角的组合测量系统。首先给出了俯仰角的组合测量模型,基于坐标旋转算法和迭代方法详细研究了俯仰角的组合测量原理。然后采用蒙特卡罗法对影响组合测量系统精度的各个影响因素进行了全局灵敏度分析,结果表明与目前工程测量中普遍采用的倾角仪直接测量俯仰角法相比,组合测量方法能够获得更高的测量精度和稳定性。利用高精度的三轴转台进行的俯仰角测量实验表明:±8°测量范围内,组合测量方法误差绝对值最大为 0.3 mrad、标准差为 0.16 mrad。理论分析和实验结果证明,与倾角仪直接测量俯仰角相比,组合测量方法有效的提高了俯仰角测量的精度和稳定性,适合工程上的测量需要。