

甲醇、乙醇的拉曼光谱测定及应用

陈沛侃、耿立威、丁志敏

PB05005022 PB05005009 PB05005044

摘要 利用拉曼光谱仪，测定甲醇、乙醇的拉曼光谱线，利用特征峰分辨甲醇和乙醇，并对不同配比的甲、乙醇混合液的特征峰强度之比，从理论上给出拟合公式，将其运用到食用酒上，可以检测出该食用酒是否勾兑有甲醇，并对勾兑量进行粗略的估算。

关键词 拉曼光谱；特征峰；甲醇；乙醇；假酒

前沿 拉曼散射是一种用得很多的分析测试手段；拉曼光谱仪正是通过测定物质的拉曼散射光谱线，来分析有机物、高分子、生物制品、药物等；通过测定混合物的拉曼光谱，可以测定出混合物的相对含量；通过观察测定其混合物的特征光谱线，可以检测出分布在溶剂中的微量溶质；这使得在食用酒中检测出微量的甲醇成为可能。

实验背景 甲醇和乙醇在色泽与味觉上没有差异，酒中微量甲醇可引起人体慢性损害，高剂量时可引起人体急性中毒。我国发生的多次酒类中毒，都是因为饮用了含有高剂量甲醇的工业酒精配制的酒或是饮用了直接用甲醇配制的酒而引起。甲醇中毒剂量的个体差异较大，有的 7~8ml 即可引起失明，30~100ml 可至死亡。我国发生的多次大范围酒类中毒，因此如何检测出甲醇勾兑的假酒应给予重视。

实验目的 通过测定不同浓度配比的甲、乙醇溶液，理论上得出其相对强度比-体积比之关系，进而应用到生活中，对食用酒检测是否勾兑有剧毒的甲醇，并进一步粗略测定其含量。

实验原理 甲醇（ CH_3OH ）和乙醇（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ）拥有不同的分子结构，故它们必有只属于自己的特征光谱线，而对于纯净物，其光谱线的相对强度维持不变；而对于不同结构的物质，只需通过测定其相对强度之比，根据实验上推得的相对强度比-体积比之关系（这是本课题的重点内容）可粗略估算其体积比，达到检测食用酒中甲醇含量的目的。

实验仪器 激光拉曼光谱仪、限波片。

实验样品 无水甲醇（分析纯 99.5%）、无水乙醇、体积比分别为 1:1,1:2,1:3,1:4,1:5 的甲、乙醇混合液、食用酒样品 1 和 2

实验内容

(1) 分别测定无水甲醇和无水乙醇在 Stokes 区的各拉曼散射线，从中找出它们属于各自的特征峰，为之后的混合物测定做准备；

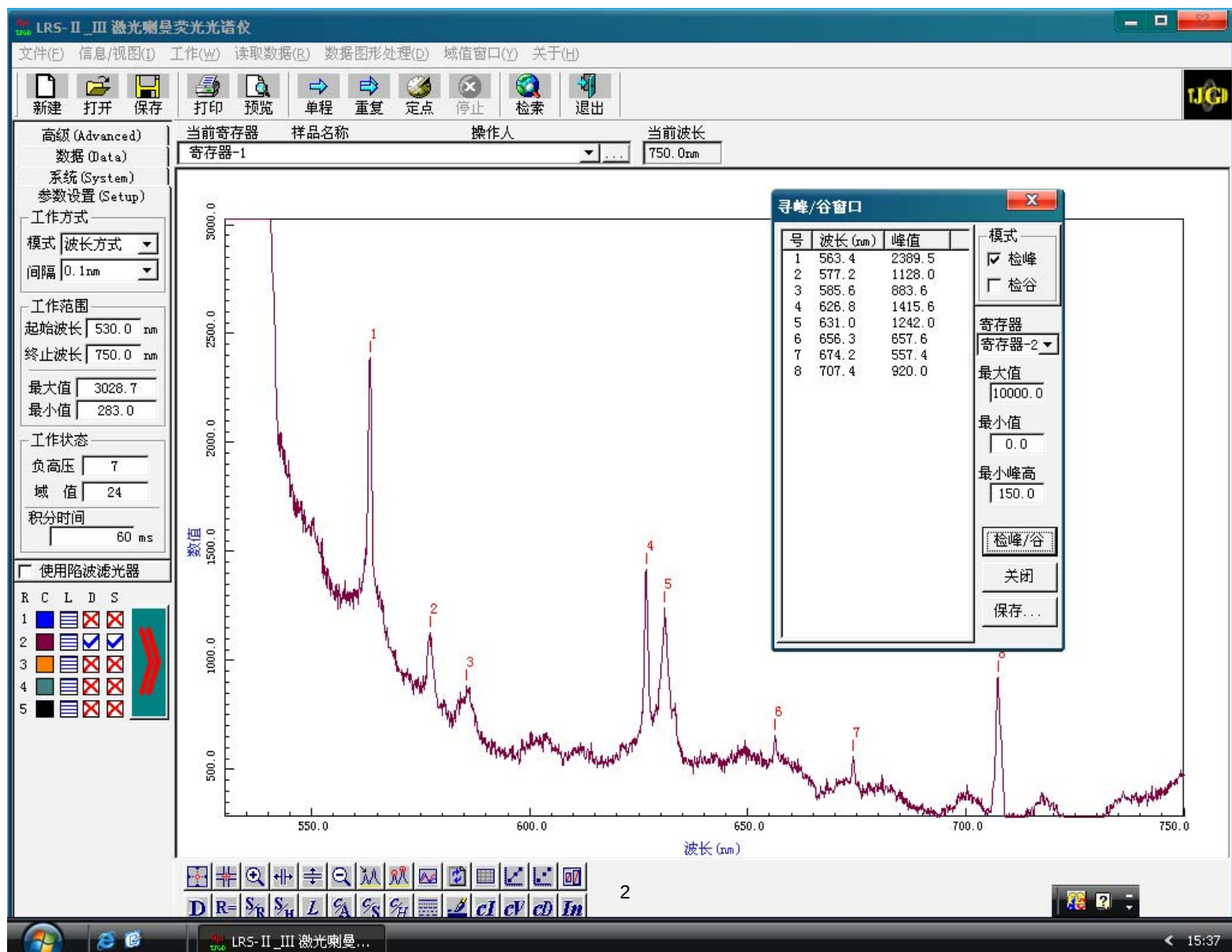
(2) 选定甲、乙醇的特征峰，在此二峰附近，分别扫描不同体积比下的混合物拉曼散射谱；

(3) 以相对强度为纵轴，体积比为横轴，拟合曲线；

(4) 以食用酒样品 1 和 2 为应用对象，分别检测其中的甲醇含量。

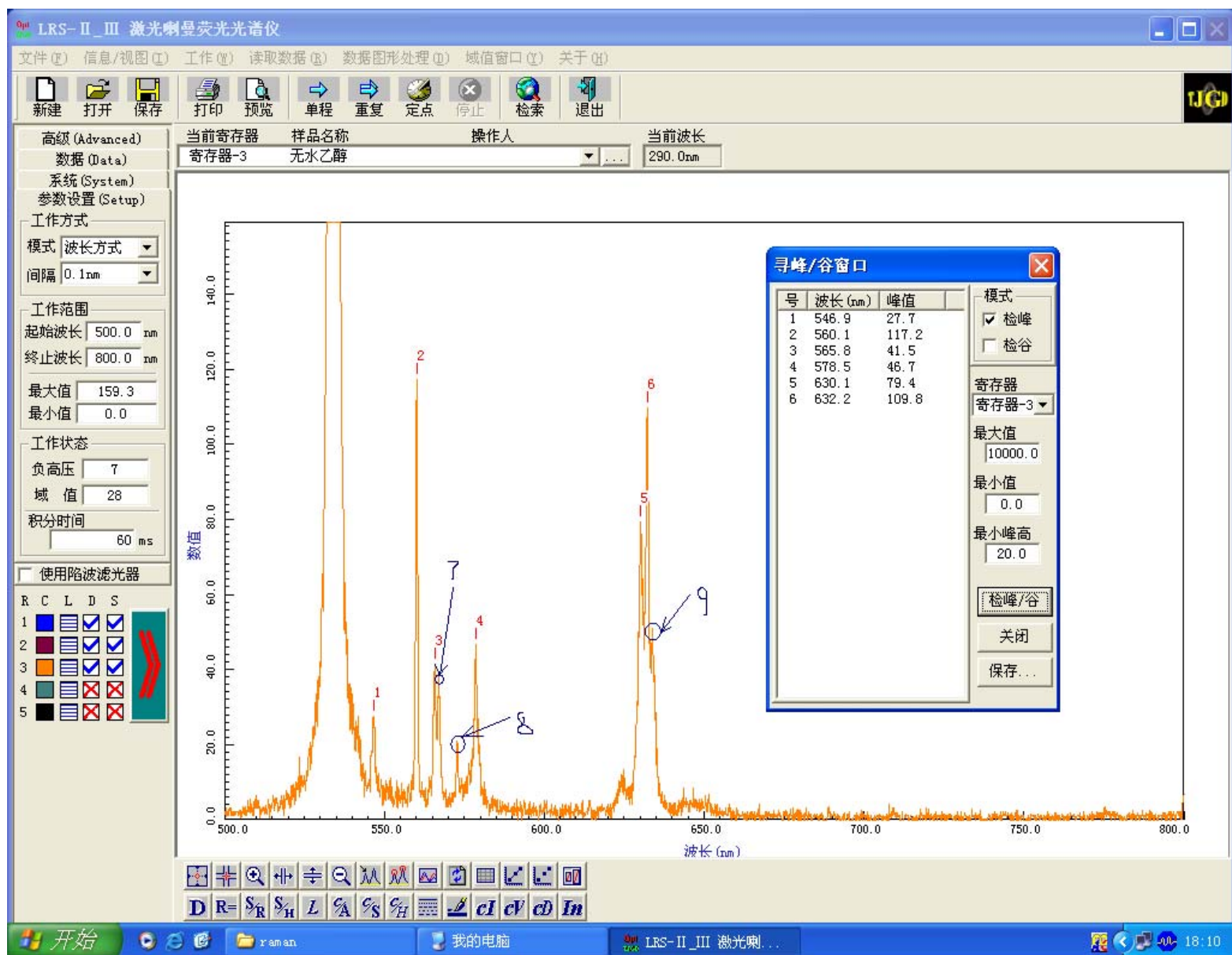
实验结果讨论

(1) 甲醇的拉曼光谱



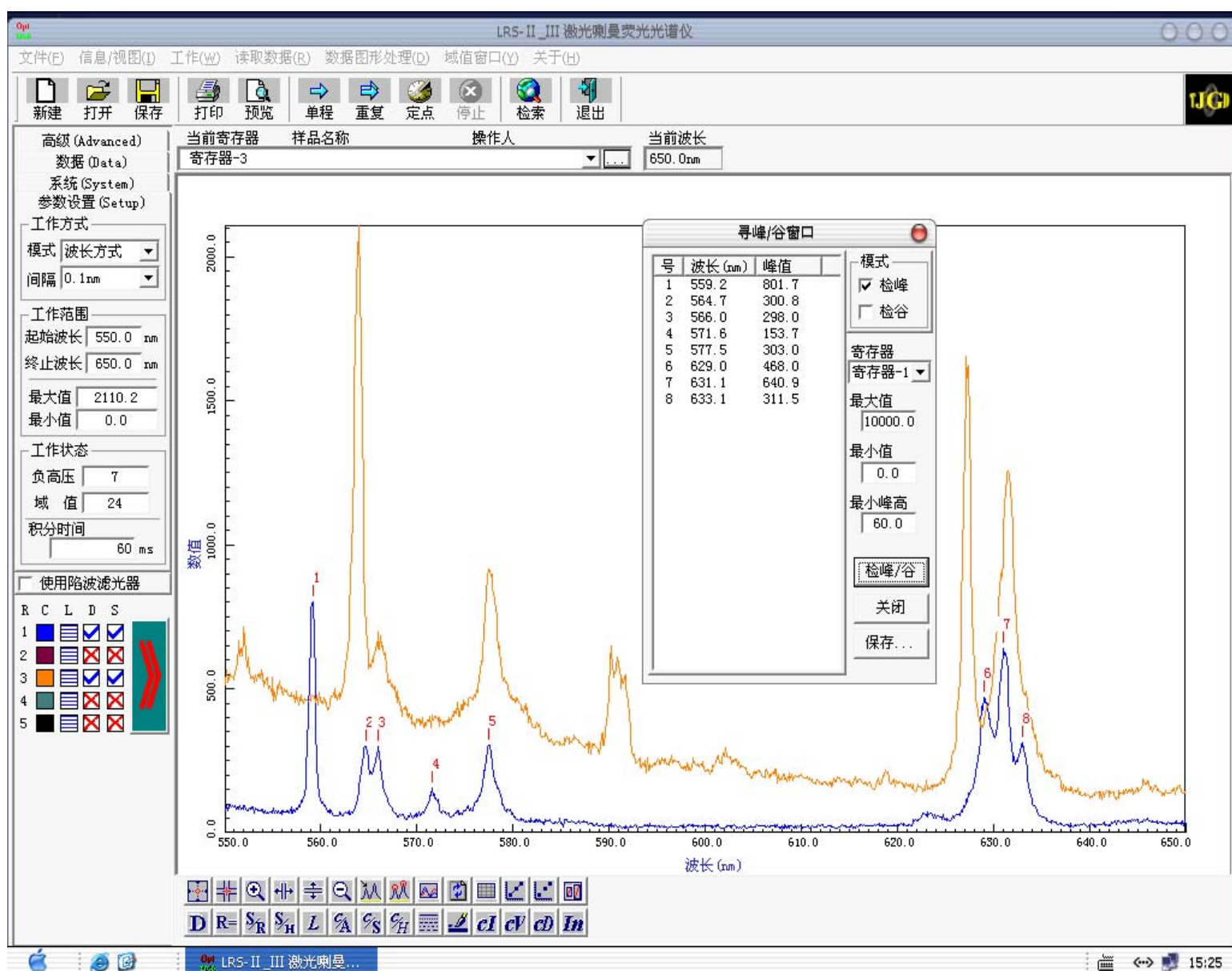
由图可知，甲醇有 8 个较为明显的拉曼散射峰，波长及峰高如图中所示。

(2) 乙醇的拉曼光谱

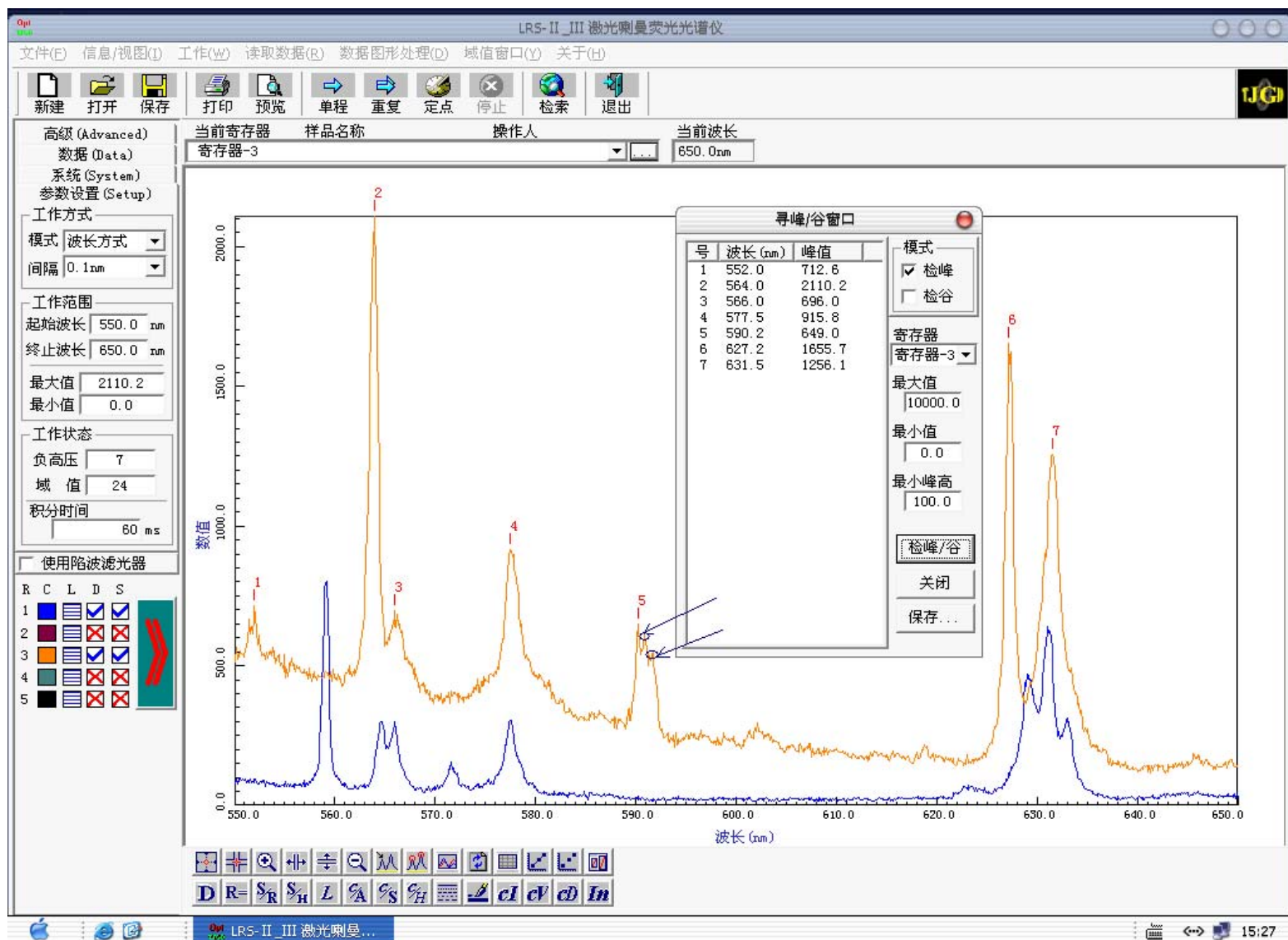


在实验中我们测到了 6 个散射峰，但实际上应有 9 个，将漏掉的 3 个补于上图所示。

(3) 甲、乙醇的光谱在同一图上的表示



黄色的谱线代表甲醇，蓝色的代表乙醇；其中上图中的峰值为甲醇的，下图为乙醇的。（在这 2 图中，扫描范围定在 550nm—650nm，是因为乙醇的散射峰集中在这一块，650nm 之后的省去不去考虑）



相对比之下，甲醇和乙醇的特征峰一目了然：

甲醇明显的特征峰：552.0nm，590.2nm，627.2nm，707.4nm（此为 650nm—800nm 范围）在峰 5 的右边还有 2 个峰未检测到，现在图中标出，但无具体数值；

乙醇明显的特征峰：559.2nm，571.6nm，629nm。

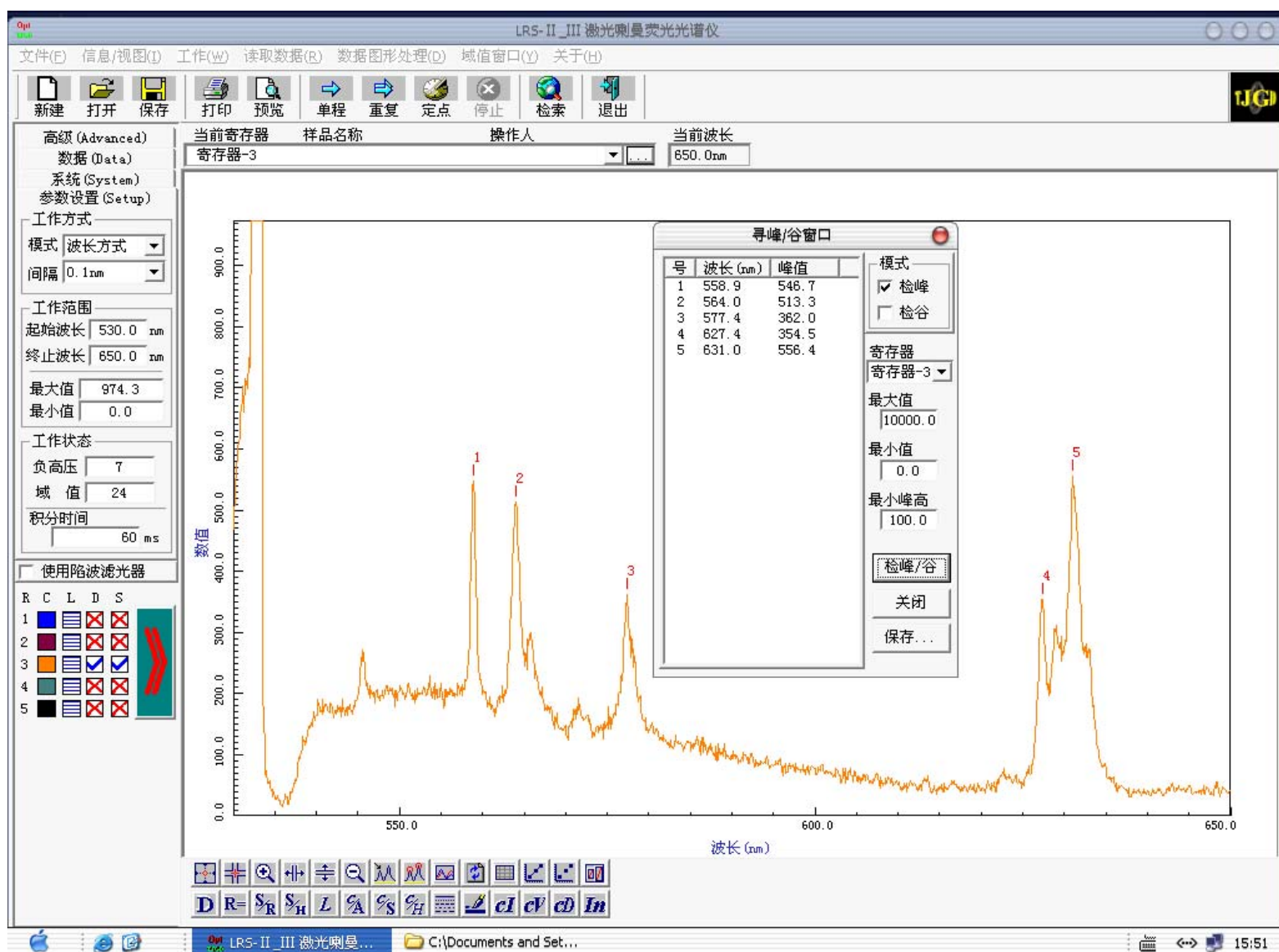
以上只给出明显的特征峰，对于其余特征峰，由于肉眼较难分辨而省去不用。

(4) 选取特征峰

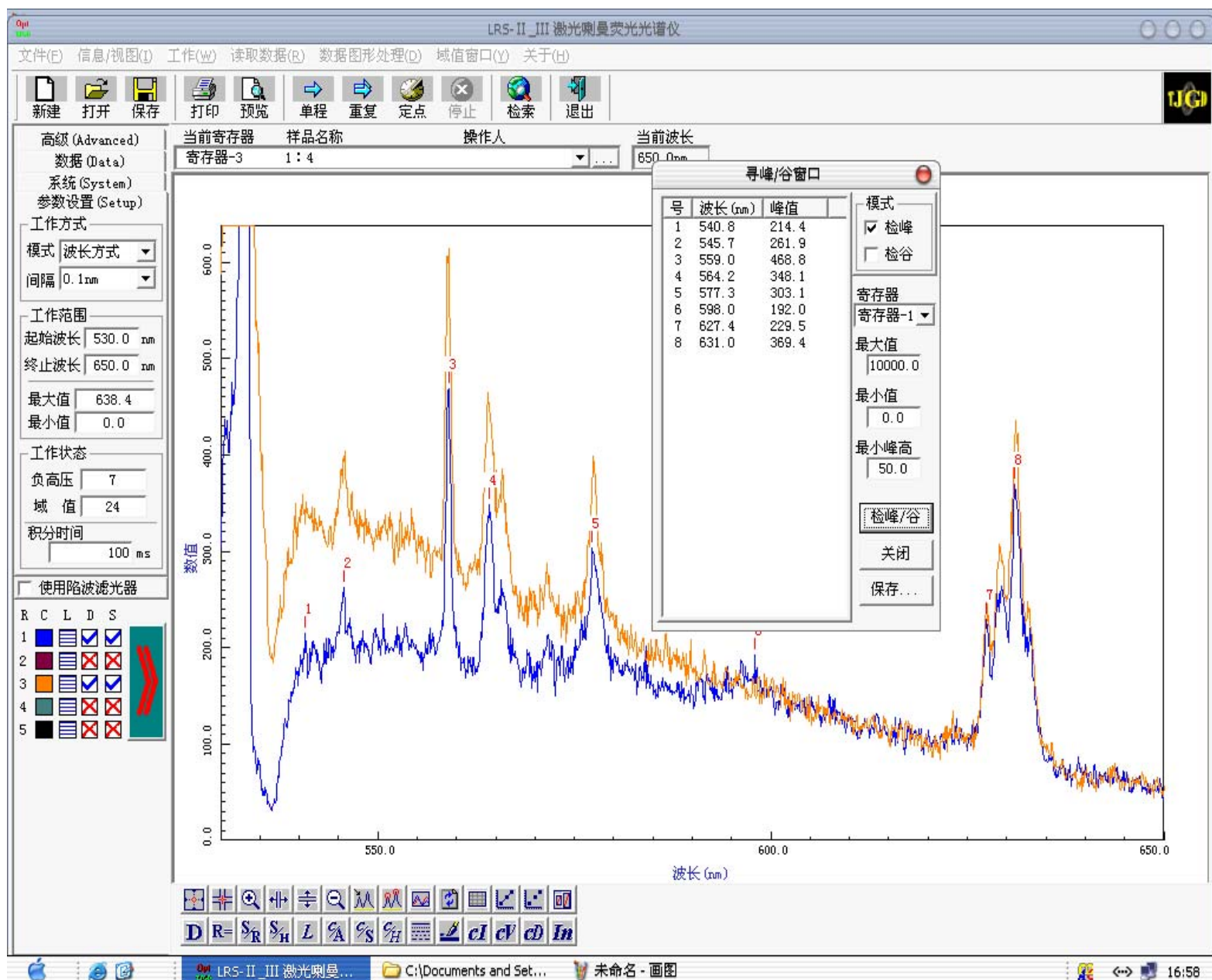
以甲醇的特征峰 627.2nm 和乙醇的特征峰 559.2nm 为选定所需的特征峰，之后在不同体积配比下的强度之比以此 2 线为对象。

以下的各图均加有限波片，关于原因将在数据处理完之后阐明。

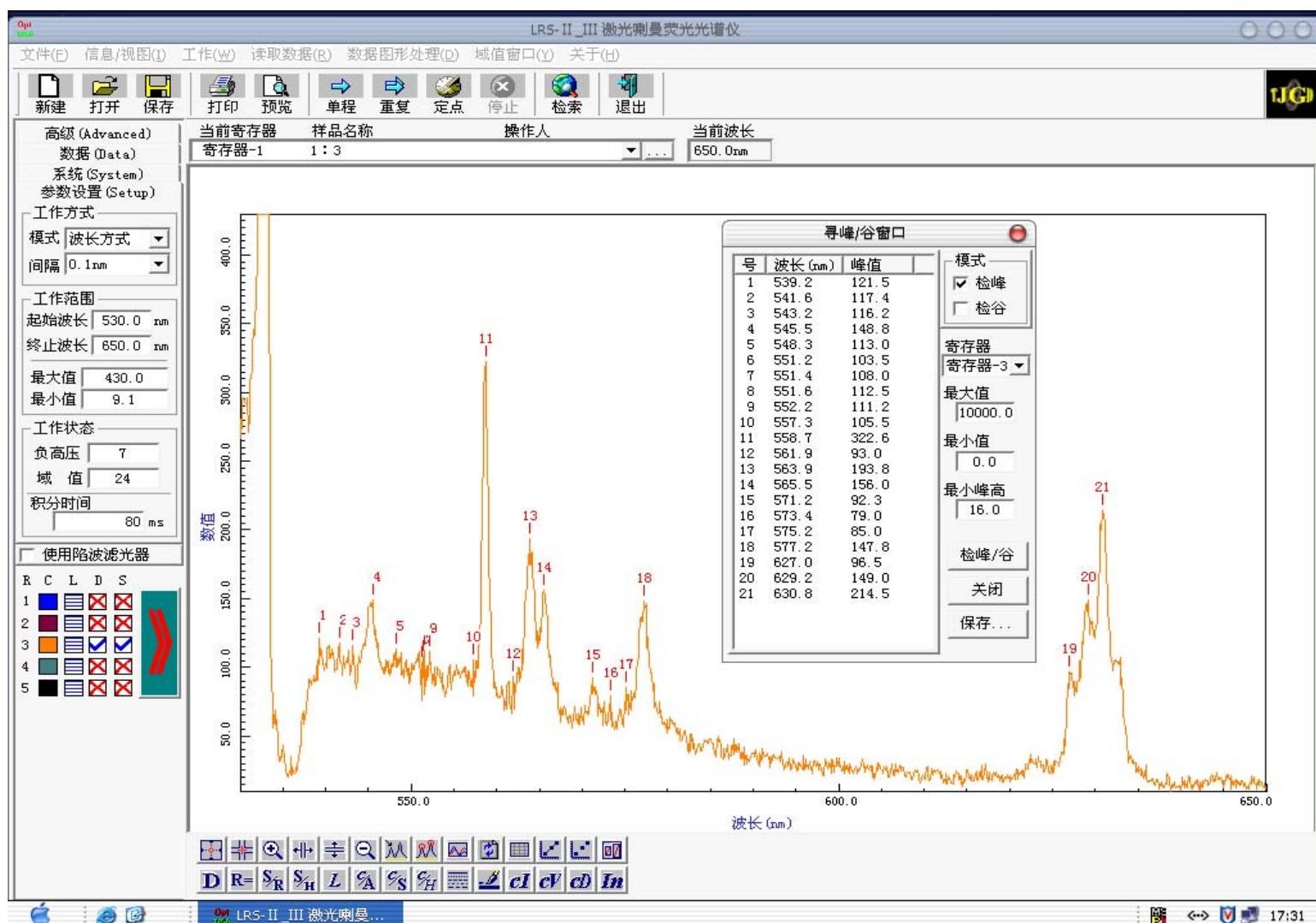
甲醇、乙醇体积比 1:1



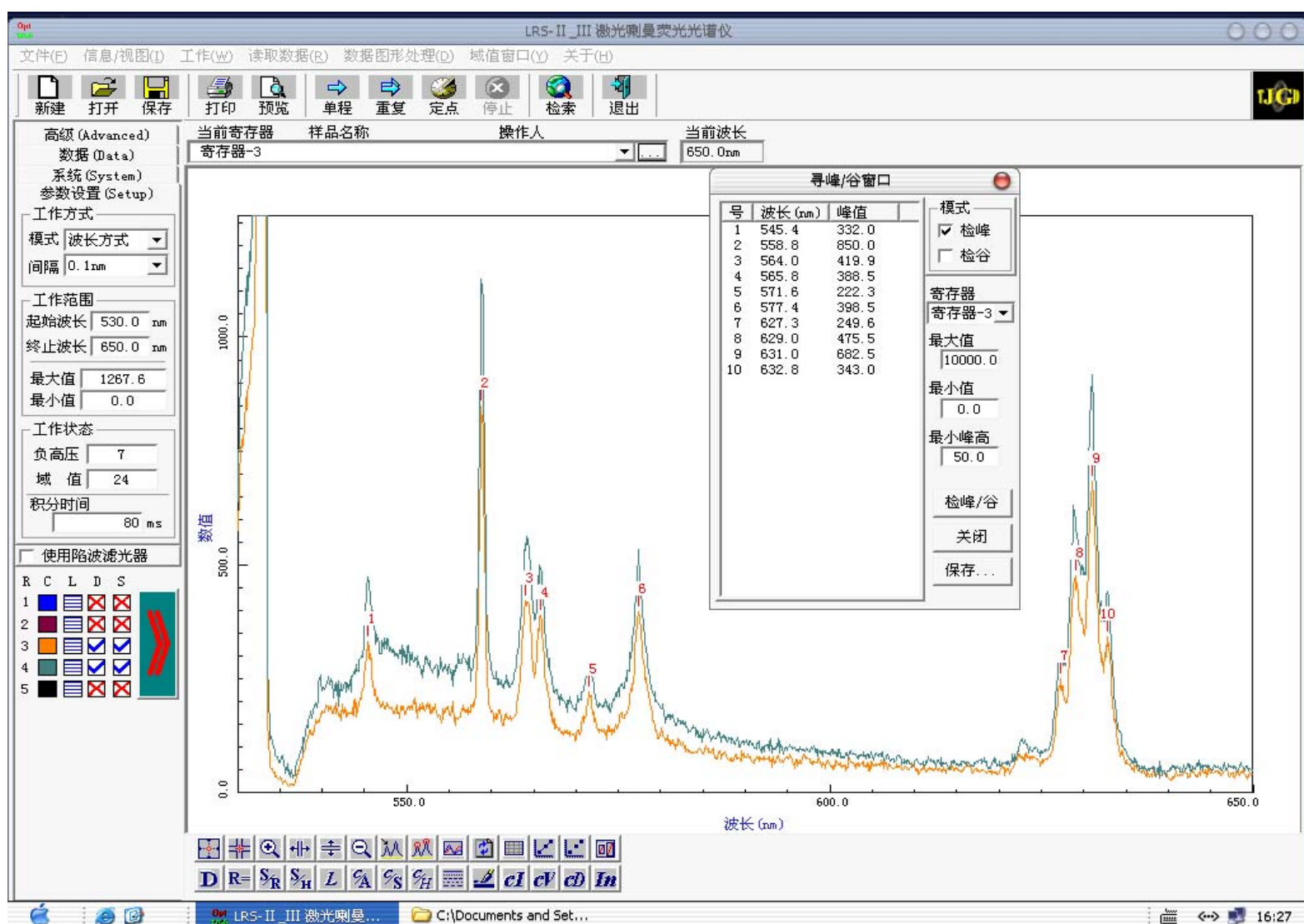
甲醇、乙醇体积比 1:2



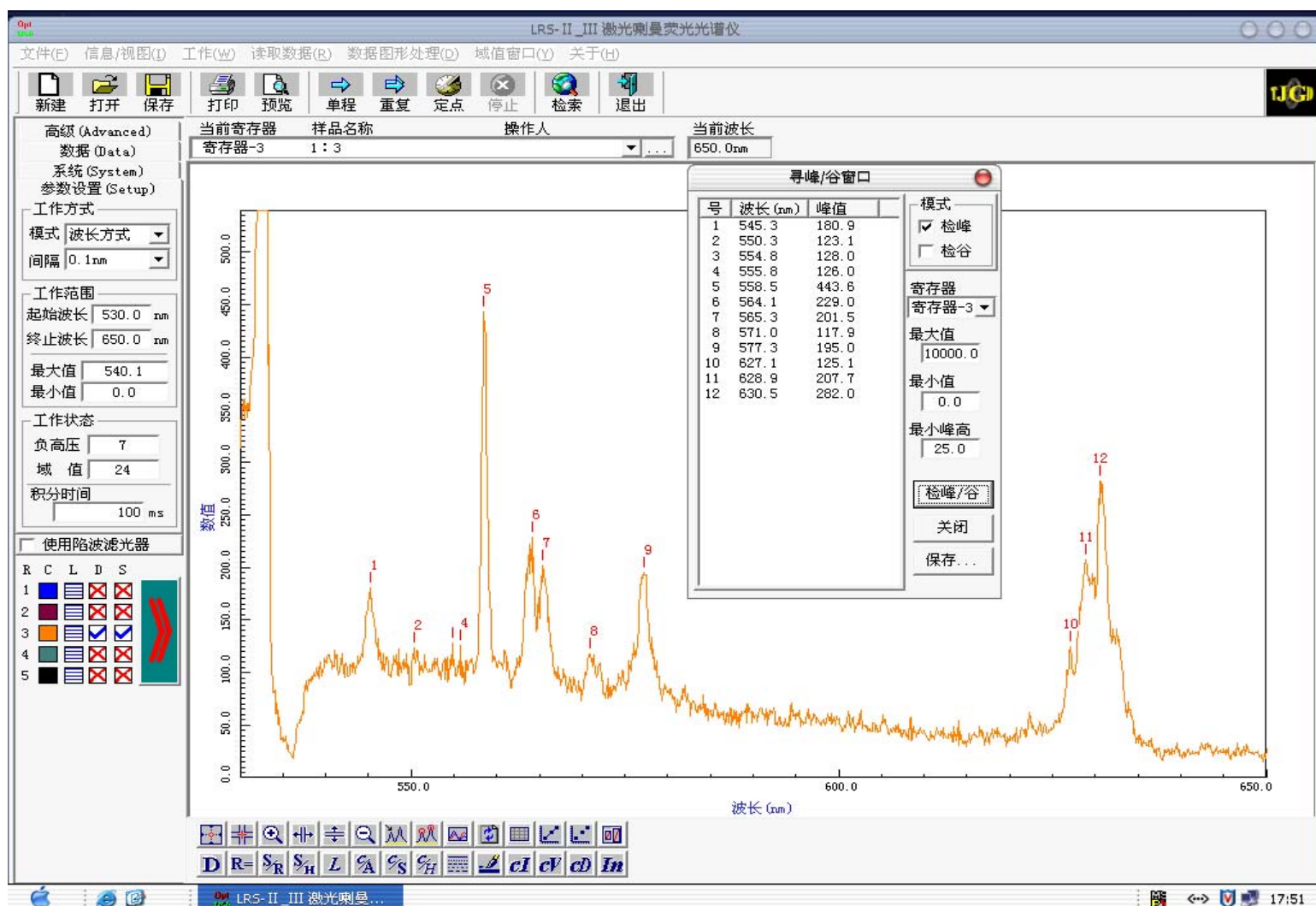
甲醇、乙醇体积比 1:3



甲醇、乙醇体积比 1:4



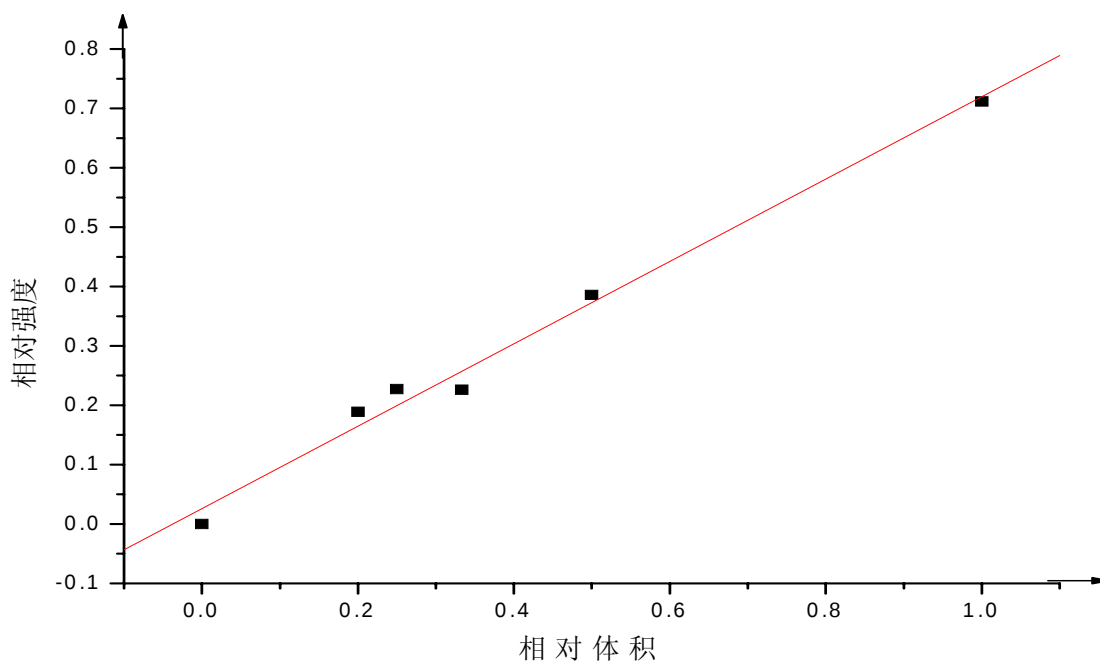
甲醇、乙醇体积比 1:5



数据处理 将 5 种不同配比的甲、乙醇峰位绝对强度做处理，即除本底，除噪声（取其平均值），再除去 2 个紧挨的散射峰的相互叠加影响；然后计算它们的相对强度，列表如下：（最终结果取两次扫描曲线的平均值）

体积比	甲醇 1	乙醇 1	甲醇 2	乙醇 2	相对强度 1	相对强度 2	平均相对强度
0	0	/	0	/	0	0	0
1	275.8	396.0	266.5	366.7	0.696465	0.726752	0.71160838
0.5	121.5	292.8	120.5	337.4	0.414959	0.357143	0.38605094
1/3	57.5	242.6	63.1	292.3	0.237016	0.215874	0.22644488
0.25	169.6	690.0	184.1	882.9	0.245797	0.208517	0.22715724
0.2	62.1	343.6	52.0	263.3	0.180733	0.197493	0.18911338

数据拟合 从以上不同体积比下甲醇的 627.2nm 峰位和乙醇的 559.2nm 峰位的强度比，由 Origin 拟合曲线：



甲醇/乙醇的拟合曲线

[2007-12-10 23:41 "/Graph1" (2454444)]

Linear Regression for Data1_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error

A 0.02614 0.01819

B 0.69352 0.03683

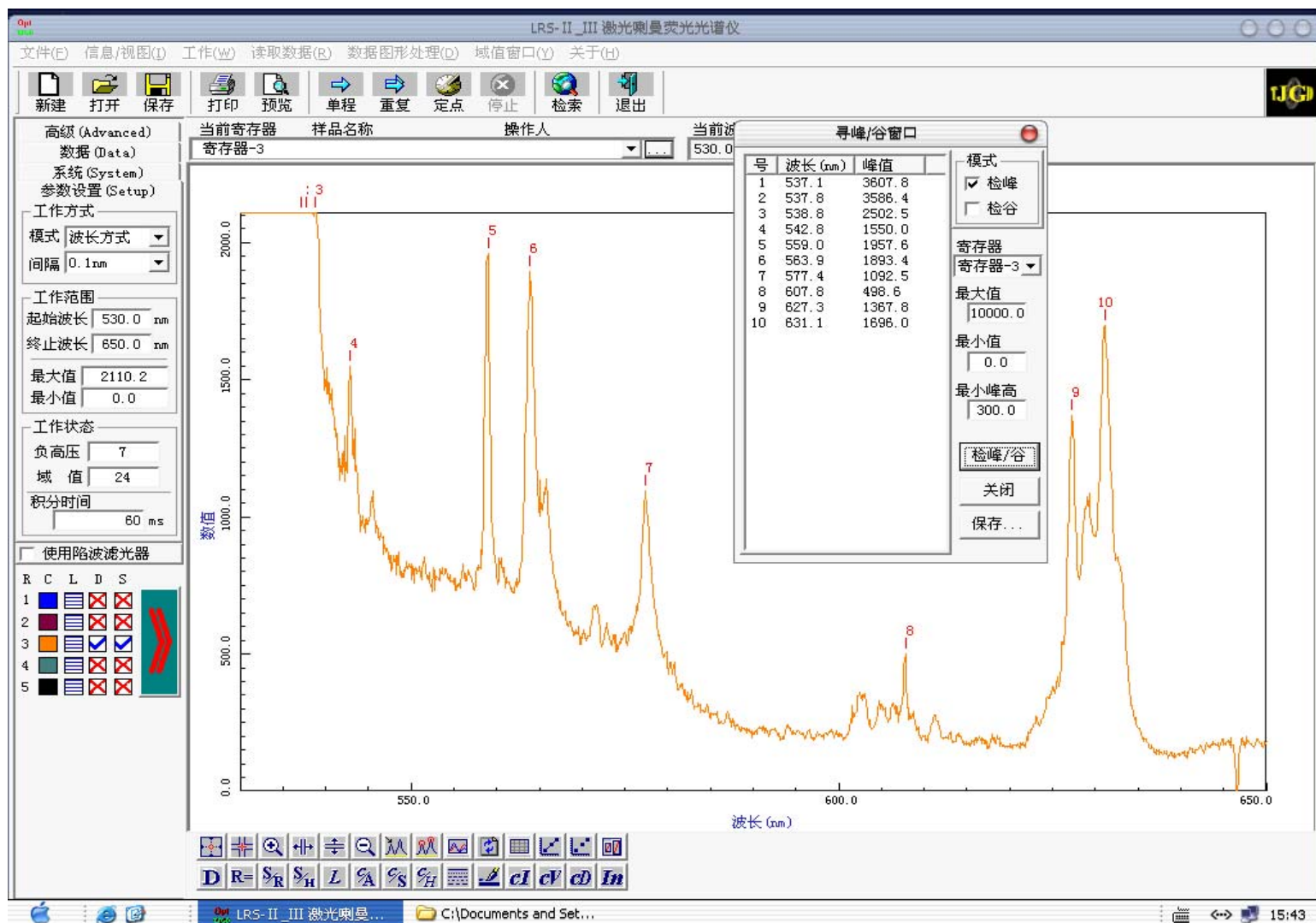
R SD N P

0.99441 0.0284 6 <0.0001

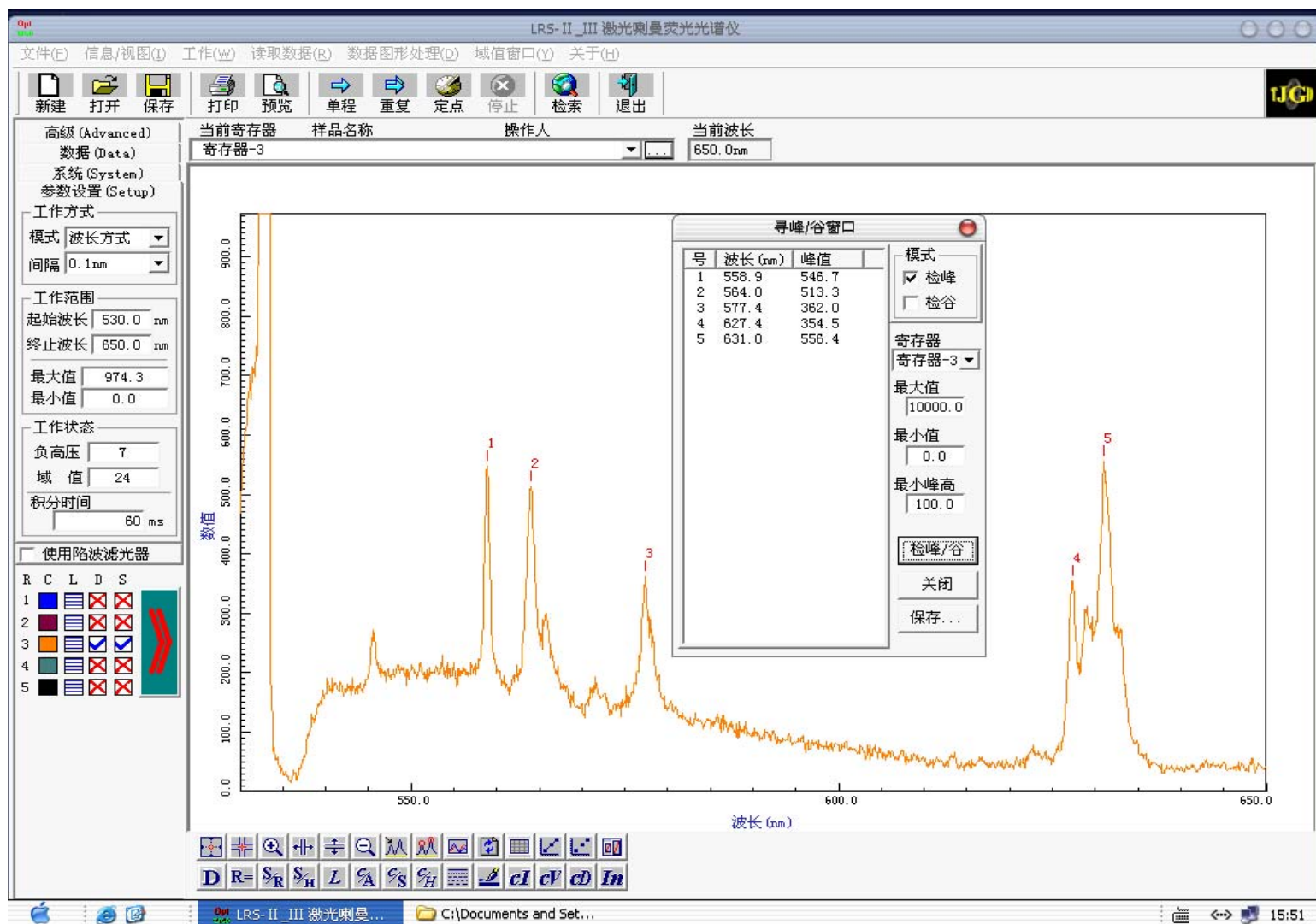
关于峰位绝对强度的计算，用以下方法处理：

(1) 关于限波片的加放

以体积比 1:1 的实验结果为例：在未放限波片前有



如图可知，由于激光的非单色性，靠近 Rayleigh 线的 Stokes 线叠加在其下降沿上，给本底处理带来不便；再加入限波片后，得到的 Stokes 区如下图所示：



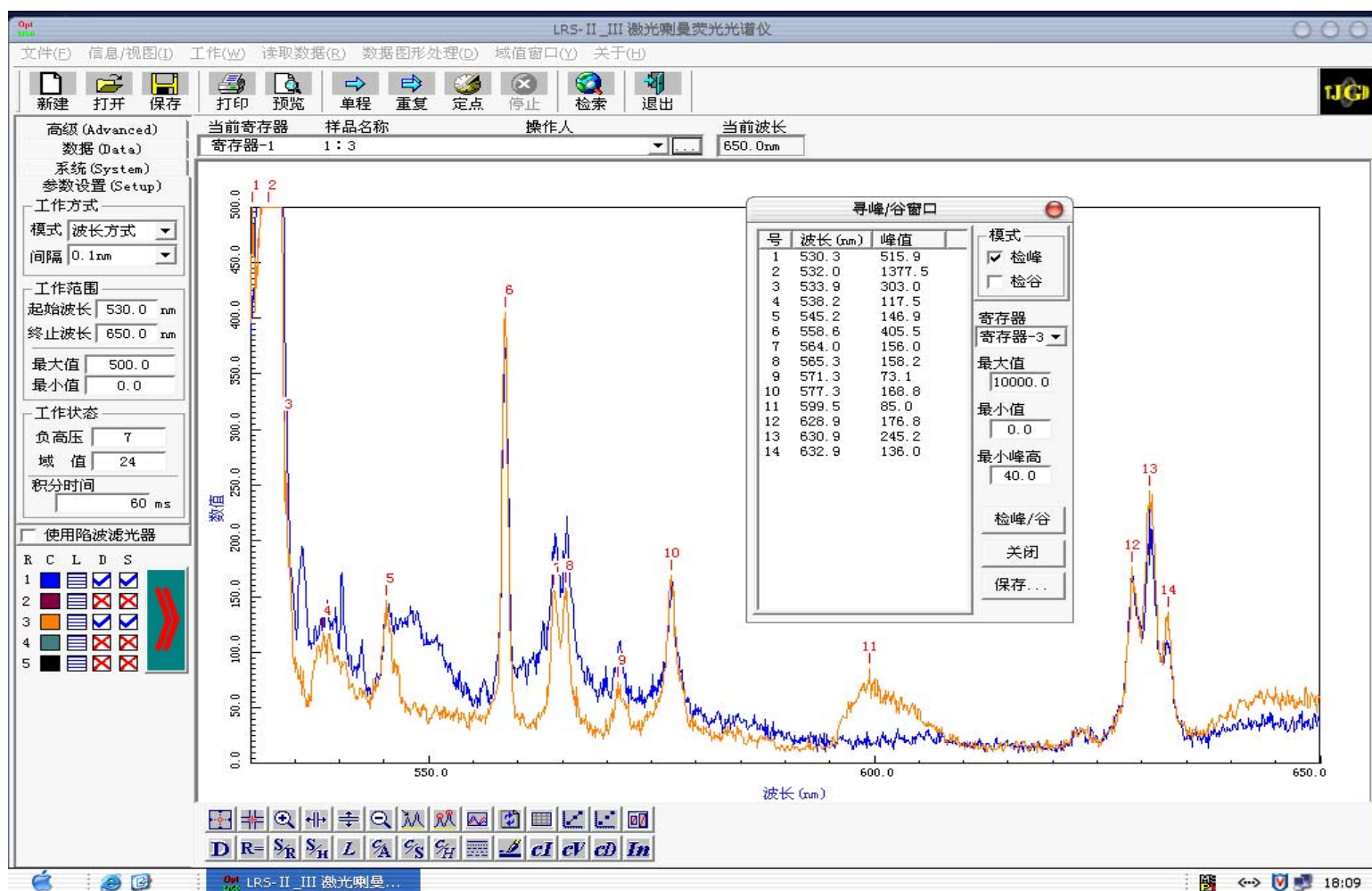
可见，在加入限波片后对本底的处理变得更为简单、准确；

(2) 在计算绝对强度时，需要减去本底和噪声的影响，基于噪声的强度选择的欠准确性，峰位的绝对强度会有较大的标准差；

(3) 之所以选择这 2 个峰位，是由于它们在各自的特征峰是最强的（舍

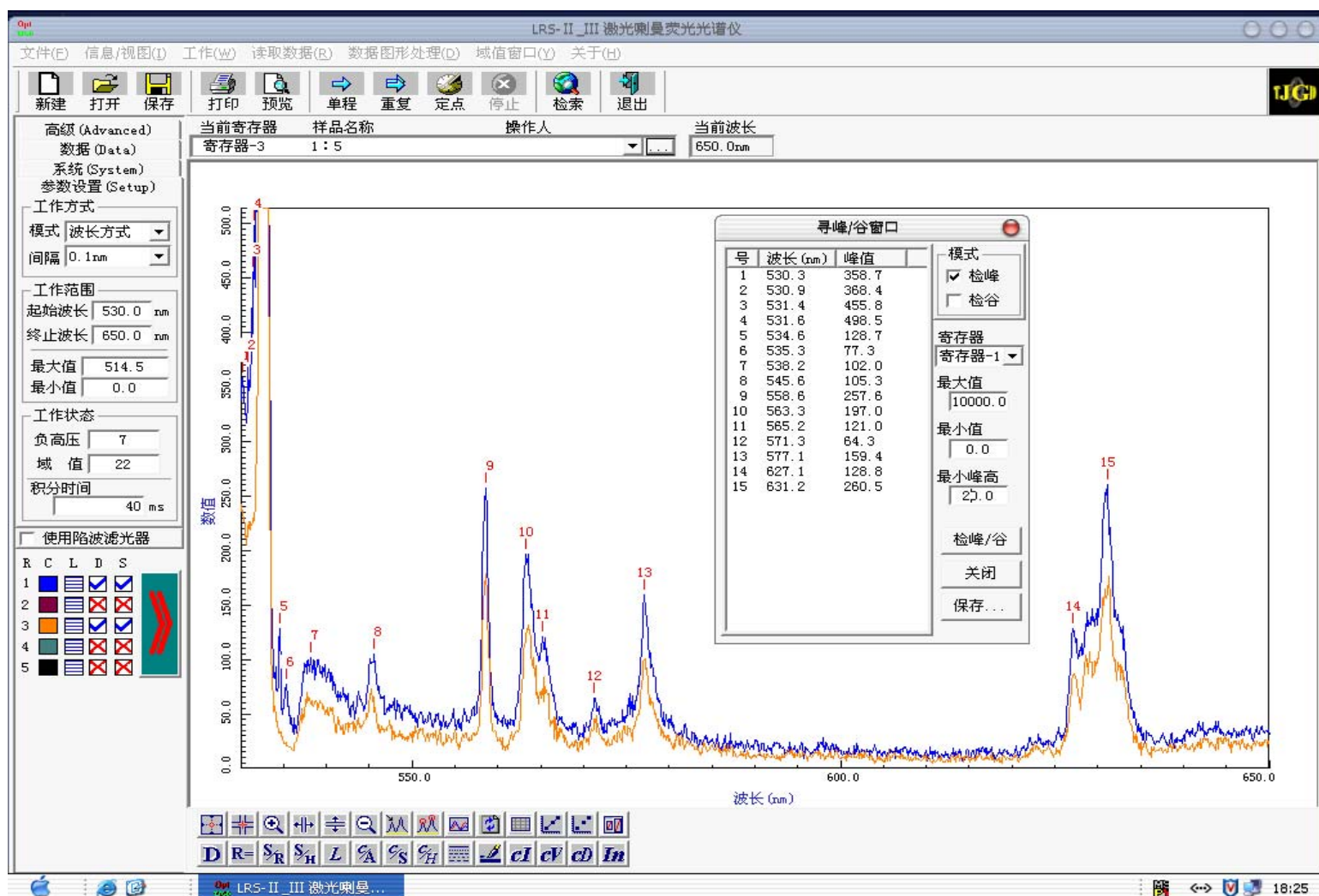
弃甲醇 564.0nm 光谱线的原因是与乙醇的 564.7nm 相隔太近), 这样可在一定程度上减少误差。

现实应用 取一定量的食用酒样品 1 和 2, 测定各自在 530.0nm—650.0nm 范围中的拉曼散射图, 如下:



上图为样品酒 1

与甲、乙醇的拉曼散射光谱相比较, 发现: 样品酒 1 与乙醇的峰位几乎相同, 但没有甲醇的特征峰, 可见该样品酒中不含有剧毒的甲醇, 符合标准。



上图为样品酒 2（自配）

可见，该样品酒除了乙醇的特征峰外，还含有甲醇的特征峰（最明显的可从 14 峰位看出，而且由乙醇的散射峰可知，若此酒不含甲醇，那么 10 号与 11 号峰位峰值应该近似相同，但样品酒 2 中的 10 号与 11 号峰差别太多，再看甲醇的散射峰：10 号远高于 11 号，可知，该样品酒中的确含有甲醇）。

现在根据我们前面推得的相对强度比-体积比之关系曲线，粗略推算样品酒 2 中的甲醇含量；在调配过程中，令该酒的度数为 50° ，从资料上得知，酒的度数定义为白酒中乙醇在 20°C 时的体积百分含量。（标签标注的酒度误差

约为 $\pm 1^\circ$)

而从图中估计出改酒中甲、乙醇的相对强度比约为:

$$\text{甲醇的绝对强度} = 128.8 - 7.245 \times 5 = 92.575$$

$$\text{乙醇的绝对强度} = 257.6 - 8.245 \times 5 = 216.375$$

$$\text{故甲醇相对于乙醇的强度} = 92.575 / 216.375 \approx 0.4278451762$$

从样品酒 2 的标签上读得该瓶酒的净含量为 100ml, 由拟合曲线

$$Y = 0.69352 \times X + 0.02614$$

$$\text{代入有: } 0.4278451762 = 0.69352 \times X + 0.02614$$

$$\text{解得 } X \approx 0.57922652$$

$$\text{而样品酒 2 的度数为 } 50^\circ, \text{ 故乙醇的度数为 } 50^\circ / (1 + 0.57922652) \approx 31.66107^\circ$$

$$\text{则甲醇的度数约为 } 50^\circ - 31.66107^\circ \approx 18.33893^\circ$$

而甲醇的密度为 0.792g/ml

$$\text{转化为体积数约为 } 0.1833893 \times 100 \approx 18.33893 \text{ ml}$$

$$\text{转换为质量体积分数为 } 0.792 \times 18.33893 / 100 \approx 0.14524 \text{ g/ml}$$

国家卫生部 2004 年第 5 号公告中指出: “摄入甲醇 5~10ml 可引起中毒, 30ml 可致死。” 如果按某一酒样甲醇含量 5% 计算, 一次饮入 100ml (约二两酒), 即可引起人体急性中毒。

对于样品酒 2, 只需摄入 27.2644ml (约 3 小杯) 即可引起中毒。

实验精确性验算 我们在配样品酒 2 时, 选取了甲醇 20ml, 乙醇 30ml, 水 50ml, 总体积忽略不同液体的混合导致的体积减少, 取为 100ml, ; 理论上
有:

$$\text{甲醇误差} \approx 1.66 \text{ ml}, \text{ 乙醇误差} \approx 1.66 \text{ ml}$$

相对误差：甲醇= $1.66/20 \approx 8.3\%$ ；乙醇 $\approx 8.3\%$

实验过程分析 在本实验的操作中，遇到了一些问题和困难，现罗列如下：

(1) 甲、乙醇的互溶问题

在实验的初期，我们在配完混合液后立即装入样品管中进行拉曼散射光谱测量，结果得到了很不稳定的光谱图（具体表现为不同扫描次数的光谱图中峰的波长值波动较大，但并不是峰位的简单平移，而是原来有明显峰位的地方，之后竟测不到，该情况较难描述清楚，但当时忘了截图，所以没有直观的解释），之后在激光照射的样品管中发现溶液混浊，且有无规律的亮点，当时的猜想为甲、乙醇并未混合均匀，致使当光照射在样品上时，物质是不确定的。之后查阅了有关资料，知：由于甲、乙醇为不同特性的液体（乙醇为类水状液体，而甲醇为油状粘稠状液体；关于甲醇的这个特性，在配制溶液中可以看到），故要使它们混合均匀。需要相当长的时间；以此第二次准备时，在实验的前一天事先配好了溶液，让混合液扩散一天时间；放入样品管后，液体已经澄清，虽然还有若干的亮点；但最后得到的数据拟合线性较好。

(2) 噪声问题

因为拉曼散射峰是叠加在噪声和本底上的简单叠加，在中期曾想过既然散射峰叠加于噪声上，其峰位应在噪声之上，不会被湮没；后知，噪声有正噪声（表现为峰）和负噪声（表现为谷），小峰位的湮没表现为与负噪声相叠加的结果，而求噪声的正负毫无规律可言；故在寻找小峰位时应多次扫描（一般为 2 次），确定偶尔出现的小峰位是否为拉曼散射峰；

(3) 绝对强度计算问题

这在前面关于加限波片的原因已经讨论过，一般在 Rayleigh 线上升和下降的沿上出现的峰位是叠加于此上的，故加限波片除去这个由于激光的非单色性引起的叠加；一般的峰位只需除去本地和噪声即可；但对于相邻很近的两个特征峰，需要减去相互之间的叠加；

(4) 不同时段测同一物质拉曼散射峰的集体偏移问题

因为激光的非单色性，每次发出的具有一定宽度的激光中最强谱线波长值不是唯一确定的，Rayleigh 线频移将导致特征峰的偏差，但转换为波数时，其差始终不变。

实验误差分析 本实验的拟合曲线存在一定的误差，总结原因主要有：

(1) 甲、乙醇的混合动态问题，即如前讨论的，由于液体特性的差异，而导致混合液的动态平衡（样品管中的亮点），此应为主要原因；

(2) 乙醇为易挥发性液体，在配制过程中，难免会有部分乙醇挥发，导致体积比在实验与理论上的不符；

(3) 在去噪上，因噪声波动较为显著，在去除噪声时选取的噪声平均值难免会有一定的偏差，故在最后得到的峰位相对强度上也有一定的偏差，最后反映在拟合数据上。

实验总结 在得到最终拟合数据之前，我们曾经失败过2次，失误原因简单概况如下：

第一次选取的光谱位于anti-stokes区，因为我们在寻找甲醇的位于stokes区的散射峰时，竟没有检测到一个峰，原因可能有：

(I) 波长间隔过长；因为我们选择的扫描范围为520nm—800nm，范围较广；若选择0.1nm的波长间隔，耗费时间较长，故我们选择了1nm的间隔，致使最后的图谱除了不规则的噪声外看不到特征峰，转而研究anti-stokes区，犯了原则上的错误（stokes区强度显然强于anti-stokes区）；

(II) 没有多次扫描；以一次性的结果做分析，没有多次扫描看特征峰的重叠情况而草率下结论；

(III) 虽然在anti-stokes区均找到了甲、乙醇的散射峰，但由于有1峰完全重叠，无法直观计算，故曾考虑用列方程解之，但结果与所想大相径庭；第1次尝试失败；

在第2次尝试中，总结了第1次的教训，但结果仍不尽人意，原因可能有：

(I) 不清楚甲、乙醇的混合机制；“相似相溶”的观念根深蒂固，致使在原则上认为两者能以任意比混溶，当时在配制混合液时已经发现甲醇的油状液体特性，但没想到两者之间存在较长的扩散时间；

(II) 由于(I)的原因，之后所测的散射图谱虽然较好，但由于没有混合均匀，所以在扫描的瞬间，无法得知两者谁更占优势，因此线性并不理想；第2次尝试也以失败告终。

第三次重新配制混合液后静置了一天，扩散效果较好，最终实验数据线性性较理想；实验成功。

实验的进一步讨论 我们的实验中，毕竟样品酒中的甲醇含量是较高的，对于那些含甲醇量较少的假酒，可能会因为甲醇量太少而强度与噪声相当，这样就可能存在测量甲醇含量的困难；可以拟采取两种方法，一种是采用表面增强拉曼散射技术在银镜上分析的方法；第二种把含微量甲醇的溶液经蒸馏浓缩以后再来检测。本实验中将不讨论，有兴趣者可参阅具体资料。

讨论 甲醇含有剧毒，但现在有不少不法商贩为了牟利，而用甲醇勾兑乙醇，导致中毒事件时有发生；基于拉曼光谱能将混合物中的微量元素检测出来，我们想到了这个实验，而本实验的思路可以在许多其它方面得以类比，例如，农药过量问题，水体富营养化问题，“大头婴孩”问题奶粉问题……经过更严密的实验方法，例如前面所提及的表面增强拉曼散射技术，可以更精确地完成这些实验课题的严谨测量，从而在现实生活中得以应用。

参考文献

- [1] 《大学物理实验》（第二版，第四册） 霍剑青、吴泳华等
- [2] “从拉曼光谱实验谈拉曼光谱的应用”，吴永晟