

# 激光拉曼光谱内标法直接测定甲醇浓度

刘文涵\* 杨 未 吴小琼 马淳安

(浙江工业大学化材学院, 杭州 310032)

**摘 要** 利用甲醇溶液中的  $\text{CH}_3$  对称伸缩峰 ( $2843\text{ cm}^{-1}$ ) 的激光拉曼光谱峰, 同时以本底溶液水为内标物, 组成相对强度, 对溶液中的甲醇含量进行了测定研究, 建立了激光拉曼光谱直接法测定甲醇含量的方法, 其线性范围为 5% ~ 40%, 线性相关系数为 0.9966, 检出限为 0.29%。并对模拟样品和制备液相色谱待回收废液进行了甲醇浓度的测定, 其浓度分别为 13.7%、9.41% 和 58.8%, RSD 分别为 0.78%、0.75% 和 1.34%。该方法简单、操作方便, 无需添加其它任何化学试剂等优点。

**关键词** 激光拉曼光谱, 甲醇, 内标法

## 1 引 言

甲醇对人的血管有显著的麻醉作用且损伤人体神经, 尤其是对视神经有很强的毒害作用。因此建立对甲醇浓度的测定的方法具有一定的意义。目前常用的检测方法有两种, 一种是变色酸分光光度法测定甲醇<sup>[1]</sup>, 但测定过程中乙醇与丙酮的干扰一直难于找到理想的消除方法, 且灵敏度偏低。另一种是用气相色谱法测定<sup>[2]</sup>, 此法应用较多, 但需前处理操作烦琐。

激光拉曼光谱法是一种新型的无损检测技术<sup>[3,4]</sup>, 可用于样品的定性、定量分析<sup>[5,6]</sup>。本文利用激光拉曼光谱法对甲醇溶液进行了测定研究。以溶液中的水为内标物, 利用甲醇的特征峰 ( $2843\text{ cm}^{-1}$ ) 与水的特征峰 ( $3402\text{ cm}^{-1}$ ) 的比值, 对溶液中的甲醇含量进行测定。本方法测定简单、操作方便, 无需添加其它任何化学试剂, 是一种绿色分析测定方法。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器试剂

LabRAM HR UV 激光显微共焦拉曼光谱仪 (法国 JOBIN YVON 公司)。He-Ne 激光  $632.81\text{ nm}$ ,  $17\text{ mW}$ ; 光栅刻线数:  $600\text{ 线/mm}$ ; 共焦孔径  $300\text{ }\mu\text{m}$ ; 物镜: 50 倍长焦距镜头。甲醇标准溶液: 用移液管分别移取 5、10、15、20、25、30、35 和  $40\text{ mL}$  甲醇 (色谱纯, 99.8%, 上海陆都化学试剂厂) 至  $100\text{ mL}$  容量瓶中定容, 浓度分别为 5%、10%、15%、20%、25%、30%、35% 和 40%。

模拟样品为自来水配制的一定浓度的甲醇溶液。废液为实验室制备液相色谱待回收废液。实验所用水为超纯水 ( $18.3\text{ M }\Omega\cdot\text{cm}$ )。

### 2.2 实验方法

将配置的不同浓度的甲醇标准溶液盛于玻璃器皿中, 置于载玻片上, 使其位于激光显微拉曼光谱仪载物台的物镜视野下, 通过微机屏幕上的影像窗口调整焦距, 激光聚焦于溶液表面, 测定不同溶液的拉曼光谱图。光信号采集积分时间为  $50\text{ s}$ , 积分 2 次平均。

## 3 结果与讨论

### 3.1 甲醇拉曼光谱图

图 1 为 20% 的甲醇溶液的拉曼光谱图。由图 1 可以看出, 甲醇有 4 个明显的特征峰, 分别与甲醇分子振动相对应:  $1018\text{ cm}^{-1}$  峰是甲醇面外  $\text{CO}$  伸缩振动所产生的;  $1458\text{ cm}^{-1}$  峰是  $\text{CH}_3$  不对称变形所产生

2007-01-14 收稿; 2007-06-03 接受

本文系浙江省重中之重学科开放基金资助 (No. 20050505)

\* E-mail: liuWH@mail.hz.zj.cn

的;  $2843\text{cm}^{-1}$  与  $2953\text{cm}^{-1}$  的特征峰分别是  $\text{CH}_3$  对称、不对称伸缩振动所产生的。这些特征振动峰是甲醇  $\text{CH}_3\text{OH}$  结构特征的响应, 是识别甲醇的指纹式振动峰。此外, 图中  $3100 \sim 3500\text{cm}^{-1}$  的宽峰是由溶液中的水产生。

### 3.2 内标物和定量峰的选择

在直接定量测定中, 由于样品浓度不同, 引起折射指数的变化, 以及溶剂中的背景噪音等难以控制的因素, 会对拉曼响应峰带来不可预知的影响。因此, 以直接比较不同浓度样品间的拉曼谱峰的强度来定量具有一定困难, 需要加入合适的内标物以消除影响。本实验选用水在  $3402\text{cm}^{-1}$  处拉曼峰为内标峰<sup>[7]</sup>, 既避免了加入离子对样品的影响, 又可解决定量中存在的问题, 是水溶液样品定量分析的一种方便的内标。

由于甲醇的挥发性比较大, 且拉曼光谱为分段扫描, 实验中光谱信号采集积分时间为  $50\text{ s}$ , 而  $1018\text{cm}^{-1}$  处的特征峰离水峰较远, 与水的内标峰的峰高比值不稳定, 导致线性不佳。经研究, 选择峰位置比较接近水的内标参比峰的  $2843\text{cm}^{-1}$  拉曼特征峰作为甲醇的测定峰, 其相对峰高比值作为测定甲醇浓度的响应值。

### 3.3 标准工作曲线与线性范围

不同甲醇浓度下的拉曼光谱特征峰的强度变化如图 2 所示, 由图 2 可看出甲醇特征峰的强度随浓度的增加而增强, 而水峰强度则逐渐降低。将甲醇  $2843\text{cm}^{-1}$  特征峰强度  $I_m$  与水的  $3402\text{cm}^{-1}$  峰强度  $I_w$  的比值组成相对强度比  $R_1 = I_m / I_w$ , 其测定结果见表 1, 特征峰强度数据由软件 LabSpec 直接读出, 可以看出拉曼光谱特征峰的相对强度比  $R_1$  与甲醇浓度有着很好的线性关系, 其线性工作范围在  $5\% \sim 40\%$ , 线性回归方程为  $R_1 = 0.0776C - 0.2508$ , 线性相关系数为  $r = 0.9966$ , 按 3 倍标准偏差时的检出限为  $0.29\%$ 。

表 1 拉曼特征峰强度及比值数据表

Table 1 Intensity and ratio of characteristic peak

$C_{\text{methanol}}$ (%)	$I_m$ ( $2843\text{cm}^{-1}$ )	$I_w$ ( $3402\text{cm}^{-1}$ )	$R_1$
5	904	3485	0.260
10	1768	3328	0.531
15	2162	2557	0.846
20	2593	2081	1.25
25	3049	1915	1.59
30	3099	1512	2.05
35	4295	1728	2.49
40	4469	1515	2.95

### 3.4 模拟样品的测定及回收率实验

按实验方法, 对用自来水配置的模拟样品以及实验室制备液相色谱待回收废液中的甲醇进行了测定, 由于液相色谱废液中的甲醇含量超过了线性范围, 测试中稀释了 4 倍。结果列于表 2。对模拟样品及废液实样的测定结果令人满意。

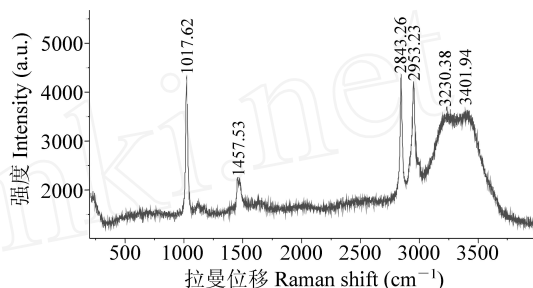


图 1 20% 甲醇溶液拉曼光谱图

Fig 1 Raman spectrum of 20% methanol

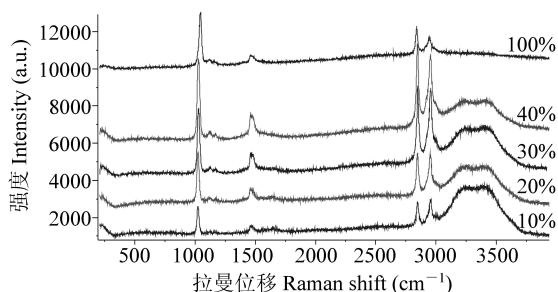


图 2 不同浓度甲醇溶液拉曼光谱图

Fig 2 Raman spectra in different concentrations of methanol

表 2 样品测试结果  
Table 2 Results obtained from analysis of samples

样品 Sample	测定值 Found ( % )	RSD ( % , n = 5 )	加入量 Added ( % )	回收率 Recovery ( % , n = 7 )	样品 Sample	测定值 Found ( % )	RSD ( % , n = 5 )	加入量 Added ( % )	回收率 Recovery ( % , n = 7 )
1	13. 7	0. 78	8	82. 63 ~ 115. 8	2	9. 41 (58. 8)	0. 75	5	81. 40 ~ 112. 8
			16	94. 56 ~ 104. 3				13	83. 00 ~ 104. 3
			21	95. 52 ~ 106. 6				18	89. 89 ~ 102. 1
回收废液 * Discharge liquid	14. 7	1. 34	8	86. 81 ~ 113. 6					
			12	96. 04 ~ 108. 5					
			16	96. 47 ~ 111. 0					

\* : 样品经过稀释 (the sample was diluted)。

References

1 Yu Bo (余波), Dai Xiao-Feng (戴小峰), Zhang She (张社), Chen Yu-Guang (陈宇光). *Journal of Shanghai University (Natural Science)* (上海大学学报 (自然科学版)), **2006**, 12 (2): 196 ~ 199

2 Li Gui-Min (李桂敏), Zhang Lin (张凌), Jin Ling-Yu (金邻豫), Sun Xin-Qi (孙心齐), Cui Jie-Hu (崔节虎), Li De-Liang (李德亮). *Chemical Research* (化学研究), **2006**, 17 (1): 95 ~ 96

3 Shi Yu-Zhe (施玉珍), Chen Zhi-Chun (陈志春), Lin Xian-Fu (林贤福). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2005**, 33 (2): 272 ~ 276

4 Wang Rong (王荣), Feng Min (冯敏), Wu Wei-Hong (吴卫红). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), **2005**, 25 (9): 1422 ~ 1425

5 Shadi I T. *Spectrochimica Acta Part A*, **2003**, 59: 2213 ~ 2220

6 Guo Ping (郭萍), Yuan Ya-Li (袁亚莉), Xiong Ping (熊平). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), **2004**, 24 (10): 1210 ~ 1212

7 Liu Wen-Han (刘文涵), Yang Wei (杨未), Wu Xiao-Qiong (吴小琼), Lin Zhen-Xing (林振兴). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2007**, 35 (2): 416 ~ 418

Direct Quantitative Determination of Methanol by Laser Raman Spectrometry with Internal Standard Method

Liu Wen-Han<sup>\*</sup>, Yang Wei, Wu Xiao-Qiong, Ma Chun-An  
(College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

**Abstract** The concentration of methanol solution was determined by internal standard-laser Raman spectrometry. The conditions of laser raman spectrometer are as follows: the laser source is He-Ne 632.81 nm, 17 mw; the grating number is 600 lp/mm; the confocal aperture is 300 μm; the objective is 50 times long focus lens. Good linear correlation between the intensity ratios of the 2843 cm<sup>-1</sup> (the CH<sub>3</sub> stretching band of methanol) to the 3402 cm<sup>-1</sup> (band of water) and concentration of methanol was obtained. The linear ranger of methanol concentration is 5% - 40%, the correlation coefficient is 0.9966, and the limit of detection of methanol is 0.29%. The concentration of two simulating samples and the recovered waste liquid of preparative liquid chromatography was determined, the average concentration was 13.7%, 9.4% and 58.8%, and the RSD is 0.8%, 0.8% and 1.3%, respectively. Non-destructive, non-intrusive nature of the method makes the internal standard-laser Raman spectrometry as a convenience, accurate, green quantitative analytical method.

**Keywords** Laser Raman spectra, methanol, internal standard

(Received 4 January 2007; accepted 3 June 2007)