

A comparison of the advantages and disadvantages of determining industrial ethanol content based on Raman spectroscopy and traditional methods

Mingjun Liu

Guoneng Yulin Chemical Co., Ltd., Yulin, Shaanxi, 719300, China

Abstract

The determination of ethanol content in coal-based industries is a key link in the production of coal-based industries. This article takes traditional chromatography as a reference to compare the application advantages of Raman spectroscopy in the determination of ethanol content. Experiments show that there is a significant correlation between the intensity and shift of the Raman characteristic peaks of ethanol and the ethanol content in the solution. Through data comparison and analysis, the feasibility and superiority of Raman spectroscopy in the determination of ethanol content in coal-based industries were verified, providing a rapid and accurate analytical method for this field.

Keywords

Coal-based industry Ethanol; Concentration determination; Raman spectroscopy

基于拉曼光谱与传统方法测定工业乙醇含量的优劣性比较

刘明军

国能榆林化工有限公司, 中国·陕西 榆林 719300

摘要

煤基工业乙醇含量测定是煤基工业生产中的关键环节。本文以传统色谱法为参照, 对比拉曼光谱法在乙醇含量测定中的应用优势。实验表明, 乙醇拉曼特征峰的强度及其位移与溶液中乙醇含量之间具有显著相关性。通过数据对比分析, 验证了拉曼光谱法在煤基工业乙醇含量测定中的可行性与优越性, 为该领域提供了一种快速、准确的分析方法。

关键词

煤基工业; 乙醇; 浓度测定; 拉曼光谱法

1 引言

乙醇是一种广泛应用于煤基工业生产中的重要有机化合物, 在溶剂、添加剂、反应原料等方面都起着关键作用。因此, 对乙醇含量进行准确测定不仅是保证生产工艺的稳定性和产品质量的关键, 也对企业的经济效益具有重要影响。

传统的乙醇含量测定方法存在一定局限性, 如气相色谱法在操作复杂, 分析时间长等方面有待提高。拉曼光谱法作为一种快速、无损、高分辨率的光谱分析技术, 在乙醇含量测定中具有应用潜力。本文将拉曼光谱法为焦点, 对比传统色谱分析方法, 提出使用拉曼光谱对工业乙醇含量的测量方法, 以提高煤基工业乙醇含量测定的精确性和效率。当乙醇以不同含量出现时, 微观结构存在差异, 可利用曼光

谱对这些微观结构进行过分析, 发现在光谱上呈现较好的差异性。乙醇含量与绝对拉曼光谱强弱表现出了很好的相关性, 使用该方法, 为煤基乙醇含量的测量提供一种快速检测方法。

2 乙醇·水溶液的研究状况^[1]

近些年有许多学者对于乙醇的分子结构进行研究, 但至今仍没有对其微观结构形成统一的认识。分析其原因在于: 氢键的存在。氢键是带正电的氢原子与带电负性的 X 原子 (带负电性的 R 原子团) 以共价键结合时, 因氢原子的电性很弱, 共用电子对会强烈地偏向 X 原子 (R 原子团) 的一方, 则氢原子带有部分正电荷, 这使它还能与另一个半径较小而电负性高的 Y 原子结合, 形成的 $x \cdot -H \cdots Y$ (R—H---Y) 型的非共价键。纯水、乙醇本身就有着复杂的分子团簇结构, 并且它们的团簇结构随着温度等外界环境的变化而变化。当水与乙醇配合, 形成二元溶液以后, 其微观结构、组成势必更加复杂。因此应当选择一个合适的方法

【作者简介】刘明军 (1983-), 男, 中国陕西神木人, 本科, 中级职称, 从事分析仪器应用及化验室煤化工分析实验研究。

对乙醇水溶液进行全面的研究所。

3 材料设备与方法

3.1 材料设备

试剂：工业乙醇

仪器：

气相色谱仪：日本岛津 GC-2014 型，配有分流不分流进样口、极性多孔高聚物键合毛细管柱、氢火焰离子化检测器、数据记录处理系统；载气：氮气。

近红外光谱仪：赛默飞 AntarisII 红外光谱仪。

法国 JOBIN YVON 公司生产 Fluorolog。

3.2 气相色谱法

3.2.1 气相色谱仪原理

气相色谱仪是一种物理分离技术，是利用混合物中各种组分在固定相与流动相之间分配情况不同，从而达到分离，进而测定其含量的一种方法。对于乙醇含量的测定，采用气相色谱法是最常用、最简便的测量方法之一。

具体来说，气相色谱^[2]测量乙醇含量的原理是基于其蒸气压、极性的不同，载气带着样品蒸气，在固定液中不停地吸附和解吸，吸附能力强的组分，保留时间长，吸附能力弱的组分保留时间短，直到各组完全分离，通过柱后检测器依次被检测出来，并转换为电信号送至色谱数据处理系统绘出色谱图给出酒精分子的定量、定性分析结果。

3.2.2 分析过程

(1) 标定校准：分析方法主要采用以下参数：汽化室温度：200℃、柱流量 0.8mL/min、分流比 30:1、柱箱温度程序：起始温度 50℃，保持 5min，以 5℃/min 速率升至 180℃，保留 10min、检测器温度 250℃。校准溶液使用 79.5% (w/w)、90% (w/w)、95% (w/w) 三个浓度的乙醇标准溶液，其他组分为煤制乙二醇工艺路线中可能存在的杂质。使用上述参数及校准溶液重复进样分析 3 次，得到数据文件。打开方法文件将数据文件拖入，在方法视图化合物表中输入对应组分浓度，选择相应的定量处理方法，得到校准曲线（如图 1）： $Y=1371480X$ （式中：Y——峰面积，X——乙醇浓度），其相关系数为 0.9999945，保存方法文件。

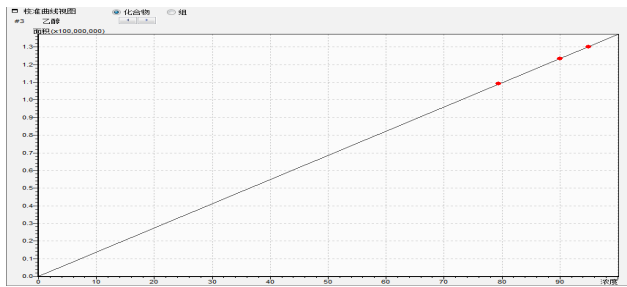


图 1 乙醇校准曲线图

(2) 分析过程：将制备好的待测样品经自动进样器以液体形式注入色谱仪进样口，在进样口汽化室内高温条件下进行汽化，汽化后由载气带着样品通过进样口进入色谱柱进行分离，其中的乙醇分子会与固定相发生相互作用，混合液样品中各组分利用其蒸气压和极性的不同，不同组分与固定相的作用力不同，从而使得它们在色谱柱中的传输速度也不同，使得乙醇分子与各组分分离，载气将各组分依次送入氢火焰离子化检测器进行燃烧检测，得到乙醇分子对应的响应值，根据检测器输出的保留时间、信号强度和峰面积，进行定性和定量分析，最终可以计算出样品中乙醇分子的浓度，进而确定乙醇含量。

3.3 拉曼光谱法

3.3.1 拉曼光谱原理^[4]

在不同乙醇含量下，其溶液的微观结构有所区别。在浓含量高的条件下有更多的乙醇-乙醇氢键相互作用，在较低含量下，则更多的乙醇-水的氢键相互作用。由于不同的分子间相互作用就导致了乙醇水溶液的拉曼光谱在不同浓度下的谱峰位置和谱峰宽度的区别。

3.3.2 实验方法

这里使用了波长为 532nm 的激光背向散射方式来采集拉曼光谱。光谱采集范围 800-1600cm⁻¹，光谱分辨率 2cm⁻¹。分别配制不同浓度梯度样品 0% -100%，浓度间隔为 10%，实验温度为 24℃。每个待测样品采集 5 次光谱，每次采集积分时间 8s，采集五次后取平均值，拉曼位移使用汞灯标准谱线进行校准。

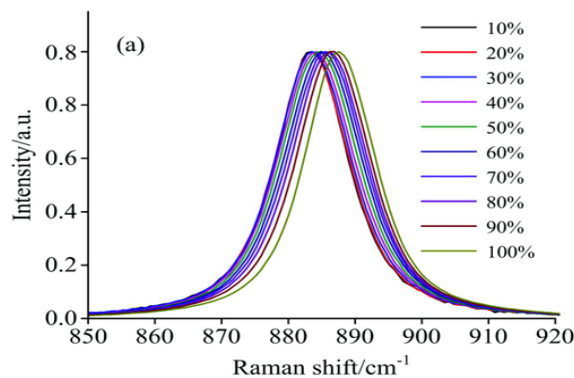


图 2 不同含量的乙醇水溶液振动拉曼光谱

从图 2 中可以看出，随着乙醇含量的增加，拉曼散射光强随之降低，因为纯水的密度与纯乙醇的密度大，且水分子的相对原子量比乙醇分子的分子量小很多，所以对于同体积的纯水和纯乙醇来说，在相同体积纯水中的摩尔质量比同体积的乙醇的摩尔质量大很多，则同体积纯水的 OH 基团比同体积纯乙醇的 OH 基团多，所以低含量的乙醇溶液中在这一频段内的拉曼散射比含量的增加，溶液中 OH 基团逐渐减少，拉曼光谱强度随之减弱，至纯乙醇时降到最低。

表1 组成乙醇 OH 伸缩振动特征峰的波峰位置

Concentration/%	Peak shift/cm ⁻¹
10	860
20	862
30	865
40	870
50	873
60	876
70	878
90	880
100	883

为了进一步研究乙醇水溶液 OH 峰位与含量的变化关系,将不同含量乙醇水溶液峰的峰位减去纯水相应的峰位,得到乙醇水溶液峰相对纯水峰的偏移量表1,经函数拟合,发现偏移量相对于乙醇含量有较好的线性关系如图3。

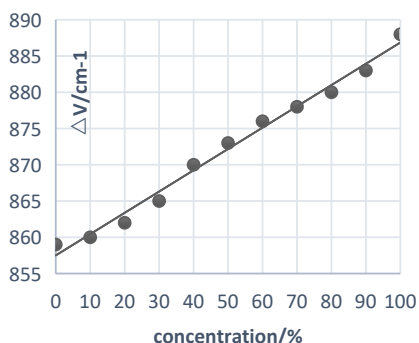


图3 峰位与浓度的关系

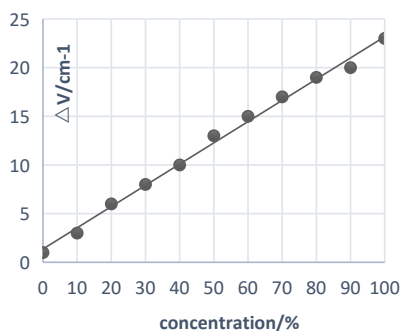


图4 峰位偏移量与乙醇含量的关系

峰位的偏移量与乙醇含量的关系如图4,随着乙醇含量的升高,特征峰峰位相当于水的偏移量逐渐升高,经函数拟合,其基元峰位偏移量与浓度的线性拟合方程为 $y=22.3c+0.68$, 相关系数 $r=0.9960$, 其中 y 为各浓度峰位相对纯水峰位拉曼频移的偏移量。以 y 与 c 的关系检测了真实含量的乙醇-水溶液,其偏移量为 23.5 cm^{-1} , 计算浓度值为 94.5% , 相对误差 0.05% , 结果与实际值吻合良好。

4 结果与讨论

4.1 数据结果见表2

选用实验室乙醇,用以下两种方法分别对不同含量乙

醇样品进行十次测量,根据标准偏差数值大小可以判断出拉曼光谱法测定数据比较稳定,精密度和准确度较高,特别是该定方法不易受外界影响。

表2 两种分析方法测定煤基乙醇含量统计分析

序号	日期	气相色谱法			拉曼光谱法测
		样品密度	水分	乙醇含量 V/V%	定乙醇含量 V/V%
1	2023.06.02	0.80408	5.14	95.51	94.59
2	2023.06.12	0.80407	5.08	95.28	94.58
3	2023.06.19	0.80400	4.78	96.31	94.52
4	2023.06.25	0.80450	4.68	96.48	94.57
5	2023.06.27	0.80396	4.92	96.21	94.55
6	2023.07.07	0.80403	4.91	96.27	94.56
7	2023.07.14	0.80409	5.10	96.12	94.55
8	2023.07.17	0.80408	5.01	96.32	94.55
9	2023.07.20	0.80405	4.81	96.55	94.55
10	2023.07.27	0.80404	4.50	96.79	94.55
平均值		-	-	96.18	94.56
标准偏差 /%		-	-	0.46	0.03

4.2 拉曼光谱较于传统方法的优越性比较

采用气相色谱法进行乙醇含量测定的优点是具备选择性好、精度高、灵敏度高、能够同时测定多个组分的优点。但是气相色谱法分析耗时长,标定过程复杂,气相色谱法在测定乙醇含量时存在着相对较高成本、试剂纯度要求较高、标定过程复杂、乙醇含量分析数据稳定性低等缺点,所以相比之下,不是很适用于工业乙醇含量的测定。

拉曼光谱法具有以下优点:

(1) 非破坏性分析:拉曼光谱是一种非破坏性分析技术,不需要对样品进行预处理或破坏性操作,因此可以对样品进行快速分析而不影响其结构和性质,对于样品含量的测定也呈现出较好的重复性。

(2) 高分辨率:拉曼光谱具有高分辨率和灵敏度,能够检测出低含量的化合物并对样品中不同组分进行准确区分。

(3) 可视化信息:拉曼光谱提供了丰富的结构信息,可以直接观察样品分子的振动模式和结构。这使得拉曼光谱在化学和生物领域的应用更加广泛。

(4) 无须样品预处理:相比于色谱需要对样品进行复杂的预处理和分离步骤,拉曼光谱只需要将样品直接放入仪器中进行测量,节省了时间和成本。总的来说,拉曼光谱具有高分辨率、非破坏性、结构信息丰富等优势,使其在许多领域的分析中成为一种重要的技术

因此,综合考虑上述两种测定工业乙醇含量的分析方法,拉曼光谱法虽然属于一种新型应用,但有着较好的应用前景,不仅准确度高、误差小、分析速度快、样品量少、重复性高,而且是煤基乙二醇中副产工业乙醇含量测定方法创新应用的最佳选择。

5 结论与展望

本文以乙醇含量测量为研究对象,对煤基工业乙醇含量传统色谱分析法与拉曼光谱分析法进行了对比。拉曼光谱法作为一种新型的光谱分析技术,在快速、无损、高精度测定工业乙醇含量方面表现出显著优势,尤其适用于在线监测与实时质量控制,在煤化工领域具有广阔的应用前景。通过实验验证,拉曼光谱法在煤基工业乙醇含量测定中的可行性得到了充分确认,为煤基工业乙醇含量测定提供了新的思路和方法,在煤化工领域具有推广应用意义。

参考文献

- [1] 胡宏亮.乙醇-水溶液拉曼光谱分析及浓度相关性研究[D].南京理工大学,2012.DOI.
- [2] 张颂红,章渊昶.气相色谱法测定工业用乙醇胺中的杂质[J].林产化学与工业,2003(3):85-87.
- [3] 唐慰祖,李丽,张辉.近红外光谱法快速检测黄酒酒精度及密度的研究[J].酿酒科技,2023(04):121-125.
- [4] 刘文涵,杨未,吴小琼,林振兴.激光拉曼光谱内标法直接测定乙醇浓度.分析化学研究简报. 2007, 35(3): 416-418
- [5] 张洪波,宿德志,何焰蓝.用傅立叶拉曼光谱法测定乙醇的浓度.分析测试技术与仪器. 2007, 13(3): 190-193