

酒精的光学特性及浓度检测

冯军勤^① 周誉昌 刘桂雄^a 吴庭万^b

(广东工业大学实验中心 广州市广州大学城 510090)

^a 华南理工大学机械工程学院 广州市 510640

^b 华南理工大学物理学院 广州市 510640

摘 要 通过对酒精透射光谱和吸收光谱的研究发现, 其特征吸收峰随浓度不同发生漂移, 从分子结构能级角度对其做了定性解释; 根据部分稳定的特征吸收峰处不同波长点的吸光度, 利用最小二乘法建立了多元线性回归模型, 运用此模型实现了根据特征吸收峰波长的位置、强度、形状来预测酒精浓度, 测定数据与样品浓度之间在一定范围呈良好的线性关系。

关键词 酒精, 光学特性, 峰值漂移。

中图分类号: O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)02-0253-05

1 引言

对产品的各种成分含量实施快速检测, 是实现准确可靠的质量监测和生产过程控制的必要前提。常规的化学分析方法在实时性与在线检测已不能满足实际需求。由于红外光谱具有鲜明的“指纹”鉴定特长, 在近红外波长(780—2526nm)范围内物质分子键及原子基团基频振动的合频与倍频吸收强烈, 包含信息量非常丰富。因此就可以根据其红外光谱的吸收谱带, 波长的位置、强度、形状等确立分子的空间构型进而确定分子结构, 分析其成分含量^[1,2]。近些年在分析领域里发展迅速的近红外光谱分析技术为物质多成分含量的实时无损检测提供了一种新的方法^[3-5]。由于测量速度快, 测试成本低, 样品无需预处理, 且不会遭到破坏, 无需化学试剂, 堪称为绿色检测技术, 近几年得到迅速发展, 在各行各业得到广泛的应用^[6,7]。

工业酒精生产中, 对于酒精浓度控制和检测十分重要, 但常规的检测方式存在不能实现在线检测与控制、测量范围小和精度低等缺点。本文力图利用红外光谱技术解决这一问题, 首先根据酒精透射光谱、吸收光谱分析其光学特性, 并对酒精特征吸收峰随浓度漂移的现象做一些定性的解释, 合理选择了酒精的特征吸收波长点, 利用最小二乘法建立多元线性回归模型对其浓度进行了测量, 测量范围广、精度较好。

① 联系人, 电话: (020)39322310; 手机: 013711537006; E-mail: fengjunqin@sohu.com

作者简介: 冯军勤(1974—), 男, 陕西省凤翔县人, 硕士, 主要研究方向为非线性光学、量子光学和光谱检测。

收稿日期: 2005-10-17; 接受日期: 2005-10-30

2 酒精的光学特性

2.1 酒精的透射光谱特性

首先对不同浓度的酒精样品测量其透射谱线, 采用 UV-3150 型分光光度计(日本岛津公司), 扫描范围是 760nm—2300nm, 扫描的间隔是 1nm, 分别对无水酒精、57% 的酒精、50% 的酒精做透射扫描。

在不同浓度样品透射特征谱线中, 峰值比较明显, 波长及位置分别是: 图 1 中峰值标识 2 的波长位置点为 1662nm、峰值标识 6 的波长位置点 1153nm、峰值标识 9 的波长位置点为 954nm、峰谷标识 17 的波长位置点为 1185nm; 图 2 中, 峰值标识 1 的波长位置点为 1661nm、峰值标识 2 的波长位置点 1285nm、峰谷标识 8 的波长位置点为 1185nm、峰谷标识 9 的波长位置点为 995nm; 图 3 中, 峰值标识 1 的波长位置点为 1279nm、峰谷标识 13 的波长位置点 1185nm、峰谷标识 14 的波长位置点为 994nm; 从上面的透射谱线分析也可以得知, 波谷所在的位置点是酒精特征吸收峰; 从上面的透射谱中可以看出 1185nm 处是酒精的特征吸收峰值所在, 其他特征吸收峰值点的波长位置都随着浓度的变化, 特征峰发生了漂移。

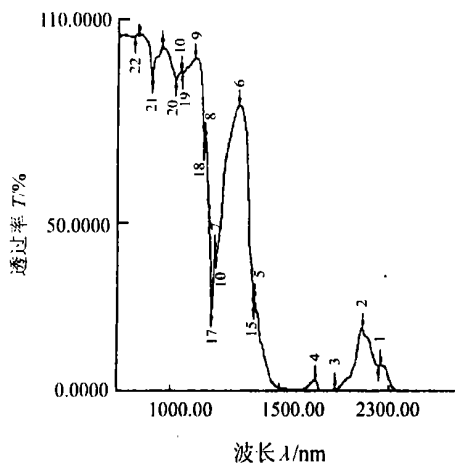


图 1 无水酒精的透射谱线

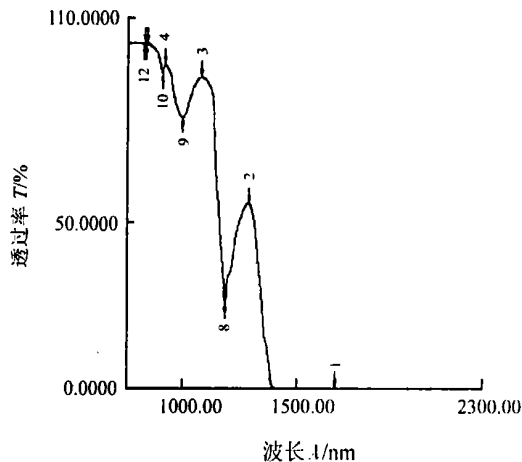


图 2 57%酒精的透射谱线

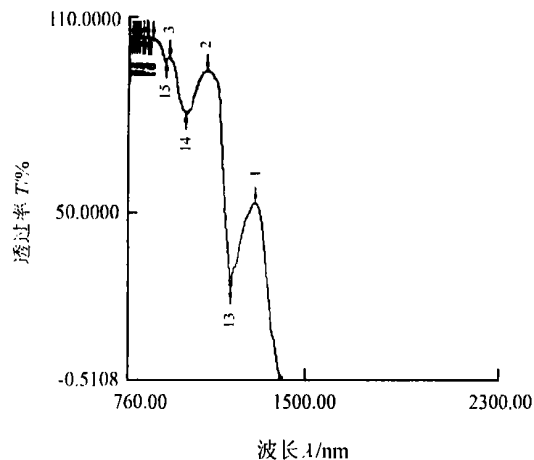


图 3 50%酒精的透射谱线

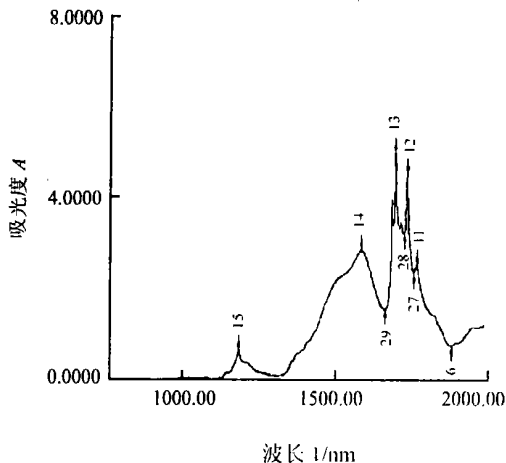


图 4 无水酒精的吸收谱线

2.2 酒精的吸收光谱

从酒精的透射谱中找到一些特征吸收峰, 为了进一步确定其特征吸收峰, 又重新配制样品, 采用分光光度计扫描分析其吸收光谱, 扫描范围是 760nm—2000nm, 扫描的间隔是 1nm; 从图 4 中可以看出无水酒精的特征吸收谱线的位置分别是 1764nm、1734nm、1696nm、1586nm、1185nm 在图中的峰值标识为 11、12、13、14、15; 为了选择水分对酒精浓度影响比较小的波长点, 分别做了浓度为 57% 和 50% 的酒精的红外吸收谱, 图 5 中, 1764nm、1731nm、1695nm、1185nm, 峰值标识分别是 19、20、21、29; 图 6 中, 1761nm、1729nm、1694nm、1185nm、峰值标识分别是 18、19、20、29; 在不同浓度时, 可以从谱线的形状看出 1586nm 处的酒精特征吸收峰受水分的影响明显, 而 1764nm、1734nm、1696nm、这三个特征虽然从形状看不出水分对其的影响, 但是其特征吸收谱线峰的位置随着酒精浓度的不同发生了漂移, 只有 1185nm 处的特征吸收峰比较稳定。不随浓度的变化发生漂移。

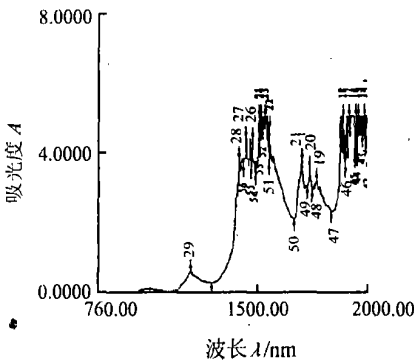


图 5 57%酒精的吸收谱

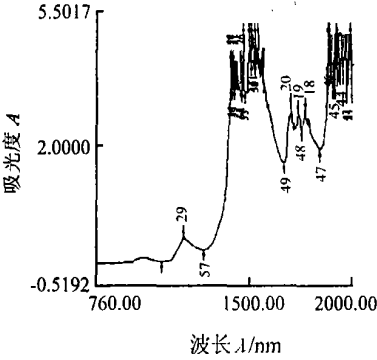


图 6 50%酒精的吸收谱

3 峰值漂移的物理解释

造成特征吸收峰漂移的原因可能有两个方面的因素; 一方面是分光光度计本身的因素, 在扫描过程中, 由于光栅和光源位移的误差, 使得光谱仪在检测过程中出现小范围的误差, 但是这个误差应该是同方向性的, 结果应该是特征吸收峰整体漂移。但是从上面的分析可以看出, 特征吸收峰的漂移并不是向同一个方向漂移, 而是不同特征吸收峰波长点漂移量不尽相同。另一引起特征吸收峰漂移的主要原因是由于在无水酒精中加入水分以后, 水分子对酒精分子的振动光谱和转动光谱产生一个微扰, 改变了分子之间的跃迁频率, 从宏观现象上也就出现了吸收光谱特征吸收峰的漂移。在图 7 中, A、B 分别表示电子能级, $V=0, 1, 2, 3, \dots$, $V'=0, 1, 2, 3, \dots$, 分别表示电子能级中的振动能级。即使相同的电子能级又可以分为若干振动能级, 它们的能量还会因转动能量的差别而将振动能级分成若干个转动能级, 如图 7 中的 J, J' 所示。所以某一个确定状态的分子能量是由电子能量 E_e 、振动能量 E_v 和转动能量 E_r 相加, 就可以用下式表示:

$$E = E_e + E_v + E_r \tag{1}$$

和原子跃迁一样, 当分子在能级之间满足跃迁规则跃迁时, 将吸收和发射一个光子, 其频率就可以用下式表示:

$$\nu = \frac{\Delta E_e}{h} + \frac{\Delta E_v}{h} + \frac{\Delta E_r}{h} = \nu_e + \nu_v + \nu_r \tag{2}$$

由于水分和酒精混合以后, 不会改变酒精分子的电子质量, 所以电子能量 E_e 不会改变。当加入水分以后只是对分子的振动能级和转动能级产生微扰, 使得振动能量 E_v 和转动能量 E_r 产生一个

微小的变化,也就是 J' 和 V' 发生一个微小的漂移,从宏观角度来看就是酒精分子的特征吸收峰发生了漂移。

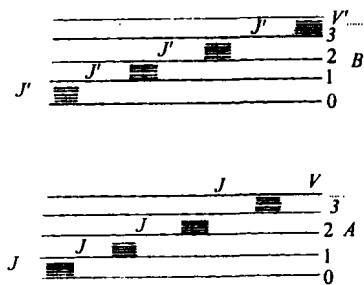


图 7 分子结构能级示意图

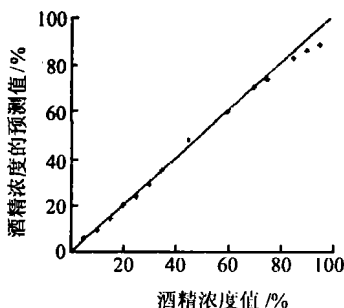


图 8 预测酒精浓度的对比

4 酒精浓度的检测

通过上面对酒精的光谱分析,可以采用 1185nm 处酒精的吸光度来检测其浓度,另一方面,从其透射谱和吸收谱可以看出这一特征吸收峰处,其谱线比较尖锐,谱线加宽不是很明显,在利用光谱方法检测其浓度时可以选择 1184nm、1186nm 处的吸光度作为多元线性回归曲线的自变量,这样就实现了利用特征吸收峰的位置、强度、形状来确定分子结构,实现酒精浓度的检测。

在采用光谱方法检测酒精浓度时,首先,根据已知酒精浓度 1184nm、1185nm、1186nm 三个波长点的吸光度,利用最小二乘法建立多元线性回归曲线模型;然后利用所建立的多元线性回归曲线模型去预测样品浓度,将预测值和样品浓度值相互比较,将预测值和样品值拟合在一个坐标系中,就可以很清楚的观察多元回归曲线模型的优劣以及样品浓度值,如图 8 所示,从图中可以看出在一定范围内,预测值和样品浓度体现出良好的线性关系。

5 结论

通过上面对酒精的光学特性的分析,发现随着酒精浓度的变化,其部分特征吸收谱波长点漂移,对这种现象从理论上做了相应的解释;并根据已知酒精浓度 1184nm、1185nm、1186nm 三个波长点的吸光度,利用最小二乘法建立了多元线性回归模型,并利用此模型预测样品的浓度值,测定数据与样品浓度之间在一定范围内体现了良好的线性关系,说明采用红外光谱法测量酒精含量是可行的。并且这种测量方式具有测量范围大、易于实现在线检测等优点。

参考文献

- [1] 孙素琴,周群,郁鉴源,胡鑫尧. 分子振动光谱法与中药研究的最新进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(2): 199—202.
- [2] 褚小立,袁洪福,陆婉珍. 在线近红外光谱过程分析技术及其应用[J]. 现代科学仪器, 2004, (2): 3—21.
- [3] 陈达,王芳,邵学广,苏庆德. 近红外光谱与烟草样品总糖含量的非线性模型研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(6): 672—674.
- [4] 谷筱玉,汪燕,徐可欣,李林,凌宁生. 冰片的近红外光谱法检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(2): 155—157.
- [5] 林培英,陶朝阳,朱斌,陆峰. 傅立叶变换红外光谱法在花椒药材鉴别中的研究[J]. 第二军医大学学报, 2003, 24(9): 1029—1031.
- [6] 林敏,吕进. 基于神经网络与近红外光谱的玉米成分检测方法[J]. 红外技术, 2004, 26(3): 78—82.
- [7] 范晓燕. 傅立叶变换红外光谱在生命科学中的应用[J]. 生命科学研究, 2003, 7(专辑)(2): 83—88.

The Optical Characteristics of Alcohol and Alcoholicity Detection

FENG Jun-Qin ZHOU Yu-Chang LIU Gui-Xiong^a WU Ting-Wan^b

(The Center of Experiment, Guangdong Industrial University, Guangzhou 510090, P. R. China)

^a(Department of Mechanic Engineering, South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640, P. R. China)

^b(Department of Applied Physics, South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640, P. R. China)

Abstract The transmission spectrum and the absorption spectrum of alcohol shows that the characteristic absorption peak shifts with alcoholicity due to the molecular configuration. A multiple regression model was established based on the position, the intensity and the shape of the characteristic absorption peak, and used to detect alcoholicity. The predictive results show a linear relationship between predicted values and real values in some range, and can be used as a means to detect the alcoholicity.

Key words Alcohol, Optical Characteristic, Peak Shift.

本刊论文发表的正常周期: 2—8 个月 ——您的发明创造得到“优先权”荣誉的必要保障

缩短论文发表周期,是尽早实现学术论文的社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为其在世界范围内取得“优先权”荣誉的必要保障,因为发明创造的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此,本刊在严格保证质量的条件下,把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

来稿要符合“《光谱实验室》投稿须知”(见本刊 1994—2003 年每年第 1 期)、特别是其中第 4—7 项要求,做到“齐、清、定”。“齐”即全稿包括表、图和照片等齐全,符合本刊对稿件的各项要求;“清”即书写清楚,段落分明,便于排版和校对;“定”即做到稿件内容完整,在排校过程中无须增删修改)是保证论文质量不可缺少的条件。如果您希望论文早日发表(如 2—8 个月),请务必按“须知”写稿。

如果来稿附有同行专家评语及单位推荐信,论文还可以更快发表(0.5—2 个月)。

来稿请用 Word 或北大方正排版,用电子邮件发到本部电子信箱[E-mail: 1) gpsy@263.net; 2) gpsy@citiz.net; 3) gpsy@chinajournal.net.cn; 4) gpsy@periodicals.net.cn]。为避免某一电子信箱的服务器发生故障而延误收稿,建议作者向本刊几个信箱同时发送电子邮件,并请作者发了邮件后,打电话通知编辑部,以便及时查询;在尚未开通电子邮件业务的情况下,作者也可向本刊投稿处直接邮寄纸质稿件两份。稿件邮寄地址:北京市 81 信箱 66 分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林,100095。

本刊收到作者来稿后,都会及时(1—3 日)回信,并发出“关于收到稿件的通知”。因此,作者发送稿件后 10 日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的详细地址、办公室和家中的电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而耽误出版由作者自己负责。

《光谱实验室》编辑部