

# 拉曼光谱法测定煤化工产品粗苯中 苯、甲苯、二甲苯的含量

王志彦<sup>1</sup>,何书美<sup>2\*</sup>,张倩<sup>1</sup>,陈曦<sup>1</sup>,董森<sup>1</sup>

(1. 开滦煤化工研发中心,河北唐山063611; 2. 河北师范大学分析测试中心,河北石家庄050024)

**摘要:**根据苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯在拉曼光谱中的特征谱带,建立了煤化工产品粗苯的快速准确的拉曼定量分析方法。分别依次选取991、785、1 052、536、827  $\text{cm}^{-1}$ 处为定量峰,绘制工作曲线,其线性方程的相关系数 $R$ 分别为0.999 1、0.991 9、0.993 5、0.993 7、0.987 3,线性 and 精密良好,对方法的准确度用 $t$ -检验法考察,置信区间在95%以内。实样测定回收率为94.60%~104.15%。

**关键词:**拉曼光谱;苯;甲苯;二甲苯;粗苯;定量分析

中图分类号:O657.37

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)01-0169-03

## Determination of contents of benzene, toluene, xylene in coal chemical products by Raman spectrometry

WANG Zhi-yan<sup>1</sup>, HE Shu-me<sup>2\*</sup>, ZHANG Qian<sup>1</sup>, CHEN Xi<sup>1</sup>, DONG Sen<sup>1</sup>

(1. Kailuan Coal Chemical Research and Development Center, Tangshan 063611, China;

2. Testing and Analysis Center, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China)

**Abstract:** Based on the characteristic bands of benzene, toluene, *o*-xylene, *m*-xylene, *p*-xylene in Raman spectroscopy, the quantitative analysis of Raman to rapidly and accurately measure the crude benzol in chemical products is established. The working curves are drawn by selecting the wave numbers at 991  $\text{cm}^{-1}$ , 1 052  $\text{cm}^{-1}$ , 785  $\text{cm}^{-1}$ , 827  $\text{cm}^{-1}$ , 536  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, as quantitative peaks. The linear equation of the correlation coefficient  $R$  is 0.999 1, 0.991 9, 0.993 5, 0.993 7, 0.987 3, respectively. The data show good linearity and precision. The accuracy of the method is investigated with  $t$ -test, and the confidence intervals are within 95%. Recovery of the sample is 94.6% - 104.15%.

**Key words:** Raman spectroscopy; benzene; toluene; xylene; crude benzol; quantitative analysis

拉曼光谱分析的最大优点之一就是分析样品无需进行任何前处理,直接进行测定,因而应用拉曼光谱法进行定量分析,不仅方便快捷,而且成本也最低。到目前为止,关于拉曼光谱技术在石油化工行业的应用研究报道比较少,主要集中于国外学者的研究<sup>[1-6]</sup>,国内有关拉曼光谱技术在石油化工行业的应用正在开发中<sup>[7-10]</sup>。

我国浙江大学的科研人员利用激光拉曼光谱技术测定汽油辛烷值,并率先开展便携式拉曼光谱仪研制,采用小波变换进行预处理,提高辛烷值的分析精度<sup>[11-12]</sup>。李晟<sup>[13]</sup>提出了一种基于拉曼光谱的石油产品快速分类方法。李军华<sup>[14]</sup>利用拉曼光谱法测定了芳烃物料的馏程,建立了芳烃馏程的校正模型。於拯威<sup>[15]</sup>对在线拉曼光谱仪测定石脑油PONA值进行了研究。目前我国测定煤化工产品粗苯无统一标准,多采用气相色谱法,精度高但速度慢。笔者对粗苯的主要组分苯、甲苯、混合二甲苯进行了拉曼光谱研究,发现三苯试剂及粗苯样品的拉

曼光谱具有较好的特征,谱带清晰独立,散射峰锐利,无荧光效应,基线平稳,且各组分拉曼散射强度与浓度呈良好线性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

试剂:苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、试剂混合样品、粗苯样品(来自厂矿)。

仪器:傅里叶变换显微-红外-拉曼光谱仪(FT-IR-Raman II, VERTEX 70型),德国布鲁克公司生产。

### 1.2 拉曼光谱测试

#### 1.2.1 实验条件

分辨率为4  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为100,扫描范围为4 000 ~ 50  $\text{cm}^{-1}$ ,激光源为1 064 nm,功率为400 mW,50 mm比色皿。

#### 1.2.2 拉曼光谱测试

将被测试样品转移至0.5  $\text{cm}^{-1}$ 厚的带反光镜

收稿日期:2013-09-04

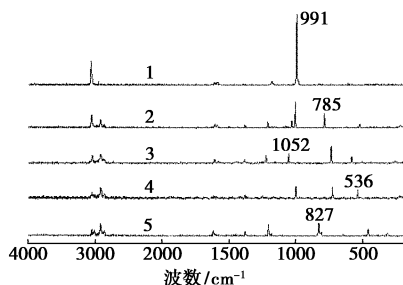
作者简介:王志彦(1982-),男,硕士,工程师,主要从事粗苯精制及产品研发,ecwzy@kailuan.com.cn;何书美(1963-),女,硕士,副教授,主要从事分析化学及分子光谱研究,通讯联系人,hsm63@163.com。

的比色皿中,放置于样品仓,固定 Z 轴位置,在上述条件下对标准品和样品进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 各组分定量谱带的选择

苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯的拉曼光谱如图 1 所示。苯的 991 cm<sup>-1</sup> 与甲苯的 1 002 cm<sup>-1</sup> 谱带相差 11 个波数,2 谱带底部虽有重叠,但峰位分辨较好。甲苯 785 cm<sup>-1</sup>、邻二甲苯 1 052 cm<sup>-1</sup>、间位甲苯 536 cm<sup>-1</sup> 及对二甲苯 827 cm<sup>-1</sup> 处的谱带都具有较好的独立性。因此可作各物质的定量谱带。



1—苯;2—甲苯;3—邻二甲苯;4—间二甲苯;5—对二甲苯

图 1 苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯的拉曼光谱图

### 2.2 各组分的工作曲线

苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯各组分特征峰的强度随浓度的增加而增强,且拉曼峰型尖锐,因此以峰强度和浓度建立标准工作曲线。模拟煤化工产品粗苯中各组分的含量分布,分别对苯(45% ~ 70%)、甲苯(15% ~ 30%)、混合二甲苯(10% 以下),以试剂为标准建立线性方程,各组分的线性方程如表 1 所示。

表 1 苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯的线性方程

组分	线性方程	相关系数	线性范围/ (mol·L <sup>-1</sup> )
苯	$y=0.1742x-0.1854$	$R=0.9991$	5.0 ~ 8.0
甲苯	$y=0.0382x+6.648 \times 10^{-4}$	$R=0.9919$	1.4 ~ 2.8
邻二甲苯	$y=0.03048x-1.08 \times 10^{-4}$	$R=0.9935$	0.4 ~ 0.8
间二甲苯	$y=0.02087x+3.214 \times 10^{-3}$	$R=0.9937$	0.4 ~ 0.8
对二甲苯	$y=0.03620x+3.627 \times 10^{-3}$	$R=0.9873$	0.4 ~ 0.8

由各线性方程的相关系数 R 可知,苯、甲苯及混合二甲苯在所测得范围内呈良好线性,可进行拉曼光谱定量分析。

### 2.3 方法的精密度

对同一个模拟样品平行测定 6 次,结果见表 2。

表 2 精密度实验结果 mol/L

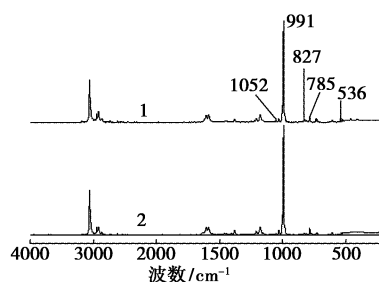
NO.	苯	甲苯	邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯
1	6.3069	1.9340	0.6750	0.6959	0.6156
2	6.1415	1.9450	0.6515	0.6772	0.6676
3	6.2101	2.0050	0.6192	0.6149	0.6213
4	6.2203	1.9780	0.6673	0.6618	0.6513
5	6.1505	2.0750	0.7154	0.6359	0.6903
6	6.2045	1.9780	0.6316	0.6189	0.6392
M	6.2056	1.9860	0.6600	0.6508	0.6476
S	0.05940	0.05059	0.03432	0.03280	0.02836

注:M 为算术平均值;S 为均方根偏差。

由表 1 可见,该实验方法精密度良好。

### 2.4 模拟苯、甲苯、混合二甲苯样品的测定

依据粗苯样品中各组分的含量,在各浓度范围内任意组合,用试剂配置 3 份混合样。按照 1.2 的测试方法和条件进行拉曼光谱测试,图谱如图 2 所示,各组分含量测定结果见表 3。



1—模拟样品;2—粗苯样品

图 2 模拟样品与实样的红外光谱图

表 3 模拟样品的拉曼测试结果 mol/L

样品	苯	甲苯	邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯
NO. 1					
真值	7.5900	1.5668	0.5497	0.5906	0.5263
R 测得值	7.6667	1.4700	0.5812	0.5770	0.4967
NO. 2					
真值	6.3260	2.1204	0.6184	0.5250	0.5921
R 测得值	6.2570	2.1016	0.6797	0.5395	0.6492
NO. 3					
真值	7.0853	1.8553	0.6871	0.4593	0.3948
R 测得值	7.1269	1.8158	0.7467	0.4812	0.3650
t-检验					
平均误差 d	0.0417	0.0517	0.0508	0.0167	0.0388
t	1.1680	1.1910	1.3660	1.3780	1.3425

对模拟样品测试结果用 t-检验法考察,各组分

的  $t$  值均小于  $t_{0.95}$ , 该方法可靠, 准确度满足定量分析要求。

## 2.5 实样及回收率测定

对粗苯样品 JC375 按照模拟样品的测试方法进行测定, 图谱如图 2 所示。另准确吸取 JC3755 样品 6.0 mL, 分别加入适量的试剂苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯, 混合后于同样条件下进行回收率实验。由于样品略有颜色, 对基线做校正处理, 实样测试及加标回收率实验结果见表 4。

表 4 实样及回收率测定结果

	苯	甲苯	邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯
粗苯 JC3755/(mol·L <sup>-1</sup> )	7.0414	1.5113	0.0000	0.4589	0.0000
加标量/(mol·L <sup>-1</sup> )	1.1248	1.4098	0.8289	0.4050	0.8111
	0.6749	1.3158	0.6631	0.4861	0.6489
	0.8998	0.9398	0.7460	0.3240	0.7300
测定值/(mol·L <sup>-1</sup> )	8.1057	2.8715	0.8621	0.8466	0.7811
	7.7134	2.8043	0.6606	0.9512	0.6410
	7.9416	2.4775	0.7092	0.7933	0.7603
回收率/%	94.62	96.48	104.01	95.72	96.31
	99.57	98.27	99.62	101.29	99.57
	103.25	102.81	95.08	103.22	104.15

由表 4 可知, 该方法实验回收率为 94.60% ~ 104.15%, 可用于实样的准确分析。

## 3 结论

苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯在拉曼光谱中均有较强的特征谱带, 谱带强度随浓度的增加而增强, 且线性良好, 精密度与准确度符合定量分析的要求。利用拉曼光谱对样品进行分析无需进行任何前处理, 直接进行测定, 是一种简便、快速、准确的分析方法。

## 参考文献

[1] Flavia C C Oliveira, Christian R R Brandao, Hugo F Ramalho, et

al. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oils determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, (587): 194 - 199.

[2] John Britain Cooper. Chemometric analysis of Raman spectroscopic data for process control applications [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1999, (46): 231 - 247.

[3] Jaejin Kim, Jintae Han, Jaegeun Noh, et al. Feasibility of a wide area illumination scheme for reliable Raman measurement of petroleum products [J]. *Applied Spectroscopy*, 2007, 61(7): 686 - 693.

[4] Vianney O Santos Jr, Flavia C C Oliveira, Daniella G Lima, et al. A comparative study of diesel analysis by FTIR, FTNIR and FT-Raman spectroscopy using PLS and artificial neural network analysis [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 547: 188 - 196.

[5] Renwick J Beattie, Steven E J Bell, Borggaard C, et al. Multivariate prediction of clarified butter composition using Raman spectroscopy [J]. *Lipids*, 2004, 39(9): 897 - 906.

[6] Leonardo S Mendes, Flavia C C Oliveira, Paulo A Z Suarez, et al. Determination of ethanol in fuel ethanol and beverages by Fourier transform (FT)-near infrared and FT-Raman spectrometries [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 493(2): 219 - 231.

[7] 包丽丽, 齐小花, 张孝芳, 等. 几种常用油品拉曼光谱的检测及分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(2): 394 - 397.

[8] 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.

[9] 师振宇, 黄山, 方堃. 含苯混合液拉曼光谱的特征及其应用的研究 [J]. *物理与工程*, 2007, 17(3): 63 - 65.

[10] 房承宣, 李建华, 梁逸曾. 拉曼光谱结合背景扣除化学计量学方法用于汽油中 MTBE 含量的快速测定研究 [J]. *分析测试学报*, 2012, 31(5): 541 - 545.

[11] 覃旭松. 基于拉曼光谱的汽油辛烷值测定方法 [D]. 浙江: 浙江大学硕士论文, 2004.

[12] 陈玉伦. 拉曼光谱仪的研制及预处理方法研究 [D]. 浙江: 浙江大学硕士论文, 2006.

[13] 李晟, 戴连奎. 一种基于拉曼光谱的石油产品快速分类方法 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(10): 2747 - 2752.

[14] 李军华, 杨雪云, 沈文通, 等. 拉曼光谱法测定芳烃物料的馏程 [J]. *分析测试学报*, 2009, 28(12): 1452 - 1455.

[15] 於拯威, 程明霄, 曹玲燕. 在线拉曼光谱仪测定石脑油 PONA 值的研究 [J]. *化工自动化及仪表*, 2011, 11(8): 1324 - 1326. ■

## 我国蛋白生物农药研究达国际先进水平

中国农科院植保研究所蛋白质农药课题组完成的一项生物农药创制研究成果, 为激活蛋白类生物农药的研发提供了理论和技术支撑, 2013 年被农业部专家组认定为“达到了国际先进水平”。

这项研究全名为“激活植物免疫的链格孢菌蛋白生物农药创制”。科研人员首次以植物免疫学理论为基础, 以激活植物免疫、提高抗性为筛选目标, 从真菌“极细链格孢菌”中, 分离出具有激发植物免疫的两种新蛋白质 PeaT1

和 Hrip1, 并鉴定了其在烟草细胞膜上的靶标蛋白。该研究建立了极细链格孢菌激活蛋白的高效发酵、提取工艺及其制剂加工技术, 实现了两种激活蛋白产品的规模化生产。

该成果研制的两种激活蛋白生物农药, 对多种植物病害具有较高的防治效果, 同时能大幅度减少农药和肥料的投入量, 降低生产成本, 提高农产品品质, 取得了显著的经济效益、生态效益和社会效益, 应用前景广阔。(张力)