

文章编号:1005-4642(2022)06-0049-05

白酒拉曼光谱实验及其交叉物理人才的培养

卢考燕,付正坤,张正龙

(陕西师范大学 物理学与信息技术学院,陕西 西安 710119)

摘 要:以拉曼光谱实验为基础,设计了温酒对白酒中甲醇含量影响的探究性实验.通过测量含有甲醇的白酒样品的拉曼光谱,构建甲醇和乙醇拉曼峰相对强度比与甲醇含量之间的关联,进而探究温酒过程对甲醇含量的影响.实验表明,温酒可以有效降低白酒中的甲醇含量.通过实验方案设计、样品制备与光谱测量、数据整理与分析,锻炼学生的基础实验技能,培养了学生的自主探索 and 创新能力,该实验方案还可作为大学物理类探究性实验课程教学范例.进一步探究了该实验研究对交叉物理人才培养的作用,为拔尖创新交叉物理卓越人才培养模式改革提供支持,丰富和完善现有的交叉人才培养体系,显著提高物理人才培养质量,助力高校“双一流”建设.

关键词:拉曼光谱;特征峰;白酒;甲醇;乙醇;人才培养

中图分类号:O433.1;G642.0

文献标识码:A

DOI:10.19655/j.cnki.1005-4642.2022.06.009

大学物理实验课程是理工科学院学生的基础必修课之一,是传授物理实验知识、实验技能、实验设计思想的重要课程.但是,目前大学物理实验课程面临学生机械性重复教师演示的实验步骤,无法主动深入地探索问题,限制了学生的团队协作能力、实践动手能力、独立思考能力、创新能力以及科学思维方式的培养^[1-2].为了实现培养学生严谨的科学思维和创新意识的教学目标,陕西师范大学物理学与信息技术学院提出了跨学科 X-物理人才培养体系,构建交叉学科实验平台并开展 X-物理交叉实验课程^[3],打破了重理论、轻实践、启发性差的传统物理实验教学模式.该课程鼓励学生学习更多跨专业知识并自主运用物理学科的研究理论和方法开展问题探究,以培养学生的创新性思维和综合实践能力^[3].

近年来,我国十分注重优秀传统文化的传承和发展.酒文化作为我国传统文化的代表之一,具有悠久历史和重要地位,例如,两千多年前就已经有了关于温酒的记载.作为常见的日常消费品,不同品类的白酒在酿造过程中会采用不同的

原材料、工艺和流程,但都无法避免发酵过程中产生甲醇.温酒是饮用前的最后一道工序,可以有效减少酒中甲醇等有害物质对人体的伤害.温酒过程中水浴温度、温酒时间、温酒器材质等都会影响温酒效果.因此,利用现代技术对温酒效果进行量化和比较,更有利于温酒工艺的优化和文化的传承.目前,对酒中甲醇的测定方法主要有比色法、气相色谱法、高效液相色谱法、酶电极法、激光拉曼光谱法、傅里叶变换红外光谱法等^[4].其中,激光拉曼光谱技术具有无损、非接触、快速、操作简单等检测优势,可用于液体样品的检测和分析^[5-6].

本实验需要测量不同甲醇含量和不同温酒过程下白酒样品的拉曼光谱,通过光谱分析,选取甲醇和乙醇的标定峰来研究甲醇拉曼峰与乙醇拉曼峰的相对强度比与甲醇含量的关联,进一步探究温酒过程中酒中甲醇含量的变化.实验涉及到基础知识的学习和实验的设计与探究.基础知识学习部分包括拉曼散射基本原理与应用和显微共聚焦拉曼光谱仪工作原理与操作方法,可以帮助学

收稿日期:2021-08-02;**修改日期:**2021-11-30

基金项目:陕西省研究生教育综合改革研究与实践项目(No. YJSZG202039);中央高校基本科研业务费专项资金实验技术研究项目(No. SYJS202222);“课程思政”示范课建设项目(No. 2021-30)

作者简介:卢考燕(1999—),女,广东中山人,陕西师范大学物理学与信息技术学院 2017 级本科生. E-mail: lukaoyan_0123@163.com

通讯作者:张正龙(1984—),男,山西运城人,陕西师范大学物理学与信息技术学院教授,博士,研究方向为纳米光学和高分辨光谱学. E-mail: zlzhang@snnu.edu.cn

生巩固相关的光学理论知识,培养学生的基础实验操作技能. 实验的设计与探究部分主要针对温酒温度和时间等因素设计不同的温酒实验内容,通过样品制备与光谱检测、数据整合与分析、实验总结与讨论,加强学生对拉曼光谱的理解,发挥学生的自主创新能力,锻炼学生的团队协作能力、实践动手能力和逻辑分析能力.

1 实验

1.1 样品制备

配置不同甲醇含量的白酒溶液. 选取甲醇(纯度为99.5%)和白酒(酒精度为45%)作为实验样品. 选用容量为5 mL的样品管,将甲醇和白酒按体积比1:9,1:4,3:7,2:3,1:1,3:2混合,配制出甲醇体积分数为10%,20%,30%,40%,50%,60%的白酒样品,分别用直径为0.5 mm的点样毛细管取样密封保存,用于拉曼光谱的测量.

制备温酒实验所需的白酒样品:将甲醇体积分数为20%的白酒样品注满样品管(容量5 mL)并放置于水浴锅中,在30,35,40,45℃下水浴加热20 min,并从加热3 min开始每隔2 min用直径为0.5 mm的点样毛细管取样密封保存,用于测量温酒处理后的样品拉曼光谱.

1.2 实验装置与数据采集

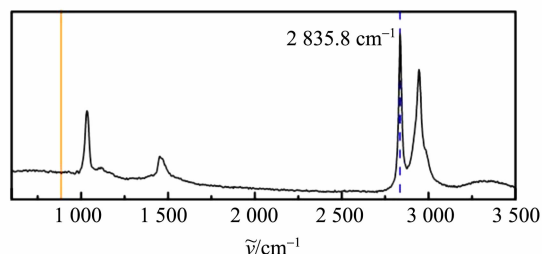
实验采用显微共聚焦激光拉曼光谱仪(LabRam HR evolution Raman system),拉曼光谱测量的光路示意图如图1所示. 实验选择波长为532 nm、功率为22 mW的激光为激发光源,光谱的采集范围设置为100~3 500 cm^{-1} . 数据采集过程为:首先在10×($R_{\text{NA}}=0.25$)物镜下用白光通过共聚焦显微镜聚焦到点样毛细管中样品的

凹液面处,随后在50×($R_{\text{NA}}=0.5$)的物镜下进行激光激发. 样品与激发光相互作用后产生的拉曼散射光谱经过物镜后由光谱仪及CCD探测器进行采集处理. 在计算机中输出样品拉曼光谱数据,绘制样品的拉曼光谱图.

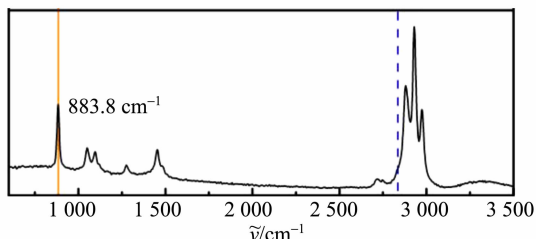
2 实验结果分析与讨论

2.1 白酒样品中甲醇和乙醇拉曼峰的标定

甲醇的拉曼光谱有4个能够明显识别的特征峰. 如图2(a)所示,4个拉曼特征峰为1 035.5, 1 452.8, 2 835.8和2 946.3 cm^{-1} ,分别对应C—O的伸缩振动、 CH_3 的反对称形变振动、C—H的对称伸缩振动和C—H的反对称伸缩振动^[7].



(a) 甲醇



(b) 乙醇

图2 甲醇和乙醇溶液的拉曼光谱

乙醇的拉曼光谱有8个明显的特征峰. 如图2(b)所示,8个拉曼特征峰为883.8, 1 050.3, 1 096.4, 1 276.5, 1 456.0, 2 880.7, 2 929.3, 2 973.6 cm^{-1} ,分别对应于C—C—O的对称伸缩振动、C—O伸缩振动、C—C—O的剪式摇摆振动、 CH_2 形变、 CH_3 的反对称形变振动、 CH_3 的对称伸缩振动、 CH_2 的反对称伸缩振动和 CH_3 反对称伸缩振动^[7-8].

对比甲醇和乙醇的拉曼光谱发现,在光谱中甲醇和乙醇分子均存在由 CH_3 的反对称形变和C—O的伸缩振动产生的拉曼峰,且峰位非常接近,其中 CH_3 的反对称形变产生的拉曼峰的位置

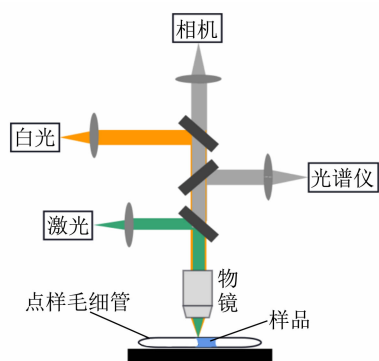
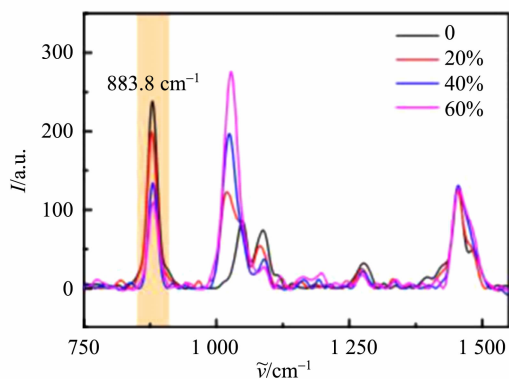


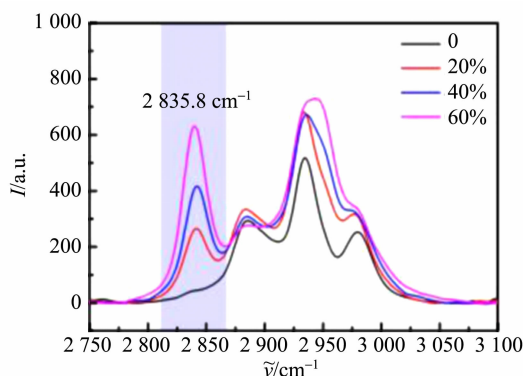
图1 拉曼光谱测量光路示意图

基本重合,故 CH_3 的反对称形变振动和 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动产生的拉曼峰不能作为甲醇或乙醇的标定峰. $883.8, 1\,096.4, 1\,276.5\text{ cm}^{-1}$ 的 3 个乙醇拉曼峰的峰位附近无甲醇拉曼峰的干扰,但相对 883.8 cm^{-1} 处的峰强, $1\,096.4$ 和 $1\,276.5\text{ cm}^{-1}$ 处的峰强很弱. 因此,从实验角度出发,可选择峰 883.8 cm^{-1} 作为光谱中乙醇的标定峰. 此外,在 $2\,800\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内,甲醇拉曼峰 $2\,835.8$ 和 $2\,946.3\text{ cm}^{-1}$ 与乙醇拉曼峰分布较为集中,因此直接对比甲醇和乙醇的拉曼光谱无法确定甲醇的标定峰,需要进一步对甲醇和乙醇的混合样品进行拉曼光谱测量.

图 3 为不同甲醇含量下白酒样品的拉曼光谱图,其中拉曼峰的强度随着甲醇含量的增加而变化. 白酒的最高成分是乙醇和水,因此未添加甲醇的白酒样品的拉曼光谱表现出了乙醇的拉曼光谱的特征. 从图 3(a)可以看出,在混合液中,甲醇峰 $1\,035.5\text{ cm}^{-1}$ 与乙醇峰 $1\,050.3\text{ cm}^{-1}$ 在光谱中相互叠加. 随着甲醇含量增加, $883.8, 1\,096.4, 1\,276.5\text{ cm}^{-1}$ 的 3 个乙醇峰的峰强会逐渐减弱,但 $1\,096.4$ 和 $1\,276.5\text{ cm}^{-1}$ 的 2 个乙醇峰在光谱中的强度小,变化不明显. 如图 3(b)所示,甲醇峰 $2\,835.8\text{ cm}^{-1}$ 的强度随着甲醇含量的增加而逐渐增强, $2\,880.7, 2\,929.3$ 和 $2\,973.6\text{ cm}^{-1}$ 的 3 个乙醇拉曼峰随着甲醇含量的增加而逐渐退化成甲醇峰 $2\,946.3\text{ cm}^{-1}$. 因此,在本实验区分白酒样品拉曼光谱中的甲醇和乙醇,可选择甲醇的 $\text{C}-\text{H}$ 对称伸缩振动特征峰 $2\,835.8\text{ cm}^{-1}$ 和乙醇的 $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ 面内伸缩振动峰 883.8 cm^{-1} 作为标定峰,用于研究甲醇、乙醇拉曼峰相对强度比与甲醇含量之间的关联.



(a) $750\sim 1\,550\text{ cm}^{-1}$ 波数段区间



(b) $2\,750\sim 3\,100\text{ cm}^{-1}$ 波数区间

图 3 不同甲醇含量白酒样品的拉曼光谱

2.2 相对强度比与甲醇含量的关系

为了研究甲醇和乙醇拉曼峰相对强度比与甲醇含量之间的关联,计算了甲醇的 $2\,835.8\text{ cm}^{-1}$ 特征峰强度 I_1 和乙醇的 883.8 cm^{-1} 特征峰强度 I_2 的比值 $\beta = I_1/I_2$. 从图 4 中可以看出 β 的变化与甲醇含量呈良好的线性关系. 因此甲醇峰强度与乙醇峰强度的比值可作为分析白酒中甲醇含量的依据,本实验可根据甲醇峰 (835.8 cm^{-1}) 与乙醇峰 (883.8 cm^{-1}) 的相对强度比的数值变化探究温酒对酒中甲醇含量的影响规律.

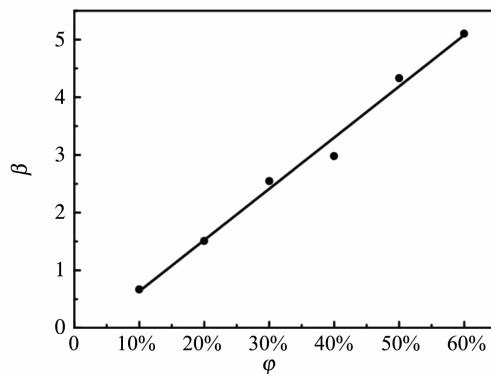


图 4 特征峰相对强度比和甲醇体积分数的关系图

2.3 温酒对酒中甲醇含量的影响

实验测量了含有甲醇的白酒样品在 $30, 35, 40, 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下温酒处理 $3\sim 19\text{ min}$ 后的拉曼光谱,并计算光谱中甲醇的 $2\,835.8\text{ cm}^{-1}$ 特征峰和乙醇的 883.8 cm^{-1} 特征峰相对强度比,进而分析温酒过程中酒中甲醇含量的变化. 图 5 所示为白酒样品拉曼光谱的甲醇、乙醇峰相对强度比 β 在 $30, 35, 40, 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温酒过程中的变化,可以看出随着温酒温度的升高, β 逐渐减小. 由于样品中甲醇的

挥发量大于乙醇的挥发量,温酒过程中酒中甲醇的含量逐步降低. 对于温酒时间相同的情况下,在上述的几个温度中, β 的减小量随着温度的上升而增大. 由此可以得出,在一定的温度范围内温酒,酒中的甲醇含量将会持续减少. 经计算发现,白酒样品在 45 °C 温酒 19 min 后,其甲醇含量降低了 14%.

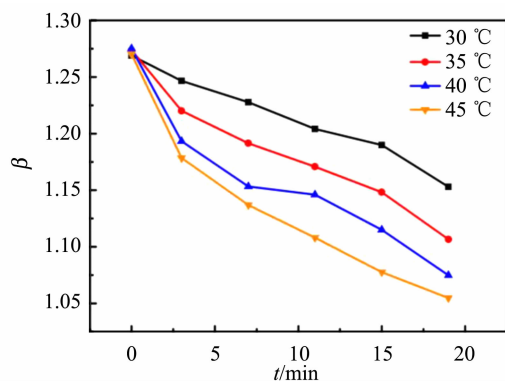


图 5 温酒过程中特征峰相对强度比的变化图

3 实验教学方法

跨学科-X 物理人才培养体系的建设分为理论课程建设和实践环节建设. 实践环节建设包括基础物理实验课程、近代物理实验课程、交叉实验课程、多学科研究型实验课程^[9]. 旨在结合学院的科研方向培养学生的综合实验技能,锻炼学生的团结协作能力,激励学生结合物理学科的理论和方法开展开放性科研训练. 大学物理实验教学可以分成演示实验、基础性实验、综合设计性实验等模块^[10-11]. 本实验以拉曼光谱实验为基础,分别将甲醇和乙醇拉曼光谱测量、白酒中甲醇含量的定量测量分析、温酒对白酒中甲醇含量的影响设为演示实验、基础实验和综合设计实验的教学内容.

3.1 通过演示实验巩固基础知识

在演示实验环节中,教师通过演示甲醇和乙醇拉曼光谱的测量过程,讲解显微共聚焦拉曼光谱仪工作原理和操作方法. 学生根据教师演示的操作步骤,动手操作仪器,观察实验现象,并根据甲醇和乙醇的拉曼光谱,理解拉曼特征峰的产生原理,总结仪器的设置参量对实验结果的影响. 该环节通过教师演示和学生讲解实验结果,使学生掌握拉曼光谱仪原理和使用方法,帮助学生巩固拉曼散射基础理论知识.

3.2 通过基础性实验培养基本实验技能

根据设置的基础实验内容,教师讲解拉曼光谱检测白酒中甲醇含量的实验步骤. 学生以小组合作的方式根据实验内容开展基础实验,完成样品配置、样品检测、数据分析、结果讨论的实验任务. 教师在实验操作过程中主要起到指导作用. 各学生小组独立完成实验任务,从数据中找出白酒中甲醇和乙醇的标定峰,总结甲醇特征峰和乙醇特征峰与甲醇含量之间的变化规律. 该环节可以让学生了解现代物理的实验方法,培养学生实验动手能力、数据分析能力和基础实验技能.

3.3 综合设计性实验提高综合研究能力

从温酒工艺和温酒效果量化切入,引导学生探讨温酒对酒中甲醇含量的影响因素. 各小组根据教师提出的问题展开讨论,得出温酒效果与水浴温度、温酒时间、温酒器口径等因素有关. 学生小组分别针对其中 1 个因素,根据基础实验得出的规律和实验条件独立设计完整的实验方案. 最后各小组之间进行数据的共享整合,分析温酒对白酒中甲醇含量的影响,讨论实验结果在温酒器设计等方面的应用. 该环节鼓励学生发挥主观能动性,运用基础实验学到的理论和实验技能,开展开放性科研训练. 通过综合设计性实验,引导学生拓展基础实验内容,鼓励学生结合物理规律和实际应用来发现、解决和分析问题,全面提高学生的综合实践能力.

4 结束语

利用激光拉曼光谱技术对不同甲醇含量的白酒样品进行光谱测量,发现光谱中甲醇特征峰 2 835.8 cm⁻¹ 和乙醇特征峰 883.8 cm⁻¹ 之间的相对强度比可用于分析样品中甲醇含量的变化. 在温酒实验中,甲醇峰 2 835.8 cm⁻¹ 和乙醇峰 883.8 cm⁻¹ 的强度随着温度和时间发生变化,通过对相对强度比分析,发现温酒可以降低酒中的甲醇含量. 本实验的样品制备过程与光谱测量过程简单,易于学生动手操作. 学生可根据自己的实验设计,针对温度、时间、温酒器口径等变量配制实验所需的温酒样品,探究温酒对酒中甲醇含量的影响,并且通过数据的共享和整合,讨论分析实验结果在温酒器设计等方面的应用价值. 通过对实验的自主创新和探究,加深学生对拉曼光谱的理解,锻炼学生的实验基础技能,培养学生的团

队协作能力、实践动手能力和逻辑分析能力。综合运用现代智能科技和信息技术平台,开展多层次、多方位、高效灵活的交叉物理人才培养模式探究。

参考文献:

- [1] 李鹏. “大学物理实验”课程教学改革策略探索[J]. 教育教学论坛, 2021(10): 65-68.
- [2] 李国峰. 文化视角下的工科大学物理实验教学[J]. 教育教学论坛, 2018(1): 156-158.
- [3] 屈世显, 高健智, 李贵安. 跨学科 X-物理人才培养体系的构建及实践[J]. 中国大学教学, 2019(10): 27-31.
- [4] 武晓娜. 降低甘蔗蒸馏酒中甲醇生产量的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [5] Zhang De, Liang Pei, Chen Wenwen, et al. Rapid field trace detection of pesticide residue in food based on surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Microchimica Acta*, 2021, 188(11): 370.
- [6] Paramitha P N, Zakaria R, Maryani A, et al. Raman study on lipid droplets in hepatic cells Co-cultured with fatty acids [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22(14): 7378.
- [7] Masanari O. Hyper-Raman spectroscopy of alcohols excited at 532 nm: Methanol, ethanol, 1-propanol, and 2-propanol [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2021, 52(4): 849-856.
- [8] 郝世明, 赵东辉, 王久悦, 等. 利用拉曼光谱测定甲醇浓度[J]. 广西物理, 2010, 31(3): 31-33.
- [9] 赵伟, 王中平, 韦先涛, 等. 拔尖人才培养背景下开展英才物理实验教学试点的总结和展望[J]. 物理实验, 2021, 41(9): 23-28.
- [10] 徐瑛, 王思涵, 李海军, 等. 基于新工科背景下大学物理实验课程的改革探讨[J]. 大学物理实验, 2021, 34(2): 126-128.
- [11] 陈宜保, 王合英, 孙文博, 等. 近代物理实验教学中的自主探究实验教学案例[J]. 物理实验, 2022, 42(1): 39-43.

Experiment on effect of warm wine on the methanol content in liquor by Raman spectroscopy and talent training of interdisciplinary physics

LU Kao-yan, FU Zheng-kun, ZHANG Zheng-long

(School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

Abstract: Based on the Raman spectroscopy experiments, an exploratory experiment was designed to investigate the effect of warm wine on the methanol content in liquor. By measuring the Raman spectra of liquor samples containing methanol, the relationship between the relative intensity ratio of the Raman peaks of methanol to ethanol and the methanol content was constructed, and then the effect of warm wine process on methanol content was explored. The results showed that the methanol content in liquor was effectively reduced by warm wine. In this experiment process, the students' basic experimental skills were exercised, and the ability of independent exploration and innovation was cultivated through experimental design, sample preparation and spectral measurement, data sorting and analysis. In addition, the application of this experiment to the research on the cultivation of interdisciplinary physics talents is conducive to the reform of the top-notch innovative interdisciplinary talent cultivation mode, can enrich and perfect the existing interdisciplinary talent cultivation system, significantly improve the quality of physics talent cultivation, and facilitate the construction of “Double First-Class” universities.

Key words: Raman spectroscopy; characteristic peak; liquor; methanol; ethanol; talent training

[责任编辑:郭伟]