

文章编号: 1672-8785(2018)01-0031-05

正构烷烃随温度变化的太赫兹时域光谱研究

张 平^{1,2*} 高 磊² 马立业^{1,2}

(1. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249;

2. 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249)

摘 要: 利用太赫兹时域光谱技术研究了温度变化对正构烷烃(C11~C14)状态的影响。通过扫描不同温度下的样品得到了太赫兹时域谱。经数据处理后得到的频域谱、折射率谱、吸收系数谱均能反映正构烷烃状态的变化。温度下降至低于其凝点时, 正构烷烃状态由液态变为固态晶体, 导致频域谱中的有效频率区间变窄, 频域面积减小。温度的降低会导致烷烃分子结晶, 折射率增大, 吸收系数与频率成线性关系。实验结果表明, 太赫兹时域光谱技术可以应用于检测以正构烷烃为代表的非极性烃类物质。

关键词: 正构烷烃; 太赫兹光谱; 温度变化

中图分类号: 0441 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2018.01.005

Study of Terahertz Time-domain Spectra of N-alkanes with Temperature Changes

ZHANG Ping^{1,2*}, GAO Lei², MA Li-ye^{1,2}

(1. Beijing Key Laboratory of Optical Detection Technology for Oil and Gas, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Department of Mathematics and Physics, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The influences of temperature change on the states of n-alkanes (n-undecane(C11), n-dodecane(C12), n-tridecane(C13) and n-tetradecane(C14)) were studied by using terahertz time-domain spectroscopy. The terahertz time-domain spectra were obtained by scanning the samples at different temperatures. The spectra of frequency-domain, refractive index and absorption coefficient obtained after data processing could reflect the state change of n-alkanes. When the temperature dropped below its freezing point, the states of n-alkanes were converted from liquid to solid crystals causing the effective frequency range in frequency-domain spectra to narrow and the area of frequency-domain to decrease. The decrease of temperature could result in the crystallization of alkane molecules, the increase of refractive index and the linear dependence of absorption coefficient on frequency. The experimental results showed that terahertz time-domain spectroscopy could be used to detect the non-polar hydrocarbons represented by normal alkanes.

Key words: n-alkanes; terahertz spectroscopy; temperature dependence

收稿日期: 2017-09-02

作者简介: 张平(1991-), 女, 山东泰安人, 硕士, 主要研究领域为太赫兹技术的应用。

E-mail: 18810929807@163.com

0 前言

正构烷烃是一类没有碳支链的饱和烃,它的分子式为 C_nH_{2n+1} 。近年来,正构烷烃一直是研究的热点^[1-3]。因为这些结构简单的直链烷烃分子是非极性的,而且分子与分子之间不存在氢键的影响,是典型的非极性无氢键液体的代表;其次,正构烷烃在石蜡基石油中的含量很高,并且受温度的影响比较大^[4],在低温条件下会结晶析出,给石油及其产品的生产运输带来很大的损耗。所以研究石油中的重要成分——正构烷烃随温度变化的规律有重要的工业意义。

目前应用于正构烷烃的研究方法有多种,主要有热量法^[5]、气相色谱法^[6-8],还有光学方法比如 X 射线衍射^[9]、拉曼散射^[10,11]和红外光谱^[12,13],每种方法均有其适用范围。热量法研究正构烷烃的热力学性质,气相色谱法能够确定样品中正、异构烷烃的碳数分布,X 射线衍射、拉曼散射可以测试烷烃结晶的形态变化。当烷烃分子在红外波段有吸收时,可以通过红外吸收峰对烷烃的分子结构、含量进行分析。除上述方法外,近几年,太赫兹技术在石油工业产品领域得到了初步应用,并处于蓬勃发展^[14-17]。

1 实验部分

1.1 实验设备及样品

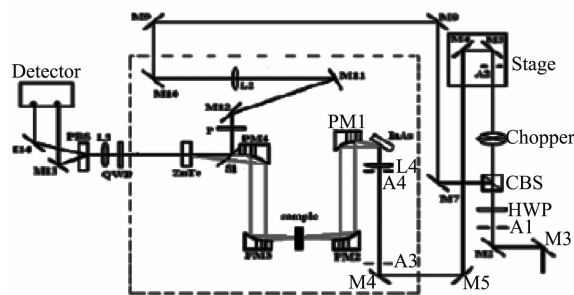
实验设备包括透射式太赫兹光谱系统、低温恒温槽和一套循环控温制冷装置^[18]。透射式太赫兹光谱系统如图 1(a)所示,其原理如图 1(b)所示。DCY-4006 低温恒温槽如图 2 所示。分析标准品是上海瀚思化工有限公司生产的纯度大于等于 99.5% 的正构十一、十二、十三、十四碳烷烃。

1.2 太赫兹光谱

透射式太赫兹光谱系统的波长为 800 nm、脉宽为 100 fs、重复频率为 1 kHz。利用相干探测法获得太赫兹波透过样品后的振幅及相位信息^[19-21],再通过处理太赫兹光谱得到样品



(a) 透射式太赫兹系统



(b) 透射式太赫兹系统原理图

图 1 透射式太赫兹系统图



图 2 低温恒温槽

的光学参数,从而可以分析物质的物理、化学等性质^[22, 23]。

1.3 试验方法

根据表 1 中样品的凝点设定样品的测试温度,将样品及控温装置放入充满干燥氮气的太赫兹时域光谱系统中进行测试,获得样品的太赫兹时域谱,样品在每一温度点下保持 1 h,以消除偶然误差。

表 1 样品的凝点

样品	凝点/°C
C11 正构烷烃	-25.0
C12 正构烷烃	-10.2
C13 正构烷烃	-6.0
C14 正构烷烃	6.3

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

测试得到表 1 中四种试验样品的太赫兹时域谱, 如图 3 所示。结合四幅图可以得出, 随着温度的变化, 样品的时域信号出现了不同的时间延迟; 随着温度的升高, 样品的时间延迟逐渐减小。当温度高于样品的凝点时, 时域谱的峰值发生了很大变化, 这是因为高于凝点时样品会由固态变成液态。这说明太赫兹波能够十分明显地检测到正构烷烃样品发生的固态到液态的相变。对时域信号进行傅立叶变换, 得到频域谱。为了便于看出频域谱的变化趋势, 求取频域曲线与 $y=0$ 所包围的平面面积, 并绘出面积与温度的关系曲线, 如图 4 所示。在

样品状态相同的情况下, 频谱面积相差不大, 说明相同状态下样品处于相对稳定的状态。

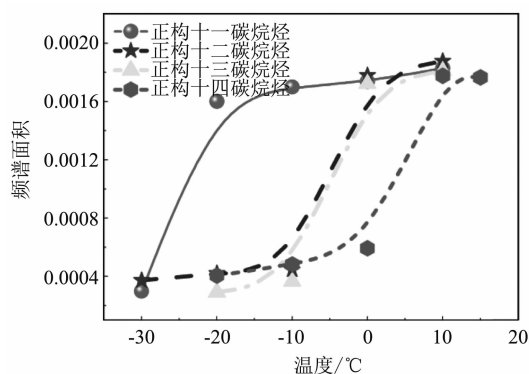


图 4 温度与频域谱面积的关系

2.2 数据分析

根据公式^[24]计算, 得到样品的折射率、吸收系数等光学参数, 绘制出样品的折射率谱图, 如图 5 所示。折射率随着温度的降低而增大。当样品温度高于凝点温度时, 烷烃处于相对均一的液体状态, 分子自由运动很强; 当样品温度远低于凝点时, 烷烃分子的自由运动很弱, 导致分子密堆积程度很高, 这时样品为稳定的固态晶体, 折射率受入射波频率变化的影

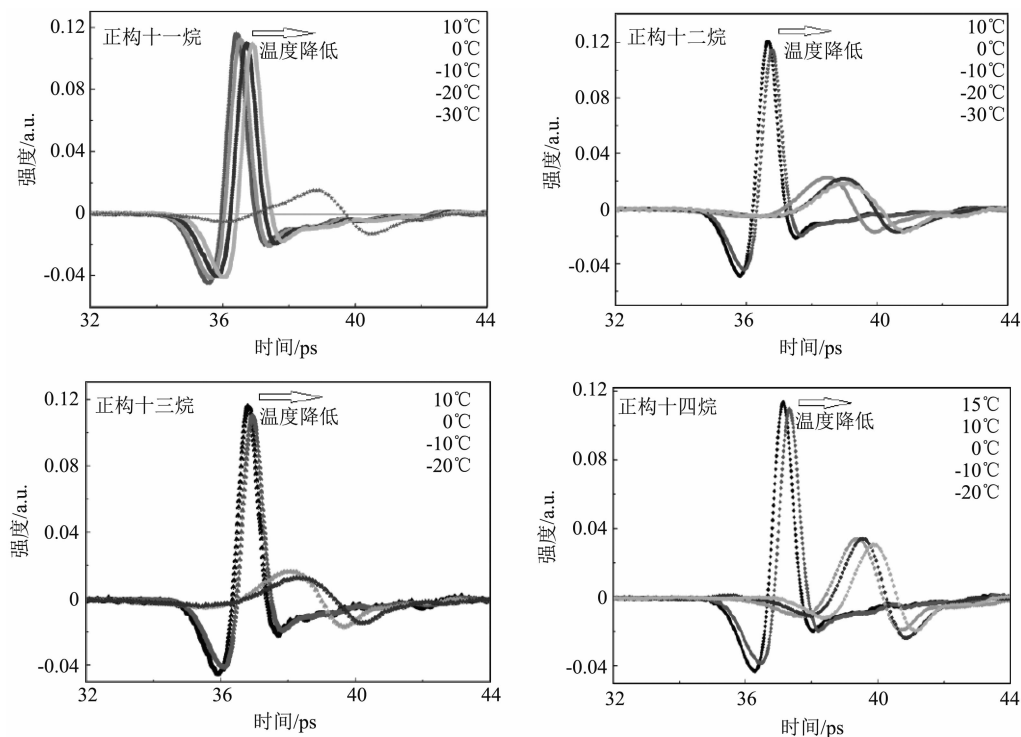


图 3 表 1 中四种样品在不同温度下的太赫兹时域谱

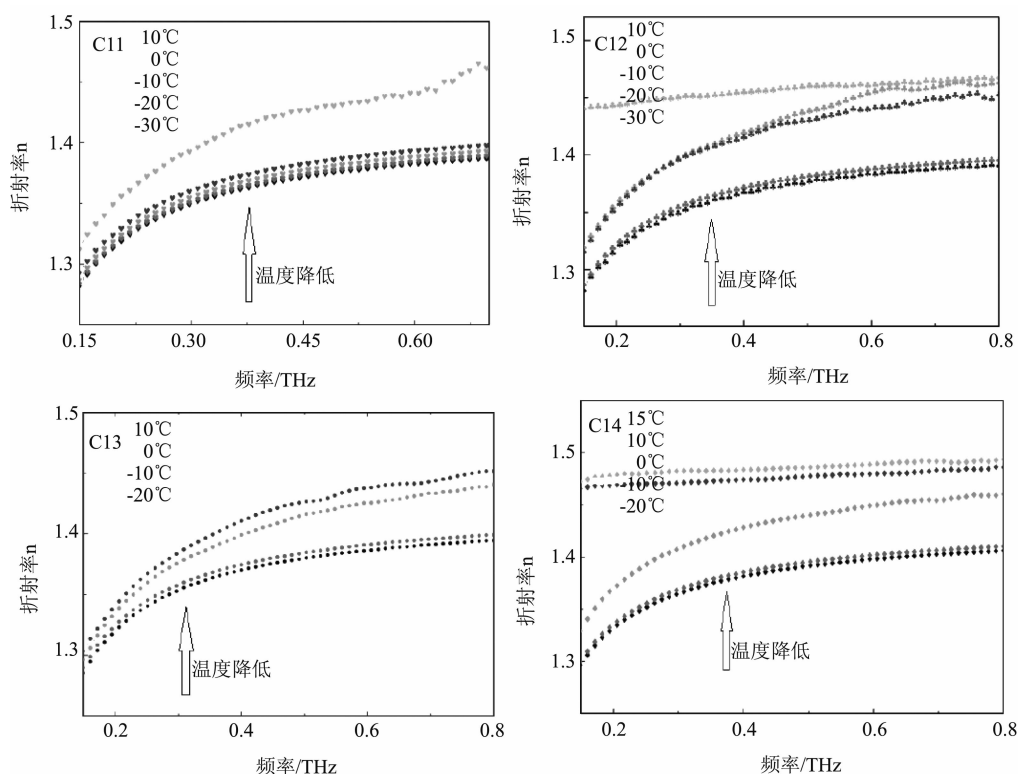


图 5 样品的折射率谱

响不大。选取样品在频率为 0.6 THz 处的折射率值作温度与折射率的关系曲线,如图 6 所示。四种样品的折射率都在 1.38~1.49 THz 之间。由分析箭头所指方向各虚线对应的折射率可知,同一温度下样品折射率的大小与样品的凝点有密切关系。在同一温度下,凝点较高的样品的折射率比较大。

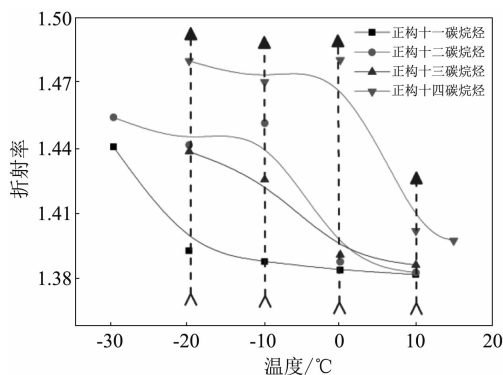


图 6 0.6 THz 处样品的折射率

经数据处理得到样品的吸收系数,求出吸收系数的斜率与温度的关系,如图 7 所示。太赫兹波在透过固体晶体状态后与透过液体状态

的样品后的损耗有着明显的差异。在固体状态下,样品的吸收系数随频率的变化比液体状态下的快,太赫兹技术能很好地表现出烷烃状态的变化甚至固态下的细微差别,如图 7 中 1 区域的变化大于液体状态 2 区域的变化。

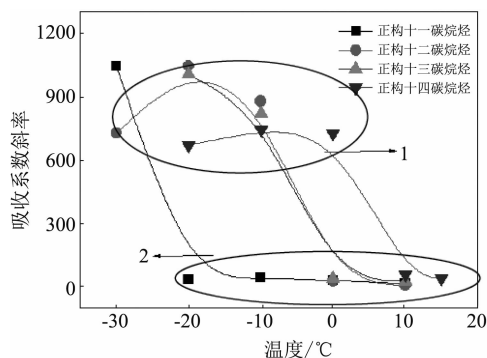


图 7 样品的吸收系数斜率

根据实验结果可以得出,太赫兹时域光谱技术能够十分灵敏地检测到正构烷烃随温度的变化过程。经过处理数据得到的频域谱和折射率谱,能够用来对样品的状态变化进行数值分析。当液态正构烷烃的温度在凝点附近时,烷

烃分子就会出现一些晶格点;随着温度的进一步降低,其他分子会附着在这些晶格点上,逐渐形成一些局部的有序区域^[25];当太赫兹波照射在这些区域时就会发生散射,导致太赫兹波的能量产生损耗。在温度低于凝点的很多情况下,正构烷烃会凝结成稳定的固态晶体,这时样品失去流动性,折射率达到最大。由于晶体尺寸大于入射的太赫兹波波长,对太赫兹波影响最大的因素是反射。所以,透过固体晶体样品后的太赫兹波比透过液态状态的小。这些变化均能在频域谱、折射率谱中体现出来。

3 结论

(1)由于温度降低,时域信号透过样品的时间延迟会增大。当温度低于凝点时,样品会发生由液态到固态的转变,太赫兹波的幅值出现急剧下降,频域谱中有效频率区间减小,频域面积变小。

(2)在温度降低的过程中,正构烷烃分子的自由能降低,分子振动减弱,液体烷烃开始凝结,导致折射率增大。

(3)当温度低于凝点时,液体状态下的正构烷烃经过一段时间后会完全凝固成固态晶体,晶体尺寸远大于太赫兹波的波长,导致太赫兹波反射增强。从吸收系数谱中能发现,在固体状态下,太赫兹波损耗较大。结果表明,可以利用太赫兹技术对烷烃等会因温度而发生状态变化的类似物质进行实时监测。结果为该行业提供了一种新的技术支撑。

参考文献

- [1] Herbinet O, Bax S, Glaude P, et al. Mass Spectra of Cyclic Ethers Formed in the Low-temperature Oxidation of a Series of n-alkanes [J]. *Fuel*, 2011, **90**(2): 528–535.
- [2] Al-Jimaz A S, Al-Kandary J A, Abdul-Latif A M, et al. Physical Properties of {anisole + n-alkanes} at Temperatures between (293.15 K and 303.15 K) [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2005, **37**(7): 631–642.
- [3] 韦一良, 吴高明. 单体正构烷烃及其混合物的热性能比较 [J]. *化工新材料*, 2004(09): 32–34.
- [4] 张建雨, 刘丽娇, 胡景娜, 等. 正构烷烃分布对石蜡相变热的影响 [J]. *江苏化工*, 2008, **36**(1): 17–20.
- [5] Briard A J, Bouroukba M, Petitjean D, et al. Models for Estimation of Pure n-alkanes' Thermodynamic Properties as a Function of Carbon Chain Length [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2003, **48**(6): 1508–1516.
- [6] 周云琪. 高熔点蜡中正、异构烷烃碳数分布的高温气相色谱法 [J]. *色谱*, 1996(05): 403–404.
- [7] 齐邦峰, 程仲芊, 张会成, 等. 高温气相色谱法测定橡胶防护蜡中的正构烷烃和非正构烷烃 [J]. *橡胶工业*, 2003, **50**(6): 373–375.
- [8] 李凤艳, 赵天波, 冀得坤. 气相色谱法测定石蜡正异构烃及碳数分布积分方式的选择 [J]. *分析化学*, 1995, **23**(10): 1208–1210.
- [9] Srivastava S P, Tandon R S, Verma P S, et al. Crystallization Behaviour of n-paraffins in Bombay-High Middle-distillate Wax/gel [J]. *Fuel*, 1992, **71**(5): 533–537.
- [10] Brambilla L, Zerbi G. Local Order in Liquid n-alkanes: Evidence from Raman Spectroscopic Study [J]. *Macromolecules*, 2005, **38**(8): 3327–3333.
- [11] 陈羿廷, 金元浩, 杜为民. 利用拉曼光谱对短链烷烃的相变过程及旋转相的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(5): 1252–1256.
- [12] 王艳斌, 罗爱兰, 陆婉珍, 等. 近红外分析方法快速测定沥青蜡含量 [J]. *石油学报*, 2001(03): 68–72.
- [13] 王清华, 冯新沪, 史永刚, 等. 近红外光谱法测定烷烃分子的拓扑指数 [J]. *计算机与应用化学*, 2001(Z1): 489–490.
- [14] Al-Douseri F M, Chen Y, Zhang X C. THz Wave Sensing for Petroleum Industrial Applications [J]. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2007, **27**(4): 481–503.
- [15] 詹洪磊, 宝日玛, 戈立娜, 等. 利用太赫兹技术和统计方法鉴别地沟油 [J]. *中国油脂*, 2015, **40**(4): 52–54.

(下转第41页)