

文章编号:1004-4213(2010)s1-0009-5

用太赫兹时域光谱技术判别防冻液和刹车油的真伪

朱守明¹,田璐^{1b},赵昆^{1,3},赵嵩卿^{1b},赵卉^{1b},宝日玛^{1b},
苗青^{1b},周庆莉²,施宇蕾²,赵冬梅²,张存林²

(1 中国石油大学(北京) a. 重质油国家重点实验室;b. 光传感与光探测实验室,北京 102249)

(2 首都师范大学 物理系,北京 100048)

(3 中国科学院国际材料物理中心,沈阳 110016)

摘 要:太赫兹时域光谱技术可以分辨化合物结构上的微小差异并应用于物质检测与分析,为有机化工产品的鉴别及更宽有效光谱区的测试提供了新的实验方法. 本文运用太赫兹时域光谱技术研究了甲醇、防冻液和刹车油在太赫兹波段的光学特性,在室温氮气环境中,得到了样品的时域谱和在 0.2~2.5 THz 波段的吸收谱. 甲醇和防冻液、刹车油在此波段的吸收谱存在显著差异,甲醇的吸收峰位于 0.35 THz、0.72 THz 处,防冻液和刹车油的主要吸收峰位于 0.62 THz 处. 实验表明,用太赫兹时域光谱技术可以检测防冻液和刹车油里是否掺有甲醇,进而判断其质量的优劣.

关键词:太赫兹;甲醇;防冻液;刹车油

中图分类号:O433

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb201039s1.0009

0 引言

太赫兹(THz)频段(0.1~10.0 THz)是电磁波谱中介于微波和红外之间的电磁辐射区域. 近十几年,超快激光技术的迅速发展,为 THz 脉冲的产生提供了稳定、可靠的激发光源,从而促进了 THz 辐射在成像技术和光谱学上的应用. 太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术是基于超快激光技术的远红外波段光谱测量新技术,它利用物质对 THz 辐射的特征吸收来分析物质成分、结构及其相互作用^[1-5]. THz-TDS 与红外光谱测试技术相比,它可同时获得样品的吸收和色散信息,并具有较高的信噪比和探测灵敏度. 红外和喇曼光谱只能获得分子中官能团的振动和转动的结构信息,而 THz 技术可作为喇曼和红外光谱的互补手段,THz 技术可用于分析分子内和分子间弱的相互作用、分子与环境作用以及分子结构成分鉴别. 由于 THz 波能量低(1 THz 能量约为 4.1 meV),可作无损伤分子探测和识别,测试迅速,制样简单. 因此,可以用于物质的快速无损检测. 目前利用 THz-TDS 技术研究材料在 THz 波段的光学性能已成为该领域研究的热点^[6-10].

刹车油,是汽车刹车系统中传递压力以制止车轮转动的液体,主要原料为聚乙二醇醚及其硼酸酯,这两种原料的特点是既耐高温又抗严寒. 按国家强制性标准要求,刹车油的沸点应 ≥ 205 °C,冰点应 ≤ -40 °C. 劣质刹车油是由甲醇加水制成的. 甲醇的沸点只有 60 °C,水的沸点为 100 °C,二者中和后,生产出来的刹车油,其沸点也只能达到 80 °C 左右^[11]. 防冻液是发动机冷却液的俗称,是汽车发动机正常运转不可缺少的散热介质. 合格的发动机防冻液必须同时具备“高沸点”、“低冰点”、“防腐蚀”和“防水垢”等诸多功效. 防冻液的主要原料是安全无毒的乙二醇,成本较为昂贵,为了牟取暴利,一些不法厂商利用功效类似的甲醇来代替. 与乙二醇相比,甲醇的沸点、冰点和腐蚀性,均无法达到标准的要求^[12]. 因此,真伪产品的鉴别对石油工业非常重要. 近年来,石油化工产品在太赫兹波段的研究受到较多的关注^[13-16]. Al-Dousery 等人用 THz-TDS 技术结合红外光谱测量了石油化工产品的光谱特性,证明了用 THz-TDS 技术分析石油化工产品的可行性^[17-18]. Kim 和 Jin 证明了用 THz-TDS 技术可以应用于石油化工产品和有机溶剂^[19-20].

基金项目:国家自然科学基金(No. 60778034, No. 60877038)、教育部新世纪优秀人才支持计划(No. NCET-08-0841)、高等学校博士点基金(No. 200804250006)和重质油国家重点实验室开放课题资助

第一作者:朱守明(1983-),男,硕士研究生,主要研究方向为太赫兹技术及应用. Email: huainaoxiaomage@163.com

导 师:赵昆(1971-),男,教授,博导,主要研究方向为光传感与光探测材料、物理与器件. Email: zhk@cup.edu.cn

收稿日期:2010-08-10; **修回日期:**2010-09-06

1 实验装置方案和样品制备

劣质的防冻液和刹车油都不同程度地掺有甲醇,所带来的危害是不言而喻的.以往判断防冻液和刹车油的真伪主要是以经验为主,通过手感、颜色、价格、浑浊度等判断.本文用 THz-TDS 技术分析了甲醇、防冻液、刹车油这三种物质的光学性质和光谱特性,通过判断防冻液和刹车油的谱线里是否出现甲醇的特征谱来判断防冻液和刹车油的优劣程度.根据甲醇、防冻液和刹车油的特征峰,从新的角度了解了它们的结构特点,从而使判别防冻液和刹车油的质量优劣成为可能,为进一步利用 THz-TDS 技术来研究其他有机化工产品之间的弱相互作用提供了依据.

实验装置如图 1,用透射式太赫兹光谱系统研究了样品的光学性能.光谱物理再生放大器系统能产生波长 800 nm、脉宽 100 fs、重复频率 1 KHz 的飞秒脉冲,飞秒脉冲经过分束镜后分为泵浦脉冲和探测脉冲,THz 电磁波由〈110〉ZnTe 晶体产生,采用自由电光采样技术探测.最后,THz 信号由斩波器控制的锁相放大器采集^[21-23].整个光路系统罩在充入氮气干燥的封闭箱内.

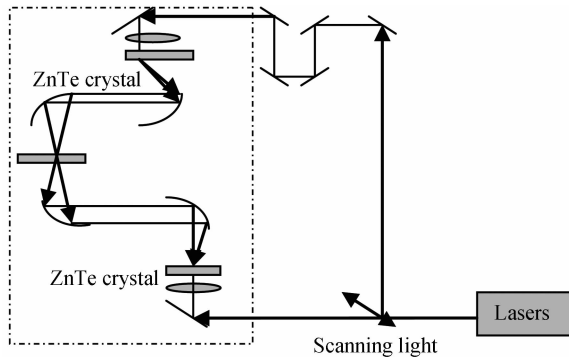


图 1 太赫兹时域光谱测量装置
Fig. 1 Diagram of THz-TDS system

THz-TDS 实验装置能够同时测量通过样品和没有透过样品 THz 脉冲的相位和振幅.经过菲涅耳推导,可以得到频域中样品的折射率和吸收系数.求解样品信号和脉冲信号的比值,经过傅里叶变换,折射率 $n(\omega)$ 和吸收系数 $\alpha(\omega)$ 为^[24]

$$n(\omega) = \varphi(\omega) \frac{c}{\omega d} + 1 \quad (1)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\kappa(\omega)\omega}{c} = \frac{2}{d} \ln \left[\frac{4n(\omega)}{\rho(\omega)[n(\omega)+1]^2} \right] \quad (2)$$

式中, d , $\varphi(\omega)$, c 分别为样品厚度,参考信号和透过样品信号的比值和真空中光速, $\rho(\omega)$ 为参考信号和透过样品信号比值的模.

甲醇、防冻液、刹车油、防冻液和甲醇(重量比 1:1 混合)、刹车油和甲醇(重量比 1:1 混合)五种

液体储存于用聚乙烯薄膜制成的样品池内,聚乙烯材料透明而且对 THz 波有较低的折射率和较弱的吸收.样品通过注射器注射于样品池中,经过肉眼观察,在样品中没有发现影响实验结果的小气泡.测量时样品池并未发生明显变形,样品厚度控制在 0.2 mm.

2 结果与讨论

测量得到的 THz-TDS 如图 2.

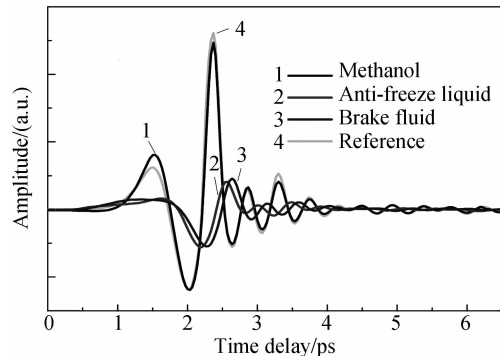


图 2 甲醇、防冻液、刹车油和参考信号的时域谱
Fig. 2 THz time-domain spectra of methanol, anti-freeze liquid, brake fluid and reference

THz 透过空样品池的信号为参考信号.从图 2 可以看出甲醇信号和参考信号的谱线很接近,防冻液和刹车油的谱线非常接近并且相对于参考信号有振幅的衰减和时间的延迟.这说明甲醇在 THz 波段相对于其它物质吸收较少,而防冻液和刹车油在 THz 波段有一定程度的吸收并且二者的成分类似.利用公式(2)计算出了样品的吸收系数,得到图 3 和图 4.

从图 3 可见,三种样品在 0.2~2.5 THz 频段内都有明显的吸收峰.甲醇有两个吸收峰,分别位于 0.35 THz、0.72 THz.防冻液和刹车油有一个相同的吸收峰,位于 0.62 THz.其中刹车油在 0.28 THz 处有一个较小的吸收峰,而防冻液在此处不明显.防冻液和刹车油的吸收谱线大致相同,吸收峰的位置

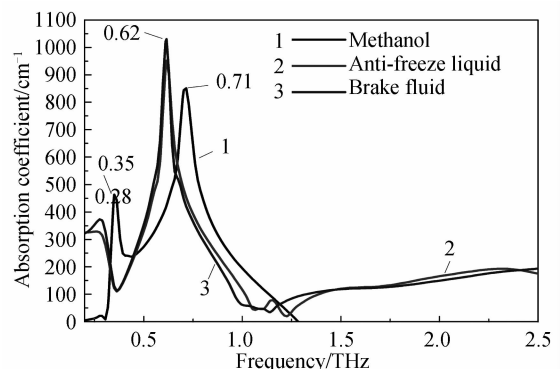


图 3 甲醇、防冻液和刹车油在 0.2~2.5 THz 波段的吸收谱
Fig. 3 Absorption coefficient of methanol, anti-freeze liquid and brake fluid in 0.2~2.5 THz region

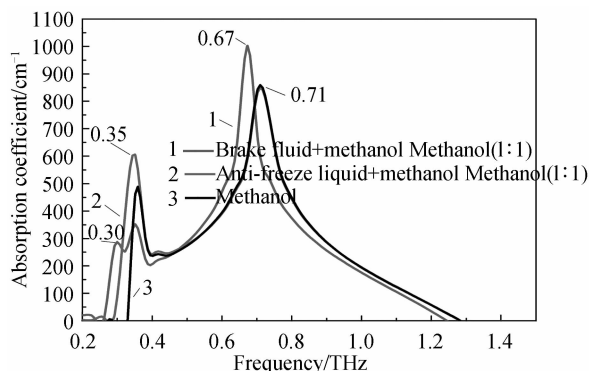


图4 甲醇分别与防冻液、刹车油混合后的吸收谱

Fig. 4 Absorption coefficient of a mixture of methanol, anti-freeze liquid and brake fluid

也基本一致,但刹车油的吸收峰强度要稍大于防冻液,这是二者成分类似的原因(乙二醇及其衍生物).由于理论计算使用的厚度比实际透过样品的厚度偏小或者其它某些原因,甲醇在 1.25 THz 以后的吸收谱出现了负值,并且甲醇在时域谱中的吸收较少,而甲醇的吸收谱却要偏高一些.从图 4 可见,防冻液、刹车油和甲醇都是按照重量比 1:1 配的.其中,刹车油和甲醇混合物的吸收峰位于 0.30 THz、0.35 THz 和 0.67 THz,和前面的 0.28 THz、0.62 THz(刹车油的特征峰)、0.35 THz(甲醇的特征峰)相比,峰位发生了微小偏移,强度也有所变化.在 0.67 THz 处,峰的强度和刹车油在 0.62 THz 处的峰的强度基本一致,比甲醇在 0.72 THz 处的峰的强度大了很多,所以此峰是刹车油的特征峰.由于实验本身的误差或者是甲醇的量相对而言加得过多,防冻液和甲醇的混合物的谱线和甲醇的谱线基本一致,未能出现防冻液的特征峰.

由于防冻液和刹车油都是混合体系,无法模拟其具体结构.在本试验中只能理论计算其主要成份乙二醇的结构.理论计算使用了 GAUSSIAN 03 软件包,选用了 B3LYP 型杂化泛函方法和 6-31G(d) 基组.从图 5 可见,甲醇单分子的理论计算峰位的最小频率在 10.38 THz 处.从图 6 可见,乙二醇单分子的理论计算峰位的最小频率在 3.84 THz 处,但在实验频率范围内均没有出现吸收峰.因此实验中出现的吸收峰可能是由于分子间的相互作用或氢键等其他因素引起的.况且真实的防冻液和刹车油并非纯乙二醇单分子构成的,而在高斯模拟中只考虑了其单分子结构,忽略了其聚合物和衍生物等结构.优质防冻液和刹车油里是不含甲醇的,劣质防冻液和刹车油里都不同程度地掺有甲醇.这样,用 THz-TDS 技术检测防冻液和刹车油里是否有甲醇的特征峰便可以判断其质量的优劣.

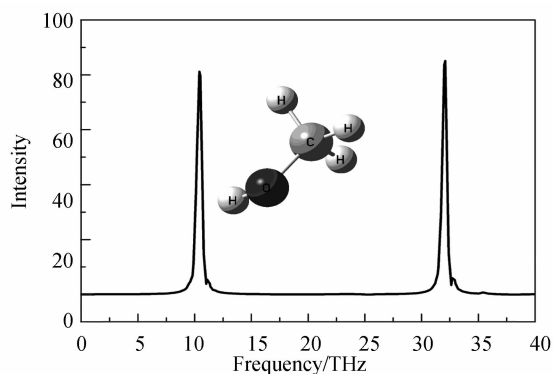


图5 甲醇分子结构图及其理论计算光谱

Fig. 5 Molecular structure of methanol and simulated results of the absorption spectra of methanol

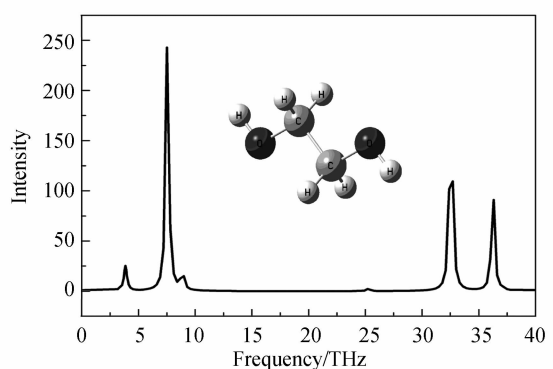


图6 乙二醇分子结构图及其理论计算光谱

Fig. 6 Molecular structure of ethanediol and simulated results of the absorption spectra of ethanediol

3 结论

本文应用 THz-TDS 技术研究了甲醇、防冻液和刹车油三种有机化工产品,得到了样品在 0.2~2.5 THz 波段的吸收系数和特征峰.甲醇、防冻液和刹车油可以根据它们的特征吸收峰进行种类鉴别,劣质的防冻液和刹车油都不同程度地掺有甲醇.因此利用 THz-TDS 技术对防冻液和刹车油进行甲醇特征峰的检测便可以判断其质量的好坏.

参考文献

- [1] SIEGEL P H. Terahertz technology [J]. *IEEE Trans on Microwave Theory and Techniques*, 2002, **50**(3): 910-928.
- [2] MUELLER E R. Terahertz radiation: applications and sources [J]. *The Industrial Phys*, 2003: 27-29.
- [3] BAO Ri-ma, ZHAO Kun, TIAN Lu, et al. Spectroscopy studies on the selected gasoline in the terahertz range [J]. *Sci China Ser G*, 2010, **40**(8): 1-5.
宝日玛,赵昆,田璐,等.汽油的太赫兹时域光谱特性研究[J]. *中国科学:G 辑*, 2010, **40**(8): 1-5.
- [4] CAO Xiang-jie, ZHOU Kuai-sheng, ZHAO Wei, et al. Analysis of propagation characteristic THz wave photonic crystal fiber [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(6): 35-37.
曹祥杰,邹快盛,赵卫,等.太赫兹波光子晶体光纤传输特性分析[J]. *光子学报*, 2007, **36**(6): 35-37.
- [5] ZHANG Zeng-yan, YU Xiao-han, XIAO Ti-qiao, et al. Component analysis to chemical mixture with terahertz spectroscopy [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(2): 290-

293.
张增艳,余笑寒,肖体乔,等. 化学混合物成分的太赫兹光谱分析[J]. 光子学报, 2007, **36**(2):290-293.
- [6] GE Min, ZHAO Hong-wei, JI Te, *et al.* Terahertz time-domain spectroscopy of some common pentose [J]. *Science in China: Ser B*, 2005, **35**(6):441-445.
葛敏, 赵红卫, 吉特, 等. 常见五元糖的太赫兹时域光谱[J]. 中国科学: B 辑, 2005, **35**(6):441-445.
- [7] JI Te, ZHAO Hong-wei, ZHANG Zeng-yan, *et al.* Terahertz time-domain spectroscopy of D-, L-, and DL- penicill-amines [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2006, **22**(9):1159-1162.
吉特, 赵红卫, 张增艳, 等. D-, L-, DL-青霉胺的太赫兹时域光谱[J]. 物理化学学报, 2006, **22**(9):1159-1162.
- [8] LI Yuan-bo, ZHENG Ying-ying, WANG Wei-ning. Experimental and theoretical study of phenylalanine in THz range [J]. *Journal of Capital Normal University*, 2007, **28**(3):39-41.
李元波, 郑盈盈, 王卫宁. 苯丙氨酸的太赫兹光谱测试与理论研究[J]. 首都师范大学学报, 2007, **28**(3):39-41.
- [9] YUE Wei-wei, WANG Wei-ning, ZHAO Guo-zhong, *et al.* THz spectrum of aromatic amino acid [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(7):3094-3098.
岳伟伟, 王卫宁, 赵国忠, 等. 芳香族氨基酸的太赫兹光谱研究[J]. 物理学报, 2005, **54**(7):3094-3098.
- [10] ZHANG Zeng-yan, YU Xiao-han, ZHAO Hong-wei, *et al.* Component analysis to isomer mixture with THz-TDS [J]. *Optics Communications*, 2007, **277**(2):273-276.
- [11] ZENG Xiang-su. Control the inferior brake oil [N]. *China Quality Daily*, 2006, **11**, **25**(1).
曾祥素. 刹住劣质刹车油. 中国质量报[N], 2006, **11**, **25**(1).
- [12] LIANG Ming-sheng. Hypertoxic methanol been detected from forty percent unqualified inferior anti-freeze liquid [J]. *Life*, 2006, **12**, **9**.
梁明生. 40% 不合格劣质防冻液检出剧毒甲醇[J]. 生活, 2006, **12**, **9**.
- [13] NAFTALY M, FOULDS A P, MILES R E. Terahertz transmission spectroscopy of nonpolar materials and relationship with composition and properties [J]. *Int J Infrared Millimeter Waves*. 2006. **26**(1).
- [14] GORENFLO S, TAUER U, HINKOV I. Determination of the water content in petroleum products using terahertz transmission spectroscopy [C]. In Conference on Terahertz and Gigahertz Electronics and Photonics V. Spie-Int, ed (Soc Opt, Eng, 2006):1200.
- [15] AL-DOUSERI F M. Applications of T-ray spectroscopy in the petroleum field [D]. New York State: Rensselaer Polytechnic Institute, 2005.
- [16] AL-DOUSERI F M, CHEN Y Q, ZHANG X C. Quantitative analysis of (o, m, p) xylene in gasoline by THz-spectroscopy [C]. In 30th International Conference on Infrared and Millimeter Waves/13th International Conference on Terahertz Electronics. (IEEE, 2005):598-599.
- [17] AL-DOUSERI F M, LIU H, JIN Y S, *et al.* 2004 Joint 29th Int. Conf. on Infrared and Millimeter Waves and 12th Int. Conf. on Terahertz Electronics (Karlsruhe, 2004):401.
- [18] AL-DOUSERI F M, CHEN Y, ZHANG X C. Int'l J [J]. *Infrared and Millimeter Waves*, 2006, **27**(481).
- [19] KIM G J. Terahertz time domain spectroscopy of petroleum products and organic solvents [C]. In 33rd International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IEEE, 2008):486-487.
- [20] JIN Y S, KIM G J, SHON C H. Analysis of petroleum products and their mixtures by using terahertz time domain spectroscopy [J]. *J Korean Phys Soc*, 2008, **53**(4).
- [21] ZHOU Qing-li, SHI Yu-lei, JIN Bin, *et al.* Ultrafast carrier dynamics and terahertz conductivity of photoexcited GaAs under electric field [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, **93**(10):102103.
- [22] ZHANG Cun-lin, ZHANG Yang, ZHOU Qing-li, *et al.* Terahertz sensing and imaging [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008:64-69.
- [23] TIAN Lu, ZHOU Qing-li, JIN Bin, *et al.* Optical property and spectroscopy studies on the selected lubricating oil in the terahertz range [J]. *Sci China Ser G*, 2009, **52**(12):1938-1943.
- [24] HU Yin, WANG Xiao-hong, GUO Lan-tao, *et al.* Absorption and dispersion of vegetable oil and animal fat in THz range [J]. *Acta Physica Sinic*, 2005, **54**(9):4124-4128.

Distinguishing the Authenticity of Anti-freeze Liquid and Brake Fluid by Terahertz Time-domain Spectra Technology

ZHU Shou-ming¹, TIAN Lu^{1b}, ZHAO Kun^{1,3}, ZHAO Song-qing^{1b}, ZHAO Hui^{1b}, BAO Ri-ma^{1b},
MIAO Qing^{1b}, ZHOU Qing-li², SHI Yu-lei², ZHAO Dong-mei², ZHANG Cun-lin²

(1 a. *State Key Laboratory of Heavy Oil Processing*; b. *College of Science*,
China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

(2 *Beijing Key Laboratory for Terahertz Spectroscopy and Imaging, Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics*,
Ministry of Education, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

(3 *International Center for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*)

Abstract: Terahertz time-domain spectra technology can distinguish minor differences in structure and can be applied to physical testing and analysis. It provides a new experimental method for the identification of the organic chemical products and the study of spectrum more wide. In this paper, the optical property and spectroscopy of methanol, anti-freeze liquid and brake fluid are studied based on the terahertz time-domain spectra in the terahertz range. At room temperature, the time-domain spectra and the absorption spectrum in the 0.2~2.5 THz region of these samples are obtained in the environment full of nitrogen. Methanol, anti-freeze liquid and brake fluid have significant different absorption spectra in this wave band. The absorption peaks of methanol are located at 0.72 THz and 0.35 THz and the main absorption peaks of anti-freeze liquid and brake fluid are located at 0.62 THz. Experiment results show that whether methanol exists in anti-freeze liquid or brake fluid can be detected using THz-TDS terahertz time-domain spectra technology and then its quality can be judged.

Key words: Terahertz; Methanol; Anti-freeze liquid; Brake fluid