

模拟深海极端环境下烷类气体的拉曼光谱实验研究

马 君, 曲业飞, 黄阳玉, 杨成恩, 史晓凤, 郑荣儿

中国海洋大学信息科学与工程学院, 山东 青岛 266100

摘 要 利用高温高压深海模拟实验系统, 进行了深海热液环境下烷类气体水溶液的拉曼光谱探测, 分析了烷类分子的拉曼特征峰随温度和压力的变化规律, 建立了温度与光谱之间的数学模型。结果表明: 由于水的氢键作用, 导致溶于其中的烷类分子的拉曼特征峰频移量较其气态时减小; 常温下, 在 ≤ 40 MPa 压力范围内, 烷类分子的拉曼特征峰均未见明显变化; 在 40 MPa 的压力下, 随着温度的升高(≤ 350 °C), 各拉曼特征峰的峰位均发生红移, 谱线半高宽度(FMHW)均增加。该实验结果为利用激光拉曼光谱技术进行实时、原位热液区化学成分探测提供了实验基础。

关键词 拉曼光谱; 高温高压; 甲烷; 乙烷; 丙烷

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)02-0402-06

引 言

激光拉曼光谱技术目前是实现深海热液区固、液、气态目标物原位、实时、连续、无接触测试的重要手段。2002 年美国 White 等^[1, 2]成功研制了深海激光拉曼光谱系统 DORISS, 并于 2004 年在 2 700 m 深海热液喷口附近获得成功获得光谱数据。国内, 激光拉曼技术在深海的应用研究才刚刚起步, “十一五”期间深海原位拉曼探测技术被列入国家高技术研究发展计划。该技术的应用将有利于提高我国深海探测和监控的能力, 具有重要的社会效益和国际影响力。

大量研究表明^[3], 同一种物质在不同的温度和压力条件下其拉曼峰的位置会产生“漂移”, 漂移的大小与温度、压力以及物质浓度均有关系。因此, 研究其变化规律对于探测识别热液口的物质成分具有重要的指导意义。本文利用最新研制的高温高压深海模拟系统, 在模拟深海热液环境($P \leq 40$ MPa, $T \leq 350$ °C)下进行了热液气体 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 的水溶液的激光拉曼实验研究, 分析烷类分子的拉曼光谱特征峰随温度、压力变化的规律, 为深海原位激光拉曼光谱系统的海底热液口实时探测提供了实验基础。

1 实验仪器及样品制备

激光拉曼光谱系统如图 1 所示, 采用半导体泵浦 532 nm Nd-YAG 激光器; 光谱仪为 Acton 公司生产的 Spectra-

Pro2500i 型, 其光栅密度为 $1\,200\text{ g}\cdot\text{mm}^{-1}$; 探测器为 PI 公司 Back-illuminated CCD。采用收集后向散射拉曼信号的方法搭建光路。高温高压系统如图 2 所示, 主要由混合样品预制器、进样系统、加热系统、增压系统和高温高压舱等部分

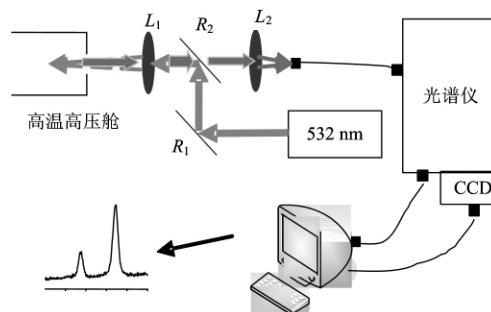


Fig 1 Sketch of Raman spectra system

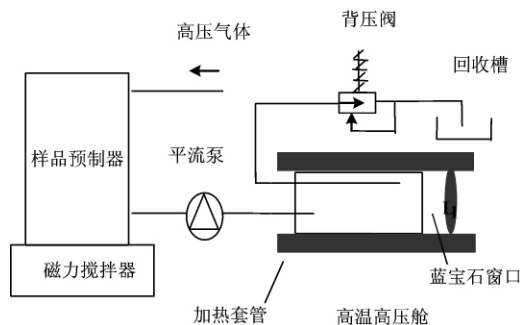


Fig 2 Sketch of high temperature high pressure system

收稿日期: 2010-04-22, 修订日期: 2010-07-26

基金项目: 国家(863 计划)项目(2006AA09Z243)资助

作者简介: 马 君, 女, 1963 年生, 中国海洋大学信息科学与工程学院教授

e-mail: majun@ouc.edu.cn

组成,其中平流泵为 Lab Alliance 的 Series-III 型,高温高压舱由钛合金制作,光学窗口材料为蓝宝石。加热过程由加热套管来实现,加压过程由控制平流泵的流速和背压阀门来实现,舱内最大探测压力为 40 MPa。

实验样品均采用高压钢瓶封装的高纯度气体。样品制备时,考虑到各气体分子的拉曼散射截面不同,且在水中的溶解度也不同^[4, 5],为了得到各气体合适的拉曼散射信号,首先在预制容器中获得 CH_4 , C_2H_6 和 C_3H_8 分别在 7.5, 36.0 和 2.3 MPa 压力下的饱和水溶液,然后通过平流泵将气体的饱和水溶液注入到高温高压舱内。

2 测试方法及实验

将激光光谱探测系统与高温高压系统对接。适当调节系统各参数,使采集的信号强度最佳。光谱采集范围为 $600 \sim 1\,800$ 和 $2\,800 \sim 3\,800\text{ cm}^{-1}$ 。分别采集室温条件下不同压力 ($\leq 40\text{ MPa}$) 下的 CH_4 , C_2H_6 和 C_3H_8 水溶液的拉曼光谱,升压间隔为 2 MPa,压力稳定 5 min 后探测;保持压力在 40 MPa 不变,采集不同温度 ($\leq 350\text{ }^\circ\text{C}$) 下各气体水溶液的拉曼光谱,升温间隔为 $10\text{ }^\circ\text{C}$,温度稳定 10 min 后探测。所有光谱均采用标准 Hg 灯光和 He-Ne 激光进行定标处理。

2.1 CH_4 水溶液的拉曼光谱探测

图 3 为 CH_4 水溶液的典型拉曼光谱。如图 3 所示, CH_4 分子对称伸缩振动特征峰 ν_1 位于 $2\,912.1\text{ cm}^{-1}$,同时探测到较弱的反对称伸缩振动 ν_3 的特征峰位于 $3\,011.7\text{ cm}^{-1}$ 。 $3\,000 \sim 3\,800\text{ cm}^{-1}$ 范围的宽峰为水的伸缩振动 ν_s 的特征峰。与气相 CH_4 分子特征峰频移相比,峰位降低了约 $5 \sim 8\text{ cm}^{-1}$,可能由于 CH_4 分子与水分子相互作用,使分子键能减少所致。

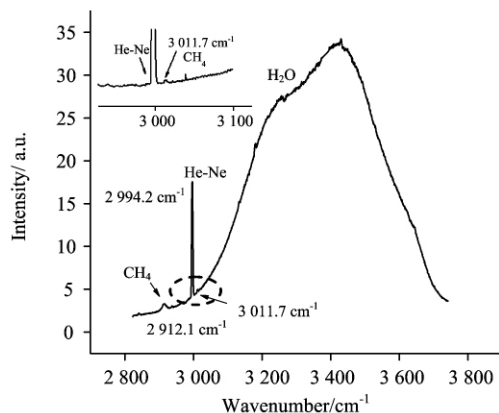


Fig 3 Raman spectra of $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
(at room temperature and 40 MPa)

室温条件下,探测不同压力 ($\leq 40\text{ MPa}$) 下的 CH_4 水溶液的拉曼特征峰,发现无明显变化。保持压力在 40 MPa 不变,探测室温到 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内不同温度的 CH_4 水溶液的拉曼光谱,部分光谱如图 4 所示。温度改变时,对称伸缩振动 ν_1 的特征峰峰位及宽度均有改变,反对称伸缩振动 ν_3 的特

征峰峰位有变化。因为水分子伸缩振动峰 ν_s 随温度升高明显地向高频方向移动,图中可以看到,低温时 CH_4 特征峰明显叠加在水分子的特征峰之上,高温时随着水分子特征峰的漂移,两者逐渐分开。

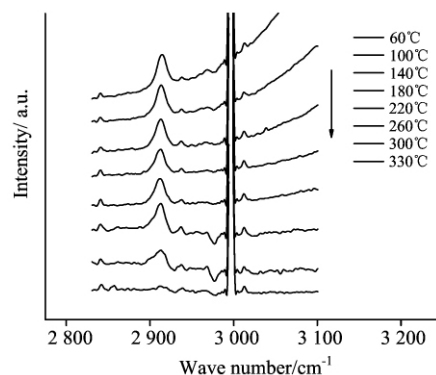


Fig 4 Raman spectra of $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at different temperature (40 MPa)

2.2 C_2H_6 水溶液的拉曼光谱探测

图 5 为 C_2H_6 水溶液的典型拉曼光谱。如图所示, C_2H_6 分子三个拉曼特征峰,分别是位于 997.4 cm^{-1} 的 C—C 键伸缩振动 ν_3 的特征峰、位于 $2\,893.7\text{ cm}^{-1}$ 的 CH_3 对称伸缩振动 ν_1 的特征峰和位于 $2\,950.4\text{ cm}^{-1}$ CH_3 扭曲伸缩振动 $2\nu_{11}$ 的特征峰,由于水分子的影响,拉曼峰值与已知文献值相差 $4 \sim 6\text{ cm}^{-1}$ ^[6]。 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 左右的特征峰为水的弯曲振动 ν_b 的特征峰。

因为溶解压力已接近最大压力值,本实验没有进行升压过程的测量。保持 40 MPa 压力下,探测室温到 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内不同温度的 C_2H_6 水溶液的拉曼光谱,部分光谱如图 6 所示,随着温度的升高,高频部分水的伸缩振动峰 ν_s 逐渐与 C_2H_6 分子的特征峰分离开,且 C_2H_6 分子的特征峰波形与峰位发生改变, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上特征峰被背景噪声淹没。

2.3 C_3H_8 水溶液的拉曼光谱探测

图 7 为 C_3H_8 水溶液的典型拉曼光谱。如图所示, C_3H_8 分子的拉曼特征峰主要有三个,分别位于 908.6 , $2\,835.5$ 和 $2\,882.8\text{ cm}^{-1}$,而在 $2\,960.8\text{ cm}^{-1}$ 处的拉曼峰非常弱,几乎不能分辨,对其不做更进一步的分析研究。

由于 C_3H_8 分子的能级较为复杂,所以其拉曼光谱的研究资料较少。Gaughlitz 等的理论资料^[6, 7]表明,有机物中 C—C 键伸缩振动的光谱范围在 $950 \sim 1\,150\text{ cm}^{-1}$, C—H 键伸缩振动的光谱范围在 $2\,800 \sim 3\,300\text{ cm}^{-1}$ 。对于 C_3H_8 水溶液的拉曼光谱,因为水分子的影响,其频率比其气相的值要低一些,所以 908.6 cm^{-1} 应为 C_3H_8 分子的 C—C 键伸缩振动,而 $2\,835.5$, $2\,882.8$ 和 $2\,960.8\text{ cm}^{-1}$ 均应为 C_3H_8 分子的 CH_3 振动峰。

室温条件下,不同压力的 C_3H_8 水溶液拉曼特征峰无明显变化。探测 40 MPa 下,室温到 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内不同温度 C_3H_8 水溶液的拉曼光谱,部分光谱如图 8 所示。温度的影响与 C_2H_6 近似。

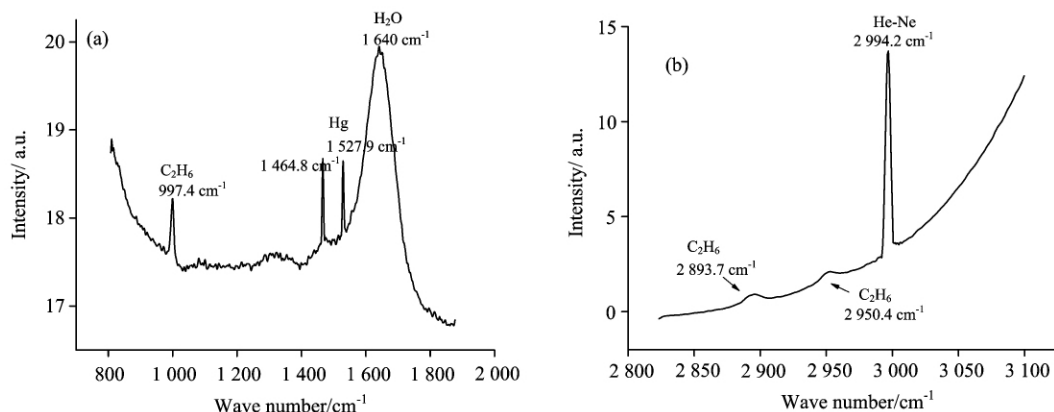


Fig 5 Raman spectra of $C_2H_6 + H_2O$ (at room temperature, 40 MPa)

(a): $800 \sim 1900\text{ cm}^{-1}$; (b): $2800 \sim 3100\text{ cm}^{-1}$

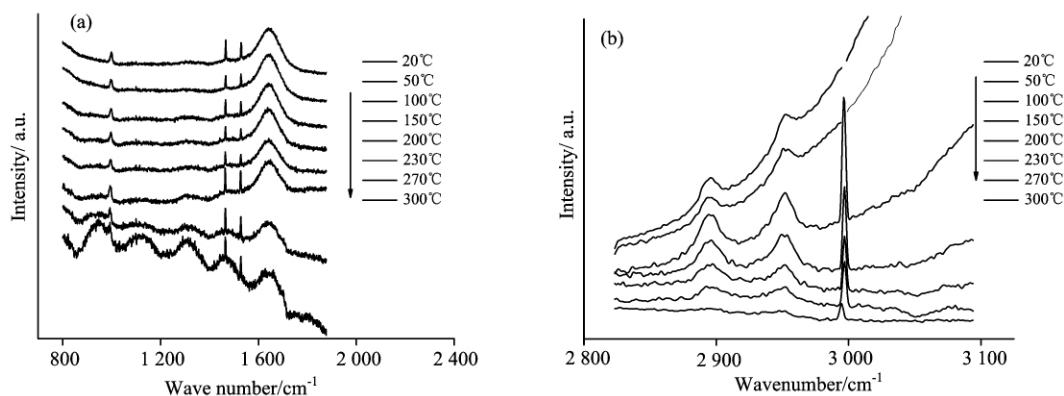


Fig 6 Raman spectra of $C_2H_6 + H_2O$ at different temperature, 40 MPa

(a): $800 \sim 1900\text{ cm}^{-1}$; (b): $2800 \sim 3100\text{ cm}^{-1}$

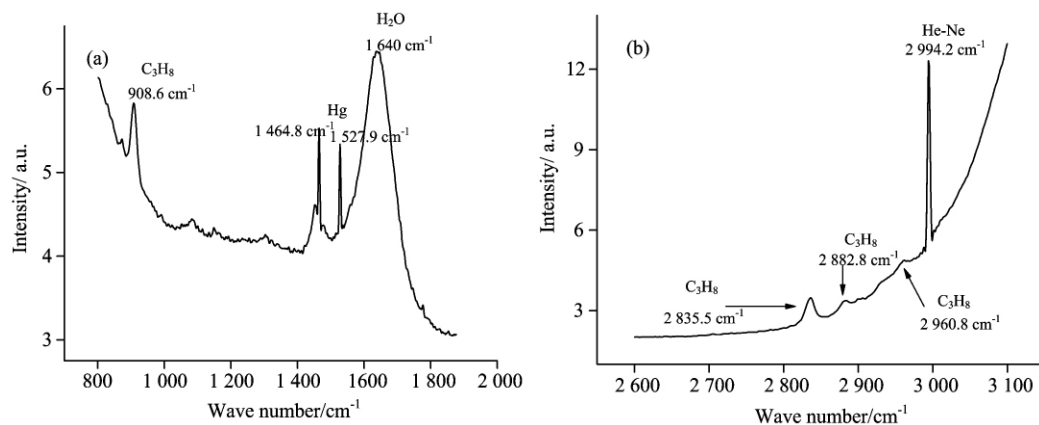


Fig 7 Raman spectra of $C_3H_8 + H_2O$ (at room temperature, 40 MPa)

(a): $800 \sim 1900\text{ cm}^{-1}$; (b): $2600 \sim 3100\text{ cm}^{-1}$

3 结果与讨论

所有实验数据均用 Origin7.5 软件做快速傅里叶变换 (FFT) 平滑、去基线和高斯拟合处理。

3.1 压强对溶解气体特征峰的影响

室温条件下, 压强在 $\leq 40\text{ MPa}$ 变化时, 各溶液中烷类分子的波谱形状、特征峰位、特征峰半高宽度 (full width at

half maximum, FWHM) 均未见明显变化。这与烷类气相分子拉曼频移量随压力变化的结果不符^[3, 8]。分析原因, 一是压力的研究范围较文献的小, 频移改变量太小; 二可能是气体分子与水分子相互作用, 使得压力对分子振动的影响变弱。两个原因都可能导致系统无法检测到频移的改变。这一结果提示我们, 在 4 000 m 深度海区内, 压力对水中 CH_4 , C_2H_6 和 C_3H_8 分子拉曼光谱的影响可以忽略。

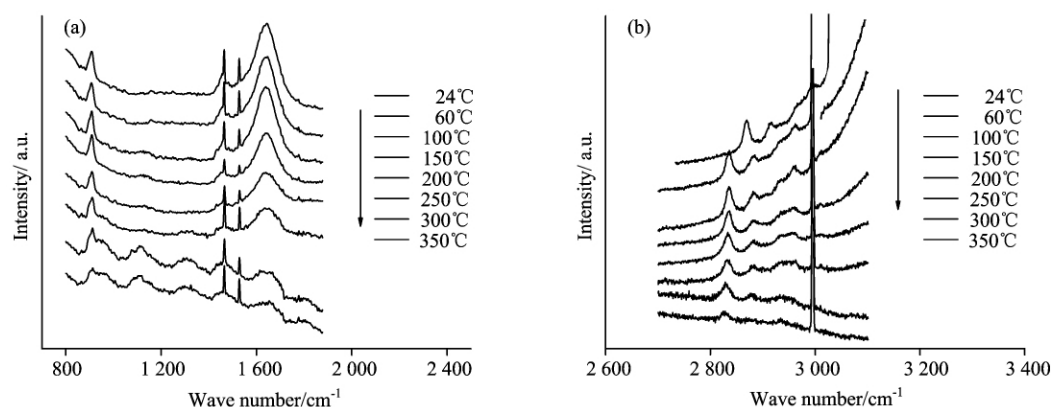


Fig 8 Raman spectra of $C_3H_8 + H_2O$ at different temperature(40 MPa)
(a): $800 \sim 1\,900\text{ cm}^{-1}$; (b): $2\,600 \sim 3\,100\text{ cm}^{-1}$

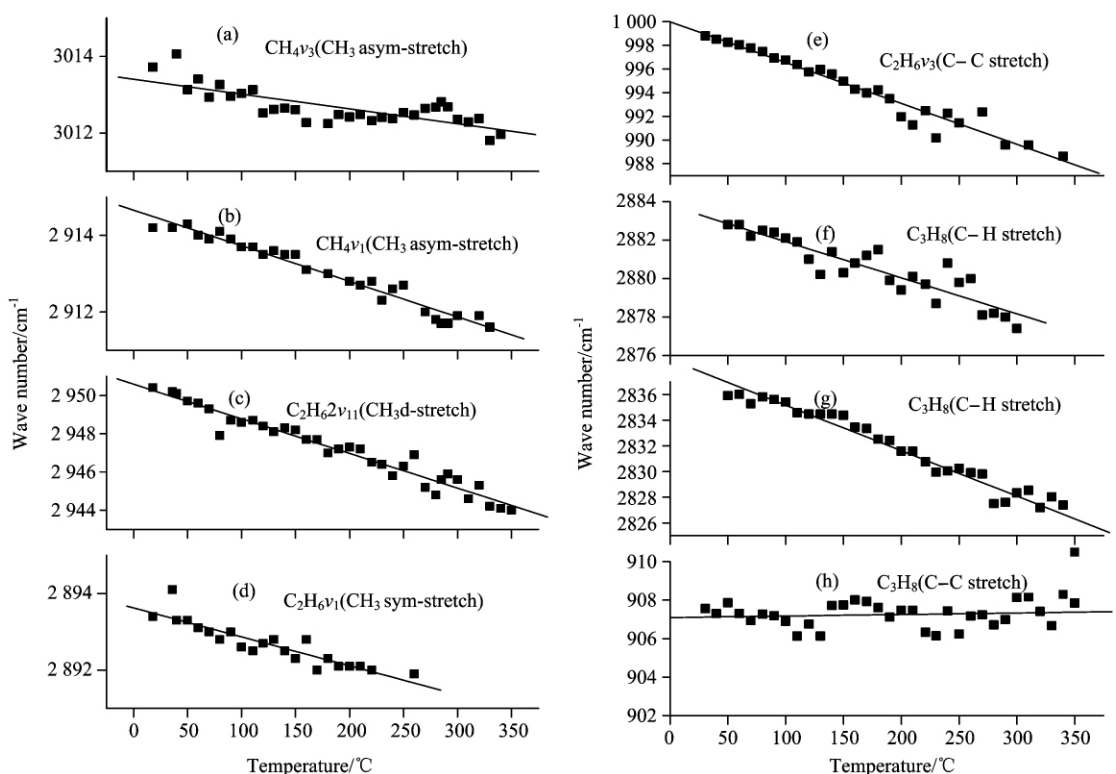


Fig 9 Raman peak of CH_4 , C_2H_6 and C_3H_8 at different temperature

3.2 温度对溶解气体特征峰的影响

3.2.1 特征峰频移随温度变化的规律

在 40 MPa 压力下, CH_4 , C_2H_6 和 C_3H_8 分子的拉曼特征峰频移量随温度的变化如图 9 所示。从图上可以看出随着温度的升高, 各峰均向低波数方向移动, 即发生红移, 与文献结果相符^[3]。表明当温度升高时, 分子的键长增长, 键能减小, 拉曼峰发生红移。从图 9(h) 可以看出 C_3H_8 分子的 C—C 振动峰的频移随温度的变化不明显, 可能是由于其原子数目较多, 原子之间的相互作用制约了温度的影响。将各峰拉曼频移与温度进行线性拟合, 回归方程及相关系数如表 1 所示。

Table 1 Regression equation of temperature and the Raman peaks

气体	振动键	回归方程及相关系数
CH_4	ν_1	$\nu_{max}=2\,912.34-9.61\times10^{-3}\times t, r=-0.981$
	ν_3	$\nu_{max}=3\,013.10-3.93\times10^{-3}\times t, r=-0.772$
C_2H_6	ν_3	$\nu_{max}=999.73-3.52\times10^{-2}\times t, r=-0.977$
	ν_1	$\nu_{max}=2\,893.60-7.56\times10^{-3}\times t, r=-0.906$
C_3H_8	$2\nu_{11}$	$\nu_{max}=2\,950.59-1.81\times10^{-2}\times t, r=-0.975$
	C—C	$\nu_{max}=907.09-7.93\times10^{-4}\times t, r=0.124$
	C—H	$\nu_{max}=2\,838.71-3.54\times10^{-2}\times t, r=-0.973$
	C—H	$\nu_{max}=2\,883.79-1.87\times10^{-2}\times t, r=-0.913$

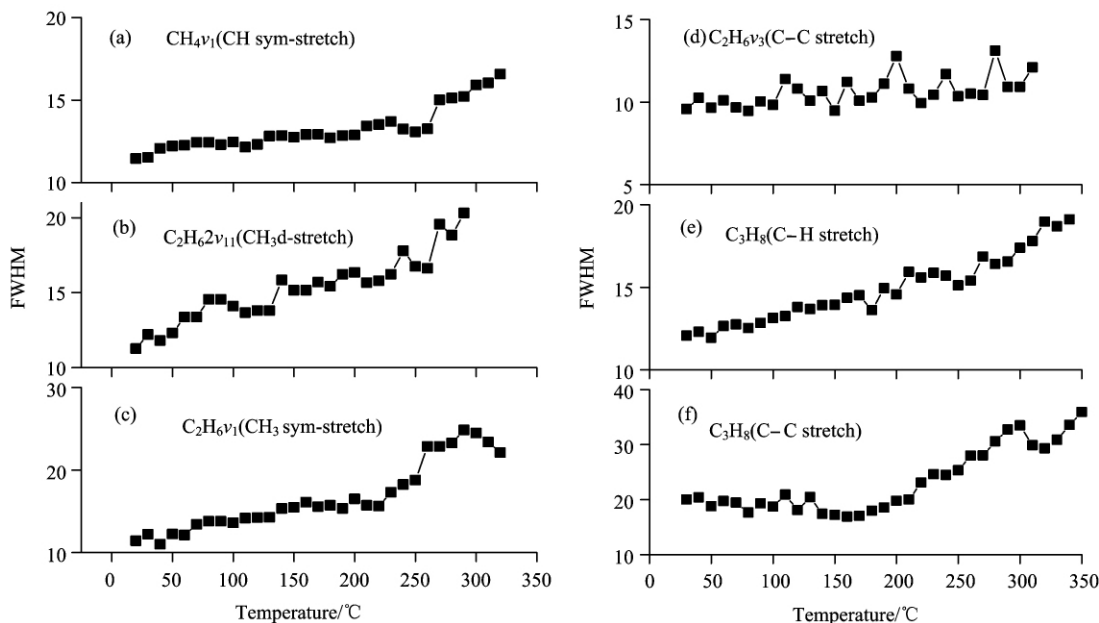


Fig 10 Raman FWHM of alkane at different temperature

3.2.2 特征峰半高宽度随温度变化的规律

在 40 MPa 压力下, 温度从室温到 350 °C 变化时, CH₄, C₂H₆ 和 C₃H₈ 分子的拉曼特征峰 FWHM 的变化规律如图 10 所示。可以看出, 各特征峰的 FWHM 都随温度的升高而增大, 这与已知文献[9]中的结果相符, 在室温至 200 °C 范围内各特征峰的 FWHM 增大趋势均较平缓, 而在 250 °C 附近出现一个明显的突变, 形成一个台阶, 原因可能与该温度附近氢键的变化情况有关, 有待于进一步分析。各特征峰 FWHM 的最大变化量统计在表 2 中。

Table 2 Maximum variation of FWHM

物质	振动键	$\Delta\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$
CH ₄	ν_1	5.13
C ₂ H ₆	$2\nu_{11}$	9.03
	ν_1	13.84
	ν_3	3.30
C ₃ H ₈	C—H	7.16
	C—C	18.86

决定谱线展宽的因素很多, 包括自然展宽、多普勒展宽、碰撞展宽等, 且自然展宽比多普勒展宽约小两个数量

级^[10, 11], 作用可以不计, 由文献[12]可知, 多普勒展宽和碰撞展宽均随温度升高而展宽。而且由于水分子的存在, 氢键作用也会导致特征峰的展宽。

4 结 论

本实验利用高温高压系统, 探测了热液气体 CH₄, C₂H₆ 和 C₃H₈ 在常温不同压力条件下以及 40 MPa 压力不同温度条件下的拉曼光谱; 研究了不同压力、不同温度条件下, 各物质拉曼光谱的变化特性。

(1) 烷类气体水溶液, 受水分子氢键的作用, 使烷类分子键能减少, 导致拉曼特征频移量减小。

(2) 室温条件下, 压力在 ≤ 40 MPa 范围内变化时, 各分子拉曼峰位置未见明显频移, 说明在 4 000 m 深海范围内, 压力对 CH₄, C₂H₆ 和 C₃H₈ 分子的拉曼光谱影响可以忽略。

(3) 40 MPa 压力下, 随着温度的升高, CH₄, C₂H₆ 和 C₃H₈ 分子的拉曼特征峰均向低波数方向移动, 且频移量与温度成线性相关。同时各峰的 FWHM 均有所增加。说明温度对溶解于水的气体分子特征峰位、波形有直接影响, 可由回归方程预测热液区不同温度下的烷类的特征峰位和波形, 为海底热液区烷类的探测提供了实验基础。

References

- [1] White S N, Dunk R M, Peltzer E T, et al. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2006, 7(5): 1.
- [2] Jill D P, Brigitte W J, Freeman J J. *Applied Spectroscopy*, 2004, 58(7): 195.
- [3] Fabre D, Oksengorn B. *Applied Spectroscopy*, 1992, 46(3): 468.
- [4] LIU Guang-qi, MA Lian-xiang, LIU Jie (刘光启, 马连湘, 刘杰). *Chemistry and Chemical Properties Data Sheet (化学化工物性数据手册)*. Beijing: Chemical Industry Press (北京: 化学工业出版社), 2002. 85.

- [5] Chapoy A, Mohammadi A H, Richon D, et al. Fluid Phase Equil, 2004, 220(1): 116.
- [6] Hester K C, White S N, Peltzer E T, et al. Marine Chemistry, 2006, 98: 309.
- [7] Gauglitz G, Vo-Dinh T. Handbook of Spectroscopy, Wiley-vch Verlag Gmb H & Co, 2003. 99.
- [8] Gu Y, Zhou Y, Tang H, et al. Applied Physics B, 2000, 71: 865.
- [9] Hanse S B, Berg R W. Applied Spectroscopy, 2001, 55(1): 55.
- [10] CHENG Guang-xu(程光煦). Raman Brillouin Scattering(拉曼布里渊散射). Beijing: Science and Technology Press(北京: 科学技术出版社), 2007.
- [11] LU Tong-xing, LU Yi-qun(陆同兴, 路轶群). Principle and Application of Laser Spectroscopy(激光光谱技术原理与应用). Hefei: China Science and Technology University Press(合肥: 中国科学技术大学出版社), 1999.
- [12] ZHANG Ming-sheng(张明生). Laser Light Scattering Spectroscopy(激光散射光谱学). Beijing: Science and Technology Press(北京: 科学技术出版社), 2008.

Experimental Study on Raman Spectroscopy of Alkane Gases in Simulated Deep-Sea Extreme Environments

MA Jun, QU Ye-fei, HUANG Yang-yu, YANG Cheng-en, SHI Xiao-feng, ZHENG Rong-er
College of Information Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

Abstract In the present work, Raman spectra of alkane gases aqueous solution under simulated deep-sea hydrothermal environment were acquired by high temperature and high pressure deep-sea simulation experiment system. The variation laws of the Raman spectral features with various temperature and pressure were analyzed and mathematical model between them were established. The results show that for all Raman peaks of these alkane gases in aqueous solution the frequency is lower than gaseous state because of hydrogen bond; the variations of their Raman spectrum were not obvious as the pressure increased (≤ 40 MPa) in room temperature; and all peak positions move to lower wave number and their full width at half maximum (FWHM) increased along with changing temperature in the range of room temperature to 350 °C at 40 MPa pressure. The results provide an experimental basis for the *in-situ* detection of deep sea by Raman laser spectroscopy system in hydrothermal environment.

Keywords Raman spectra; High temperature and high pressure; Methane; Ethane; Propane

(Received Apr. 22, 2010; accepted Jul. 26, 2010)