

文章编号:1673-1689(2008)01-0053-04

四氢呋喃荧光光谱特性的研究

何海建¹, 朱拓^{*2}, 虞锐鹏³, 顾正彪⁴, 徐辉¹

(1. 江南大学 通信与控制工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 理学院, 江苏 无锡 214122;
3. 江南大学 测试中心, 江苏 无锡 214122; 4. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 研究了四氢呋喃在不同溶剂不同质量分数下荧光光谱, 并对其产生机理和谱线特性进行了探讨。实验结果表明: 不同溶剂不同质量分数的四氢呋喃在紫外光照射下, 荧光峰值波长都位于 309 nm 左右; 在正己烷溶剂中四氢呋喃荧光相对强度与其质量分数成线性关系, 而在水溶剂中只有低浓度时荧光相对强度才与浓度成线性关系; 同一质量分数四氢呋喃溶液在水溶剂中产生的荧光相对强度比在正己烷溶剂中要大得多。淀粉、四氢呋喃分子都具有环氧结构。深入研究四氢呋喃简单分子的荧光光谱特性, 有助于进一步探讨淀粉荧光光谱的特性。

关键词: 四氢呋喃; 荧光光谱; 自由基; 接枝共聚反应

中图分类号: TL 271.5

文献标识码: A

Study of Fluorescence Spectra of Tetrahydrofuran

HE Hai-jian¹, ZHU Tuo^{*2}, YU Rui-peng³, GU Zheng-biao⁴, XU Hui¹

(1. School of Communication and Control Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. Testing and Analysis Center, Jiangnan University, Wuxi 214122; 4. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this manuscript, fluorescence spectra of tetrahydrofuran with different concentrations dissolved in different solvents were studied. Their emitting mechanism and spectral characteristics were also discussed. The results indicated that tetrahydrofuran with different concentrations dissolved in different solvents excited by UV can emit fluorescence and the peak wavelengths were always about 309 nm. The fluorescence relative intensity of tetrahydrofuran dissolved in n-hexane had linear relation to its concentration. The linear relation only in a low concentration range while dissolve in water. The fluorescence of water solution was much stronger than in n-hexane. The investigation on fluorescence spectra and its characteristics of tetrahydrofuran contribute to further study of starch since both of them have similar epoxy structure.

Key words: tetrahydrofuran; fluorescence spectrum; free radical; graft copolymerization

四氢呋喃由于具有低毒、低沸点、流动性强的特点, 对许多化学物质的溶解性强, 对树脂表面和

收稿日期: 2007-01-10.

基金项目: 国家自然科学基金项目(20276027).

作者简介: 何海建(1980-), 男, 江西吉安人, 工学硕士.

* 通讯作者: 朱拓(1957-), 男, 江苏苏州人, 教授, 博士生导师, 主要从事现代光学研究. Email: tzhu@jiangnan.edu.cn

内部扩散渗透性好,因而获得广泛应用。四氢呋喃能溶解除聚乙烯、聚丙烯及氯树脂以外的所有化合物,特别对聚氯乙烯、聚丙烯和丁苯胶有良好的溶解作用,广泛地用作反应性溶剂、粘合剂溶剂及制药生产中的溶剂。四氢呋喃职业危害也较严重,进入人体后,有一部分以原型由尿中排出。戴秀莲等研究了尿中四氢呋喃浓度(采用顶空气相色谱法)与空气中四氢呋喃接触浓度(气相色谱法)之间的关系,探讨了尿中四氢呋喃作为四氢呋喃作业工人生物监测指标的可行性^[1]。四氢呋喃作为化学反应溶剂,其本身不参加反应,反应后分离出产物,所剩四氢呋喃因含杂质而不能再用,若直接废弃既造成较大经济损失,又污染了环境。四氢呋喃的回收提纯,因其主要杂质是加料时带进的水和空气中氧生成的氧化物,提纯有较大难度。郑仙珏探讨了直接从工业废四氢呋喃中回收提取纯四氢呋喃的方法^[2],何志成等研究了从四氢呋喃、甲醇、乙醇、水三元或四元混合物系中分离四氢呋喃的方法^[3-5]。四氢呋喃的光谱特性报道不多,李莉等研究了四氢呋喃非共振拉曼光谱中反对称散射的贡献^[6]。淀粉与四氢呋喃、四氢吡喃分子结构有共同点,都具有环氧结构。作者在研究淀粉荧光光谱特性时,通过对比四氢呋喃、四氢吡喃、淀粉的分子结构、吸收光谱及荧光光谱,确定了淀粉的主要荧光基团是环结构中的醚键 C—O—C,见图 1。四氢呋喃应用广泛,研究四氢呋喃的荧光光谱特性,可为四氢呋喃检测提供一个新思路。同时四氢呋喃分子仅有的环醚官能团与淀粉分子中主要荧光基团具有类似性,有助于进一步探讨淀粉荧光光谱的特性。

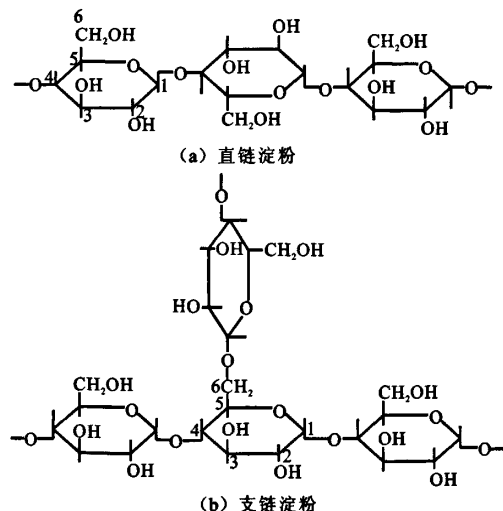


图1 淀粉结构示意图

Fig.1 The structure sketch map of starch

1 材料与方法

1.1 实验装置及试剂

采用美国 Roper Scientific 公司的 SP-2558 多功能光谱测量系统获得四氢呋喃溶液的荧光光谱。所使用的光源为氙灯,该光束经单色仪系统选定的紫外光照射到样品池中的石英比色皿上,比色皿内盛装被测样品。样品所发射的荧光经单色仪系统再由 CCD 采集信号,最后由计算机进行实时采集和后续处理并输出实验结果。激发单色仪系统中的光栅为每毫米 1200 刻线的闪耀光栅(闪耀波长为 300 nm),发射单色仪中用每毫米 150 刻线光栅(闪耀波长为 500 nm)。

实验中使用的四氢呋喃试剂、正己烷溶剂均为分析纯,分别以正己烷、无锡华晶公司生产的超纯水(> 12 MΩ)为溶剂,与试剂按体积比配成不同浓度备用。

1.2 实验方法

使用美国 Roper Scientific 公司的 SP-2558 多功能光谱测量系统,根据纯四氢呋喃的吸收光谱,选择合适波长的紫外光,每隔 10 nm 作激励光照射四氢呋喃溶液并获得荧光光谱。选用每毫米 150 刻线光栅为分光元件,每次扫描时间为 10 s,得到相应的光谱图。

2 结果与讨论

前期研究结果表明,四氢呋喃对 190~290 nm 的紫外光都有很好的吸收。从图 2 可见,四氢呋喃的吸光度在 232 nm、278 nm 处达到极大值,在 250 nm 处达到极小值。纯四氢呋喃溶液在 230~280 nm 的紫外光激发下,会发射出荧光,荧光光谱图如图 3 所示。用 230 nm 以下紫外光激发四氢呋喃,光谱测量系统未能检测到荧光信号。从图 3 可见,荧光峰展宽在 280~375 nm,荧光峰值位于 309 nm 左右。不同波长紫外光激发下,荧光峰位置不变,在 250 nm 紫外光激发下,荧光相对强度达到最大。

由于纯四氢呋喃溶液在 250 nm 紫外光照射下,荧光相对强度达到最大。因此作者主要研究在 250 nm 紫外光照射下,不同质量分数的四氢呋喃在不同溶剂中的荧光特性。图 4 是 250 nm 紫外光照射下,质量分数为 10%~100% 的四氢呋喃-正己烷溶液的荧光光谱图,图 5 是 250 nm 紫外光照射下质量分数 40%~100% 四氢呋喃-水溶液的荧光光谱图。质量分数低于 40% 的四氢呋喃-水溶液发射出的荧光的强度与激发光散射信号的强度相比,微

弱得多,故图 5 中未出现质量分数低于 40% 的荧光光谱图。从图 4、图 5 可以看出,荧光峰值波长随浓度略有红移,但荧光波段仍保持在同一区域。将图 4、图 5 各曲线的荧光峰值强度分别叠在一张图上,如图 6、图 7 所示。从图 6 可以看出,在正己烷溶剂中荧光相对强度与四氢呋喃质量分数基本上成线性关系,而从图 7 可以看出,在水溶剂中荧光相对强度却是在质量分数 80% 时达到最大,在质量分数低于 60% 时,荧光相对强度却也与质量分数成线性关系。

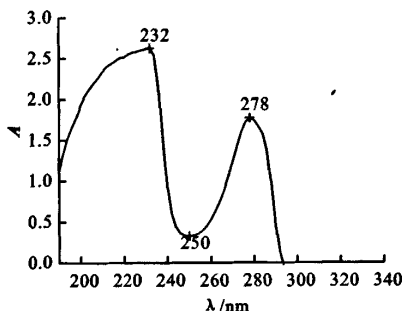


图 2 四氢呋喃的吸收光谱

Fig. 2 The absorption spectrum of pure tetrahydrofuran

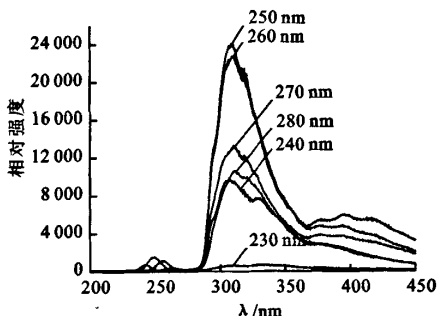


图 3 不同波长的紫外光照射下四氢呋喃的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of pure tetrahydrofuran excited by UV light with different wavelength

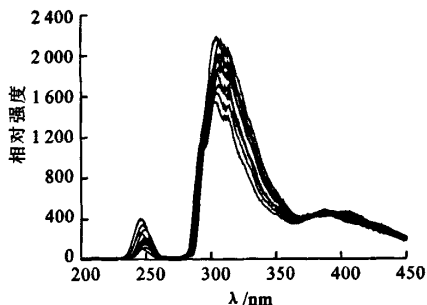


图 4 250 nm 紫外光照射下不同质量分数四氢呋喃-正己烷溶液荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra of tetrahydrofuran-n-hexane mixture with different concentrations excited by 250 nm UV light

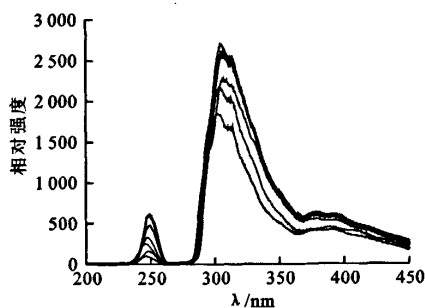


图 5 250 nm 紫外光照射下不同质量分数四氢呋喃-水溶液荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectra of tetrahydrofuran - water mixture with different concentrations excited by 250 nm UV light

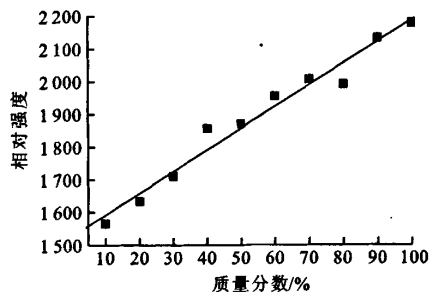


图 6 不同质量分数四氢呋喃-正己烷溶液荧光峰值相对强度图

Fig. 6 Relative Fluorescence peak intensity of tetrahydrofuran-n-hexane mixture with different concentrations

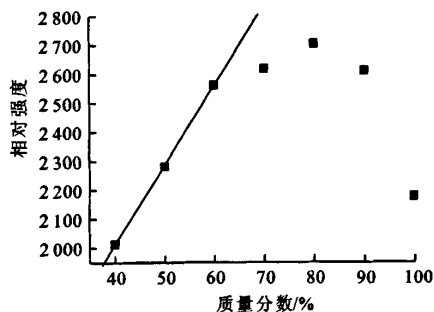


图 7 不同质量分数四氢呋喃-水溶液荧光峰值相对强度图

Fig. 7 Relative Fluorescence peak intensity of tetrahydrofuran-water mixture with different concentrations

3 结 语

四氢呋喃对 190~290 nm 的紫外都有很好的吸收。正己烷的剪切点(吸光度为 1)是 195 nm, 环己烷的剪切点是 205 nm^[7]。四氢呋喃分子结构与烷烃分子结构最大的不同就在于有没有杂原子氧。

四氢呋喃的吸收光谱完全异于正己烷、环己烷的吸收光谱,显然这是四氢呋喃分子中杂原子氧吸收所致。四氢呋喃在250 nm紫外光激发下,荧光相对强度最大。而250 nm恰是四氢呋喃吸光度的极小值点。影响物质吸光度偏离的因素有多个,荧光会使得表观吸光度小于真实吸光度。显然荧光对四氢呋喃的吸光度有很大影响。

一个化合物要能发生荧光,在其结构中必须在荧光基团。荧光助色团通常被认为本身并不发生荧光,而只是给电子取代基使化合物给出 π 电子的能力增加,并使与之相连的不饱和体系的最高占有轨道能级升高,也使该体系的最低空轨道能级降低,从而有利于荧光的产生^[8]。但近来多篇文章报道醇类物质的荧光^[9-12],其荧光机理都是分子中杂

原子氧非成键电子发生 $n \rightarrow \sigma^*$ 电子跃迁后,返回基态时辐射出荧光。四氢呋喃分子结构与烷烃类分子结构唯一的区别就是含有杂原子氧,实验结果又表明四氢呋喃是一种荧光物质,因而推断四氢呋喃产生荧光的机理与醇类物是一致的。

从图4、图5可以看出,不同质量分数的四氢呋喃溶液的荧光光谱形状不发生变化,只是荧光峰值波长随浓度略有红移。从图6、图7可以看出,不同极性的溶剂对四氢呋喃的荧光峰值波长没什么影响,同一浓度四氢呋喃在不同的溶剂中荧光峰值强度有很大差异。比较图6、图7可以看到,同一质量分数四氢呋喃在水溶剂比在正己烷溶剂中荧光相对强度要大得多,产生这一现象的原因可能是四氢呋喃会与水形成共沸物。

参考文献(References):

- [1] 戴秀莲,童先宏,仇保荣,等. 四氢呋喃作业工人尿中四氢呋喃的检测[J]. 化工劳动保护, 2000, 21(11):403-405.
DAI Xu-lian, TONG Xian-hong, QIU Bao-rong. Measuring of the Tetrahydrofuran in worker's urine[J]. *Chemical Industry Occupational Safety & Health*, 2000, 21(11):403-405(in Chinese)
- [2] 郑仙珏. 四氢呋喃的回收提纯[J]. 环境科学与技术, 1997, (3): 14-16.
ZHENG Xian-jue. The retrieve and sublimate about Tetrahydrofuran[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, (3): 14-16. (in Chinese)
- [3] 何志成,杨靖岫. 从四氢呋喃、甲醇、水三元混合物系中分离四氢呋喃的研究[J]. 沈阳化工, 1995, (3): 44-46.
HE Zhi-cheng, YANG Jing-xiu. Study on seperating tetrahydrofuran from the mixture of tetrahydrofuran, methanol and water[J]. *Shenyang Chemical Industry*, 1995, (3): 44-46. (in Chinese)
- [4] 何志成,姜涛,林善良,等. 从四氢呋喃、乙醇、四醇、水四元混合物系中分离四氢呋喃的研究[J]. 沈阳化工学院学报. 1998, 12(2): 113-116.
HE Zhi-cheng, JIANG Tao, LIN Shan-liang. Study on seperating tetrahydrofuran from the mixture of tetrahydrofuran, ethanol, four alcohol and water[J]. *Journal of Shenyang Institute of Chemical Technolgy*, 1998, 12(2): 113-116. (in Chinese)
- [5] 何志成,张炳辉,梁立新,等. 从四呋喃、乙醇、水三元混合物系中分离四氢呋喃的研究[J]. 沈阳化工, 1995, (4): 30-32.
HE Zhi-cheng, ZHANG Bing-hui, LIANG Li-xing, et al. Study on seperating tetrahydrofuran from the mixture of tetrahydrofuran, ethanol and water[J]. *Shenyang Chemical Industry*, 1995, (4): 30-32. (in Chinese)
- [6] 李莉,何天敬,王秀燕,等. 四氢呋喃(THF)非共振拉曼光谱中反对称散射的贡献[J]. 化学物理学报, 1997, 10(2): 124-132.
LI Li, HE Tian-jin, WANG Xiu-yan, et al. The antisymmetric nonresonant vibrational raman scattering of tetrahydrofuran [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 1997, 10(2): 124-132. (in Chinese)
- [7] 赵瑶兴. 有机分子结构光谱鉴定[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [8] 樊美公. 光化学基本原理与光子学材料科学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [9] 兰秀凤,刘莹,高淑梅,等. 乙醇溶液的荧光光谱及其特性的研究[J]. 激光技术, 2003, 27(5):477-479.
LAN Xiu-feng, LIU Ying, GAO Shu-mei, et al. Analysis of fluorescence spectra of alcohol and its characteristic[J]. *Laser Technology*, 2003, 27(5):477-479. (in Chinese)
- [10] 朱拓,陈国庆,虞锐鹏,等. 甲醇和乙醇溶液光谱学特性的对比研究[J]. 光电工程, 2005, 32 (4): 24-27.
ZHU Tuo, CHEN Guo-qing, YU Rui-peng et al. Comparison study on spectral properties of methanol and Ethanol solutions[J]. *Opto-electronic Engineering*, 2005, 32 (4): 24-27. (in Chinese)
- [11] 刘莹,兰秀凤,高淑梅. 253.7nm光辐照乙醇溶液荧光光谱分析[J]. 南京理工大学学报, 2003, 27(6): 720-723.
LIU Ying, LAN Xiu-feng, GAO Shu-mei, et al. Analysis of the fluorescent spectra of alcohol solution with 253.7 nm irradiation[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2003, 27(6): 720-723. (in Chinese)
- [12] LAN Xiu-feng, LIU Ying, LIU Jian-gang, et al. Fluorometric determination of ethanol solution[J]. *Acta Photonica sinica*, 2003, 32(11): 1371-1374.

(责任编辑:朱明)