

# 折光率法测定四氢呋喃溶液的组成

周锡堂<sup>1,2,3</sup>, 樊栓狮<sup>1</sup>, 梁德青<sup>1</sup>

(1.中国科学院广州能源研究所,广东 广州 510640;2.中国科学院研究生院,北京 100049;  
3.茂名学院化工学院,广东 茂名 525000)

**摘要:**应用阿贝折射仪测量 THF(四氢呋喃)溶液的折光率,以此确定 THF 溶液的组成。实验研究表明,测试数据与文献值吻合良好;THF 与水、乙醇及甲醇的两组分溶液折光率与组成之间有很好的规律性,前者可以用抛物线关系式描述,后者可以用线性关系式描述,其相关系数 R 在 0.99 以上,标准偏差 SD 在 0.0015 以下,完全适合用于相关溶液组成的测定。

**关键词:**阿贝折射仪;折光率;THF 溶液;组成

**中图分类号:**TQ014      **文献标识码:**A      **文章编号:**1672-4984(2007)01-0015-03

## Determination of composition of THF solutions by using refractive index

ZHOU Xi-tang<sup>1,2,3</sup>, FAN Shuan-shi<sup>1</sup>, LIANG De-qing<sup>1</sup>

(1.Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510641, China;  
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;  
3. School of Chemical Engineering, Maoming University, Maoming 525000, China)

**Abstract:** This paper introduced a method with which the compositions of THF solutions can be determined by measuring their refractive indexes. It has been showed by experiment that there are excellent principles between the refractive indexes of THF solutions and their compositions. The relation between refractive indexes of THF aqueous solution and its compositions can be expressed as a parabola line, and those of THF-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, THF-CH<sub>3</sub>OH solutions and their compositions can expressed as straight lines, with R not smaller than 0.99 and SD not bigger than 0.015, which can be used to determine the compositions of several solutions.

**Key words:** Abbe refractor; Refractive index; THF Solution; Composition

折光率是透明材料的重要光学性质。当被测材料的折光率大小在 1.3~1.7 时,采用全反射法测量具有操作方便迅速、环境条件要求低、不需要单色光源等优点<sup>[1]</sup>。阿贝折射仪就是一种利用全反射法制成的、专门用于测量透明或半透明液体的折射率的仪器。利用阿贝折射仪测量液体折射率以确定其组成是石油化工、轻工食品等生产和科研中常用的分析检测手段之一。

四氢呋喃(THF)是一种重要的有机合成原料和优良的溶剂,具有十分广泛的用途。在农药和医药生产过程中,由于采用 THF 等作为溶剂,常常产生 THF 与水、THF 与甲醇及 THF 与乙醇等的混合溶液<sup>[2]</sup>。对其组成的分析通常采用气相色谱法,该法具有准确

可靠的特点,然而气相色谱仪要求环境温度和湿度比较稳定、空气不含腐蚀性气体等,因而往往离生产和试验现场有一定的距离,使得组成分析复杂化。若采用阿贝折射仪来分析上述混合溶剂的组成,则不仅使分析仪器简单化,降低分析成本,而且给分析检测带来了方便。有鉴于此,本研究通过实验得出了 THF 分别与水、甲醇和乙醇混合液在不同温度下折光率与组成的关系曲线,发现 THF 水溶液的折光率与组成的关系之间为二次关系,而其它的均具有良好的线性关系。利用一元线性和非线性回归,得出了相应的关系式。从而给相关溶液的组成鉴定提供了一种简单却快速有效的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

四氢呋喃(THF),乙醇及甲醇,均为广州化学试剂公司产,纯度不低于 99.5wt%。蒸馏水为实验室自制;阿贝折射仪,上海产 2W 双筒分度式阿贝折射

收稿日期:2006-07-25;收到修改稿日期:2006-09-28

基金项目:广东省自然科学基金项目(1036996)

作者简介:周锡堂(1964-),男,湖南安化人,副教授,博士研究生,主要研究方向:气体水合物及相关分析检测。

仪,精密度 0.001;恒温水浴,南京大学应用物理研究所产 HK-2A 超级恒温水浴槽,精密度 $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ ;微型容量瓶和系列移液管,茂名广大化玻有限公司提供。

1.2 实验方法

洗净烘干的 10ml 容量瓶,5 个为一组,用 2ml 和 5ml 的移液管分别配制成含 THF (体积分数) 1.00,0.75,0.50,0.25,0.00 的水、甲醇和乙醇溶液;向超级恒温水浴槽中加入冰水混合物,开电源,调节循环水量并设定水浴温度,当折射仪的温度指示为设定值时,使之稳定约 5min,即可以对仪器进行校正,随后进样读数。操作中需要特别注意的是,每次读数后需要用蒸馏水冲洗折射仪的棱镜表面并用镜头纸仔细擦干,以免下次进样遭到污染或稀释。同时由于吸热等原因,折射仪棱镜温度总是低于恒温槽温度,因此必须以折射仪温度为准。

2 结果与讨论

2.1 溶剂的折光率与温度的关系

透明材料的折光率与其温度和构成均有密切的关系<sup>[9]</sup>。通常测定溶剂的折光率,温度范围在(5~30) $^{\circ}\text{C}$ 范围内,这是因为,测定时所使用的恒温槽通常是可加热而不能制冷的,温度过低在夏天不容易实现;测定时温度太高多数有机溶剂将会很快挥发。图 1 所示分别为 THF、乙醇、甲醇和水的折光率与温度的关系,其中各散点为实验值,直线为一次回归线。可以看出,各种溶剂的折光率受温度影响很小,二者均为线性关系,其中 THF、乙醇、甲醇的折光率-组成关系线斜率分别为 $-4.1486 \times 10^{-4}$ 、 $-3.4971 \times 10^{-4}$ 和 $-3.4857 \times 10^{-4}$ ,彼此相当接近;而水的相应值为 $-5.4286 \times 10^{-5}$ ,其绝对值明显小了一个数量级,或者说,水的折光率几乎不随温度发生变化。为便于对比,将 20 $^{\circ}\text{C}$ 时的测定值与文献值列于表 1。从表 1 可以看出,测量值与文献值吻合良好。

表 1 20 $^{\circ}\text{C}$ 时 4 种溶剂折光率的测定值与文献值

溶剂	THF	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
文献值 <sup>[9]</sup>	1.4050	1.3614	1.3287	1.3330
实测值	1.4091	1.3634	1.3313	1.3348
相对误差/%	0.29	0.15	0.19	0.14

2.2 THF 水溶液的折光率与组成的关系

图 2 为 THF 水溶液的折光率与组成的关系。从图 2 和图 1 可以看出,同一组成下,温度升高则折光率下降。不过 THF 组分小时,溶液中主要是水,而水的折光率几乎不随温度变化,因而此时的两条关

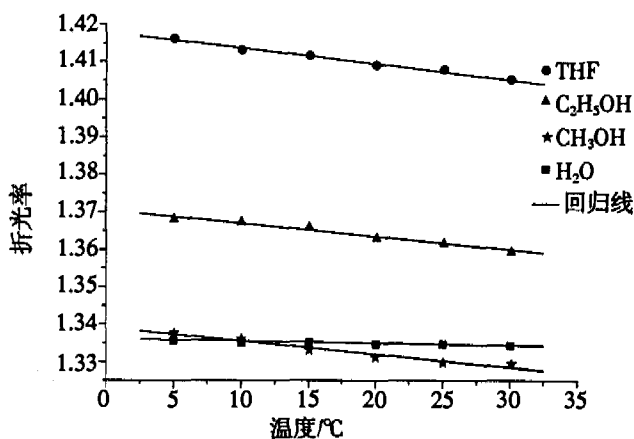


图 1 四种溶剂折光率与温度的关系

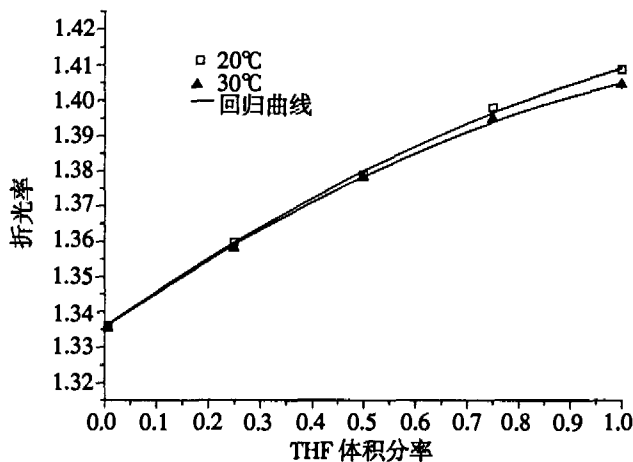


图 2 THF 水溶液折光率与组成的关系

系线相当贴近。从对实验数据的二次回归所得到的曲线来看,某温度下折光率与组成之间呈抛物线关系。若以  $\eta'_D$  表示温度  $t$  时的折光率,以  $\eta$  表示相应温度下溶剂的折光率, $X_v$  表示 THF 的体积分数,其代数方程为:

$$\eta'^{20}_D = \eta^{20} + 0.1038X_v - 0.0302X_v^2 \quad (1)$$

$$\eta'^{30}_D = \eta^{30} + 0.1031X_v - 0.0333X_v^2 \quad (2)$$

为检验实验方法的重现性,进行了四组平行实验。以 20 $^{\circ}\text{C}$ 和 30 $^{\circ}\text{C}$ 两种情况为例,各实验点所测值的方差如表 2。

表 2 各个组成下平行实验值的方差/ $10^{-3}$

温度	1.00	0.75	0.50	0.25	0.00
20 $^{\circ}\text{C}$	0.4509	2.5682	4.5901	4.8411	1.2247
30 $^{\circ}\text{C}$	0.7932	2.0564	2.4061	4.7310	1.4198

可以看出,用纯 THF 或纯水进行平行实验的方差相当小,即实验精密度比较高,而用它们的溶液做实验的精密度较差。这是因为配制溶液时产生不

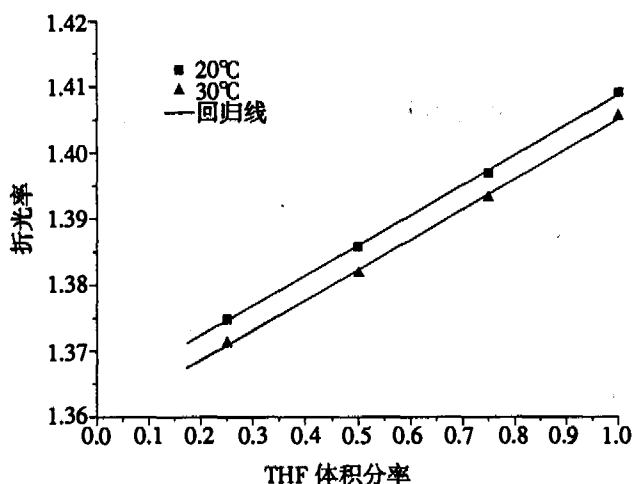


图 3 THF-乙醇溶液折光率与组成的关系

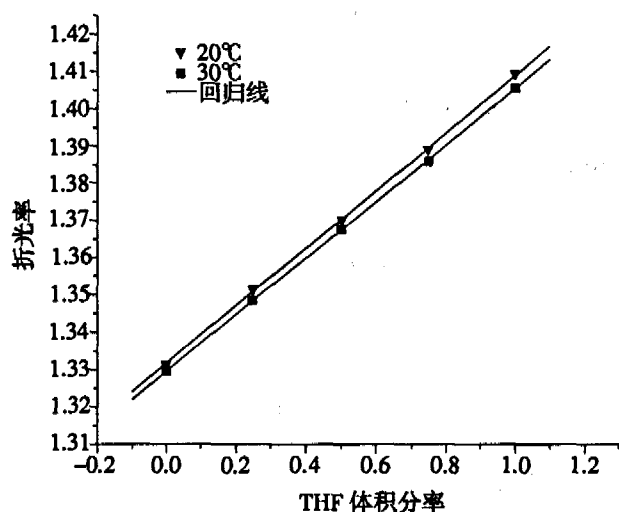


图 4 THF-甲醇溶液折光率与组成的关系

同的误差所至。

### 2.3 THF-乙醇及 THF-甲醇溶液的折光率与组成的关系

从图 3 和图 4 可以看出,THF-乙醇及 THF-甲醇溶液的折光率与组成之间表现出良好的线性关系。由实验点回归所得线性方程的相关系数均在 0.99 以上,而标准差小于 0.0015。同时不同温度下的关系线几近平行,20°C 和 30°C 时,THF 含量为任意值时 THF-乙醇溶液的折光率分别为:

$$\eta_{D}^{20} = \eta^{20} + 0.0454X_v \quad (3)$$

$$\eta_{D}^{30} = \eta^{30} + 0.0456X_v \quad (4)$$

相应温度下 THF 含量为任意值时 THF-甲醇溶液的折光率分别为:

$$\eta_{D}^{20} = \eta^{20} + 0.0772X_v \quad (5)$$

$$\eta_{D}^{30} = \eta^{30} + 0.0758X_v \quad (6)$$

之所以几近平行,原因正如图 1 所示,THF 和乙醇及甲醇几种液体的折光率随温度的变化趋势相近。上述现象的出现与几种液体分子间力存在一定的关系。水的极性较强,即其分子间的氢键作用力比较大,水的沸点为 100°C,从 20°C 到 30°C 引起的密度变化相对较小,而其它三种液体的相应变化则大得多,因此其折光系数的变化也大得多。

### 3 结论

(1)应用阿贝折射仪来测定 THF 与水、乙醇及甲醇的两组分混合液的组成,快捷方便;测量值与文献值对比,误差在 0.29% 以下,说明该方法准确可靠,特别适用于生产和实验现场。

(2)在 (5~30)°C 范围内,THF、乙醇及甲醇的折光率随温度升高而略为减小,减小的趋势非常相近,水的折光率随温度变化非常微小。

(3)THF 水溶液的折光率与组成呈抛物线关系;THF 的乙醇及 THF 的甲醇溶液的折光率与组成呈线性关系,变化趋势几近相同。

#### 参考文献

- [1] Michael S, Emmanuel B, Jacob B.A Model for Estimating Bulk Refractive Index from the Optical backscattering Ratio and the Implications for Understanding Particle Composition in case I and case II Waters [J].Journal of Geophysical Research, 2001, 106(7):14129-14142.
- [2] 五洲咨询中心. 四氢呋喃市场调研报告. 五洲化工网. www.yrinfo.com/Report435.htm.2005, 12/2006, 2.
- [3] Lugauer H, Fischer F, Litz T.Composition and Temperature Dependence of the Refractive Index in Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te Epitaxial Films [J].Semiconductor Science and Technology, 1994, (9):1567-1569.
- [4] 张鹤凌, 曾照华, 李艳玲. 中国化工产品大全(第 3 版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005:153-167.
- [5] 编委会. 化工百科全书(第 9 卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998:153-167, 729-749.
- [6] GB/T 8238-1987, 不饱和聚酯树脂液体和浇注体折光率的测定[S].