

2-氨基-4-硝基甲苯和对氯苯胺的太赫兹光谱研究

骆 斌, 陈 思, 杨 斌

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 太赫兹时域光谱技术 (THz-TDS) 以飞秒激光为基础的一种新型的相干远红外光谱测量技术。利用 THz-TDS 在室温氮气条件下研究了 2-氨基-4-硝基甲苯和对氯苯胺在 0.2~3 THz 范围内的光学特性, 从而获得样品的太赫兹时域谱, 通过傅立叶变换得到频域光谱, 同时获得对应的吸收谱。结果表明 2-氨基-4-硝基甲苯和对氯苯胺在此波段都存在多个明显的特征吸收峰。这项研究表明: 太赫兹光谱可以鉴别不同的偶氮染料中间体分子, 这为进一步检测其他染料分子提供了一种新的测试方法。

关键词: 太赫兹时域光谱; 吸收系数; 对氯苯胺; 2-氨基-4-硝基甲苯

中图分类号: O434.3

文献标识码: A

0 引 言

近几年来, 随着人们对生态纺织品的认识, 对纺织品的安全性要求更加注重。因此, 各国对纺织品的生态环保性, 对人体穿着的无害无毒性提出了更高的要求, 而禁用偶氮染料的检测是目前的重点。目前的检测方法主要是在弱酸性缓冲液中还原芳香胺, 然后采用高效液相色谱、薄层层析法、气相色谱和质谱法 4 种方法进行定性和定量分析^[1-3]。但这些方法的检查费时, 操作程序复杂, 操作技术要求高, 而且往往要采取两种或两种以上的方法来提高其检测的准确性。如应用最广泛的气相/质谱法, 由于其对可能存在的同分异构体无法准确地判断, 导致存在假阳性的情况而引起误判。因此, 探索新的测试方法对于提高我国偶氮染料的检测能力具有重要的意义。

太赫兹时域光谱技术是 20 世纪 80 年代发展起来的一种新的探测光谱技术, 现已有了广泛的应用。利用太赫兹光谱技术研究材料在太赫兹波段的光学性质和物理现象已成为太赫兹应用研究的热点。近十几年, 太赫兹技术已在医学, 生物化学, 安全检查等领域有了初步应用^[4-11]。此外, 太赫兹时域光谱技术作为一种新的检测技术, 可以快速、便捷地鉴别同分异构体, 如葛敏等^[12]利用太赫兹时域技术研究了异构体 2, 2'-二羟基联苯和 4, 4'-二羟基联苯的太赫兹光谱, 两者的太赫兹光谱存在明显差异可以进行鉴别。而吉特等^[13]研究了 D-、L-青霉胺对映异构体, 并进行了混合含量的测试。这些研究都表明太赫兹时域技术可以鉴别有机分子的不同构型和不同分子间的差异。然而, 到目前为止, 很少有报道将太赫兹时域技术应用到纺织染料的检测当中。因此, 本文探索性对 2-氨基-4-硝基甲苯和对氯苯胺两种偶氮染料的中间体进行了太赫兹光谱测量研究。

1 实验部分

1.1 样品制备

偶氮染料中间体 2-氨基-4-硝基甲苯和对氯苯胺从阿拉丁试剂公司购买, 纯度为 98%。样品制备采用粉

收稿日期: 2009-11-17

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y407195); 长江学者和创新团队发展计划资助(IRT0654)

作者简介: 骆 斌(1983—), 男, 浙江绍兴人, 硕士研究生, 主要从事太赫兹技术在纺织业中的应用研究。

通讯作者: 杨 斌, 电子邮箱: yangbin5959@yahoo.com.cn

末研磨压片的方法,由于纯样品难以成型,故与聚乙烯粉末按质量比 1 : 1 均匀混合后在玛瑙研钵中研磨压片,压片所用压力为 30 MPa,压制时间为 5 min。压制后圆盘薄片样品厚度约为 1 mm,直径为 13 mm 左右。

1.2 实验装置

实验装置为首都师范大学太赫兹时域光谱系统。图 1 为实验系统所采用的光路,掺钛蓝宝石锁模激光器产生的中心波长为 800 nm,重复频率为 76 MHz,脉宽为 30 fs 的飞秒激光器为产生 THz 波的光源,飞秒激光器的功率约为 400 mW。飞秒激光器布儒斯特角(约 70°)入射到碲化铟(InAs)晶体上产生太赫兹脉冲,频域范围为 0.2~3 THz。探测方法采用电光采样技术,探测晶体采用碲化锌(ZnTe)。激光脉冲经分束镜分为泵浦光和探测光,泵浦光用于产生太赫兹脉冲,而探测光与通过样品的太赫兹波一起通过电光晶体碲化锌(ZnTe),经线性电光效应调制使得偏振态发生变化,检测并扫描两路光束的相对延迟时间,从而获得太赫兹电场波形。为了防止水蒸汽对实验测试的影响,实验过程中通过充氮气,使虚线密封部分的相对湿度控制在 4% 左右,以减少空气中水分对太赫兹波的吸收,信噪比高于 500。实验温度为 20℃。

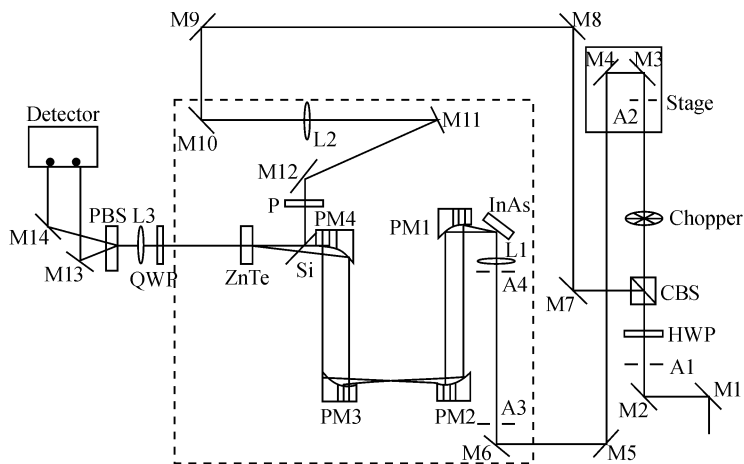


图 1 太赫兹时域光谱系统

2 数据处理

相比于红外光谱测试技术,太赫兹光谱技术可以方便、快捷地获取材料在 THz 频域范围内的这些光学参数值。一般通过复折射系数来表示物质的光学特性。

复折射率可表示为:

$$N = n(\omega) - jk(\omega) \quad (1)$$

其中 $n(\omega)$ 是实折射率,表征样品的色散特性; $k(\omega)$ 是消光系数,表征样品的吸收特性。根据朗伯定理:样品的消光系数与吸收系数之间的关系可表示如下:

$$\alpha(\omega) = \frac{2k(\omega)\omega}{c} \quad (2)$$

实验根据 T D Dorney 和 L Duvillaret 等^[14-15]提出的提取固体材料的太赫兹光学参数的物理模型来提取样品的吸收系数 $\alpha(\omega)$ 和折射率 $n(\omega)$ 。

$$T(\omega) = \frac{E_{\text{sample}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)} = \frac{4N}{(1+N)^2} e^{\frac{i(N-1)d\omega}{c}} = Ae^{i\phi} \quad (3)$$

其中 A 是两波的振幅比, ω 是角频率, d 是样品的厚度, ϕ 是样品和参考信号的相位差,这样就可以得到样品的折射率 $n(\omega)$ 和吸收系数 $\alpha(\omega)$ 的计算公式:

$$n(\omega) = \frac{c\phi}{d\omega} + 1 \quad (4)$$

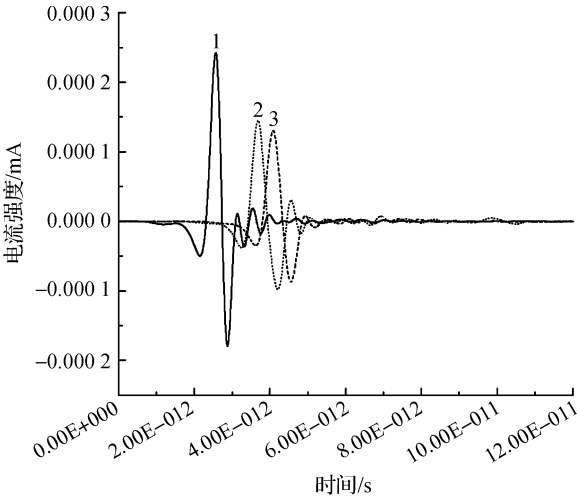
$$\alpha(\omega) = \frac{2k(\omega)\omega}{c} = \frac{2}{d} \ln \frac{4n(\omega)}{A(n(\omega)+1)^2} \quad (5)$$

3 结果与讨论

图 2 所示是太赫兹波通过氮气和样品(对氯苯胺和 2-氨基-4-硝基甲苯)的太赫兹时域电场波形。其中曲线 1 代表 THz 波通过氮气参考的信号,而曲线 2 和 3 则分别代表了太赫兹波在充满氮气条件下通过 2-氨基-4-硝基甲苯和对氯苯胺的信号。由图 2 可知,通过样品的信号在时间上存在延迟,在幅度上存在衰减。时间上的延迟主要是太赫兹波在氮气中的传播速度比在样品中的传播速度大;而幅度的衰减是由于太赫兹

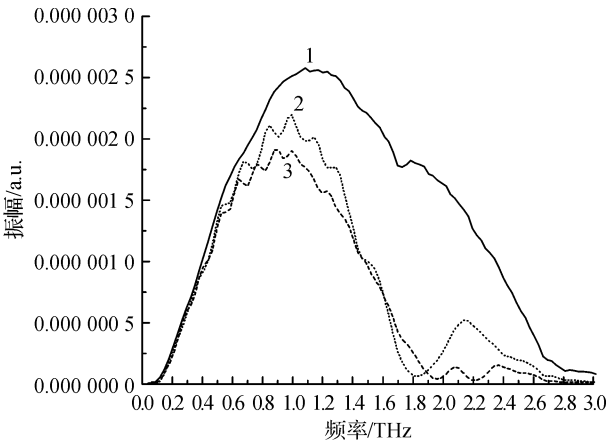
波能量的损失,一方面是样品对太赫兹波存在吸收,另一方面是样品对太赫兹波的散射。通常情况下,样品的厚度越厚,太赫兹波通过时时间上的延迟更大并且振幅的衰减也越明显,从对氯苯胺和 2-氨基-4-硝基甲苯的曲线对比也可得到印证。

图 3 是对应于图 2 对氯苯胺和 2-氨基-4-硝基甲苯时域谱经快速傅立叶变换的频域谱,图中曲线 1 为参考信号,参考信号曲线比较光滑,除在 1.68 THz 附近存在吸收外,其他频段基本没有明显的吸收。相比于参考信号,对氯苯胺和 2-氨基-4-硝基甲苯的曲线存在振幅上的衰减,同时存在明显的吸收凹陷。相对于 2-氨基-4-硝基甲苯在 1.80 THz 附近存在一个大的吸收凹陷频区,对氯苯胺在 1.96 和 2.21 THz 附近存在两个明显的吸收。此外,对氯苯胺和 2-氨基-4-硝基甲苯信号在 3.0 THz 附近接近于零,因此测量的频率最大值为 3.0 THz。



1. 氮气参考, 2. 2-氨基-4-硝基甲苯, 3. 对氯苯胺

图 2 对氯苯胺和 2-氨基-4-硝基甲苯的太赫兹时域谱



1. 氮气参考, 2. 2-氨基-4-硝基甲苯, 3. 对氯苯胺

图 3 对氯苯胺和 2-氨基-4-硝基甲苯的太赫兹频域谱

图 4、图 5 为通过公式(3)计算获得的在 0.2~3 THz 频域范围内对氯苯胺和 2-氨基-4-硝基甲苯的太赫兹吸收光谱图,在图中起始的频率并非为零,而是从 0.2 THz 附近开始,这主要是在 0.2 THz 以下,系统的噪声影响较大。由图 4 可得,在该频域内,对氯苯胺在 1.96 和 2.21 THz 附近存在两个明显的吸收峰,这与频域谱的吸收凹陷对应一致性较好,此外,对氯苯胺在 2.48 和 2.69 THz 附近也存在一些稍弱的吸收峰。而从图 5 可知,在测试频域 0.2~3 THz 范围内,2-氨基-4-硝基甲苯存在多个吸收峰,高频区在 1.81 THz 和 2.40 THz 存在两个非常明显的特征吸收峰。因此,太赫兹时域光谱技术可以作为一项新的测试技术,在偶氮染料检测方面和特征识别具有很好的应用前景。此外,随着频率的增加,吸收光谱基线呈平稳的上升,这可能是由于样品的散射造成的。

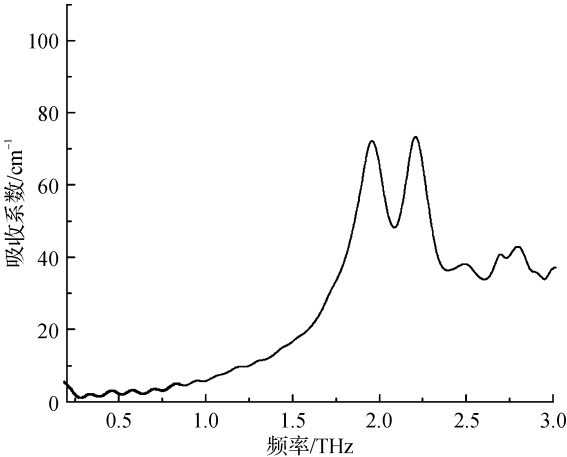


图 4 对氯苯胺的太赫兹吸收光谱

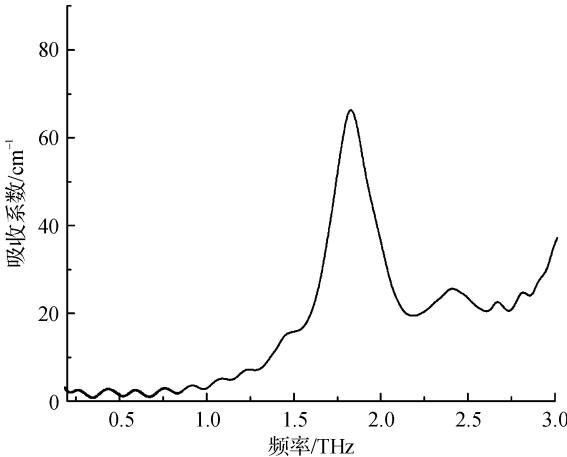


图 5 2-氨基-4-硝基甲苯的太赫兹吸收光谱

4 结 论

在室温氮气条件下,采用太赫兹时域光谱技术测量了对氯苯胺和 2-氨基-4-硝基甲苯在 0.2~3 THz 频域范围的光学物理特性。结果表明:它们在此频域范围内分别存在各自明显的吸收特征峰,对氯苯胺的吸收峰在 1.96 和 2.21 THz,而 2-氨基-4-硝基甲苯在高频区存在 1.81 THz 和 2.40 THz 两个非常明显的宽峰,因此可以作为样品在太赫兹波段的指纹特征,加以鉴别指认。本文利用太赫兹时域光谱作为新的检测技术,为检验偶氮染料中间体在此波段的测量提供了可行性,建立相应的偶氮染料中间体的太赫兹指纹光谱,用于染料的鉴别检测以及未来出口服装的检测具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 秦书琴, 巧 娣, 尚洪英, 等. 纺织品禁用偶氮染料薄层色谱分析方法[J]. 印染, 1997, 23(3): 25-30.
- [2] 周牡艳, 孙 颀, 许丹丹. 禁用偶氮染料及 GC-MS 检测方法[J]. 染整科技, 2005(3): 45-48.
- [3] 沈 兵. 选择离子质谱(SIM)在禁用偶氮染料检测中的应用[J]. 检验检疫科学, 2001, 11(3): 20-23.
- [4] 李 宁, 沈京玲, 贾 燕, 等. 阿莫西林的太赫兹光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(9): 1692-1695.
- [5] 石小溪, 赵国忠. 爆炸性物质的太赫兹(THz)光谱分析[J]. 现代科学仪器, 2006(2): 48-50.
- [6] Upadhy P C, Shen Y C, Davies A G, et al. Terahertz time-domain spectroscopy of glucose and uric acid[J]. Journal of Biological Physics, 2003, 29: 117-121.
- [7] Globus T R, Woolard D L, Khromova T, et al. THz-spectroscopy of biological molecules[J]. Journal of Biological Physics, 2003, 29: 89-100.
- [8] 王新柯, 任荣东, 赵国忠, 等. 与安全检查有关的包装材料的太赫兹谱实验研究[J]. 激光与红外, 2006, 36(8): 678-682.
- [9] 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): 3094-3096.
- [10] Michael J Fitch, Megan R Leahy-Hoppa, Edward W Ott, et al. Molecular absorption cross-section and absolute absorptivity in the THz frequency range for the explosives TNT, RDX, HMX, and PETN[J]. Chemical Physics Letters, 2007, 443: 284-288.
- [11] Hu Ying, Huang Ping, Guo Lantao, et al. Terahertz spectroscopic investigations of explosives[J]. Physics Letters A, 2006, 359: 728-732.
- [12] 葛 敏, 赵红卫, 张增艳, 等. 两种联苯酚类化合物的太赫兹时域光谱研究[J]. 物理化学学报, 2005, 21(9): 1063-1066.
- [13] 吉 特, 赵红卫, 张增艳, 等. D-、L-和 DL-青霉胺的太赫兹时域光谱[J]. 物理化学学报, 2006, 22(9): 1159-1162.
- [14] Timothy D D, Richard G B, Daniel M M. Material parameter estimation with terahertz time domain spectroscopy[J]. Journal of the Optical Society of America A: Optics, Image Science, and Vision, 2001, 18(7): 1562-1571.
- [15] Dubillaret, Garet F, Coutaz J L. Highly precise determination of optical constants and sample thickness in terahertz time domain spectroscopy[J]. Applied Optics, 1999, 38(2): 409-415.

Terahertz Spectroscopic Investigation of P-Chloroaniline and 2-Amion-4-Nitrotoluene

LUO Bin, CHEN Si, YANG Bin

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology
(Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) is a new coherent spectral technique based on fem to second laser technology. The radiation band belongs to far infrared. In this study, the optical characteristics of P-Chloroaniline and 2-amion-4-nitrotoluene in the frequency range 0.2~3 THz are investigated by THz-TDS at room temperature, and their absorption spectra are obtained at room temperature. The results indicate that P-Chloroaniline and 2-amion-4-nitrotoluene have distinct absorption features in such a frequency range. This research shows that terahertz spectroscopy can identify the different elements of Azo dyes intermediates and provides a new test method which can test further other dye molecules.

Key words: terahertz time-resolved spectra; absorption coefficient; P-Chloroaniline; 2-amion-4-nitrotoluene
(责任编辑: 许惠儿)