

文章编号: 1001-3806(2005)05-0470-03

甲醇溶液吸收光谱与荧光光谱的研究

朱 拓^{1,2}, 陈国庆¹, 虞锐鹏¹, 刘 莹², 倪晓武^{2*}

(1. 江南大学 理学院, 无锡 214036; 2 南京理工大学 理学院, 南京 210094)

摘要: 采用紫外光度计和多功能光谱系统对甲醇溶液的紫外吸收光谱和紫外光激励下产生的荧光光谱进行了研究。研究表明, 甲醇溶液能较好的吸收波长短于 260nm 的紫外光, 且随着溶液体积分数的变化, 荧光强度的变化呈现出一定的规律; 甲醇分子吸收入射光光子的能量后向外发射峰值位于 340nm 处的荧光, 随着激励光波长的变化, 甲醇溶液发射荧光光谱略有差异。对甲醇分子吸收和发射光谱的机理进行了理论研究。该研究结果将为甲醇微量含量的测试提供理论依据, 为甲醇分子的诊断技术提供参考。

关键词: 生物医学光子学; 吸收与荧光; 光谱分析; 甲醇

中图分类号: Q632 **文献标识码:** A

An experiment study of methanol absorption and fluorescent spectra induced by UV-light

ZHU Tuo^{1,2}, CHEN Guo-qing¹, YU Rui-peng¹, LIU Ying², NI Xiaowu²

(1. School of Science, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. School of Science, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Based on the experimental research of the UV-light absorption spectra and the fluorescent spectra of methanol, the spectral characteristics and the physical mechanisms were investigated. The research outcomes indicate that methanol molecules can absorb the exciting light with a maximum wavelength of 260nm and they can emit fluorescence with a peak value of 340nm. And by means of the concentration change, fluorescent intensity had a regular change. Meanwhile the absorbing-emitting mechanism of methanol molecule was also discussed. The results of this research will give the theoretical support to measurement mini-quantity and reference to diagnose technique of methanol molecules.

Key words: biomedical photonics; absorption and fluorescent spectra analysis; methanol

引 言

甲醇、乙醇等醇类有机溶剂其紫外光谱, 以及作为溶剂或添加剂时与其它有机分子或生物大分子所产生的荧光光谱都已有报道^[1,2], 但这些报道中均将甲醇作为纯光谱学溶剂, 并未考虑其自身的光谱特性, 以及对其它分子荧光光谱的影响, 其原因可能是因为甲醇对光吸收的截止点波长为 $\lambda_{\max} = 205\text{nm}$ ^[3], 对于波长长于其截止点波长的光辐射几乎是完全透明的, 故大多研究者认为该分子是非荧光物质, 因而未见相关研究的报道。能否利用甲醇溶液对紫外光的吸收光谱和荧光光谱特点来测量甲醇物质成为研究目的。

甲醇作为简单的有机溶剂, 除了其作为溶剂所产生的系列效应外, 近来研究较多的是与人民生活密切

相关的甲醇的毒副作用。甲醇的毒性临床综合病症表现会分为: 蚁酸血症、代谢性酸中毒、失明以及严重的视觉障碍^[4]等。另外, 还有研究者报道了甲醇的神经毒性作用, 认为甲醇过量者表现出神经的病症、肝脏和视神经的病变^[5]等。现实生活中所使用的装饰材料、日常用品中均含有一定量的甲醇, 且常出现甲醇含量超标的现象。另外在发酵类食品中也有可能存在甲醇, 而甲醇达一定含量后对人体是十分有害的, 这就使得对甲醇含量的测定问题日益显现。传统的甲醇含量测试方法, 如分光光度计测试, 气相色谱仪或离子色谱法测试, 要么费时繁琐, 要么需大型贵重仪器设备。而利用灵敏、高效的光谱学方法测定甲醇的含量, 特别是微量含量的测试, 显得尤为重要。

近来有人报道了对乙醇分子的荧光光谱特性的研究^[6,7], 也有学者用 X 射线发射光谱理论解释了甲醇液体、水及甲醇-水溶液的分子结构^[8]。考虑到甲醇和乙醇具有相似的极限吸收波长和相同的生色基团, 因而作者就紫外光激励甲醇溶液的荧光光谱和紫外吸收光谱开展了研究。首先研究了甲醇的紫外吸收光谱,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20276027)

作者简介: 朱 拓 (1957-), 男, 博士研究生, 教授, 现从事现代光学研究与教学工作。

* 通讯联系人。E-mail: nxw@mail.njust.edu.cn

收稿日期: 2004-07-02; 收到修改稿日期: 2004-12-02

特别得到了随着甲醇浓度的改变其吸收最长波长与浓度呈线性变化的实验结果;进而还发现可以利用具有高灵敏度的荧光检测方法,即根据溶液中是否存在荧光光谱以及该光谱的强度对甲醇含量进行测定;还就测试方法对应的甲醇吸收激励光和产生荧光的物理机理进行了初步的研究。研究结果不仅验证了吸收法可以测定溶液中甲醇的含量,而且还可以利用荧光检测法对甲醇含量进行测试,从而为保证食品的安全性上提供一种较为灵敏的测试手段。

1 实验装置与仪器

1.1 实验仪器与试剂

采用日本产的岛津 UV-240 紫外分光光度计对甲醇的吸收光谱进行测试;而采用美国 Roper Scientific 公司的 SP-2558 多功能光谱测量系统检测甲醇溶液的荧光光谱,此时的实验装置如图 1 所示。图 1 中光源

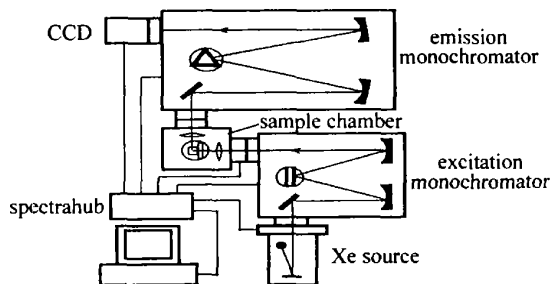


Fig 1 SP-2558 multifunctional spectrometer system

为氙灯,经激发单色仪系统将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,所发射的荧光经发射单色仪系统再由 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每毫米 1200 刻线的闪耀光栅(闪耀波长为 300nm)将光源进行分光以便获得合适波长的激发单色光,发射单色仪中使用每毫米 150 刻线的闪耀光栅将样品所发射的荧光进行分光并获得所需的荧光光谱。

实验样品为美国天地公司的色谱纯甲醇溶液,并用无锡华晶公司生产的超纯水(大于 12M Ω)将样品稀释成不同体积分数备用。

1.2 实验方法

首先采用岛津 UV-240 紫外分光光度计得到不同体积分数甲醇溶液的吸收光谱。利用 SP-2558 多功能光谱测量系统获得同一波长的紫外光激励不同体积分数的甲醇溶液荧光光谱;此时光谱扫描范围为 200nm~500nm,每次扫描时间为 15s,得出相应的光谱图。

2 实验结果

2.1 甲醇溶液的最长吸收波长与体积分数的关系

对不同体积分数的甲醇溶液进行了紫外吸收实

验,图 2 中给出了甲醇最长吸收波长与溶液体积分数间的关系曲线。

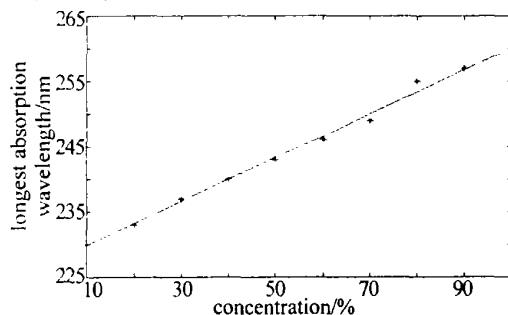


Fig 2 The relationship between the maximal absorption wavelength and concentration of methanol solution

2.2 甲醇溶液的荧光光谱图

考虑到甲醇分子吸收的最大波长在 260nm 附近,实验中采用波长小于该波段的光作为激励光照射甲醇溶液,通过比较发现,甲醇产生明显荧光时的激励光波长大约为 230nm。为此,实验中采用 230nm 的激励光照射不同体积分数的甲醇溶液,并分别记录其荧光光谱。样品分别采用体积分数为 10%~90% 的 9 个样品。实验结果如图 3 所示。在图 3 的光谱图中左右两

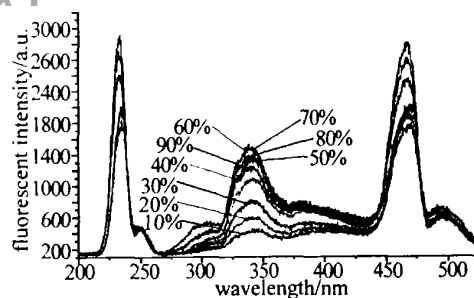


Fig 3 The fluorescent spectra of methanol solution with different concentration induced by 230nm UV-light

边两个高峰分别是激励光的一级和二级衍射所产生,两高峰之间的一个高峰就是甲醇分子受激励后发出荧光的散射光所产生的。根据以上的实验结果可以得出甲醇溶液体积分数与荧光峰值强度间的关系如图 4 所示。

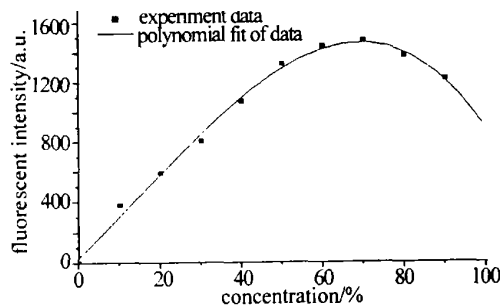


Fig 4 The relationship of methanol concentration and fluorescent intensity

3 讨论

(1) 由于纯水的 longest absorption wavelength 为 216nm,而甲醇的最长吸收波长是 260nm。随着甲醇溶液体积分数的

增加、最长吸收波长与甲醇溶液体积分数(见图3)间存在很好的线性关系,这种线性关系就提供了一种甲醇含量的测试方法。

(2) 根据紫外吸收光谱的理论,甲醇分子若能吸收紫外光就在其微观应有特定的结构。已知甲醇分子中除了含有甲基结构之外,就是含有非成键电子的 $-\text{OH}$ 而再无其它生色团。而甲基结构仅吸收波长小于 200nm 的光波,所以甲醇分子对大于 200nm 小于 260nm 光的吸收结构应是 $-\text{OH}$ 所致,即 $-\text{OH}$ 中的 n 电子吸收入射的紫外光光子能量而引起了 $n \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁。电子跃迁的能级间隔大小如图5所示,其能级间隔大小依次为 $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$ 。根据分子光谱知识可知,当采用接近甲醇分子的最长吸收波长的光照射甲醇溶液时引起的电子跃迁应是能级间隔最小的跃迁,即 $n \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁。

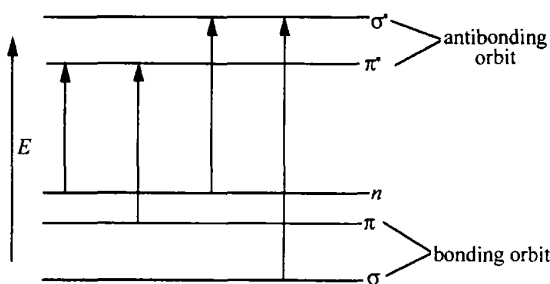


Fig 5 The energy levels diagram for methanol molecule orbit

(3) 甲醇分子中的 n 电子吸收了激励光光子的能量后,产生了 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁而转变为受激发的单态。受激电子是不稳定的,在由激发单态返回基态的过程中由于辐射跃迁而向外发射荧光。实验中所测到的荧光即是甲醇分子中的非键 n 电子吸收激励光光子的能量跃迁到 π^* 轨道的不同振转动能级后,该受激电子 π^* 从轨道的最低振动能级以辐射跃迁的形式返回基态时产生,所以甲醇分子发射荧光的类型也只能是 $\pi^* \rightarrow n$ 轨道间的跃迁。

(4) 由于吸收激励光能量是受激电子跃迁到激发态的不同振转动能级,而发射荧光是受激电子从激发单态的最低振转动能级跃迁至基态。所以,荧光光子的波长要比激发光光子的波长长些,这被称为斯托克斯位移(Stoke's shift)^[9]。由于基态能级含有不同的振转动能级,所以受激电子返回基态时发射的荧光波长是不同的,所以测到的荧光光谱有一定宽度,这正是 $311\text{nm} \sim 371\text{nm}$ 波段处有一个宽谱峰的原因所在。

(5) 由图3、图4给出的实验结果可见,当采用波长为 230nm 的紫外光激励不同浓度的甲醇溶液时,甲醇将向外发射明显的荧光,形成了从 $311\text{nm} \sim 371\text{nm}$

波段主要荧光峰,其峰值位置在 340nm 附近。当甲醇溶液体积分数变化时,其荧光光谱特征相同,但荧光强度有明显的差异。这种差异反映了参与跃迁电子数的多少和荧光淬灭的综合结果。

(6) 根据 230nm 的紫外光激励甲醇溶液的荧光光谱图可以看出,甲醇溶液发射荧光强度和甲醇溶液体积分数间有较大的关系,经数据拟合,发现了当采用同一波长的紫外光照射不同体积分数的甲醇溶液时,所发射的荧光强度和溶液体积分数间有理想的四次方拟合关系规律,据此可以利用灵敏的荧光光谱技术对甲醇含量进行精确测试。

4 结论

在确定了甲醇分子是荧光物质的基础上,为更有效地测定甲醇含量,进行了甲醇溶液紫外吸收光谱和荧光光谱的实验和理论研究。通过对吸收光谱的测定,得到了最长吸收波长与甲醇溶液体积分数间存在很好线性关系的结果,以及甲醇溶液被紫外光激励后发出荧光的强度和甲醇溶液体积分数间有四次方拟合关系的规律。这些结果使得在甲醇及其含量的测试上有了新的认识和手段。进一步讨论了不同体积分数的甲醇溶液吸收激励光和产生荧光的特性,并对各自对应的微观过程以及对应的物理机理进行了讨论。

在研究工作的过程中与江南大学食品学院的汤坚教授和化学与材料工程学院的杨成博士进行了多次有益的探讨,在此深表感谢。

参考文献

- [1] 王彦吉,宋增福. 光谱分析与色谱分析 [M]. 北京:北京大学出版社, 1995. 107.
- [2] ARABEI SM, GALAUP J P, JARDON P. Analysis of the site selected fluorescence and the phosphorescence spectrum of hypericin in ethanol [J]. Chem Phys Lett, 1997, 270 (1~2): 31~36.
- [3] 彭勤记,王璧人. 波谱分析在精细化工中的应用 [M]. 北京:中国石化出版社, 2001. 77~81.
- [4] EELLS J T, SALZMAN M M, LEWANDOWSKIM F *et al* Development and characterization of a nonprimate animal model of methanol-induced neurotoxicity [J]. J Engng and Appl Sci, 1996, 1306: 239~254.
- [5] SERVER A, HOVDA K E, NAKSTAD P H *et al* Conventional and diffusion-weighted MRI in the evaluation of methanol poisoning: A case report [J]. Acta Radiologica, 2003, 44 (6): 691~695.
- [6] 刘莹,兰秀凤,高淑梅 *et al* 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.
- [7] 兰秀凤,刘莹,高淑梅 *et al* 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.
- [8] GUO J H, LUO Y, AUGUSTSSON A *et al* Molecular structure of alcohol-water mixtures [J]. Phys Rev Lett, 2003, 191 (15): 157401~157404.
- [9] 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. 15.