

文章编号: 1001-3806(2003)05-0477-03

乙醇溶液的荧光光谱及其特性的研究

兰秀凤¹ 刘莹^{1,2} 高淑梅^{1,2} 沈中华¹ 陆建¹ 倪晓武¹(¹南京理工大学应用物理系,南京,210094) (²徐州师范大学物理系,徐州,221009)

摘要: 分别从理论和实验上对紫外光激励不同浓度的乙醇溶液所产生的荧光光谱及其特性进行了分析研究。结果表明,在波长为 254nm 的紫外光激励下,乙醇溶液可以产生较强的荧光,其峰值为 395nm,经研究认为该荧光是由乙醇分子中 C-OH 基团的孤对电子产生的。研究乙醇溶液的荧光光谱及其特性可为其作为有机溶剂对其它物质的荧光光谱进行研究提供参考。

关键词: 紫外光;激励;乙醇溶液;荧光光谱**中图分类号:** Q632 **文献标识码:** A

Analysis of fluorescence spectra of alcohol and its characteristic

Lan Xiufeng¹, Liu Ying^{1,2}, Gao Shumei^{1,2}, Shen Zhonghua¹, Lu Jian¹, Ni Xiaowu¹(¹ Department of Applied Physics, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing, 210094)(² Department of Physics, Xuzhou Normal University, Xuzhou, 221009)

Abstract: The fluorescence spectra of alcohol solution induced by ultraviolet light and its characteristic are studied experimentally and theoretically in this paper. The results show that alcohol solution can emit strong fluorescence at 395nm when excited by ultraviolet light with the wavelength of 254nm. It is considered that this fluorescence comes from the transition from n^{*} of the lone-pair electrons in the hetero-atom group (C-OH) of the ethanol molecule. Investigation on the fluorescence spectra and its characteristics will contribute to study of other organic macromolecule fluorescence spectra when alcohol serves as solute.

Key words: ultraviolet light; induced; alcohol solution; fluorescence spectra

引言

分子荧光光谱分析(MFS分析)也叫荧光分光光度法,是利用某些物质被紫外光或可见光照射后所产生的,且能够反映出该物质特性的荧光,并对其定性定量的分析,是当前普遍使用并有发展前途的一种光谱分析技术^[1]。荧光光谱的特征波长一般比激发光波长要长些^[2]。能发出强荧光的物质一般具备如下特征:具有大的共轭键结构;具有刚性的平面结构;具有最低的单线电子激发态 S₁ 为 π, π^* 型;取代基团为给电子取代基。荧光效率高的荧光体,其分子多为平面型,且具有一定的刚性。另外,荧光效率还受环境因素的影响,如溶剂、温度、溶液的 pH 值和氢键等。研究分子的荧光光谱是研究分子微观结构、分子的构象特点及变化的手段之一。

乙醇作为一种特殊溶剂早在 70 年代就已经研究过,如在环己烷中加入小于 3% 的乙醇后,可使 2-苯胺基萘的荧光峰值波长从 372nm 移到 400nm;加入微量乙醇时,不仅原先的荧光光谱强度下降了,同时将出现波长产生红移的谱线^[3]。如今乙醇作为有机溶剂、表面活性剂^[4]和淬灭剂^[5]都已经得到广泛的研究。例如在研究恶嗪染料的质子传递及光谱特性时发现:当乙醇等溶剂变化时,恶嗪染料的光谱峰值位置会发生红移或蓝移^[6]。在用微量热法和荧光法测定水-乙醇混合溶剂中过氧化氢酶活性与构性的变化中发现:随着乙醇浓度的增加,过氧化氢酶的催化活性明显降低,波长在 336nm 处的相对荧光强度不断增强,理论研究认为乙醇对过氧化氢酶活性的影响是乙醇的竞争性抑制和溶剂效应引起的酶构象变化共同作用的结果^[7]。事实上,乙醇本身就是一种较强的荧光物质,但关于乙醇的荧光光谱观测及其特性的研究尚未见有文献报道。为研究乙醇的荧光特性,作者将其作为溶质并以蒸馏水稀释进行荧光光谱的测定,并对其特性进行了研究,这一研

作者简介:兰秀凤,女,1976年3月出生。博士研究生。主要从事光与生物组织相互作用的理论与实验研究。

收稿日期:2002-09-23;收到修改稿日期:2002-11-21

究结果可以为乙醇作为有机溶剂及添加剂时对其物质的荧光研究提供参考。

1 实验与方法

1.1 实验仪器

乙醇荧光光谱的实验检测装置如图 1 所示,光谱仪采用的是天津港东公司生产的 WGD-8 型多功能光栅光谱仪,其中分光元件采用每毫米 1200 刻线的闪耀光栅;光电转换器件采用日本 Hamamatsu 公司生产的 R928 型光电倍增管(PM),所采集的数据通过计算机进行实时采集和后续处理,进而可将处理结果输出。仪器的波长扫描范围为(200~800)nm,激发光源是波长为 254.0nm($\lambda/2=2$ nm)的紫外光源。因为光谱仪的有关参数值不同,谱线高度差异较大;其中加在光电倍增管上的高压值称为负高压,分 8 个档次;后置放大器的放大率称为增益,分 7 个档次。这两者中的任何一个数值的增大,都会使检测灵敏度增高,尤其以负高压的影响最大。因此,仪器的负高压和增益对应的数值越大,所获得荧光光谱峰值越大,因而以下光谱图中纵轴所给出只是相对光强。

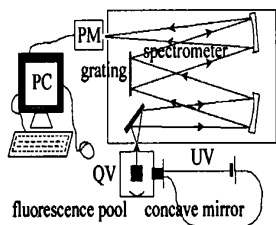


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

仪器中干涉滤波片的参数如下:中心透过波长为 254.0nm;透光率 21.8%。考虑到荧光产生的必要条件之一是该物质分子必须具有与所照射的光线相同的频率,这与分子的结构密切相关;吸收了与其本身特征频率相同的光子能量后的分子具有较高的荧光效率,所以实验主要用波长为 254.0nm 的光作为激励光,理论分析和实验结果均证明了乙醇分子能较好地吸收该波长的光。

1.2 试剂与实验方法

实验所用的试剂为无水乙醇分析纯(大于 99.7%)和蒸馏水。将无水乙醇用蒸馏水稀释配制各种浓度的乙醇溶液。用不发荧光的石英比色皿盛装被测样品 3mL,并将其置于荧光池内中心位置(见图 1)。所有样品的荧光光谱检测过程均在夏初的室温下进行的(20~30℃),扫描间隔为 0.100nm,每一点的扫描次数为 456 次,每一次扫描

全过程需要 1.5min,每一样品均进行 3 次扫描测试,并且每一测试前均进行摇动以保证乙酸溶液的均匀性,3 次测得的实验结果都基本一致。

2 实验结果

采用图 1 给出的实验装置可得到乙醇溶液的荧光光谱图,考虑到多次试验均未见波长大于 500nm 波段出现谱峰,故文中光谱图给出的波长范围为(200~500)nm,如图 2 所示。图中左上角标出的数值为乙醇溶液的浓度,下同。由图 2a~图 2d 可以看出,在波长为 254.0nm 的紫外光激励下,乙醇

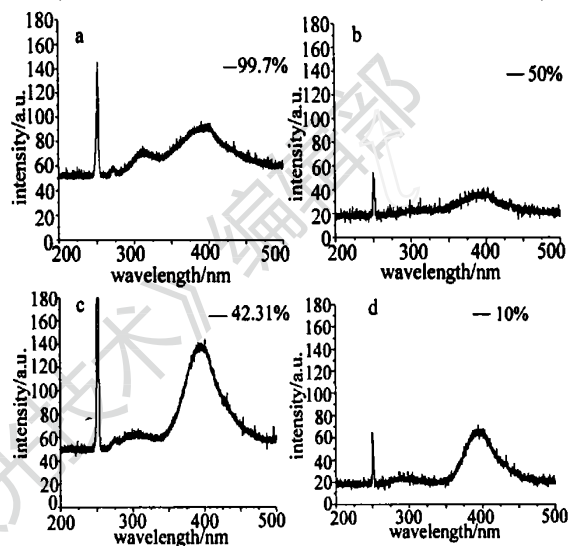


Fig. 2 The fluorescence spectra of alcohol solution

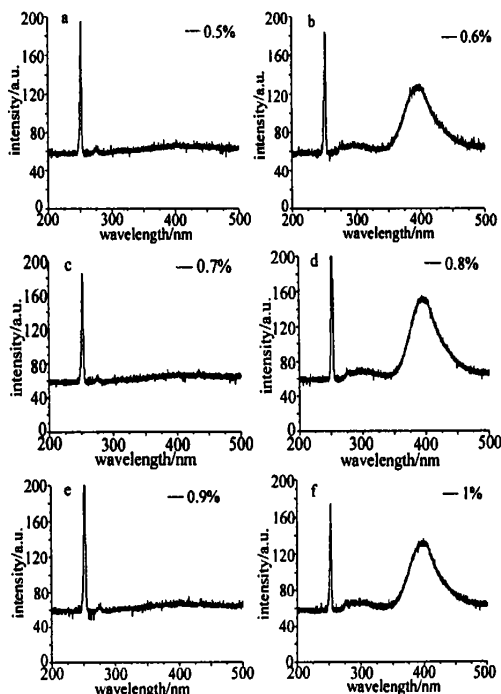


Fig. 3 The fluorescence spectra of alcohol solution

溶液能够发出较强的荧光,光谱图中(300~450) nm 处展峰是乙醇的主要荧光峰,其峰值约为 395 nm。而且当乙醇浓度变化时,荧光的强度也随之变化,但它们之间的变化是非线性的,而是存在着一个最佳荧光浓度,即在该浓度下,乙醇溶液的荧光最强。比较光谱图 2a~图 2d 可知,在波长为 254 nm 的紫外光激励下,乙醇溶液发射荧光的最佳浓度就在 42.31% 附近。

实验发现乙醇溶液浓度低于 1% 时又可以产生荧光,且荧光的强度较强,但此时荧光强度对溶液浓度很敏感:随着浓度的微小变化,荧光时有时无,如图 3a~图 3f 所示。

3 理论分析

由以上实验结果可知,在波长为 254.0 nm 的紫外光激励下,乙醇溶液能够吸收该激励光的能量并发出荧光,荧光峰值波长为 395 nm ($\lambda/2 = 60$ nm)。根据物质吸收紫外光谱的理论^[8],乙醇分子中必须具有相应的吸收结构。而乙醇分子的分子式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$,分子中含有杂原子基团 $\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$,该基团中除了成键电子外,还有两对未共享的 p 电子对(或非键的 n 电子),这种电子对容易被激发而产生 n^{*} 跃迁,其吸收峰值位置在近紫外区^[9]。在波长为 254.0 nm 的紫外光照射下,杂原子基团 $\text{C}-\text{OH}$ 中 p 电子对吸收激励光光子产生 n^{*} 电子跃迁,由于处于激发态的分子不稳定,先是以无辐射跃迁的形式跃迁到第一激发态的最低振动能级,而后由此能级跃迁回基态,并发出荧光。由于每个电子能级上又存在许多不同的振动能级和转动能级^[10],当电子从激发单重态的最低振动能级跃迁回至基态时,可能以向外辐射光子的形式返回基态的各个振转能级,也就发出了不同波长的荧光。同时由于热辐射等效应也会影响荧光的波长。这样就形成了波长为 (300~450) nm 处的展宽的谱峰。

当乙醇浓度变化时,将出现产生荧光的最佳浓度,笔者认为其原因为:当乙醇溶液的浓度过大时,一方面激励光能被比色皿中前半部分溶液强烈吸收后发出荧光,因此后半部分溶液因入射光强度减弱而使其产生荧光的强度下降;另一方面,前半部分溶液发出的荧光也会被后半部分的溶液所吸收,从而最终导致光谱仪检测到的荧光强度呈下降趋势;若溶液浓度过低,又会因为缺乏荧光物质而影响产生荧光的强度,所以就必然存在一个最佳的浓度。

对于某些浓度小于 1% 的乙醇溶液仍能产生较强的荧光,笔者认为这是由于在溶液浓度较低时,乙醇可能形成如图 4 给出的平面刚性结构^[11]。此时乙醇分子在溶液中通过氢键缔合在一起相连,形成较长的链状结构。这样的链状结构增强了乙醇分子的平面刚性,减小了乙醇分子间互相碰撞的几率,因而减小了无辐射跃迁,提高了荧光效率。同时,这种链状结构对浓度的依赖性很强,浓度稍微发生变化就有可能影响这种链状结构的形成,从而使荧光强度随浓度变化极为敏感。

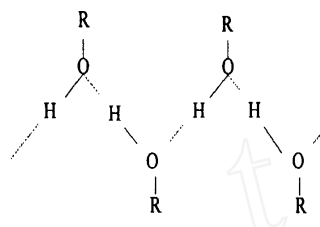


Fig. 4 The chain structure of alcohol molecules "R" represents " CH_3CH_2 "

4 结论

利用光栅光谱仪获得了波长为 254.0 nm ($\lambda/2 = 2$ nm) 的紫外光源激励下的乙醇溶液的荧光光谱,荧光峰值位置在 395 nm 处。理论分析表明该荧光是由乙醇分子中杂原子基团 $\text{C}-\text{OH}$ 中的孤对电子产生的。乙醇溶液产生荧光的规律很有特点:在较高浓度下,存在一个最佳浓度,由实验可知,42.31% 为其最佳浓度,在该浓度下溶液产生的荧光强度最大;在溶液浓度小于 1% 时,乙醇溶液仍能发出较强的荧光。笔者认为这是在低浓度时乙醇分子间通过氢键连接,形成了链状结构。又因为这种链状结构对浓度的依赖性很强,浓度略微发生变化就可能影响这种链状结构的形成,从而解释了溶液浓度稍有变化时,荧光就存在时有时无的现象。当然,对这些现象的物理解释仍有待于进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] 王彦吉,宋增福.光谱分析与色谱分析.北京:北京大学出版社,1995:107~110.
- [2] 林克椿.生物物理学.武汉:华中师范大学出版社,1999:134~139.
- [3] Brand L,Chance B. Probes of structure and function macromolecules and membranes. New York:Academic Press. 1971:17~39.
- [4] Creagh A L, Prausnitz J M, Blanch H W. Biotechnology and Bioengineering, 1993, 41:156~161.
- [5] Jobe D J, Verrall R E, Skalski B D. Langmuir, 1993, 9:2814~2819.

(下转第 483 页)

高均匀性分布以及获得更大面积的均匀性更为有利,在 DWDM 滤光片镀膜机中采用 1500r/min 或更高速的系统是必要的。

2.4 相同转速下不同的镀膜总时间引起的均匀性变化

还可以对取不同的镀膜总时间 T 的情况来进行模拟,结果发现镀膜时间对成膜均匀性也存在着影响。如果以刚好转过整数圈的情况考虑的话,镀膜时间因素的影响很小。仍以多转过 $1/4$ 圈的情况来进行模拟。如图 7、图 8 所示,镀膜时间分别 120s 和 180s。只针对低速的情况,高速的情况下时间的影响很小,这也证明必须采取高速机构来进行 DWDM 膜的镀制。可以看到薄膜均匀性在时间上是一个在平衡位置附近来回摆动的过程,并非一个稳态值。在镀膜时间加长的情况下,更能弥补不足

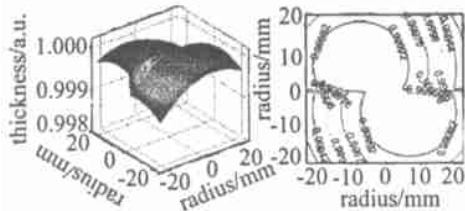


Fig. 7 Distribution of uniformity of L coating at 30r/min within 120s

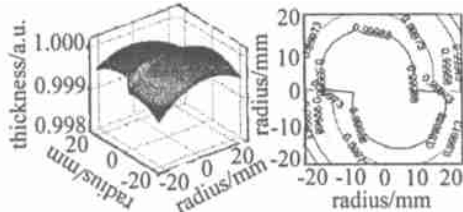


Fig. 8 Distribution of uniformity of L coating at 30r/min within 180s

整数圈时引起的整个基片上均匀性的误差。通过模拟可以知道薄膜均匀性在镀膜时间上的微小变化过程,而这些微小的变化对更密集的 DWDM 系统影响是明显的。

3 结 论

(1) 在镀膜过程中,不同的膜料引起的厚度均匀性不一样。针对 APS1104 机器结构,在文章给定的条件下,L 膜料的均匀性分布要好。膜料的不同会影响 DWDM 滤光片的成品率。

(2) 镀膜的过程中转盘的转速对均匀性影响较大。在文中的条件下,对 L 膜料的均匀性分布进行模拟,高速旋转下在更大的面积上取得更好的均匀性。多转 $1/4$ 圈的情况下,在基片的水平和垂直两个方向的边缘 ($r = 23\text{mm}$) 处,720r/min 的差别为 0.003%,1500r/min 的差别为 0.001%,从而以 1550nm 为参考波长的话,引起的波动分别为 0.0465nm 和 0.0155nm,这对 100G 的 DWDM 系统影响是很大的,而选取高速转动机构可以减少这种影响。

(3) 控制镀膜时间对成膜的均匀性有所影响。总镀膜时间不同可以得到不同的均匀性分布曲线。镀膜时间对低转速情况下成膜均匀性的影响更大。

参 考 文 献

(上接第 479 页)

- [6] Morozova Y P, Chaikovskaya O N, Artyukhov V Y *et al.* Soviet Journal of Chemical Physics, 1992, 9: 1176 ~ 1180.
- [7] 易平贵, 俞庆森, 胡新根 *et al.* 化学学报, 2000, 58(6): 652 ~ 655.
- [8] Grinter H C, Threlfall T L. UV-VIS spectroscopy and its applica-

- [1] 顾培夫. 薄膜技术. 杭州: 浙江大学出版社, 1990: 131 ~ 145.
- [2] 杨邦朝, 王文生. 薄膜物理与技术. 成都: 电子科技大学出版社, 1994: 25 ~ 35.
- [3] 阴晓俊, 费书国, 章月州 *et al.* 光学仪器, 2001, 12(23): 5 ~ 10.
- [4] 小泉达也, 孙大雄, 范 滨. 光学仪器, 2001, 12(23): 5 ~ 6.

- tions. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992: 1 ~ 9.
- [9] Williams D H, Fleming I. Spectroscopic methods in organic chemistry. 5th ed, Berkshire: McGraw-Hill Publishing Company, 1989: 4 ~ 7.
- [10] 褚圣麟. 原子物理学. 北京: 高等教育出版社, 1996: 256 ~ 258.
- [11] 王庆文, 杨玉桓, 高鸿宾. 有机化学中的氢键问题. 天津: 天津大学出版社, 1993: 10 ~ 12.