

醇类溶液的紫外吸收和荧光光谱研究

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, 江苏 无锡 214036

2. 南京理工大学理学院, 江苏 南京 210094

摘要 采用 UV-240 紫外分光光度计及 Sp-2558 多功能光谱测量系统, 研究了正丙醇、异丙醇的紫外吸收光谱及荧光光谱, 并对它们进行了比较。研究结果表明, 使用紫外吸收光谱和荧光光谱很容易鉴别正丙醇与异丙醇, 同时也对正丙醇与异丙醇间光谱有差异的原因做出了解释。并进而对甲醇、乙醇、正丙醇与异丙醇 4 类醇类物质的光谱进行了对照研究, 研究结果为醇类物质的识别提供了一种新而有效的测量方法, 对量子化学计算也有理论上的参考价值。

主题词 正丙醇; 异丙醇; 吸收光谱; 荧光光谱

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)02-0291-04

引言

有机混合物多组分定量分析常用 GC 或 HPLC 方法, 但耗时不经济, 而光谱分析有快速非破坏性的优点, 且荧光光谱法是研究生物大分子的重要手段^[1,2]。正丙醇和异丙醇是由相同原子不同结构构成的两种同分异构体单元醇, 作为有机溶剂被广泛地应用于光谱分析之中, 也是重要的脱水剂、防冻剂及多种抗菌剂的生产原料^[3-7]。对两种物质的紫外光解动力学在 193.3 nm 辐射下的断键性质有文献^[8]作了相应研究, 得到了吸收 1 个 193.3 nm 光子后, 丙醇分子跃迁到一个寿命很短的电子激发态, 沿着 O—H 反应坐标, 该激发态势能面是排斥的; 因而 O—H 键快速断裂, 以及丙醇 O—H 键的离解能为 $(432 \pm 2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (正丙醇) 和 $(433 \pm 2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (异丙醇) 的结论。正丙醇羟基泛频光谱在 620nm 和 700nm 附近的性质由文献^[9]所报道。将同一振量子数下的两个不同吸收峰解释为分子不同稳定构象的羟基泛频振动吸收。而异丙醇和乙醇相仿, 其在特定器皿中吸收降到 10% 的所谓截止点波长为 205 nm^[10], 长期以来一直被认为截止波长后溶液对紫外光是透明的, 所以其自身的荧光光谱的检测和分析被忽视。到目前尚未见到在 200~400 nm 间的紫外光激励下, 对这两种物质进行过研究的相关报道。我们在对甲醇、乙醇溶液的紫外吸收和荧光光谱的研究基础上^[11,12]。对正丙醇和异丙醇的紫外吸收光谱和紫外光激励下产生的荧光

光谱进行了系统研究, 并将甲醇、乙醇、正丙醇及异丙醇仅有 4 种在水中溶解度为无限大的单元醇的相关光谱性质作了比较研究, 得到了一些初步的结论。通过实验研究我们首次测得了正丙醇和异丙醇的荧光光谱的存在, 且两种同分异构体的光谱行为有所不同。所做研究工作一是可以使用本文的研究方法有效区分这些醇类物质, 二是系统描述了这些醇类物质的荧光特性和相应物理量的量值, 为更全面了解和利用这类醇类物质进行科学研究垫定了必要的基础, 在进行光谱分析中有更明确的目的。

1 实验装置和实验方法

1.1 实验仪器与试剂

日本产的岛津 UV-240 紫外分光光度计、美国产的 SP-2558 多功能光谱测量系统, 实验样品为美国天地公司的色谱纯甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇液体。纯水是无锡华晶公司生产的超纯水 ($> 12 \text{ M}\Omega$)。

1.2 实验方法

用岛津 UV-240 紫外分光光度计测得不同浓度下各溶液的紫外吸收光谱。用 SP-2558 多功能光谱测量系统获得同一波长的紫外光激励下不同浓度的各种样品的荧光光谱及不同紫外光激励下同一品种的相应荧光光谱, 光谱的扫描范围为 200~800 nm, 能完整反映二级光谱。每次扫描时间为 15 s, 得到了相应的光谱图。

收稿日期: 2004-11-18, 修订日期: 2005-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(20276027)和教育部工业生物技术重点实验室开放课题资助项目

作者简介: 朱拓, 1957年生, 江南大学理学院教授

Table 1 The absorption spectrum eigenvalues of four mono-alcohols at different concentrations

浓度/ %	甲醇		乙醇		正丙醇		异丙醇	
	最大吸收处 波长值/ nm	最长吸收处 波长值/ nm	最大吸收处 波长值/ nm	最长吸收处 波长值/ nm	最大吸收处 波长值/ nm	最长吸收处 波长值/ nm	最大吸收处 波长值/ nm	最长吸收处 波长值/ nm
10	< 190	230	< 190	245	< 190	239	191	230
20	< 190	233	190	250	191	246	192	231
30	190	237	191	252	192	247	192	233
40	191	240	192	255	193	251	193	237
50	192	243	192	260	194	251	193	240
60	193	246	193	262	194	256	194	244
70	193	249	193	264	195	258	195	246
80	194	255	194	266	196	259	196	248
90	195	257	195	267	197	262	197	253
100	196	260	196	275	198	264	198	258

2 实验结果

(1) 表 1 给出了甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇四种单元醇的吸收光谱图的两个代表性相关数据, 最大吸收处对应的波长值 $\lambda_{\text{abs max}}$ 和最长吸收处 (吸收降到零处) 对应的波长值 λ_{max} 。图 1 是最长吸收波长与溶液间的关系曲线。

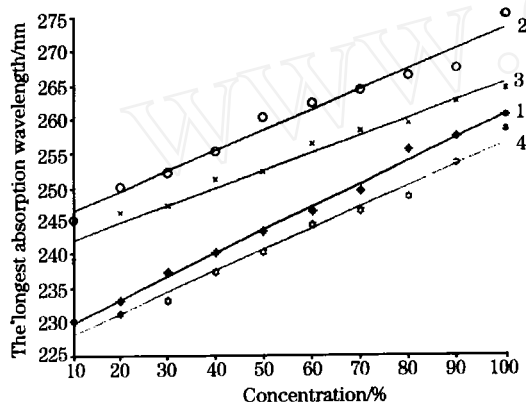


Fig 1 The relationship between the longest absorption wavelength and concentration of solution

1, Methanol; 2, Ethanol; 3, Propanol; 4, Isopropanol

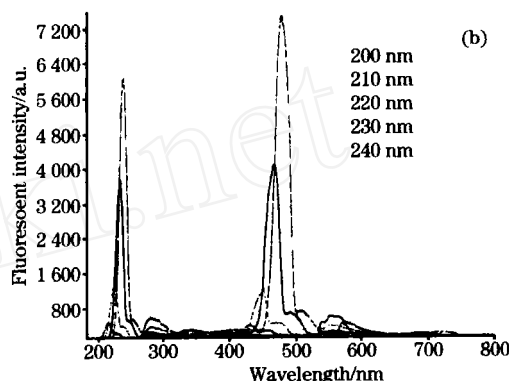
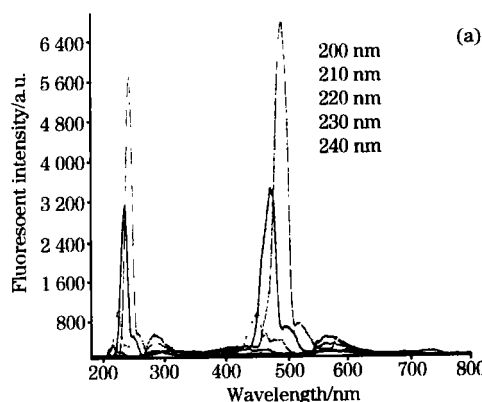


Fig 2 Fluorescence spectra of 100 % propanol (a) and isopropanol (b) excited by 200-240 nm

(2) 图 2(a), (b) 是不同波长激励下, 纯正丙醇和纯异丙醇各自的荧光光谱图。我们将同一种物质的几幅光谱图叠在一张上。

(3) 图 3(a), (b) 是同一波长激励下, 不同浓度的正丙醇和异丙醇的荧光光谱叠合图。

(4) 图 4 是同一波长激励下四种单元醇纯液体的荧光光谱迭合图。

3 讨论和结果

(1) 从表 1 可见 4 种不同的单元醇其最大吸收处对应的波长值存在明显的整体红移现象, 且有两方面的表现: 一是随着浓度的增加而向长波方向移动; 二是随着分子量的增加向长波方向移动。另一方面四种不同的单元醇其最长吸收波长均与浓度呈很好的线性关系, 且四条直线互不相交。这为我们有效区分各种醇类物质提供了一种十分可靠和有价值的方法。

(2) 从图 2 中(a), (b) 可见, 在不同波长紫外光激励下 (200~230 nm) 正丙醇和异丙醇液体都产生荧光。由于荧光是在不断键的前提下产生的, 我们认为羟基中的非成键电子跃迁后回落是产生荧光的根源, 且由于正丙醇和异丙醇分子都比甲醇和乙醇大和复杂, 所以激发能量明显增大。对正丙

醇、异丙醇液体激励光波长大于 240 nm 就检测不到荧光, 而甲醇相应的波长在 246 nm 左右。另一方面不同波长激励下产生的荧光光谱峰值位置基本稳定, 正丙醇在 284 nm 附近, 光谱展宽为 265~334 nm, 异丙醇的峰值位置在 279 nm, 光谱展宽为 263~332 nm。

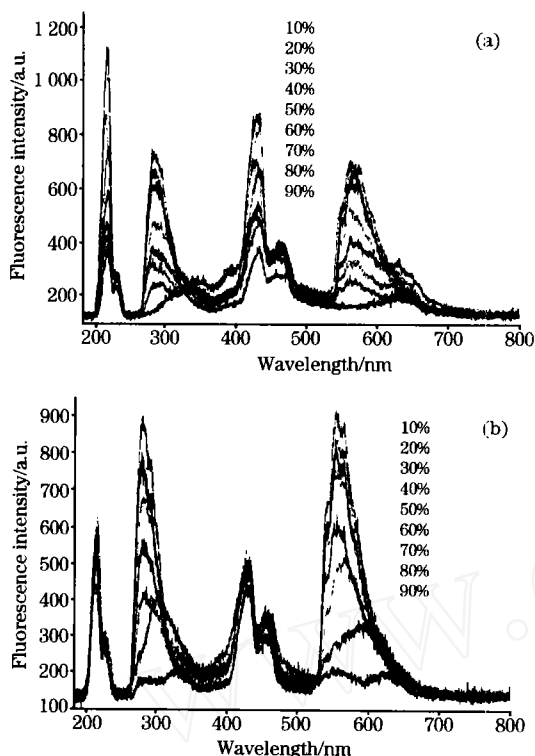


Fig 3 Fluorescence spectra of 10 %~90 % concentration of propanol and isopropanol excited by 210 nm
(a), propanol; (b), isopropanol

(3) 从图 3 中 (a), (b) 可见, 正丙醇溶液和异丙醇溶液的荧光相对强度与浓度间并不成正比例关系, 且异丙醇溶液的荧光效率比正丙醇溶液荧光效率要高。我们认为由于结构排列的差异, 正丙醇中的羟基是连在亚甲基上 ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$) 而异丙醇的羟基是连在次亚甲基上 ($\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_3$) 及其溶液受到水分子形成氢键的作用,

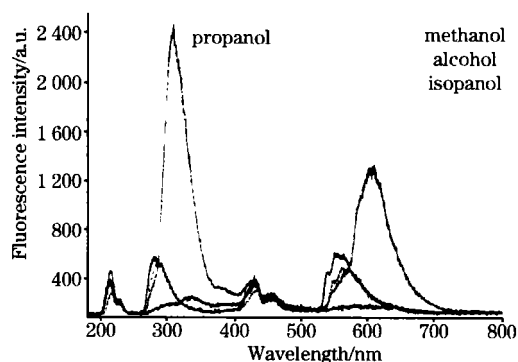


Fig 4 Fluorescence spectra of the four kinds of 100 % solution excited by the same wavelength

使得异丙醇分子的羟基上电子受到的束缚要弱一些, 所以在紫外激励下产生的荧光效率要高一些。

(4) 图 4 中我们将四种仅有的全溶于水的单元醇在 210 nm 紫外激励下的光谱图放在一起比较。我们看到一个明显的规律: 随着醇类物质分子量的增加, 其荧光光谱峰值位置发生了紫移。这说明随着分子的复杂化其电子能级的丰富化, 其电子能级主跃迁的间隔也随之增大。根据测得的荧光光谱峰值位置数据, 我们列表 2 给出其相应电子能级间隔的能级差数值。

Table 2 Fluorescence peak positions excited by 210 nm UV light and corresponding electronic energy level differences

名称	荧光峰值位置 波长值/ nm	产生荧光的主跃迁 电子能级差/ eV
甲醇	338. 41	3. 66
乙醇	307. 67	4. 04
正丙醇	284. 04	4. 38
异丙醇	279. 04	4. 46

这些实验数据与沸点密度一样是醇类物质重要的物理数据, 为理论研究提供了可比较的结果, 对进一步认识醇类物质及其内部结构与其他物质相互作用的认识上是十分有价值的。关于这些数据的进一步理论解释有待于深入研究。

参 考 文 献

- [1] XIAO Hou-rong, SHENG Liang-quan, SHI Chun-hua, et al(肖厚荣, 盛良全, 施春华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(1): 78.
- [2] QIN Fang-li, MIN Shun-geng, LI Ning(覃方丽, 闵顺耕, 李 宁). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1090.
- [3] Kemp Daniel S, Vellaccio Frank. Organic Chemistry. New York: Worth Publishers, INC., 1980. 50.
- [4] HUANG Mao-fu(黄茂福主编). Handbook of Chemical Agents in Analysis and Application(化学助剂分析与应用). Beijing: China Textile Press(中国纺织出版社), 2001. 210.
- [5] YING Xi-xiang, YUAN Chang-lu, et al(英锡相, 袁昌鲁, 等). Chinese Traditional Patent Medicine(中成药), 2002, 24(5): 342.
- [6] WANG Jing-ping, TANG Shu-he, et al(王京平, 唐树和, 等). Chemistry Bulletin(化学通报), 2003, 66(5): 357.
- [7] LIU Yan-qiang, YIN Wen-le, et al(刘延强, 尹文乐, 等). Chromatography(色谱), 1990, 8(6): 398.
- [8] ZHOU Wei-dong, ZHANG Jing-song(周卫东, 张劲松). Chinese Journal of Chemical Physics(化学物理学报), 2002, 15(3): 233.
- [9] LIU Yong-lin, XU Shu-cheng, et al(刘永林, 许树成, 等). Chinese Journal of Chemical Physics(化学物理学报), 2000, 13(5): 513.
- [10] PENG Qin-ji, WANG Bi-ren(彭勤纪, 王璧人). Application of Spectral Analysis in Fine Chemistry Industry(波谱分析在精细化工中的应用). Beijing: China Petrochemical Press(北京: 中国石化出版社), 2001. 77.
- [11] LIU Ying, LAN Xiufeng, GAO Shu-mei, et al(刘 莹, 兰秀凤, 高淑梅, 等). Journal of Nanjing University of Science and Technology(南京理工大学学报), 2003, 27(6): 720.
- [12] LAN Xiufeng, LIU Ying, GAO Shu-mei, et al(兰秀凤, 刘 莹, 高淑梅, 等). Laser Technology(激光技术), 2003, 27(5): 477.

Experiment Study of Alcohol-Water Mixtures Absorption and Fluorescence Spectra Induced by UV-Light

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

1. School of Science, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China

2. School of Science, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

Abstract By using equipment of UV-240 ultra-violet spectrophotometer and Sp-2558 multifunctional spectrometer system, the UV-light absorption spectra and the fluorescence spectra of propanol and isopropanol, as well as their comparison were studied. According to the results, propanol and isopropanol can be clearly distinguished with absorption spectra and fluorescence spectra. The reasons for difference spectra of the two liquids were also explained. Moreover, the fluorescence spectra of the four kinds of difference alcohol were compared and the results were discussed. The whole research outcomes will provide a new method for effective measurement of different alcohol, and also produce some valuable theoretical references to the calculation of quantum chemistry.

Keywords Propanol; Isopropanol; Absorption spectra; Fluorescent spectra

(Received Nov. 18, 2004; accepted Apr. 15, 2005)

* Corresponding author