

乙醚溶液荧光光谱特性及其机理研究

宋春元¹, 李荣青¹, 葛立新¹, 刘莹^{1, 2*}

1. 徐州师范大学物理系, 江苏 徐州 221116

2. 南京理工大学理学院, 江苏 南京 210094

摘要 研究了低浓度乙醚水溶液在紫外光激励下的荧光光谱, 以及其荧光特性随激发光波长和乙醚溶液浓度改变的变化规律, 并对其产生机理和谱线特性进行了分析和探讨。结果显示, 乙醚溶液在 306 nm 附近出现明显的荧光峰, 其最佳激励波长为 245 nm, 且在 292 nm 处还有次峰出现。激发光波长改变时, 相应的荧光峰值位置基本不变, 且荧光峰的强度随激发光波长的变化呈高斯分布。荧光次峰和主峰的强度产生竞争。随浓度增加, 306 nm 处的荧光强度线性增强, 当增至 7% 后, 发生浓度猝灭, 强度线性减弱。研究结果将为检测有毒、麻醉物质——乙醚的浓度及纯度等提供参考。

关键词 乙醚; 荧光光谱; 高斯分布; 荧光猝灭

中图分类号: O433.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)03-0534-05

引言

分子荧光光谱分析是利用某些物质被紫外光或可见光照射后所产生的、且能够反映该物质特性的荧光, 并对其进行定性和定量的分析。由于其高灵敏性和选择性, 荧光光谱分析从一建立起, 就引起人们普遍的重视, 并很快在实际分析研究中推广使用^[1]。应用荧光分析鉴定和测定无机物、有机物、生物物质、药物以及诊断等的数量与日俱增^[2-6], 荧光光谱分析是研究分子微观结构、分子的构象特点及变化的有效手段之一^[7, 8]。

乙醚是一种主要的吸入式麻醉剂, 也是常用有机溶剂和萃取剂。几种常用有机溶剂中, 乙醚是许多油脂类物质提取性能最好的萃取剂^[9], 也是国家标准 GB 8632-86 指定的提取物^[10], 同时还是很多中药有效部位的最佳提取剂^[11], 具有浸提温度低、时间短、产品与溶剂易分离、提取质量高、抑菌等优点。乙醚以及乙醚作为有机溶剂其紫外吸收光谱早有研究^[12], 也有用气相色谱-质谱法分析麻醉乙醚中所含杂质^[13], 近来也出现应用毛细管气相色谱法研究乙醚萃取后的残留^[14]。但应用灵敏、方便的荧光光谱分析手段, 研究乙醚及乙醚溶液的光谱特性及物质鉴定分析, 通过荧光光谱确定其浓度、分析乙醚中杂质、检验萃取残留及萃取效果的研究尚未见报道。因为多数学者认为乙醚在可见光波段是透明的, 所以它对发射荧光没有影响。但乙醚对短波长紫外光是

吸收的, 吸收后能否产生荧光, 用荧光光度法研究其荧光光谱甚少。本文研究发现乙醚对 245 nm 的紫外光强烈吸收, 并在 306 nm 附近发射荧光。研究结果将为应用荧光光度法测定乙醚作为有机溶剂、萃取剂时对其他大分子溶质产生荧光光谱及其特性的研究, 分析乙醚对萃取结果的影响及其残留, 应用荧光光谱研究其有机物溶质, 检测有毒、麻醉物质——乙醚的浓度及纯度提供参考。

1 仪器、样品和实验方法

1.1 仪器

采用英国 Edinburgh Instruments Inc 生产的 FLS900 型稳态和瞬态荧光光谱仪。光源为 450 W 的氙灯, 经单色仪系统选取合适的激励光照射到样品上, 样品发出的荧光经单色仪系统进入光电倍增管, 光电倍增管把光信号进行采集和处理后输出到计算机上, 实验中扫描范围为 200~900 nm。仪器的参数为: 激发光频带宽度为 8 nm, 发射光频带宽度为 5 nm, 扫描中均进行修正以消除探测器对不同激发光的响应时间不同所带来的误差, 在每个波长处的扫描时间为 0.1 s。

1.2 样品和方法

样品是国药集团化学试剂有限公司生产的“沪试”无水乙醚分析纯(纯度 99.9% 以上), 并用去离子水稀释成不同浓度的样品溶液备用。考虑到乙醚微溶于水, 室温下溶解度约为 8 g · 100 mL H₂O, 所以实验中分别配制体积比为 11%,

收稿日期: 2006-01-06, 修订日期: 2006-05-16

基金项目: 江苏省教委科研项目(03KJD140211)和江苏省研究生创新培养计划(xm0425)资助

作者简介: 宋春元, 1981 年生, 徐州师范大学物理系硕士研究生 * 通讯联系人 songcy_2001@126.com

10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1% 的稀溶液, 用 3 mL 可密闭石英比色皿盛放, 每一样品均进行三次扫描测试, 并且每次测试前都进行摇匀, 以保证乙醚水溶液的均匀性。

实验分为三部分: (1) 测定乙醚水溶液的荧光光谱和最佳激发波长; (2) 测定不同波长的紫外光激励乙醚水溶液产生的荧光光谱, 研究不同激励光的荧光量子产率; (3) 选取波长为 245 nm 的最佳激励光照射不同浓度的乙醚水溶液并记录其荧光光谱, 研究荧光强度和溶液浓度间的关系。

2 结果

2.1 乙醚水溶液的荧光光谱

多次实验发现乙醚水溶液荧光峰出现在 306 nm 附近, 其荧光光谱图如图 1 所示。由图可知, 在 290~ 345 nm 处的展峰是乙醚的主要荧光峰, 其峰值为 306 nm, 且在 292 nm 处有一个次峰。图中出现在 269.5 nm 处的谱峰, 经多次实验并结合拉曼光谱理论, 认定其为样品的拉曼谱峰。为了获取最佳的荧光发射波长, 实验中对峰值为 306 nm 的荧光进行多波段激发光谱扫描, 结果显示在 245 nm 出现吸收最大值, 可知波长为 306 nm 的荧光发射对应的最佳激发光波长为 245 nm。

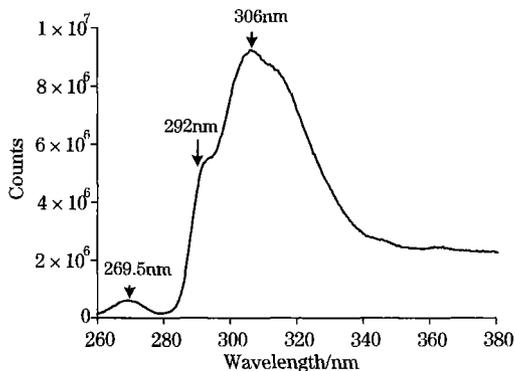


Fig 1 The fluorescence spectrum of ether-water solution

2.2 不同波长紫外激发光照射乙醚水溶液产生的荧光光谱

图 2 为不同激发光照射乙醚水溶液产生的荧光光谱图。

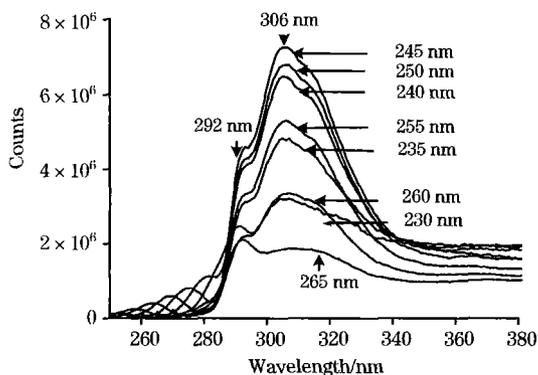


Fig 2 The fluorescence spectra excited by UV light with different wavelengths

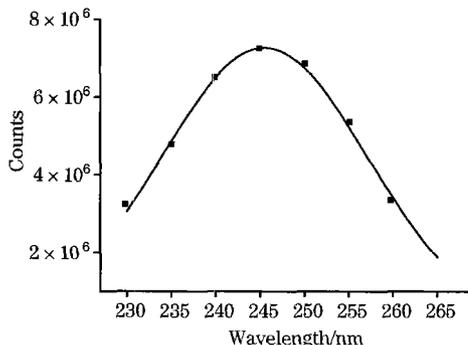


Fig 3 The relation between peak intensities and different excitation wavelengths

实验中选取波段范围为 230~ 265 nm 的不同激励光, 每隔 5 nm 扫描一次发射谱, 得到图 2 中的八条荧光光谱。每条发射光谱均在 290~ 345 nm 范围内有较明显的荧光峰, 峰位为 306 nm 附近, 荧光峰值强度随激发光波长的变化呈现出高斯分布, 如图 3 所示。

同时, 292 nm 处的次峰与 306 nm 荧光主峰强度出现竞争, 在 230~ 240 nm 范围激发时, 主峰值强度比次峰强度大约近 1.5 倍; 当激发光波长介于 240~ 255 nm 波段时, 主峰值强度相对增强, 次峰强度相对减弱, 表明此时更利于 306 nm 处的荧光发射, 两者强度比值在 1.63 左右。当 260 nm 紫外光激发时, 由于受拉曼谱的干扰, 次峰强度突然升高, 且较明显。在 265 nm 激发时, 次峰强度超过了主峰, 是主峰强度的 1.13 倍。不同激发光激励时, 两峰之间的强度比值变化规律如图 4 所示。

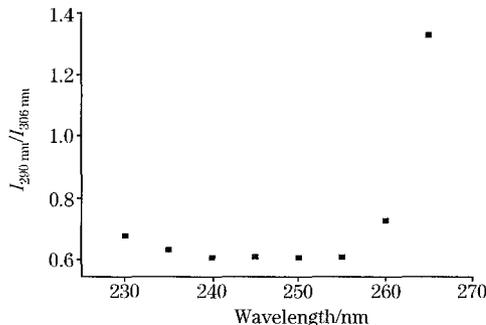


Fig 4 The relation between $I_{292\text{ nm}}/I_{306\text{ nm}}$ and different excitation wavelengths

2.3 245 nm 的紫外光激发不同浓度乙醚水溶液的荧光光谱

图 5 为 245 nm 的紫外光激发不同浓度的乙醚水溶液的荧光光谱。不同浓度的溶液, 荧光峰均出现在 290~ 345 nm 范围内, 峰位在 306 nm 左右, 基本无漂移。但随着浓度逐渐增加, 荧光强度也随之增强, 且表现为线性变化, 当浓度为 7% 时, 荧光强度达到最大值, 荧光光子数为 9.249×10^6 单位。值得注意的是当浓度继续增大时, 开始产生荧光猝灭效应, 荧光强度随浓度呈线性衰减, 如图 6 所示。根据荧光强度和溶液浓度间的线性关系, 可以为测定乙醚含量提供一种比较灵敏的测试方法。

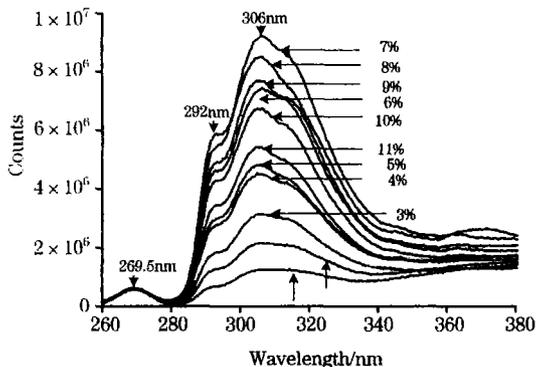


Fig 5 The fluorescence spectra of different ether-water concentrations

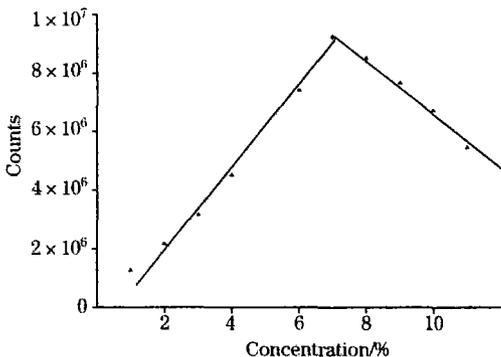


Fig 6 The relation between fluorescence intensity and ether-water concentrations

3 结果分析

由上述实验结果可知,在波长短于 265 nm(最佳 245 nm)的紫外光激励下,乙醚水溶液能够吸收激励光的能量并发出荧光,荧光峰值波长为 306 nm。根据物质吸收紫外光理论^[15],当分子吸收一定的能量时,就发生相应能级间的电子跃迁,有机物在紫外-可见光区域内电子跃迁的方式一般有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ 四种类型,乙醚分子中必须具有相应的吸收结构。醚可以看作是醇羟基的氢原子被烃基取代后的产物,其通式为: $R-O-R$, 其中 $-O-$ 称为醚键,乙醚分子的分子式为 $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ 。分子中含杂原子集团 $R-\dot{O}-R$,除了成键电子外,还有两对孤立的非成键 n 电子对,这对电子较容易被激发而产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,其峰值位置在近紫外区。在 245 nm 的紫外光激励下,杂原子集团 $R-\dot{O}-R$ 的孤立非成键 n 电子对被激发而产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁至激发态。由于激发态不稳定,电子先以非辐射跃迁的形式返回到第一激发态的最低振动能级,继而以辐射跃迁的形式回到基态,并发出荧光。当电子从激发单重态的最低振动能级跃迁回基态时,由于同一电子能级上又存在许多不同的振动能级和转动能级,也就发出了不同波长的荧光,形成了 306 nm 处的展峰。同时由于热辐射等效应,也会

影响荧光的波长,这就形成了 290~345 nm 的荧光谱带。

荧光强度 F 取决于激发态的初始值分布 I_a 与荧光量子产率 Φ_F 的乘积。 F 是向各个方向发射的荧光强度的总和,实际仪器测到的荧光强度为 $F = I_a \Phi_F Z$, Z 是仪器因子。根据 Beer-Lambert 定律

$$I_a = I_o - I_t = I_o \{1 - \exp[-2.3\epsilon(\lambda_a)cl]\} \quad (1)$$

式中, I_o 为入射光强度, I_t 为透过样品后的光强度, $\epsilon(\lambda_a)$ 为样品在激发波长 λ_a 处的消光系数, c 为样品分子的浓度, l 为光程。即荧光强度 F 为

$$F_\lambda = I_a \Phi_F Z = I_o \{1 - \exp[-2.3\epsilon(\lambda_a)cl]\} \Phi_F Z \quad (2)$$

式中, $\epsilon(\lambda_a)$ 与荧光团的能级跃迁概率 ω_{mk} 成正比。

本实验采用的是氙灯作为光源,光路中设置一偏振片,可以把每个确定波长的入射光看作是一束沿 z 轴传播的平面偏振光(沿 x 方向振动),其电场可以表示为: $E_x = E_o \cos(2\pi x/\lambda - \omega t)$ 。则当激发光照射到样品时,醚键的 n 电子在此电场中的势能可写为: $H' = exE_x$ 。根据量子力学的微扰理论,在理想情况下, n 电子在单位时间由 φ_k 态到 φ_m 态跃迁概率可写为: $\omega_{km} = K |X_{mk}|^2 I(\omega_{mk})$, 式中, $I(\omega_{mk})$ 是频率为 ω_{mk} 的激发光的能量密度, $|X_{mk}|$ 是 n 电子所处的量子状态有关的量, K 为一常数。由此可得荧光强度

$$\begin{aligned} F_\lambda &= I_o \{1 - \exp[-2.3\epsilon(\lambda_a)cl]\} \Phi_F Z \\ &= K' I_o \{1 - \exp[-2.3\epsilon(\lambda_a)cl]\} \Phi_F Z |X_{mk}|^2 I(\omega_{mk}) \end{aligned} \quad (3)$$

将 $\epsilon(\lambda_a)$ 在 λ_b 处展开并略去高阶项,得

$$\epsilon(\lambda_a) = a + a_1(\lambda_a - \lambda_b) + a_2(\lambda_a - \lambda_b)^2 \quad (4)$$

其中 a , a_1 , a_2 为常数。

将(4)式配成完全平方式:

$$\epsilon(\lambda_a) = [b(\lambda_a - \lambda_b) + b_1]^2 - b_2 \quad (5)$$

其中 b , b_1 , b_2 为常数。

将(5)式代入(3)式得

$$\begin{aligned} F_\lambda &= K' I_o \{1 - \exp[-2.3\{[b(\lambda_a - \lambda_b) + b_1]^2 - b_2\}cl]\} \Phi_F Z |X_{mk}|^2 I(\omega_{mk}) \end{aligned} \quad (6)$$

由(6)式可以看出,不同波长的激发光激发乙醚水溶液产生的荧光光谱的峰值,既与激发光的能量密度 $I(\omega_{mk})$ 有关,而且与激发光波长有关。当控制激发光能量密度 $I(\omega_{mk})$ 一定时,荧光强度 F_λ 应与激发光波长 λ_a 呈高斯分布,实验证实了这一理论。此外,292 nm 处的次峰与 306 nm 的主峰出现竞争,认为是由于受不同的激发光照射, n 电子跃迁到激发态后,辐射能量返回基态时,由于受激发光的影响,返回基态不同振动能级的跃迁概率不一样。激发光波长较短时(230~240 nm),对 n 电子返回基态低振动能级概率影响较大,所以 292 nm 处荧光相对较强;激发光波长稍长时(240~255 nm),对 n 电子返回基态各振动能级概率影响接近,所以竞争不明显。

另外,当用恒定波长的激发光 245 nm 照射乙醚稀溶液时,荧光强度为

$$F = I_o \Phi_F Z \epsilon cl \quad (7)$$

此时荧光强度和溶液浓度间基本成线性关系,图 6 的实验结果证实了这一点。

但当浓度增加到一定值时,荧光强度会开始随浓度增加

而下降, 这就是物质荧光的一种自身猝灭形式——浓度猝灭。浓度猝灭有以下两个主要原因: 一是由于发光物质的溶液浓度较大, 激发态溶质与溶质间可以进行相互作用, 从而形成激发二聚体或激发络合物, 使荧光猝灭, 这种猝灭又称作静态猝灭。另一个原因是由于能量共振转移的结果, 在浓溶液中, 受激分子可通过共振转移的方式, 把激发能转移给相邻的不发荧光的分子, 这就导致荧光猝灭。具体猝灭机制及过程, 将在接下来研究中进一步讨论。

4 结 论

当采用不同波长的紫外光照射乙醚水溶液时, 实验中检测到了荧光发射, 初步得出了乙醚水溶液能发射荧光的结论, 总结如下:

(1) 乙醚水溶液能吸收波长短于 265 nm 的紫外光并发射荧光, 荧光发射的中心波长在 306 nm 处, 其最佳激励光波长为 245 nm。

(2) 不同波长的激发光照射乙醚溶液, 荧光峰值位置基本不变, 但荧光峰值强度随激励光波长的变化呈高斯分布, 且短波段的激发光对次峰 292 nm 的激发效果比对主峰 306 nm 的激发效果更明显。

(3) 当采用最佳激励光照射不同浓度的乙醚水溶液时, 在 1% ~ 7% 浓度, 荧光强度随浓度增加呈线性增强; 高于 7% 这个阈值后, 发生浓度猝灭效应。

(4) 乙醚水溶液在紫外光照射下发射荧光的原因是: 乙醚分子中含杂原子集团 $R-\ddot{O}-R$, 其中两对孤立的非成键 n 电子发生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, 受激电子返回基态时, 发出不同波长的荧光光子。

(5) 实验证实了荧光强度变化随激发光波长呈高斯分布, 低浓度溶液的荧光强度随浓度呈线性变化的规律。

以上只是实验性的工作, 理论尚不够圆满, 其微观机制与过程尚待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] WANG Yan-ji, SONG Zeng-fu(王彦吉, 宋增福). Fluorescence Analysis and Chromatogram Analysis(荧光分析与色谱分析). Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 1995. 107.
- [2] ZHAO Nan-jing, LIU Wen-qing, LIU Jia-guo, et al(赵南京, 刘文清, 刘建国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1077.
- [3] Mikes F, Gonzalez Benito F, Serrano B. Polymer, 2002, 43(16): 4331.
- [4] Kapanidis Achillefs N, Weiss Shimon. Journal of Chemical Physics, 2002, 117(24): 10953.
- [5] TU Yifeng, LIU Ling-bao(屠一锋, 柳玲宝). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(6): 880.
- [6] Yasuo Takahashi, Niklas Bark, Masataka Kinjo, et al. Optical Review, 2003, 10(6): 596.
- [7] Czajkowsky, Daniel M. Spectroscopy, 2004, 18(1): 85.
- [8] LI Lai-sheng, HUANG Wei-dong, YAN Yuan(李来生, 黄伟东, 郦远). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(5): 685.
- [9] ZHAO Zhifeng, LEI Ming, LEI Shaorong, et al(赵志峰, 雷鸣, 雷绍荣, 等). China Food Additives(中国食品添加剂), 2004, (4): 18.
- [10] YANG Qiwen(杨绮纹). Feed Industry(饲料工业), 1997, 18(3): 41.
- [11] LING Qingzhi, TAO Wenyi, AO Zonghua, et al(凌庆枝, 陶文沂, 敖宗华, 等). Journal of Biology(生物学杂志), 2002, 19(5): 30.
- [12] ZHAO Yaoping, SUN Xiaoyu(赵瑶兴, 孙祥玉). Organic Molecule Structure Identification by Spectrum, the Second Edition(有机分子结构光谱鉴定, 第2版). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2003. 69.
- [13] WANG Wei, ZHANG Xue-mei, SUN Zeng-pei(王维, 张雪梅, 孙曾陪). Acta Pharmaceutica Sinica(药学学报), 1980, 15(10): 315.
- [14] LI Chun-ru, SHEN Zhenhong, WEI Zhao-long, et al(李春茹, 沈振宏, 魏照龙, 等). Chinese Journal of Pharmaceuticals(中国医药工业杂志), 2005, 36(4): 236.
- [15] CHEN Guozhen, HUANG Xiaozhi, ZHENG Zhu-zi, et al(陈国珍, 黄贤智, 郑朱梓, 等). Analysis Method of Fluorescence(荧光分析法). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1990.

Study on the Fluorescence Characteristic and Mechanism of Ether-Water Solution

SONG Chun-yuan¹, LI Rong-qing¹, GE Lixin¹, LIU Ying^{1,2*}

1. Department of Physics, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221116, China

2. Department of Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

Abstract The fluorescence spectra of low concentration diethyl ether-water solution excited by different UV light, and the variation rule of the fluorescence characteristic along with the incidence light wavelength and the solution concentration were studied. Also the emission mechanism together with the spectral characteristic were analyzed. The result shows that the ether solution exhibits an obvious fluorescence peak nearby 306 nm, for which the best excitation wavelength is 245 nm, moreover, there is an inferior peak at 292 nm. The shape of the fluorescence spectrum is invariable ultimately along with the change in excitation light wavelength, and the peak value assumes the Gaussian distribution with the stimulation light wavelength. Meanwhile the emission intensity of the inferior peak and that of the prominent peak are in competition with each other. With increasing the concentration, the fluorescence intensity at 306 nm strengthens linearly, and after increasing the concentration to 7%, concentration-quenching occurs, so the intensity linearly weakens. The findings can provide the reference for detecting concentration and purity of the virulent and anesthetic matter-diethyl ether and so on.

Keywords Diethyl ether; Fluorescence spectra; Gaussian distribution; Concentration-quenching

(Received Jan. 6, 2006; accepted May 16, 2006)

* Corresponding author