

荧光光谱法辨别丙二醇和二甘醇^①

徐辉 朱拓^{②a} 史爱敏 顾恩东

(江南大学信控学院 江苏省无锡市 214122)

^a(江南大学理学院 江苏省无锡市 214122)

摘 要 以齐药二厂的假药事件为背景,对 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇和二甘醇的吸收光谱和荧光光谱进行了测量,实验结果证明光谱法不失为一种快捷有效的区分手段。在紫外吸收光谱中,可以通过最大吸光度的差异区分二甘醇和丙二醇;在一定紫外波长激励下,三种醇的荧光光谱特性均存在差异,以此可以对三种醇作出有效区分;在 230nm 激发下,将二甘醇和两种丙二醇分别混合,混合溶液的相对荧光强度均与两种丙二醇体积比呈线性反比关系,这在一定程度上证明了二甘醇的荧光量子效率大于两种丙二醇。

关键词 光谱学, 荧光光谱, 1,2-丙二醇, 1,3-丙二醇, 二甘醇。

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)06-1150-04

1 引言

在 2006 年震惊全国的齐齐哈尔第二制药有限公司假药事件中,齐药二厂生产的“亮菌甲素注射液”使部分使用者出现了严重不良反应,造成多人出现肾衰竭现象,并引起了 4 人死亡的严重后果。造成该事件的原因系齐药二厂在购买药用辅料 1,2-丙二醇用于“亮菌甲素注射液”生产时,购入了市场价格仅为其一半的二甘醇。1,2-丙二醇是一种药用溶剂,而“二甘醇”则是工业用溶剂,常用于汽车防冻液等,有很强的毒性。两者都是无色、无臭、透明、吸湿性的粘稠液体,所以从物理性质上很难区分。

如何才能方便快捷地区分这两种醇类物质,杜绝上述悲剧的再次发生?荧光光谱分析法为我们提供了这样的可能,它是一项方便快捷精确的研究方法,在鉴别物质方面已经获得了广泛的应用^[1-5]。在之前的工作中,我们已经对部分醇类物质进行了荧光光谱测量,并取得了理想的结果^[6-11]。

截至目前,国内外还没有见到关于上述两类醇类物质的光谱特性的报道。在本次实验中,我们不仅对 1,2-丙二醇和二甘醇的吸收光谱和荧光光谱进行了测定,同时还将前者与其同分异构体 1,3-丙二醇的荧光光谱进行了对比分析。在此基础上,我们将两种丙二醇分别与二甘醇以不同体积比混合,发现在波长 230nm 激发下,其相对荧光强度均与两种丙二醇体积比呈线性反比关系,但是荧光峰位置的变化存在着差异。上述的实验结果证明,荧光光谱法可以快速有效的区分这三种醇类物质。

① 国家自然科学基金(20276027)和江苏省自然科学基金(BK2005010)资助项目

② 联系人,电话:(0510) 85913899; E-mail:tzhu@sytu.edu.cn

作者简介:徐辉(1983—),男,江苏省扬州市人,硕士生,主要研究方向为醇类物的吸收光谱与荧光光谱分析。

收稿日期:2006-07-25;接受日期:2006-08-30

2 材料和方法

2.1 实验装置

采用日本岛津公司的 UV240 紫外可见光谱仪测量待测样品的吸收光谱, 基线平直度为 ± 0.001 , 波长精确度为 $\pm 0.3\text{nm}$, 波长重复性 $< 0.1\text{nm}$; 美国 Roper Scientific 公司的 SP-2558 多功能光谱仪测量系统获得荧光光谱, 所使用的光源为氙灯, 样品所发射的荧光经单色仪系统再由 CCD 采集信号。激发单色仪系统中的光栅为每毫米 1200 刻线的闪耀光栅(闪耀波长为 300nm), 发射单色仪中用每毫米 150 刻线光栅(闪耀波长为 500nm)。

2.2 试剂

实验中使用的 1,3-丙二醇、1,2-丙二醇和二甘醇均为美国沃凯(urchem)公司生产的色谱纯。

2.3 实验方法

测量吸收光谱时, 以空皿为参比, 光谱带宽 2nm , 取样间隔 2nm , 用 $190\text{—}300\text{nm}$ 波长的紫外光照射; 在荧光效率实验时, 选择合适的激发波长对样品进行激发, 曝光时间为 3s 。

3 结果与讨论

3.1 紫外吸收光谱

三种醇类物的吸收光谱图如图 1 所示。从图中可以看出, 三种醇类物吸收曲线大致相同, 最大吸光度均在 200nm 左右, 在 280nm 以后吸光度逐步趋向于零。这说明三种物质的吸收均是由于羟基或醚基中的氧原子吸收光子, 发生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁引起, 且由于二甘醇分子比两种丙二醇分子多了一个醚基, 故其发生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁几率较大, 所以二甘醇的最大吸光度比两种丙二醇高。从紫外吸收光谱我们就可以将两种丙二醇和二甘醇区分开来。

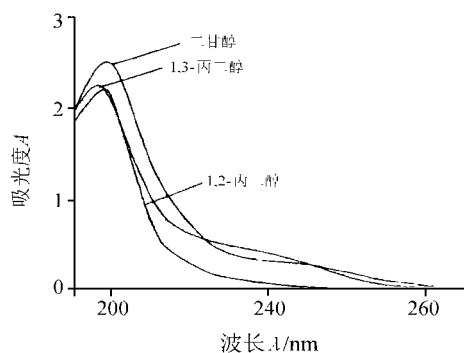


图 1 三种醇的吸收光谱

3.2 荧光光谱

1,2-丙二醇在 $200\text{—}240\text{nm}$ 下的荧光光谱如图 2 所示, 以 240nm 以上激发时, 荧光峰几乎不存在, 故未在图中标出。从图中可以看出, 当激发波长小于 220nm 时, 荧光峰位置基本位于 288nm 附近, 且随着激发波长的加大, 相对荧光强度也随之增强; 在 220nm 激发下, 1,2-丙二醇出现了两个明显的荧光峰, 分别位于 289nm 和 335nm 处; 在激发波长逐渐增大至 230nm 的过程中, 289nm 处的荧光峰逐渐减弱直至消失, 而 335nm 附近的荧光峰相对强度逐渐增强, 在 230nm 下达到极大值, 之后又逐步减弱。

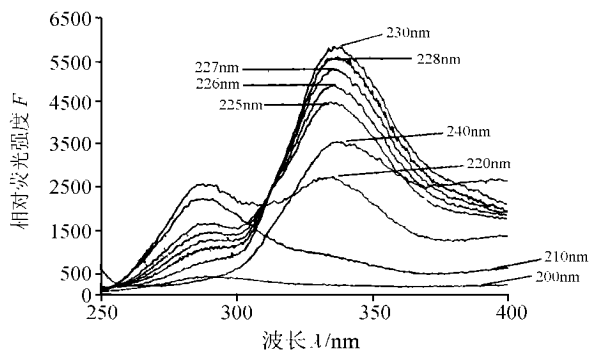


图 2 1,2 丙二醇的荧光光谱图

$200\text{—}290\text{nm}$ 激发下 1,3-丙二醇的荧光光谱如图 3 所示。从图中可以看出, 荧光峰基本位于

$300\text{—}308\text{nm}$ 的范围内, 在 280nm 激发下相对荧光强度最大。这一点与 1,2-丙二醇不同, 利用这一特性我们可以区分出这两种同分异构体。

二甘醇由于其紫外吸收较强,所以在 200—290nm 激发下其相对荧光强度远大于前面的两种丙二醇,这也可以作为区分这三种醇类物的一种分析依据。随着激发光的变化,其荧光位置也或多或少地发生了偏移,260nm 激发下相对荧光强度最大,如图 4。

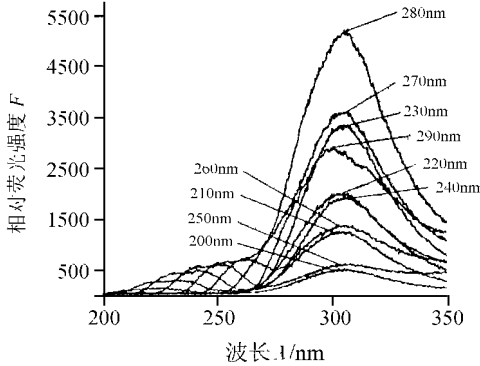


图 3 1,3-丙二醇的荧光光谱图

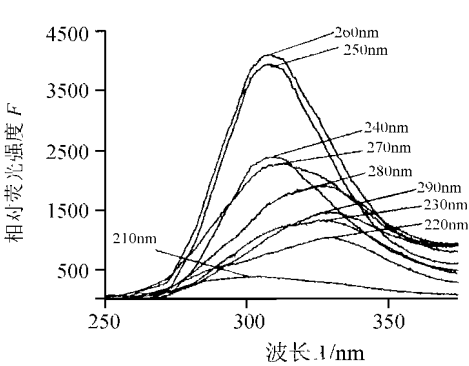


图 4 二甘醇的荧光光谱图

分别以 1,3-丙二醇、1,2 丙二醇为溶质,二甘醇为溶剂,配制体积分数为 10%—90% 的混合溶液,以混合 1、混合 2 表示。以 230nm 激发,得到如图 5、图 6 相应的荧光光谱。从图中可以看出,随着混合溶液中二甘醇体积的不断增多,混合 1 的荧光峰位置发生红移,偏移达 25nm;而混合 2 与此相反,其荧光峰位置发生蓝移,且偏移仅有 9nm。这也可以作为区分丙三醇两种同分异构体的方法之一。

分析图 5、图 6 还可知,在 230nm 激发下,混合溶液的相对荧光强度均与两种丙二醇体积比成线性反比关系,其拟合曲线图如图 7。

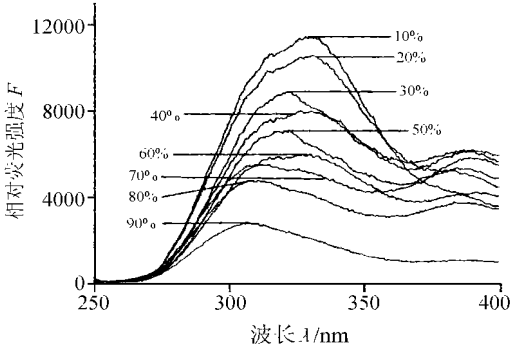


图 5 230nm 下不同体积比混合的 1,3 丙二醇和二甘醇溶液荧光光谱

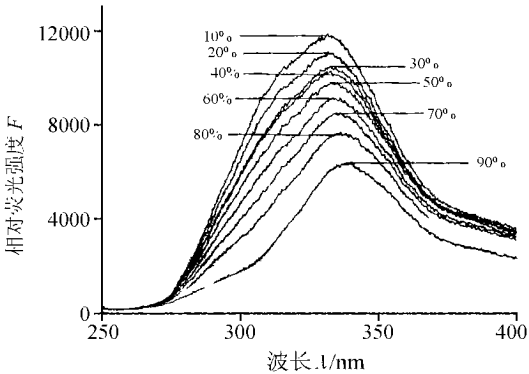


图 6 230nm 下不同体积比混合的 1,2 丙二醇和二甘醇溶液荧光光谱

4 结论

- (1) 紫外条件下,二甘醇的最大吸光度比两种丙二醇高,这可以成为区分丙二醇和二甘醇的手段之一;
- (2) 在一定紫外波长激励下,三种醇的荧光特性(如荧光峰位置、相对荧光强度等)均存在差异,以此可以对三种醇作出有效区分;
- (3) 在 230nm 激发下,混合溶液的相对荧光强度均与两种丙二醇体积比成线性反比关系,但是荧光峰位置的变化存在着差异。

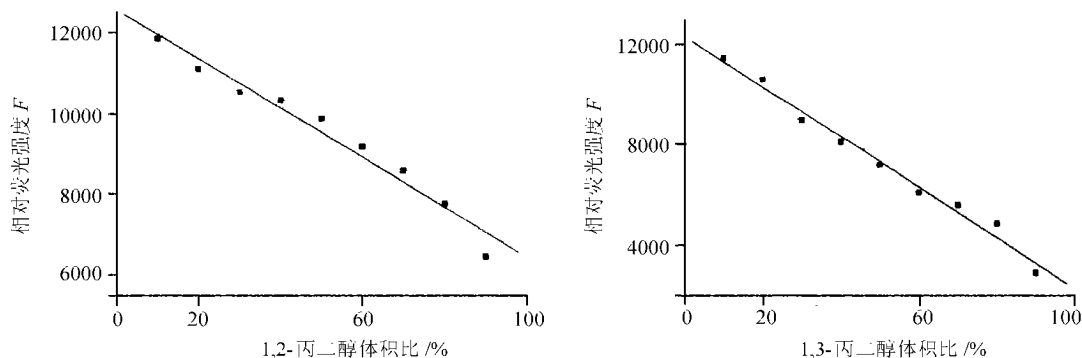


图 7 相对荧光强度与两种丙二醇体积比的线性反比关系

参考文献

- [1] Dinh T V. Principle of Synchronous Luminescence Technique for Biomedical Diagnostics[J]. *Proceeding of SPIE*, 2000, **3911**: 42—49.
- [2] Sopher A, Markolf H. Molecular Phosphorescence and Chemi-Luminescence Molecular Spectroscopy[J]. *Anal. Chem.*, 1994, **66** (12): 428—452.
- [3] Verveer P, Squire A, Kessel D *et al.* Global Analysis of Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy Data[J]. *Biophysical Journal*, 2000, **78**(4): 2127—2137.
- [4] Peterman E, Brasselet S, Brand L *et al.* The Fluorescence Dynamics of Green Fluorescent Protein[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1999, **103**(49): 10553—10560.
- [5] Pepperkok R, Squire A, Verveer P *et al.* Simultaneous Detection of Multiple Green Fluorescent Proteins in Live Cells by Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy[J]. *Current Biology*, 1999, **9**(5): 269—272.
- [6] 朱拓, 陈国庆, 虞锐鹏等. 甲醇和乙醇溶液光谱学特性的对比研究[J]. *光电工程*, 2005, **32**(4): 24—27.
- [7] 陈国庆, 朱拓, 虞锐鹏等. 甲醇溶液的荧光光谱特性[J]. *光电工程*, 2005, **32**(6): 31—34.
- [8] 朱拓, 陈国庆, 虞锐鹏等. 甲醇分子荧光光谱研究[J]. *光学技术*, 2006, **32**(1): 11—13.
- [9] 朱拓, 陈国庆, 虞锐鹏等. 甲醇溶液吸收光谱与荧光光谱的研究[J]. *激光技术*, 2005, **29**(5): 470—472.
- [10] 朱拓, 陈国庆, 虞锐鹏等. 醇类溶液的紫外吸收和荧光光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(2): 291—294.
- [11] 徐辉, 朱拓. 乙二醇和丙三醇的吸收光谱和荧光光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*. 已接受.

Distinguishing Propylene Glycol from Diethylene Glycol by Fluorescence Spectrometry

XU Hui ZHU Tuo^a SHI Ai-Ming GU En-Dong

(School of Communication & Control Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, P. R. China)

^a(School of Science, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, P. R. China)

Abstract Regarding the false medicine incidents of qiqihaer second medicine factory as background, the absorption and fluorescence spectra of 1,2-propylene glycol, 1,3-propanediol and diethylene glycol were determined separately, which was proved to be a kind of fast and effective method for distinguishing between the compounds. Diethylene glycol shows a higher adsorption efficiency in absorption spectrum, while the fluorescence intensity of mixed solution shows the linear relationship with the volume ratio of diethylene glycol, which indicates that the fluorescence quantum efficiency of diethylene glycol is larger than those of the two propylene glycols.

Key words Spectroscopy, Fluorescence Spectrometry, 1,2-Propylene Glycol, 1,3-Propanediol, Diethylene Glycol.