

紫外照射下正丁醇溶液的吸收光谱及荧光光谱研究

徐 辉¹, 朱 拓^{2*}, 史爱敏¹, 顾恩东¹

1. 江南大学信控学院, 江苏 无锡 214122

2. 江南大学理学院, 江苏 无锡 214122

摘 要 分别从实验和理论上对紫外光激励下正丁醇溶液的吸收光谱和荧光光谱及其特性进行了分析研究,发现正丁醇对 190~250 nm 的紫外光都有很好的吸收,在 210~250 nm 激发下会发射出明显的荧光;以 220 nm 激发不同体积比混合的正丁醇和正己烷溶液,发现随着正丁醇体积比的增加,荧光强度逐渐增强,且基本成线性关系;同时还测量了正丁醇溶于乙醇后的荧光光谱,发现在不同波长紫外光照射下,不同配比的正丁醇乙醇溶液的荧光强度变化规律也有所不同。另外,文章给出了混合溶液荧光峰值位置的数学表达式,其计算值与实验值相比误差较小,这或许将对醇类物溶液荧光光谱的进一步研究有一定参考意义。

关键词 正丁醇;乙醇;吸收光谱;荧光光谱

中图分类号: O657.3 文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2008)01-0178-05

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能够反映出该物质特性的荧光,并对其进行定性和定量的分析,是当前普遍使用并有发展前途的一种光谱分析技术^[1,2]。近年来,有学者对激光激励下的血液的荧光光谱进行了检测,如今这项技术已经作为生物医疗方面的重要手段^[3,5]。在过去相当长的一段时间中,醇类物仅作为重要有机溶剂被广泛应用于物理化学的研究^[6-10]。但在我们已做的实验中,四种全溶于水的单元醇(甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇)都测得了相应的吸收光谱和荧光光谱^[11,12]。但正丁醇作为一种重要的化学材料,虽然目前对其光谱特性有了一定了解,但尚未对其在特定紫外波长激励下的荧光特性及其应用作系统研究。为了对该物质有进一步认识,同时也为了探索其在科学分析中的进一步应用,我们课题组对正丁醇相应的吸收与荧光光谱进行了研究,结果表明,正丁醇在 210~250 nm 的紫外光激励下能发射出较强的荧光,文中并对荧光特征进行了表征。

1 实验装置和实验方法

1.1 实验装置

采用北京瑞利分析仪器公司的 UV120F 紫外/可见光光度计测量系统获得待测样品的吸收光谱,美国 Roper Scientific 公司的 SP 2558 多功能光谱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 300 nm),发射单色仪中用每 mm 150 刻线光栅(闪耀波长为 500 nm)。

1.2 试剂

实验中使用的正丁醇、正己烷及乙醇均为天地公司生产的色谱纯。实验中正丁醇分别以正己烷、乙醇为溶剂,按体积比配成相应浓度。

1.3 实验方法

测量正丁醇的吸收光谱时,以空皿为参比,光谱带宽 2 nm,取样间隔 2 nm,用 190~340 nm 波长的紫外光照射;使用美国 Roper Scientific 公司的 SP 2558 多功能光谱测量系统,选用适合波长的紫外光照射试剂,根据不同需要合理选择扫描时间,得到相应的荧光光谱图。

2 实验结果

2.1 吸收光谱实验

正丁醇的吸收光谱图如图 1 所示。从图可以看出,正丁醇对 190~250 nm 的紫外都有很好的吸收,其吸光度在 200 nm 处达到极大值,在 256 nm 之后几乎没有吸收。

收稿日期: 2006-09-12, 修订日期: 2006-12-20

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK2005010)和国家自然科学基金项目(20276027)资助

作者简介: 徐 辉, 1983 年生, 江南大学信控学院硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: tizhu@sytu.edu.cn

©1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

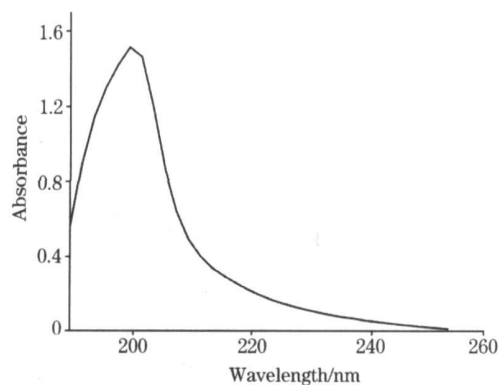


Fig 1 The absorption spectrum of 1-butanol

2.2 荧光光谱实验

2.2.1 正 醇荧光光谱实验

因为正丁醇溶液在 256 nm 后几乎没有吸收, 所以我们用 200~250 nm 紫外光做激发光, 每隔 10 nm 照射正丁醇一次, 获得荧光光谱图, 如图 2。图中左侧的锐峰为入射光散射导致, 右侧锐峰为激励光的二级衍射谱, 260~350 nm 波段间的峰为荧光峰。因为在 200 nm 紫外光激发下荧光相对强度较弱, 该叠加图中几乎反映不出来, 故未在此图中画出。

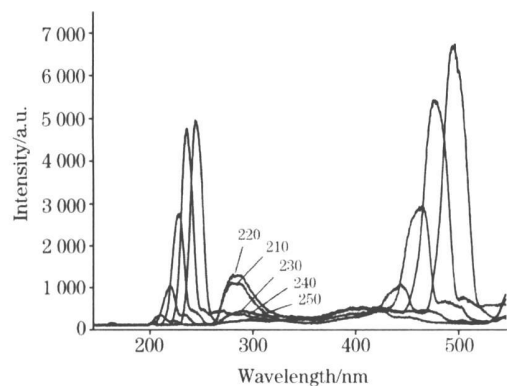


Fig 2 The fluorescence spectra of 1-butanol solution excited by different wavelength

2.2.2 不同浓度下正 醇荧光光谱实验

正己烷($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)的剪切点(吸光度为 1)是 195 nm^[13], 故用 195 nm 以上紫外光激发不会产生荧光。实验中我们以 200 nm 以上紫外光激发正己烷溶液, 均未发现荧光, 进一步证实了这一观点, 如图 3。正丁醇微溶于水, 但全溶于正己烷、乙醇等有机溶剂。故在实验中, 我们将正丁醇溶于正己烷配成不同浓度的溶液, 在紫外激励下对其荧光强度进行研究。由于在上述实验中, 正丁醇溶液在 220 nm 紫外光激发下荧光相对强度达到最大值, 所以我们以 220 nm 紫外光作为激发光获得荧光光谱, 如图 4。从图中可以看出, 荧光峰基本位于 291~299 nm 范围内, 10% 以下的正丁醇溶液在 220 nm 激发下荧光较弱; 随着浓度的增加, 荧光强度逐渐增强, 且基本成线性关系, 如图 5。

2.2.3 乙醇荧光光谱

不同波长紫外光激励下的乙醇荧光实验已经报道^[12]。

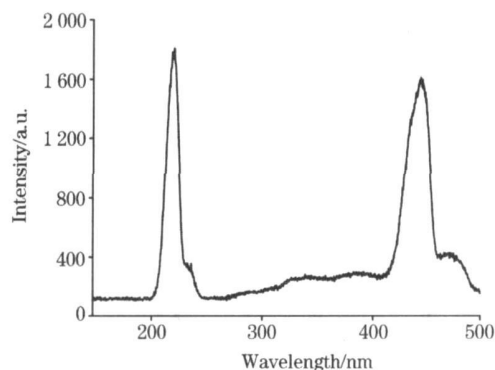
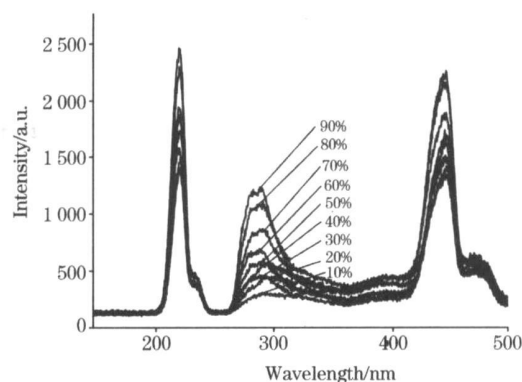
Fig 3 n -hexane solution excited by 220 nm without no fluorescence observed

Fig 4 The fluorescence spectra of different concentration of 1-butanol solution excited by 220 nm UV light

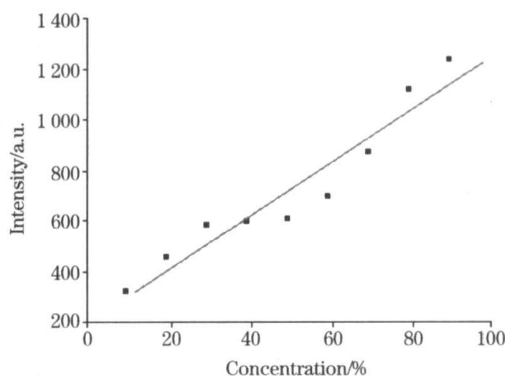


Fig 5 The linear relationship between concentration of 1-butanol solution and intensity excited by 220 nm UV light

结果证明: 乙醇溶液对波长在 260 nm 左右的紫外光能产生较好的吸收; 紫外光照射光谱纯乙醇液体时, 均能发射出荧光, 随着激励光波长的变化, 乙醇所发射的荧光峰值位置几乎没有变化, 其中心波长位于 307 nm 左右, 但乙醇所发射的荧光强度有较大的差异。且在 250 nm 紫外光激发下荧光相对强度达到最大值。

2.2.4 紫外光激励下的不同浓度的正 醇乙醇溶液的荧光光谱

在一定波长的紫外光激励下, 正丁醇、乙醇均能表现出

荧光特性。将两者以不同体积比混合,用不同波长的紫外光激发,也是我们所要探讨的课题之一。图 6~图 10 分别给出了浓度分别为 10%, 30%, 50%, 70%, 90% 的正丁醇-乙醇溶液在紫外光激励下的荧光光谱图(浓度均为正丁醇与乙醇的体积比)。

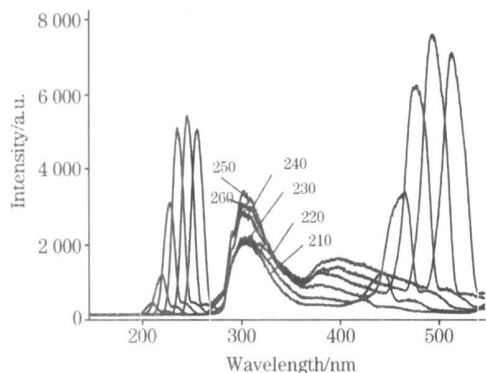


Fig 6 The fluorescence spectra of 10% of the mixed solution with 1-butanol and ethanol excited by different wave length

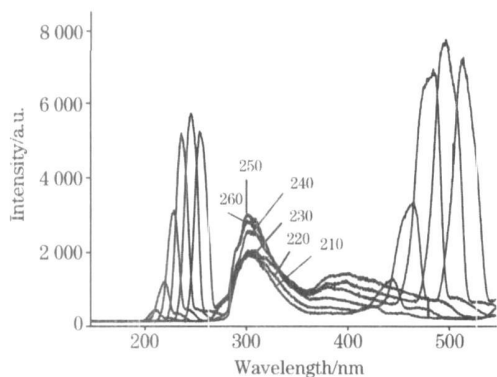


Fig 7 The fluorescence spectra of 30% of the mixed solution with 1-butanol and ethanol excited by different wave length

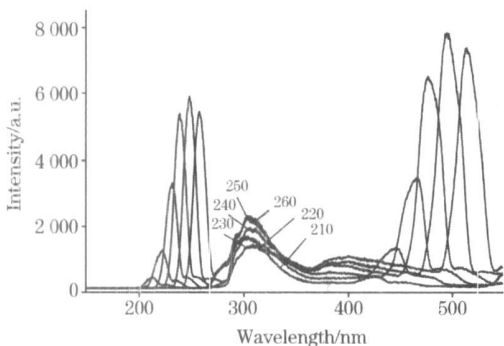


Fig 8 The fluorescence spectra of 50% of the mixed solution with 1-butanol and ethanol excited by different wave length

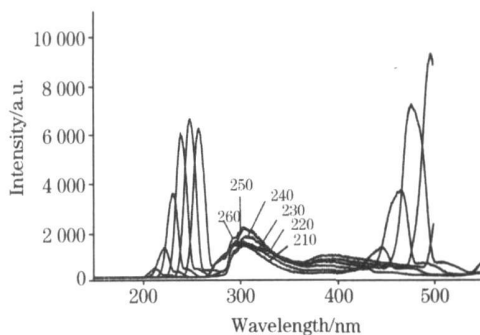


Fig 9 The fluorescence spectra of 70% of the mixed solution with 1-butanol and ethanol excited by different wave length

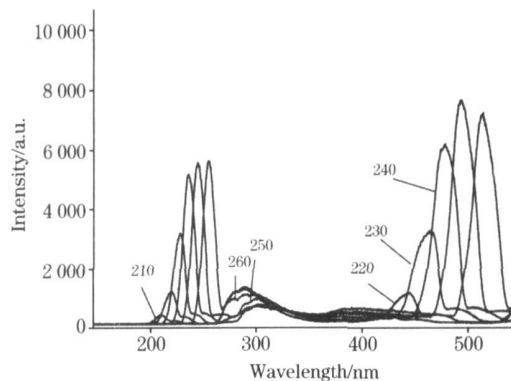


Fig 10 The fluorescence spectra of 90% of the mixed solution with 1-butanol and ethanol excited by different wave length

紫外激励下,混合溶液中随着正丁醇体积分数的变化,其对应的荧光位置如表 1 所示。

3 讨论与分析

(1) 从紫外吸收光谱看,图 1 清楚地反映出正丁醇能很好地吸收紫外光。丁醇与甲、乙醇产生荧光的机理是一致的^[1, 14],都是羟基中的氧吸收光子,发生跃迁 $n \rightarrow \sigma^*$,经过振动弛豫到激发态的最低振动能级后,发生跃迁 $\sigma^* \rightarrow n$,发射出荧光。对比乙醇、正丙醇所测得的紫外吸收光谱,如表 2。我们发现:每增加一个亚甲基,最大吸收波长增加 2 nm,最长吸收波长减少约 10 nm,其原因有可能是亚甲基的增加导致基态和激发态电子振转能级的变化。

(2) 从图 2 中可以看出,随着激发光波长的增加,正丁醇溶液荧光峰位置发生红移。在 210 nm 激发下,荧光峰值位于 283.8 nm,谱线展开为 263.5~356.9 nm;在 220 nm 紫外光激发下荧光相对强度达到最大值,荧光峰值位于 285.4 nm,谱线展开为 259.4~363.5 nm。当采用波长为 230 nm 的紫外光照射时,荧光峰值为 295.6 nm,谱线展开为 264.9~365.4 nm;在 240 和 250 nm 紫外光激发下,荧光相对强度已经变的极其微弱。实验结果证实并非所有波长位于吸收

范围内的激励光都将产生明显的荧光光谱, 在波长小于等于 230 nm 处才找到明显稳定的荧光光谱。其原因有 2: (1) 在 230 至 250 nm 波段溶液虽然亦将吸收激励光, 但 n 电子吸收

光子能量后可以无辐射跃迁回到基态; (2) 在靠近最长吸收波长处溶液的吸收很弱, 因而产生的荧光也很弱。

Table 1 The fluorescence position excited by UV light

正丁醇 体积分数/ %	紫外激发波长/ nm					
	210	220	230	240	250	260
10	308.08	310.43	312.52	307.56	306.26	305.74
30	307.82	304.43	305.74	305.74	305.47	304.95
50	306.78	306.00	309.00	307.82	305.47	306.78
70	304.43	296.61	311.21	307.56	306.00	306.78
90	294.26	294.00	306.00	306.00	304.43	304.17

Table 2 The comparison of the absorption wavelength for three alcohol materials

物质	最大吸收波长/ nm	最长吸收波长/ nm
乙醇	196	275
正丙醇	198	264
正丁醇	200	256

(3) 比较乙醇与正丁醇的荧光光谱图, 发现在相同外界条件下, 正丁醇溶液的荧光强度比乙醇溶液的荧光强度弱。在 210 和 220 nm 激发时, 正丁醇溶液的相对强度约为乙醇的 1/2, 在 230 nm 以上紫外光激励下, 正丁醇溶液的相对强度和乙醇相比, 已经及其微弱, 可以忽略不计; 其原因这是由于分子量的增大, 羟基中受到的相对束缚进一步增强, 导致未共享电子对参与吸收的几率较小, 所以反映出荧光强度的差异。

(4) 从表 1 中可以看出: 当激发波长分别为 210 和 220 nm 时, 随着混合溶液中正丁醇所占体积比的增加, 荧光峰位置发生红移, 越来越接近正丁醇在该激发光下的荧光位置 (285 nm 附近); 其原因在于: 随着混合溶液中正丁醇所占体积比的增加, 其在与乙醇的竞争中优势越来越明显, 因此荧光位置发生红移。当激发光波长达到 230 nm 以上时, 此时由于正丁醇的相对强度已经及其微弱。无论混合溶液中体积比如何变化, 荧光位置基本稳定在 307 nm 附近, 即是乙醇溶液荧光峰值所在。

(5) 分别比较正丁醇、乙醇以及两者混合溶液的荧光光谱, 发现在一定波长下, 其荧光峰值位置存在下述数学关系

$$\lambda_{\text{混}} = \lambda_1 \cdot C_1 + \lambda_2 \cdot C_2$$

式中, $\lambda_{\text{混}}$ 是混合溶液的荧光位置, λ_1 是正丁醇荧光位置, λ_2 是乙醇荧光位置, C_1 是正丁醇所占体积比, C_2 是在乙醇混

合溶液中所占体积比, 其计算结果与实验值相比较, 相对误差保持在 3% 以内。我们以 220 nm 激发下的实验值与计算值的比较为例, 如表 3。

(6) 在掺入乙醇后, 正丁醇混合溶液的荧光谱线与纯正丁醇溶液的荧光谱线最大的差异在于荧光谱线的高度 (即荧光强度) 发生了明显的变化。在相同波长下, 随着混合溶液中正丁醇所占体积比的增大, 荧光相对强度呈下降趋势。其原因在于在相同的紫外光激励下乙醇的荧光量子产率远大于正丁醇的荧光量子产率。具体数值分析将另文叙述。

Table 3 The comparison between the experiment and calculation results under 220 nm excitation

正丁醇体积分数/ %	实验值/ nm	计算值/ nm	相对误差/ %
10	310.43	310.74	0.1
30	304.43	305.11	0.22
50	306.00	299.48	2.13
70	296.61	293.84	0.93
90	294.00	288.21	2

4 结 论

本文对正丁醇溶液的紫外吸收光谱及荧光光谱进行了研究, 同时还对不同浓度的正丁醇溶液、以不同体积比混合的正丁醇-乙醇溶液的荧光光谱进行了对比分析, 总结出了部分荧光特性。最后总结出了混合溶液荧光峰值位置的数学表达式, 其计算值与实验值相比误差较小, 为以后的荧光分析提供了一定的参考价值。

参 考 文 献

- [1] LAN Xiufeng, LIU Ying, GAO Shumei(兰秀凤, 刘莹, 高淑梅). Laser Technology(激光技术), 2003, 27(5): 477.
- [2] WANG Yajun, SONG Zengfu(王彦吉, 宋增福). Spectral Analysis and Chromatogram Analysis(光谱分析与色谱分析). Beijing: Beijing University Press(北京: 北京大学出版社), 1995.
- [3] GAO Shumei, LUO Xiaosen, LAN Xiufeng, et al(高淑梅, 骆晓森, 兰秀凤, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光杂志), 2002, B11(4): 315.
- [4] GAO Shumei, LUO Xiaosen, LAN Xiufeng, et al. Proceedings of SPIE, 2002, 4536: 119.
- [5] GAO Shumei, LUO Xiaosen, LAN Xiufeng, et al(高淑梅, 骆晓森, 兰秀凤, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2003, 32(3): 261.
- [6] LIU Junjie, ZHENG Haifei(刘俊杰, 郑海飞). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(11): 1817.
- [7] Kessler Manfred A. Chemical and Medical Sensors, 1991, 9: 218.
- [8] WEI Yongju, LI Na, QIN Sherrjun(魏永巨, 李娜, 秦身钧). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(6): 647.
- [9] Neill M O, McMillan Norman D, et al. Opto Ireland 2005: Photonic Engineering, 2005, 6: 244.
- [10] Julia Morozova, Olga Chaikovskaya. International Conference on Atomic and Molecular Pulsed Laser, Russia, 1995. Published by SPIE-the International Society for Optical Engineering.
- [11] ZHU Tuo, CHEN Guoqing, YU Ruipeng, et al(朱拓, 陈国庆, 虞锐鹏, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 291.
- [12] ZHU Tuo, CHEN Guoqing, YU Ruipeng, et al(朱拓, 陈国庆, 虞锐鹏, 等). Photoelectric Project(光电工程), 2005, 32(4): 24.
- [13] ZHAO Yaoping(赵瑶兴). Spectral Identification for Organic Molecular Structure(有机分子结构光谱鉴定). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2003.
- [14] HUANG Junli, BAO Zhixin(黄君礼, 鲍治辛). The Absorption Spectrum and Application(紫外吸收光谱法及其应用). Beijing: Chinese Science Technology Press(北京: 中国科学技术出版社), 1992.

Study of 1-Butanol Absorption and Fluorescence Spectra Induced by UV-Light

XU Hui¹, ZHU Tuo^{2*}, SHI Aimin¹, GU Erdong¹

1. School of Communication & Control Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214122, China

2. School of Science, Southern Yangtze University, Wuxi 214122, China

Abstract The absorption and fluorescence spectra of 1-butanol solution induced by UV-light and its characteristics were studied experimentally and theoretically. The authors found that 1-butanol solution shows a good absorption in 190-250 nm, and fluorescence was detected when excited by 210-250 nm. Fluorescence spectra of the mixed solution with 1-butanol and n-hexane were measured, and the fluorescence intensity shows a linear relationship with the volume ratio of the former. For the mixed solution of 1-butanol and alcohol, the authors found that at different wavelength, as the matching of 1-butanol and alcohol solution changes, the law for the intensity of fluorescence also changes. Meanwhile, the mathematical formula for the fluorescence position of the mixed solution was listed, and the error between calculation and experiment has been proved to be small. This may provide some reference for the further research of fluorescence spectrum of alcohol resolutions.

Keywords 1-butanol; Alcohol; Absorption spectra; Fluorescence spectra

(Received Sep. 12, 2006; accepted Dec. 20, 2006)

* Corresponding author