

甲醇和乙醇的三维荧光光谱特性研究

卜贵军^{1,2}, 何小松^{3*}, 郑小江^{1,2}, 艾训儒^{1,2}, 石友香⁴

1. 湖北民族学院生物资源保护与利用湖北省重点实验室, 湖北 恩施 445000
2. 湖北民族学院生物科学与技术学院, 湖北 恩施 445000
3. 北京师范大学环境学院, 北京 100875
4. 成都理工大学环境与土木工程学院, 四川 成都 610059

摘要 为阐明甲醇和乙醇的光谱学特性, 建立两者快速的辨析方法。采用三维荧光光谱, 对甲醇和乙醇的荧光特性进行了研究。分析结果显示, 甲醇的三维荧光光谱中出现了两个特征荧光峰, 其荧光强度在甲醇体积浓度小于15%时与其浓度成正相关, 乙醇的三维荧光光谱中出现了完整的特征荧光峰, 其荧光强度在乙醇体积分数小于50%时与乙醇浓度成正相关, 甲醇比乙醇具有更高的荧光效率, 以甲醇为有机溶剂研究化合物的荧光特性时, 需要考虑甲醇的本底荧光。甲醇和乙醇的特征荧光峰位置差别较大, 前者特征荧光峰出现在225/350 nm和250/375 nm处, 而后者特征荧光峰位于240/310 nm, 据此可以有效辨析两种醇。

关键词 甲醇; 乙醇; 三维荧光光谱; 辨析

中图分类号: Q632 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)02-0420-05

引言

甲醇和乙醇在特定波长激发光下均能产生荧光。作为有机溶剂, 两种醇常用于疏水性有机物结构表征和环境行为分析前的提取、分离和溶解过程^[1,2]。当通过荧光分析手段研究这些疏水性有机物的理化特性时, 需要首先阐明甲醇、乙醇二者本身荧光特性, 以揭示其作为有机溶剂是否对体系分析结果产生影响。此外, 甲醇是一种剧毒物质, 而乙醇是一种重要的食品和医药原料, 但二者在色泽、气味等诸多理化性质上却又相似, 致使将甲醇当成乙醇误食而中毒的事件时有发生。因此, 通过现代光谱学技术, 建立甲醇、乙醇高效的辨析方法, 对于正确使用甲醇和乙醇作为有机溶剂, 提高饮食安全, 都具有重要的意义。

朱拓等^[3,4]先后采用紫外吸收光谱和荧光发射光谱对甲醇和乙醇的光谱学特性进行了研究, 建立了最长吸收波长和荧光发射光谱中峰中心位置来区别甲醇和乙醇的方法。近年来, 三维荧光光谱被广泛应用于有机物结构组成的表征, 相对于常规的荧光发射光谱, 它能同时给出激发光谱-发射光谱-荧光强度三者信息, 更能全面反映出待检有机物结构特征^[5-7], 但采用三维荧光光谱研究甲醇和乙醇结构, 目前鲜

有报道, 有待进一步阐明。基于此, 本研究采用三维荧光光谱, 对甲醇和乙醇的结构特征进行表征, 以其为二者的正确使用和快速检测提供新的方法和技术手段。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用仪器为 PerkinElmer 公司生产的 Luminescence Spectrometer LS-55 型荧光分光光度计。分析测试时荧光分光光度计的激发光源为 150 W 氙灯, PTM 电压 700 V, 激发 (Ex) 和发射 (Em) 光谱狭缝宽度均设定为 10 nm, 扫描波长范围 Ex=200~400 nm, Em=280~500 nm, 扫描速度 1 200 nm·min⁻¹。

所用甲醇和乙醇均为色谱纯, 蒸馏水为 Milli-Q 超纯水 (Millipore, 18.2 M Ω ·cm)。

1.2 方法

根据预实验结果, 将甲醇以 0.1%, 0.5%, 1%, 5%, 10% 及 15% 的体积比溶于超纯水, 配置成不同体积分数的甲醇溶液; 将乙醇以 5%, 10%, 20%, 30%, 40% 及 50% 的体积分数溶于超纯水, 配置不同浓度比的乙醇溶液, 进行荧光分析。此外, 分别将 50 mL 甲醇和乙醇盛在烧杯中, 100 °C

收稿日期: 2011-05-13, 修订日期: 2011-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51078340)和北京师范大学优秀博士学位论文培育基金项目(2009019)资助

作者简介: 卜贵军, 1981年生, 湖北民族学院生物科学与技术学院助教 e-mail: buguijun@hotmail.com

* 通讯联系人 e-mail: hexs82@126.com

下烘干,然后在烘干的烧杯中各加入 20 mL 超纯水,测试溶液的荧光特性。

1.3 数据分析

所有实验数据分析均在 Microsoft Excel 2003 和 SPSS 16.0 上进行。

2 结果与讨论

2.1 甲醇的三维荧光光谱特性

已有对有机物三维荧光光谱的分析,主要从有机物特征荧光峰位置和峰强度进行的^[8-10]。图 1 为不同浓度条件下甲醇溶液的三维荧光光谱图,该图显示,不同浓度的甲醇溶液在其三维荧光光谱中出现了两个特征荧光峰: Peak 1 和 Peak 2,对应的荧光峰位置依次为 225/350 nm 和 250/375 nm。甲醇的分子结构中包含一个甲基和羟基,甲基的吸收波长小于 200 nm,而羟基能吸收波长大于 200 nm 的紫外光,产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,致使分子处于不稳定的激发态,当分子从激发态返回基态时,吸收的能量以荧光的形式释放出来^[4],因此,甲醇分子具有较强的荧光特性。朱拓等^[3]通过紫外吸收光谱和荧光发射光谱研究显示,甲醇分子的最大吸收波长

在 260 nm 附近。本研究对甲醇溶液的三维荧光光谱分析显示,甲醇分子在 275 nm 处也能产生一个特征荧光峰,显示在该波长下甲醇分子也有较强吸收,进一步精确了甲醇溶液的最大吸收波长。相对于荧光发射光谱,三维荧光光谱能给出激发光谱-发射光谱-荧光强度的三维信息,因此更能精确地给出有机分子的光谱特征参数。

甲醇分子的两个特征荧光峰中,Peak 1 的荧光强度强于 Peak 2,这可能与 Peak 1 处于低激发波长下,吸收能量较高有关。图 1 显示,当溶液中甲醇体积分数为 0.1%,甲醇溶液的三维荧光光谱中 Peak 1 的荧光强度已达到 122.7,显示甲醇分子荧光效率较高,在较低浓度就能产生较强的荧光强度,因此在利用甲醇作为溶剂分析有机物的荧光特性时,要特别考虑到甲醇分子本身的荧光特性。图 2 显示,在较低体积分数下($<15\%$),甲醇分子两个特征荧光峰荧光强度与溶液体积分数成线性相关,并且 Peak 2 与溶液中甲醇的体积浓度相关性更好些($R^2=0.9955$),因此,可通过该峰荧光强度分析甲醇含量。但溶液中甲醇体积浓度超过 15%后,由于荧光自猝灭效应,荧光强度与甲醇体积浓度相关性较差(结果未列出)。

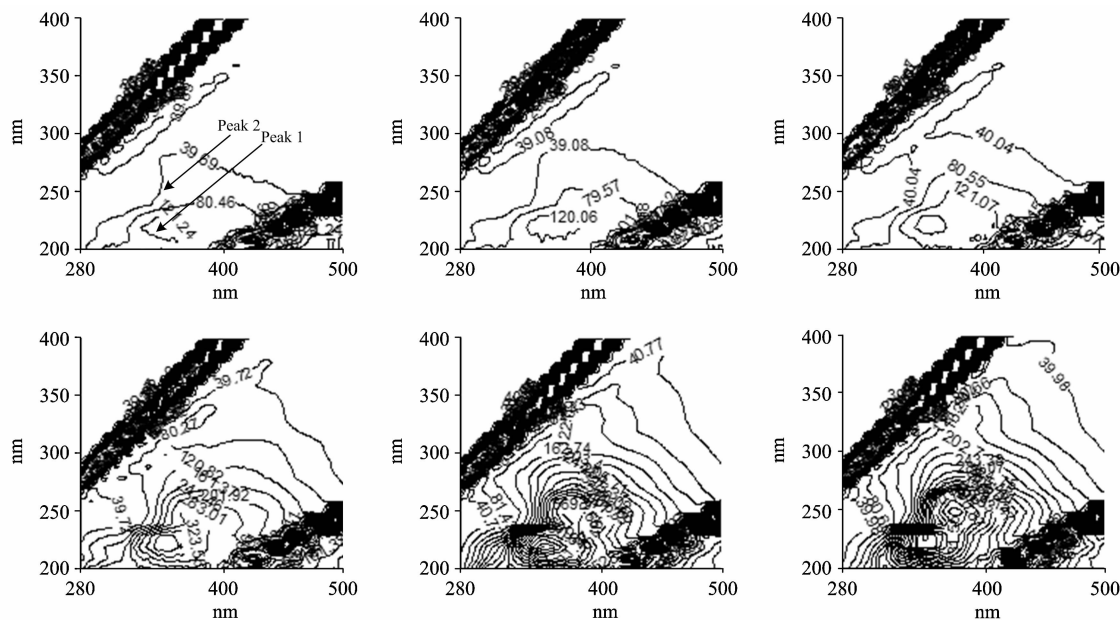


Fig. 1 Influence of the concentration on the three-dimensional fluorescence excitation-emission matrix spectra of methanol

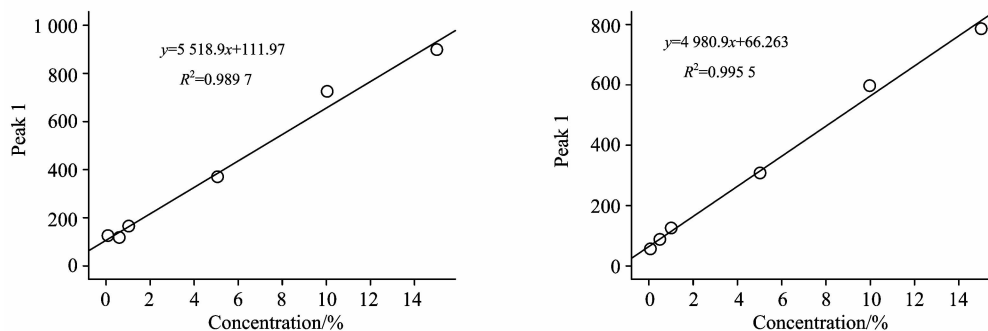


Fig. 2 Influence of the concentration of methanol on the intensities of its peaks

2.2 乙醇的三维荧光光谱特性

与甲醇类似,不同体积分数的乙醇溶液也展现了两个荧光峰: Peak 3 和 Peak 4(图 3),其峰位置分别为 210/334 nm 和 240/310 nm。与 Peak 4 相比, Peak 3 未形成完整的荧光峰,部分峰位置位于激发波长 200 nm 以下。乙醇分子中包含一个甲基、一个亚甲基和一个羟基,这三个官能团中,只有羟基能在 200 nm 以上产生吸收和发射荧光。前人的研究显示^[4],乙醇分子的荧光发射峰位于 307 nm 附近,这与本研究报道的 Peak 4 发射波长 310 nm 一致,即乙醇的最大发

射波长位于 310 nm 处。与前人的研究相比^[4, 12],三维荧光光谱不仅揭示了乙醇分子最大发射波长,而且还表明了乙醇的最大激发波长为 240 nm。图 4 显示,在一定乙醇体积浓度下(<50%),两个荧光峰(Peak 3 和 Peak 4)荧光强度均与乙醇浓度成线性正相关,由于 Peak 3 未完全形成,最大荧光峰位置不易确定,因此,尽管其在相同条件下荧光强度更强,灵敏度更高,在实际检测分析中,Peak 4 更适于乙醇的鉴别和分析。

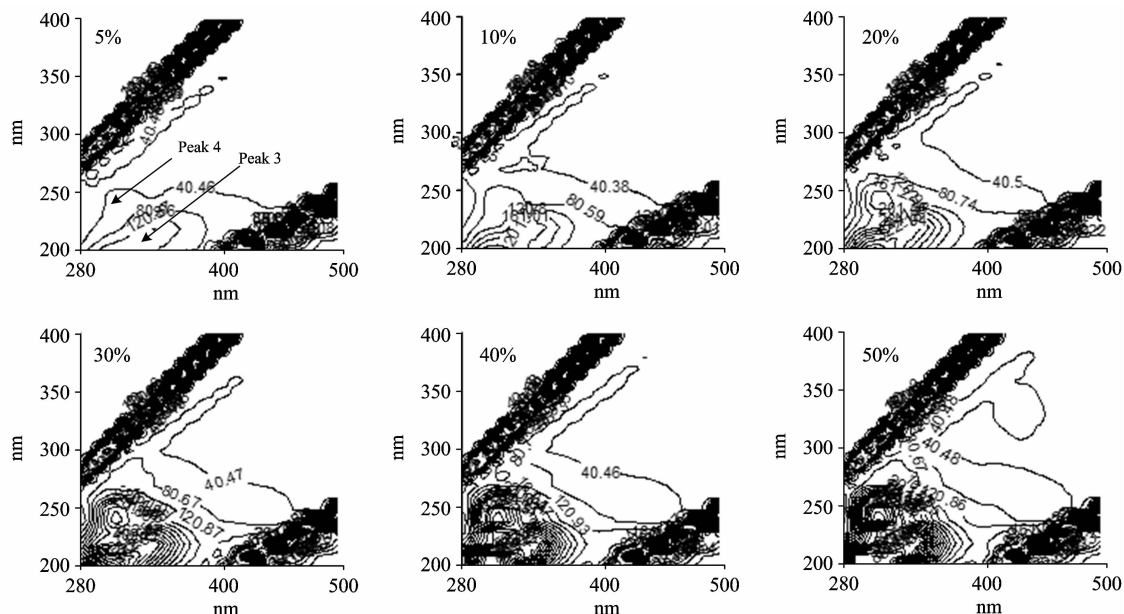


Fig. 3 Influence of the concentration on the three-dimensional fluorescence excitation-emission matrix spectra of ethanol

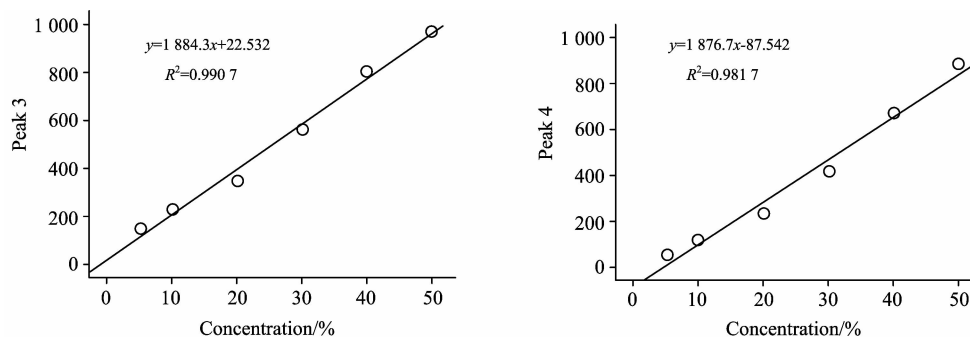


Fig. 4 Influence of the concentration of ethanol on the intensities of its peaks

2.3 甲醇与乙醇荧光特性的对比研究

图 5 显示,同种醇中两个特征荧光峰均有较高的相关性,这可能与它们来自同种物质有关。Lu 等^[13, 14]对渗滤液中有机物的研究也发现,同种物质产生的不同荧光峰的荧光强度具有较好的相关性。有机分子吸收光子后,处于不稳定激发态,当分子从最低激发态返回基态时,就产生了荧光,由于基态能级含有不同的振动能级,所以受激电子返回基态时发射的荧光波长是不同的,导致有机分子的发射波长不同,同种有机分子产生多个特征荧光峰^[14]。

图 3 和图 4 显示,与甲醇溶液相比,乙醇在相同浓度体

积分数下的荧光强度更弱,甲醇溶液在体积分数为 15% 时的荧光强度与乙醇溶液在体积分数为 50% 时的荧光强度相当,均在 800 左右。根据已有的报道可知,甲醇分子中未共享电子产生荧光的主跃迁能级差约为 3.66 eV,而乙醇分子中对应的主跃迁约为 4.05 eV^[4],因此,相同能量照射下,甲醇分子比乙醇分子更容易发生跃迁和产生荧光,具有更高的荧光效率,因此其在相同条件下其荧光强度更强。

图 6 为甲醇在烘箱中烘干了后的加入 20 mL 蒸馏水后溶液的三维荧光光谱特性,结果显示,甲醇即使在 100 °C 烘干后,其加入水后形成的溶液还具有较高的荧光强度,其特

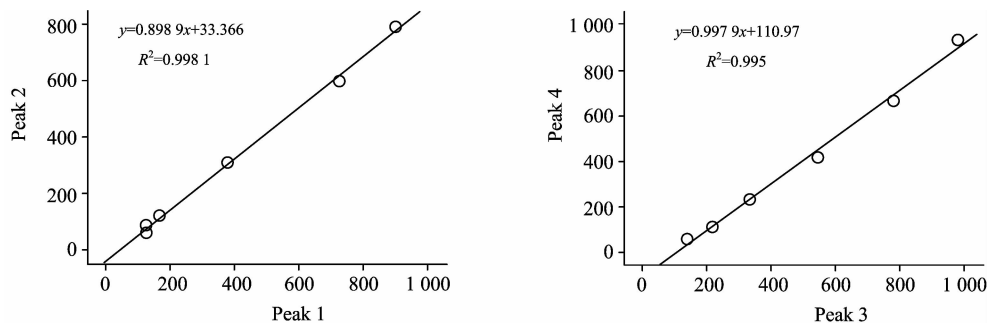


Fig. 5 Correlation between different peaks of methanol and ethanol

征荧光峰 Peak 1 的荧光强度为 756, Peak 2 为 771; 与此不同的是, 乙醇在 100 °C 烘烤 2 h 后, 其三维荧光光谱与蒸馏水的相同, 未出现特征荧光峰。根据甲醇和乙醇的理化特性可知, 甲醇比乙醇在相同条件下更容易发生挥发, 因此, 造成上述结果可能的原因是, 两种醇在 100 °C 下烘烤均未挥发殆尽, 但是由于甲醇分子的荧光效率较高, 而乙醇分子的荧光效率较低, 致使甲醇在烘干后加入蒸馏水仍显示出较强的荧光特性, 而乙醇烘干后配成的溶液几乎未检测到荧光。以上结果进一步揭示, 在使用甲醇和乙醇作为有机溶剂研究疏水性有机物的荧光特性时, 需考虑到甲醇溶液本身的荧光。

3 结 论

(1) 甲醇和乙醇均为荧光物质, 当体积浓度小于 15% 时, 甲醇溶液特征荧光峰的荧光强度与其体积分数成正相关; 当体积分数小于 50% 时, 乙醇溶液特征荧光峰的荧光强度与其体积浓度成相关。甲醇比乙醇具有更高的荧光效率, 当以甲醇为有机溶剂时, 需要考虑其荧光特性。

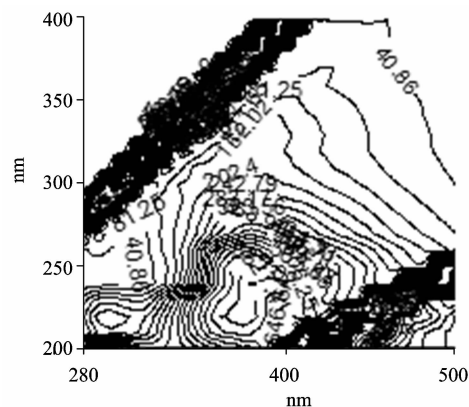


Fig. 6 Three-dimensional fluorescence excitation-emission of methanol making the solution after drying at 100 °C

(2) 甲醇和乙醇可通过特征荧光峰位置进行辨析: 甲醇的特征荧光峰位于 225/350 nm 和 250/375 nm 处, 而乙醇特征荧光峰在 240/310 nm。

References

- [1] DAI Jing-yu, QIN Shu-ping, ZHOU Jiang-min(代静玉, 秦淑平, 周江敏). Acta Pedologica Sinica(土壤学报), 2004, 41(5): 721.
- [2] He X S, Xi B D, Wei Z M, et al. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1-3): 293.
- [3] ZHU Tuo, CHEN Guo-qing, YU Rui-peng, et al(朱拓, 陈国庆, 虞锐鹏, 等). Laser Technology(激光技术), 2005, 29(5): 470.
- [4] ZHU Tuo, CHEN Guo-qing, YU Rui-peng, et al(朱拓, 陈国庆, 虞锐鹏, 等). Opto-Electronic Engineering(光电工程), 2005, 32(4): 24.
- [5] He X S, Xi B D, Wei Z M, et al. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 2322.
- [6] Zhang H, Qu J, Liu H, et al. Journal of Hazard Material, 2009, 164(2-3): 1433.
- [7] Vieyra F E M, Palazzi V I, Pinto M S, et al. Geoderma, 2009, 151(3-4): 61.
- [8] Shao Z H, He P J, Zhang D Q, et al. Journal of Hazard Material, 2009, 164(1-3): 1191.
- [9] HE Xiao-song, XI Bei-dou, WEI Zi-min, et al(何小松, 席北斗, 魏自民, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2010, 38(10): 1417.
- [10] He X S, Xi B D, Wei Z M, et al. Chemosphere, 2011, 82(4): 54.
- [11] CHEN Xiao-jing, ZHU Tuo(陈肖静, 朱拓). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2008, 37(7): 36.
- [12] CHEN Min, SHU You-qin, HE Ji-guo, et al(陈敏, 舒友琴, 何计国, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2005, 33(5): 635.
- [13] Baker A, Curry M. Water Research, 2004, 38(10): 2605.
- [14] Lu F, Chang C H, Lee D J, et al. Chemosphere, 2009, 74(4): 575.

Study on the Characteristics of Three-Dimensional Fluorescence Excitation-Emission Spectra of Methanol and Ethanol

BU Gui-jun^{1, 2}, HE Xiao-song^{3*}, ZHENG Xiao-jiang^{1, 2}, AI Xun-ru^{1, 2}, SHI You-xiang⁴

1. Hubei University for Nationalities, Key Laboratory of Biologic Resources Protection and Utilization of Hubei Province, Enshi 445000, China
2. Hubei University for Nationalities, School of Biological and Technology, Enshi 445000, China
3. School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China
4. College of Environment and Civil Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

Abstract For the purpose of revealing the spectra characteristics of methyl and ethanol, and establishing a method for distinguishing each other, the fluorescence features of methyl and ethanol were studied by three-dimensional fluorescence excitation-emission matrix spectra. The results obtained showed that there were two peaks in the three-dimensional fluorescence excitation-emission matrix spectra of methyl, and the intensities of the two peaks were positively related to the concentration of methyl when it was less than 15%. On the other hand, a whole fluorescence peak was only observed in the three-dimensional fluorescence excitation-emission matrix spectra of ethanol, and the intensity of the peak was positively correlated to the content of ethanol when it was less than 50%. There was a higher fluorescence efficiency for the methanol as compared to the ethanol. When the methyl was used for organic solvents to study the fluorescent nature of the organic matter, the fluorescence emitted by the methyl should be deduced. The locations of the fluorescence peaks of the methyl and ethanol were different. The peaks of the methyl were located at 225/350 nm and 250/375 nm, while the peak of the ethanol was characterized by 240/310 nm. Therefore, the fluorescence peak locations of the two alcohols could be applied to discriminate each other.

Keywords Methanol; Ethanol; Three-dimensional fluorescence excitation-emission matrix spectra; Discrimination

(Received May 13, 2011; accepted Aug. 20, 2011)

* Corresponding author