

LUMINOL- 氢氧化物水溶液的 荧光及其声激发 *

李化茂 钟 凡

(吉安师范专科学校 吉安 343009)

冯 若 陈兆华

(南京大学 南京 210093)

1996 年 3 月 6 日收到

1996 年 12 月 24 日定稿

摘要 本文提出和初步研究了声致荧光方法,测出了三种 luminol-氢氧化物水溶液的声致荧光光谱,并对比了它们的光致荧光光谱。结果表明,这类物质的荧光可以由声波激发获得,而且声激发和光激发的荧光波长都在 luminol 水溶液的光致荧光的发射波长 370—750 nm 之间,属于可见光和近紫外光;相对于光致荧光而言,声激发的这三种溶液的最大荧光峰呈现大致 10—20 nm 的红移。

PACS 数 43.25 43.35

Fluorescence about aqueous solution of luminol-hydroxide and its sonoexcitation

LI Huamao ZHONG Fan

(Department of Physics, Jian Normal college Jian 343009)

FENG Ruo CHEN Zhaohua

(Lab. of Modern Acoustics, Nanjing University Nanjing 210093)

Received March 6, 1996

Revised December 24, 1996

Abstract This paper suggested and preliminary studied the sonofluorescent method. The sonofluorescence spectra of three luminol-hydroxide aqueous solutions have been detected and compared with their photofluorescence spectra. The results demonstrated that the fluorescence

* 南京大学近代声学国家重点实验室和江西省自然科学基金委员会资助课题。本文部分内容曾在 International Workshop on Modern Acoustics (Sept. 4—7, 1994, Nanjing, China) 和 1995 World Congress on Ultrasonics (Sept. 3—7, 1995, Berlin, Germany) 上宣读。

of the substances can be obtained by sonoexcitation and the fluorescence emission wavelengths, whether the sonoexcitation or the photoexcitation is adopted, are almost in the range of 370—750 nm, the emission wavelengths of photofluorescence of luminol aqueous solution, and belong in the visible and near ultraviolet region. Also it seems that, with respect to the photofluorescence of the luminol-hydroxide aqueous solutions, the red shift of the maximum fluorescence peak of the solutions appeared in the sonoexcitation.

前言

作者在文献 1,2 中表明, 在 luminol [分子式 $C_8H_7N_3O_2$, 学名“3-氨基邻苯二甲酰肼”, 一种化学发光剂] 增强的碳酸钠水溶液的声致发光 (SL) 中, 由于声空化的作用, 使得 luminol 的荧光发射起了主要作用。如果不考虑这种发光的中间化学过程, 如空化氧化等, 那么, 就可以把这种声致化学发光 (SCL) 直接称作声致荧光 (sonofluorescence, SF)。这样, 物质荧光的声激发作为一种与众不同的方法就必然提出, 而且要加以研究, 尤其要比对一般所指的光致荧光 (photofluorescence, PF)。

本研究把 luminol 的碱性溶液推广到三种氢氧化物的水溶液, 分析所检测的声致荧光光谱和光致荧光光谱, 可以得到一些重要结论, 现报告如下。

1 实验

所用三种受激物质是 luminol-NaOH, luminol-KOH 和 luminol- $Ca(OH)_2$ 的水溶液 (先后记为 No.1、No.2 和 No.3 溶液, luminol 由英国 Aldrich 公司制造)。声致荧光的发生和检测装置如文献 2 所示, 这里重绘在图 1 中。检测时, 必须使装置处在暗室内。调节受激溶液的高度, 可以使空气-溶液界面处的发光最强。光致荧光另由日本 HITACHI 850 荧光分光光度计检测。

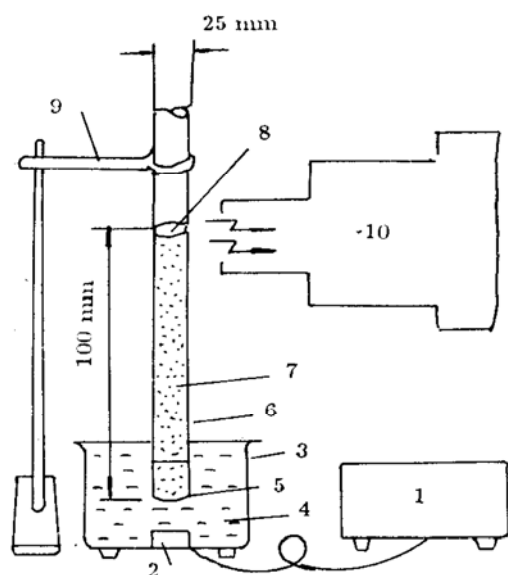


图 1 声致荧光的发生与检测装置

(1) WH-1 型医用超声雾化器 (无锡市蠡园医疗仪器厂)

(2) 压电陶瓷换能器 (1.45 MHz 超声电功率 25 W)

(3) 容器

(4) 自来水 (传声媒质)

(5) 透声薄膜

(6) 玻璃管

(7) luminol-氢氧化物水溶液 (受激物质)

(8) 空气-液体界面

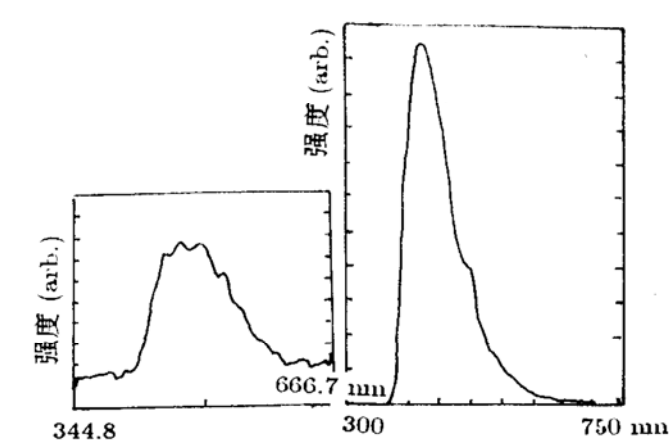
(9) 固定架

(10) Spex 1403 双单色仪 (美国 SPEX 公司)

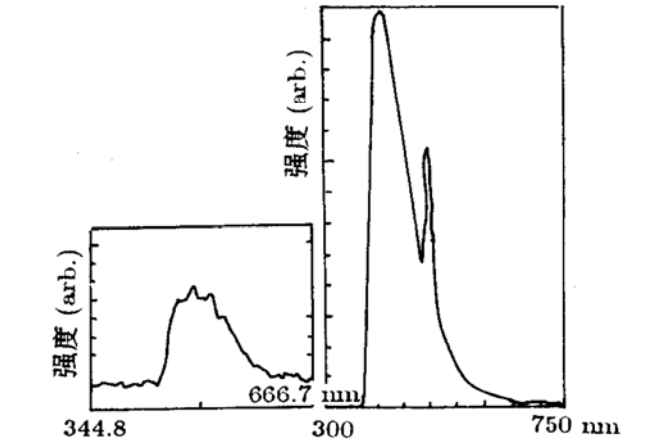
2 结果

图 2—4 是 No.1—3 三种溶液的声致荧光光谱 (a) 和光致荧光光谱 (b)。图 5 是 No.4 溶液 (luminol 的水溶液) 的光致荧光光谱。在这些光谱中, $\lambda_{ex}(PF)$ 和 $\lambda_{em}(PF)$ 分别是光致荧光的激

发波长和最大荧光峰的发射波长, $f_{ex}(\text{SF})$ 和 $\lambda_{em}(\text{SF})$ 分别是声致荧光的激发频率和最大荧光峰的发射波长。需要说明的是, 由于光、声激发所用的检测仪器不同, 所以相应光谱的纵坐标的度量未予统一(迄今, 也难见到有所谓的声致光谱仪器使用), 但不影响波形。其中, $\lambda_{em}(\text{SF})$ 的数值均是由图谱测绘后, 经公式 $\lambda = 10^7(\text{nm})/\nu(\text{cm}^{-1})$ 换算得出的(ν 为波数)。



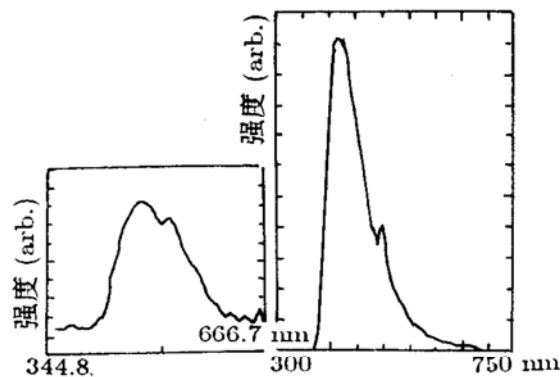
(a) $f_{ex}(\text{SF})=1.45\text{ MHz}$, $\lambda_{em}(\text{SF})=432.5\text{ nm}$;



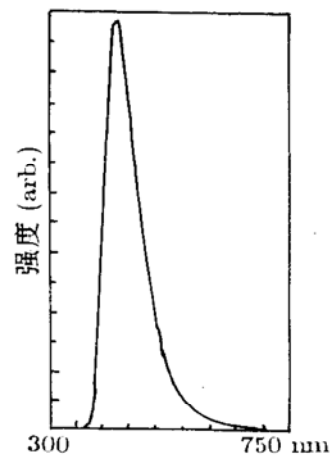
(a) $f_{ex}(\text{SF})=1.45\text{ MHz}$, $\lambda_{em}(\text{SF})=427.4\text{ nm}$;

图 2 No.1 溶液的荧光光谱

图 3 No.2 溶液的荧光光谱



(a) $f_{ex}(\text{SF})=1.45\text{ MHz}$, $\lambda_{em}(\text{SF})=432.8\text{ nm}$;



$\lambda_{ex}(\text{PF})=253.8\text{ nm}$. $\lambda_{em}(\text{PF})=428.0\text{ nm}$

图 4 No.3 溶液的荧光光谱

图 5 No.4 溶液的光致荧光光谱

3 结论和讨论

图 2—5 表明, 这三种 luminol- 氢氧化物水溶液的荧光都可以由声波激发获得, 而且声激发和光激发的荧光波长都在 luminol 水溶液的光致荧光的发射波长 370—750 nm 之间, 属于可见光和近紫外光。由此可以推论: (1) 凡涉及使用现行荧光技术和荧光分析欠妥或欠佳的地方, 或许都能考虑启用这种声激发的方法。(2) 根据超声空化阈与频率之间的关系^{3,4}, 物质荧光声激发的超声频率还可以在几十千赫到几兆赫之间选择。一般而言, 由于超声频率越低, 空化越容易, 空化程度也越剧烈, 所以, 荧光的声激发采用低频超声时, 效果可能更加明显。

比较图 2—4 中的 (a) 和 (b) 还可以看到, 相对于光致荧光而言, 声激发下的这三种溶液的最大荧光峰呈现红移。由 $\Delta\lambda_{em} = \lambda_{em}(SF) - \lambda_{em}(PF)$, 可算得 No.1—3 溶液的最大荧光峰的红移 ($\Delta\lambda_{em}$) 分别约等于 20、10.8 和 20 nm。这种红移现象或许是由于声空化的物理、化学效应改变了 luminol 分子和氢氧化物分子的电子结构, 以及这些分子与作为溶剂的水分子之间的作用, 从而使某些能级间的级差减小, 荧光峰发生红移。另一种可能是, 空化场中形成的新的化合物改变了 luminol 与氢氧化物的离子状态, 从而使荧光波长和荧光强度发生了变化^{5,6}。关于声激发下的这种红移现象是否具有普遍性, 还难于定论, 一是因为声致发光赖于启动和维持的空化现象至今研究得不够⁶, 二是作为一种弱光发射的声致荧光的检测精度还需要提高, 三是受激溶液的种类尚属不足。

南京大学现代分析中心的工程师陈强和张华协助了本次的光谱检测工作, 特致谢意。

参 考 文 献

- 1 李化茂, 肖新民, 冯 若等. 应用声学, 1993, 12(4): 41—43
- 2 Li Huamao (李化茂), Feng Ruo (冯 若), Chen Zhaohua (陈兆华). ACTA ACUSTICA, 1994, 13(2): 148—152
- 3 冯 若, 李化茂. 声化学及其应用, 安徽科技出版社, 1992. 95—98
- 4 Neppiras E A. Physics Reports, 1980, 61(3): 210
- 5 严凤霞, 王筱敏. 现代光学仪器分析选论, 华东师范大学出版社, 1992. 227—228
- 6 Verrall R E. ULTRASOUND—Its Chemical. Physical and Biological Effects (Edited by Kenneth S. Suslick). VCH 1988, 227—286