

文章编号: 1001-3806(2010)05-0640-03

用荧光特征参量分析乙酸-水溶液的结构特性

韩彩芹^{1,2}, 刘莹¹, 吴斌², 杨洋², 骆晓森², 倪晓武^{1,2*}

(1. 徐州师范大学 物理与电子工程学院, 徐州 221116; 2. 南京理工大学 理学院, 南京 210094)

摘要: 为了研究乙酸-水溶液的分子结构, 采用稳态荧光光谱检测方法获得了 284nm 紫外光照射乙酸-水溶液的荧光光谱及其对应的激发光谱, 并测得了 10 组不同体积分数乙酸-水溶液的荧光光谱。通过分析其激发光谱的谱线特性和荧光峰峰值荧光强度随乙酸-水溶液体积分数的变化关系, 从理论上讨论了混合溶液的总吸收度、荧光光子发射以及在发射波长为 334nm 产生荧光光子的量子产率, 进而解释了乙酸水溶液的荧光光谱特征峰。结果表明, 乙酸和水溶液体积混合比为 1:1 和 4:1 时, 对应的缔合物的结合常数分别为 $n=3$ 和 $n=1$ 。该分析结果可为进一步研究乙酸和水分子的缔合结构提供实验和理论依据。

关键词: 光谱学; 荧光光谱; 吸光度; 量子产率; 乙酸-水溶液

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2010.05.017

Analysis of acetic acid-water solution structure characteristics by fluorescence parameters

HAN Cai-qin^{1,2}, LIU Ying¹, WU Bin², YANG Yang², LUO Xiao-sen², NI Xiao-wu^{1,2}

(1. School of Physics & Electronic Engineering, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221116, China; 2. School of Science, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In order to study the molecular structure of acetic acid-water solution, the fluorescence spectra of acetic acid-water solution excited by ultraviolet light at 284nm and the excitation spectrum with fluorescence peak of 334nm were obtained based on steady state fluorescence spectroscopy. The fluorescence spectra of acetic acid-water solution with 10 various volume percentages induced by the same wavelength exciting light were detected. After studying the excitation spectral characteristics and the relationship between fluorescence peak intensity and acetic acid volume percentage, the total absorbance and fluorescence emission of the mixture were discussed theoretically. The fluorescence quantum yield at the emission wavelength of 334nm was calculated and the fluorescence spectra intrinsic peak of acetic acid-water mixture was explained. The results show that when the volume ratios of acetic acid and water mixture are 1:1 and 4:1, the bonding numbers of acetic acid and water molecular association are $n=3$ and $n=1$, respectively. The result can contribute to the further study of acetic acid and water molecular association.

Key words: spectroscopy; fluorescence spectrum; absorbance; quantum yield; acetic acid-water solution

引言

20 世纪末兴起的乙酸 (CH_3COOH) 作为食品添加剂、防腐剂、抑制剂等方面的研究^[1], 表明未解离的乙酸能引起分子间的酸化和质子转移现象。乙酸被用到越来越多的研究领域^[2-4], 有关乙酸分子结构特点的研究, 已经成为国内外的研究热点问题^[5-7]。在乙酸的分子缔合过程中起着重要作用的是氢键, 水、乙醇、乙酸

等的分子缔合现象以及蛋白质和核酸分子的立体结构等, 都与氢键有关。

近年来, 在分子结构的研究中荧光光谱分析因具有较高的灵敏度而被广泛应用^[7-9]。已有学者对乙酸作为有机溶剂、催化剂、淬灭剂的荧光光谱进行了研究^[10-11], 还有学者开展了乙酸在生物组织疾病诊断方面的研究, 如 ZELENCHUK 的研究表明, 乙酸分子的存在可使宫颈病变癌组织与正常组织的荧光光谱产生较大差异, 从而更易于人眼观察, 进而可以区分正常组织与癌变组织, 为宫颈癌的诊断提供理论根据^[12]。LIU 等人报道乙酸分子发射荧光的原因是由于 —C=O— 荧光团发生了 $n \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁所致, 并研究了紫外光激发乙酸-水溶液的荧光光谱特性及其变化规律^[13-14]。作者在乙酸-水溶液荧光光谱实验基础上, 讨

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2007204); 江苏省教育厅自然科学基金资助项目 (07KJD140208)

作者简介: 韩彩芹 (1972-), 女, 博士研究生, 现主要从事光与物质及生物组织相互作用方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: nxw@mail.njust.edu.cn

收稿日期: 2009-11-18; 收到修改稿日期: 2009-12-28

论了混合溶液的吸光度和量子产率,并利用荧光分析法和摩尔比率法,对乙酸-水溶液的分子结构进行了分析和讨论。

1 实验装置和方法

实验中采用的是英国 Edinburgh Instruments 公司生产的 FLS900 型稳态和时间分辨荧光光谱仪,其中稳态光谱测量的光源功率为 450W 的氙灯,其波长在 200nm ~ 900nm 范围内连续可调。

实验试剂为含量大于 99.5% 的乙酸分析纯(国药集团化学试剂有限公司)和 3 次蒸馏水,溶液样品的体积百分比分别为 1:9,2:8,3:7,⋯,8:2,9:1 和乙酸分析纯原液。激发光波长范围选取在 270nm ~ 292nm,激发光的变化间隔为 2nm;发射光谱的扫描间隔为 1nm,每一波长处的积分时间为 0.1s。每一样品均进行 3 次扫描取平均,所有的荧光光谱检测过程均在室温下进行。

2 实验结果

由前期的研究结果可知,当用 270nm ~ 292nm 的激发光照射乙酸体积分数为 0.5 的乙酸-水溶液时,334nm 附近出现一个峰值位置不随激发光波长而改变的谱峰^[14]。为了更好地了解乙酸-水溶液的激发光波长与荧光发射之间的关系,对上述实验获得的荧光光谱中峰值位置为 334nm 的荧光峰进行激发光谱的测定,如图 1 所示。图中有一个峰值位于 284nm 左右的

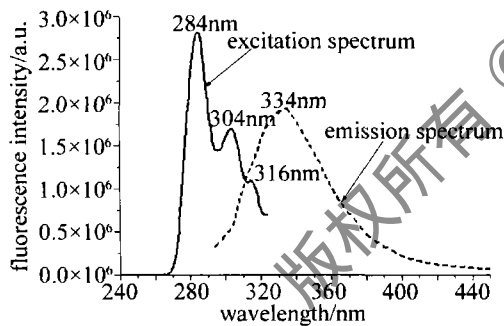


Fig. 1 The excitation spectrum and emission spectrum of acetic acid-water complex

较宽激发谱带,在 304nm 和 316nm 处各有一个尖锐激发峰。284nm 处的较宽激发谱带对应着波长为 334nm 的主要荧光光子发射,表明 284nm 为 334nm 荧光的最佳激发光波长,波长为 304nm 和 316nm 处的激发光对 334nm 处荧光的产生也有一定的贡献,其发射强度分别约为 284nm 处的 3/4 和 2/3。

图 2 为用波长 284nm 的激发光照射 10 组不同体积百分比乙酸-水溶液获得的荧光光谱。在 334nm 附近的荧光发射区域,荧光强度与溶液中乙酸的体积分数之间呈现出非线性的对应关系,将各体积分数位于

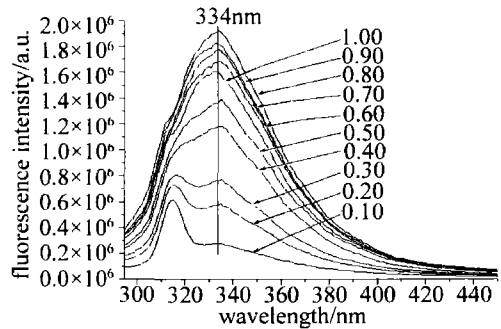


Fig. 2 Fluorescence spectra of acetic acid-water solution with various volume fraction induced by exciting light at wavelength of 284nm

334nm 处的峰值荧光强度进行比较,得到峰值荧光强度与溶液体积分数的对应关系,如图 3 所示。荧光

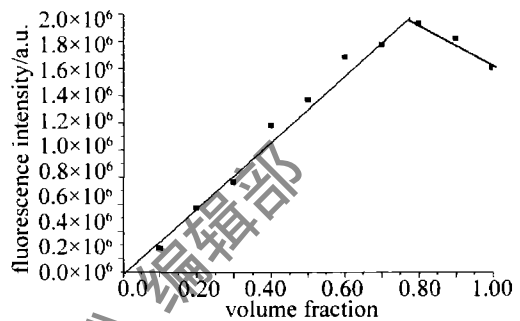


Fig. 3 Relationship between fluorescence intensity and acetic acid volume fraction at the fluorescence peak of 334nm

强度先随乙酸-水溶液体积分数的升高呈线性关系而增强,当溶液中乙酸的体积分数为 0.80 时荧光强度达到最大值,此时溶液中乙酸的摩尔分数约为 0.55,即此时乙酸分子和水分子的体积分数约为 1:1,溶液近似等摩尔体积分数混合。

3 分析与计算

由于乙酸和水混合后,对较长波长的紫外光吸收并向外辐射荧光,此时溶液中含有多种物质:乙酸,水,乙酸和水分子的缔合物等。根据吸收光强度的加和性可知,在多组分体系中,假设各种吸光物质间没有相互作用,体系的总吸光度等于各组分吸光度之和,即满足吸光度的加和性:

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 b C_1 + \varepsilon_2 b C_2 + \dots + \varepsilon_n b C_n \quad (1)$$

式中, A 是溶液的总吸光度, A_i (i = 1, 2, ⋯, n) 为溶液中各组分的吸光度; ε_i (i = 1, 2, ⋯, n) 为各组分的摩尔吸光系数, b 为液池的长度, C_i (i = 1, 2, ⋯, n) 为溶液中各组分的体积分数。

则当入射光照射乙酸和水混合溶液时,溶液对不同波长入射光的总吸光度为:

$$\begin{bmatrix} A_{\lambda_1} \\ A_{\lambda_2} \\ A_{\lambda_3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{1,\lambda_1} & \varepsilon_{2,\lambda_1} & \varepsilon_{3,\lambda_1} \\ \varepsilon_{1,\lambda_2} & \varepsilon_{2,\lambda_2} & \varepsilon_{3,\lambda_2} \\ \varepsilon_{1,\lambda_3} & \varepsilon_{2,\lambda_3} & \varepsilon_{3,\lambda_3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} bC_1 \\ bC_2 \\ bC_3 \end{bmatrix} \quad (3)$$

式中, $A_{\lambda_1}, A_{\lambda_2}, A_{\lambda_3}$ 分别表示溶液对入射光 $\lambda_1 = 284\text{nm}$, $\lambda_2 = 304\text{nm}$, $\lambda_3 = 316\text{nm}$ 的总吸收度。发射光谱中心波长为 334nm 的缔合结构对 284nm 处的光吸收度最大, 其次吸收 304nm 和 316nm 的光波也会引起该波段的荧光光子的发射, 但吸收度较小。

荧光的量子产率是荧光物质的重要发光参量, 溶液型发光物质的荧光强度 I 除了和物质的荧光量子产率 Y_i 有关外, 还和溶液中乙酸的体积分数 C 、物质的摩尔吸光系数 ε 有关: $I = 2.3Y_i I_0 \varepsilon b C^{[15]}$, 其中, I_0 为入射光强。由对图 1 的分析可知, 其大小为:

$$I_{334\text{nm}} = 2.3I_0\varepsilon \begin{bmatrix} Y_{i_{\lambda_1}} & Y_{i_{\lambda_2}} & Y_{i_{\lambda_3}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} bC_1 \\ bC_2 \\ bC_3 \end{bmatrix} =$$

$$2.3I_0\varepsilon \begin{bmatrix} Y_{i_{\lambda_1}} & \frac{3}{4}Y_{i_{\lambda_1}} & \frac{2}{3}Y_{i_{\lambda_1}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} bC_1 \\ bC_2 \\ bC_3 \end{bmatrix} =$$

$$\frac{2.3I_0\varepsilon Y_{i_{\lambda_1}}}{12} \begin{bmatrix} 12 & 9 & 8 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} bC_1 \\ bC_2 \\ bC_3 \end{bmatrix} \quad (3)$$

式中, $Y_{i_{\lambda_1}}, Y_{i_{\lambda_2}}$ 和 $Y_{i_{\lambda_3}}$ 分别表示吸收 284nm , 304nm , 316nm 入射光产生 334nm 荧光光子的量子产率。当用 284nm 的紫外光照射乙酸溶液时, 图 3 所示的荧光强度和溶液浓度间关系表明, 当乙酸的体积分数增加到 0.80 时, 荧光强度开始随乙酸的体积分数增加而下降, 即发生了浓度淬灭。分析认为, 其淬灭原因是由于生成另外一种缔合结构且发射荧光光子的中心波长偏离 334nm 所致。

当两种以上非荧光物质能形成缔合物时, 常用分光光度法研究缔合物的组成和不稳定常数, 下面参照摩尔比率法来研究乙酸-水溶液缔合物的分子间结合常数^[16]。若用 A 表示乙酸分子, W 表示水分子, V_A 和 V_W 表示乙酸和水的体积, 假设当乙酸和水混合形成溶液时两者形成的缔合物为 AW_n , 且其反应式为:



在实验时配制一系列溶液, 使得 $V_A + V_W = V$ (常数), 而 V_A/V_W 比值发生变化。如果用 f 表示在总体积中乙酸溶液所占的体积分数, μ_A 和 μ_W 表示乙酸分子和水分子的摩尔质量, ρ_A 和 ρ_W 表示液态乙酸和水的密度, 则当配位平衡时, 乙酸分子和水分子的体积分数分别为:

$$\begin{cases} [A] = \frac{fV\rho_A}{\mu_A V} - [AW_n] = \frac{f\rho_A}{\mu_A} - [AW_n] \\ [W] = \frac{(1-f)V\rho_W}{\mu_W V} - n[AW_n] = \frac{(1-f)\rho_W}{\mu_W} - n[AW_n] \end{cases} \quad (5)$$

显然, 缔合物的体积分数是有关体积分数 f 的函数, 当 $f=0$ 或 $f=1$ 时, 缔合物的体积分数等于 0 , 对应的吸光度为 0 ; 而在某一 f 值时, 缔合物的体积分数最大, 即吸光度最大。此浓度最大处应该有:

$$d[AW_n]/df = 0 \quad (6)$$

由缔合物不稳定常数:

$$K = [A][W]^n/[AW_n] \quad (7)$$

将(5)式和(7)式代入(6)式, 且考虑到 n 是 f 的函数

并进行微分, 可得分子间结合常数 $n = \frac{V_W \rho_W \mu_A}{V_A \rho_A \mu_W}$ 。当乙酸占溶液的体积分数为 0.50 和 0.80 时, 可知乙酸和水分子形成缔合物的结合常数 n 分别约为 $n=3$ 和 $n=1$ 。此时缔合物的可能组成将有两种情况: $n=3$ 表示 1 个乙酸分子和 3 个水分子间通过氢键相连形成环式或链式结构; $n=1$ 表示 1 个乙酸分子与 1 个水分子间隔相连形成缔合物。

4 结论

通过乙酸和水混合溶液的荧光光谱和激发光谱的实验结果和理论分析可以得知: 当采用同一波长紫外光照射乙酸-水溶液时, 荧光发射的中心波长为 334nm , 其对应的激发光谱说明该缔合结构是由于吸收不同波长的激励光所致, 对波长为 284nm 处的激发光吸收度最大; 乙酸分子和水分子混合溶液能吸收紫外光并对外发射不同荧光谱峰的原因是由于在不同的混合体积分数下乙酸和水分子缔合时形成了能发射荧光的不同分子结构, 分析获得了 334nm 处的荧光强度与各缔合结构量子产率之间的关系, 并计算了当乙酸的体积分数分别为 0.50 和 0.80 时, 乙酸和水分子形成缔合物的结合常数分别约为 $n=3$ 和 $n=1$, 为乙酸和水分子缔合结构的进一步研究提供了理论依据。

参考文献

- [1] VERDASCO G, MARTIN M A, del CASTILLO B, *et al.* Solvent effects on the fluorescent emission of some new benzimidazole derivatives[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1995, 303(1): 73-78.
- [2] ZHANG J, SHAN B E, LIU G S, *et al.* Apoptosis induced by ethyl acetate extract from *Cortex Periplocae* in human breast cancer cell line MCF-7[J]. *Tumor*, 2006, 26(5): 418-421.
- [3] HUANG L, ZHOU Q X, ZHANG Q R. Removal effects of citric acid, oxalic acid and acetic acid on Cd, Pb, Cu and Zn in sewage sludge[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19(3): 641-646 (in Chinese).
- [4] YAN Q, BAI Y W, MENG Z, *et al.* Synthesis of narrow disperse crosslinked poly (divinylbenzene) microspheres in acetic acid via precipitation polymerization[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2007(11): 1102-1104 (in Chinese).

(下转第 646 页)

蚀了布线区的电路, CCD 便完全失效并永久破坏。

3 结论

比较 CCD 光谱响应最敏感波长的 532nm 激光对线阵 CCD 和面阵 CCD 的照射发现, 面阵 CCD ($5.856 \times 10^{-3} \text{mJ/cm}^2$) 比线阵 CCD ($4.374 \times 10^{-3} \text{mJ/cm}^2$) 的光饱和和串音阈值更低, 意味着面阵 CCD 最先饱和串音; 而前者的饱和串音扩散到所有像素上的阈值反而高于后者, 这说明线阵 CCD 更容易将串音扩散到所有像素; 而面阵 CCD 的永久破坏阈值 (61.98mJ/cm^2) 比线阵 CCD (267.6mJ/cm^2) 低 4 倍左右。这说明面阵 CCD 更容易遭到激光的硬破坏。

必须说明的是, 本次实验中选用的两款 CCD 虽具有一定代表性, 但由于每款 CCD 的参量各不相同, 故此实验结果对其他型号和种类的 CCD 仅提供参考。

在本次实验中, 还观察到了在线阵 CCD 和面阵 CCD 饱和串音时都出现了串音扩散不均匀的现象。另外, 波长、重复频率^[11]、脉宽都对 CCD 的破坏效应有很大影响, 在其它光源参量下面阵 CCD 和线阵 CCD 的情况也值得实验研究和理论分析。作者下一步将就这两方面问题继续进行研究。

参考文献

- [1] WANG Sh Y. Study on laser-induced CCD detector vulnerability and survivability and fussy synthetic evaluation on CCD jamming effects [D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy, Sciences, 2002: 13-14 (in Chinese).
- [2] JIANG J J, LUO F, CHEN J G. Research on femtosecond laser induced damage to CCD [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2005, 17(4): 515-517 (in Chinese).
- [3] GUO Sh F, CHENG X A, FU X Q, *et al.* Failure of array CCD irradiated by high-repetitive femto-second laser [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2007, 19(11): 1783-1786 (in Chinese).
- [4] ZHONG H R, LIU T H, LU Q Sh, *et al.* Analysis of threshold of laser damage in photoelectric detectors [J]. Laser Journal, 2001, 22(4): 1-5 (in Chinese).
- [5] ZHONG H R, LU Q Sh, WEN T F, *et al.* Review on the laser-induced damage mechanism of CCD detector [J]. High Power Laser and Particle Beams, 1998, 10(4): 537-542 (in Chinese).
- [6] CAI W G, LI Y Y, XU Zh H. Technology and application of CCD [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000: 4-5 (in Chinese).
- [7] WANG Sh Y, FU Y Y, GUO J. Study of disturbing effect on array CCD detectors irradiated locally by laser [J]. Semiconductor Optoelectronics, 2002, 23(2): 106-135 (in Chinese).
- [8] YOU M. Interaction of femtosecond laser pulses with transparent materials [D]. Xi'an: Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2005: 35-40 (in Chinese).
- [9] XIA D H, WU Y H, LI Sh K. Study of transmission depth in film materials to heat radioactive wave [J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2003, 2(3): 271-274 (in Chinese).
- [10] JIANG N, ZHANG Ch, NIU Y X, *et al.* Numerical simulation of pulsed laser induced damage on CCD arrays [J]. Laser & Infrared, 2008, 38(10): 5001-5004 (in Chinese).
- [11] KRUEER M, ALLEN R, ESTEROWITZ L, *et al.* Laser damage in silicon photodiodes [J]. Opt & Quant Electron, 1976, 8(5): 453-458.
- [5] AKIYAMA Y, WAKISAKA A, MIZUKAMI F, *et al.* Solvent effect on acid-base clustering between acetic acid and pyridine [J]. Journal of Chemical Society Perkin Transactions, 1998, 2(1): 95-99.
- [6] CHOCHOLOUSOVA J, VACEK J, HOBZA P. Acetic acid dimer in the gas phase, nonpolar solvent, microhydrated environment, and dilute and concentrated acetic acid: ab initio quantum chemical and molecular dynamics simulations [J]. Journal of Physical Chemistry, 2003, 107(17): 3086-3092.
- [7] LIU Y, LAN X F, GAO S M, *et al.* Research of the mechanism of acetic acid fluorescence quenching [J]. Laser Technology, 2003, 27(6): 538-540 (in Chinese).
- [8] ZHU T, CHEN G Q, YU R P, *et al.* An experiment study of methanol absorption and fluorescent spectra induced by UV-light [J]. Laser Technology, 2005, 29(5): 470-472 (in Chinese).
- [9] CHE Y L, CAO X L, LI Q S. Preparation and photo luminescence of nano-porous oxidized silicon [J]. Laser Technology, 2008, 32(6): 605-607 (in Chinese).
- [10] GROSSETETE T, RIVATON A, GARDETTE J L, *et al.* Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate)-modified copolymer [J]. Polymer, 2000, 41(10): 3541-3454.
- [11] SUZUKI T, OKUYAMA U, ICHIMURA T. Double proton transfer reaction of 7-azaindole dimer and complexes studied by time-resolved thermal lensing technique [J]. Journal of Physical Chemistry, 1997, 101(38): 7047-7052.
- [12] ZELENCHUK A R, OLIVA E, KAUFMAN H, *et al.* Fluorescence and reflectance spectra of freshly excised cervical tissue [J]. Proc SPIE, 2002, 4613: 51-58.
- [13] LIU Y, LAN X F, GAO S M, *et al.* Study of acetic acid spectral characteristics [J]. Applied Laser, 2002, 22(6): 559-562 (in Chinese).
- [14] HAN C Q, LIU Y, YANG Y, *et al.* Study on fluorescence spectra of molecular association of acetic acid-water [J]. Chinese Optics Letters, 2009, 7(4): 357-360.
- [15] CHEN G Z, HUANG X Z, ZHENG Z Z, *et al.* Analysis method of fluorescence [M]. Beijing: Science Press, 1990: 26 (in Chinese).
- [16] The Centre of Analysis and Test of Sichuan University. Analytical chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2001: 229 (in Chinese).

(上接第 642 页)