荧光素钠乙醇溶液的光谱研究

张桂兰* 余保龙** 陈文驹

(南开大学现代光学研究所, 天津 300071)

关键词: 荧光素钠 光解反应

1 前言

荧光素钠作为黄绿光区的一种激光染料, 由于它具有高的激光能量转换效率而引起人们的关注。这种染料的发光波长及发光效率都与其溶液的 pH 值直接有关。我们在前文^[1]中详细地研究了这种染料溶液的激光能量转换效率与其 pH 值的依赖关系, 论述了染料分子在不同 pH 值的溶液中存在着多种不同的变型, 并且讨论了其发光效率与 pH 值存在依赖关系的原因。本文进一步研究该染料在不同 pH 值的溶液中的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命以探讨各种变型的发光特性, 以及它们在受光激发后的光解反应过程。这对深入了解其发光效率与 pH 值的依赖关系的机理, 具有重要的意义。

2 实验

2.1 样品与溶剂

荧光素钠为天津市染料工业研究所提供的激光染料。乙醇溶剂取市售的分析纯无水乙醇, 用新制的乙醇镁回流 1 小时, 经蒸馏后使用。配制成浓度为 $3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的荧光素钠乙醇溶液, 然后加入微量分析纯的 NaOH 或 H_2SO_4 以调节溶液的 pH 值。溶液的 pH 值用上海电冰箱厂生产的 25 型酸度计测定。

2.2 实验仪器

用 Beckman DU7 型紫外可见分光光度计测量溶液的吸收光谱, 用岛津 RF-540 型荧光分光光度计测量溶液的荧光激发谱和发射光谱。用氮分子激光 337.1 nm 来激励溶液发射荧光, 其荧光经双单色仪分光后用光电倍增管 R456 和 PAR EG&G162 型 Boxcar 来检测荧光随时间衰变曲线以测量其荧光寿命。具体装置如图 1 所示。

3 结果与讨论

3.1 荧光素钠溶液的主要吸收带在 350—550 nm 之间, 随着溶液的 pH 值不同, 其吸收光谱

图1 测量荧光寿命的实验装置图

Fig.1 Schematic diagram for measuring of fluorescence life time

1) N_2 laser, 2) sample cell, 3) lens, 4) monochromator, 5) photomultiplier, 6) photodiode, 7) Boxcar 162, 8) micro-computer Apple I, 9) recorder

图2 荧光素钠在乙醇溶液中的六种变型

Fig.2 Six modifications of sodium fluorescein in ethanol solution.
I. Cation, II. Quinonoid form, III. Lactonic form, IV. Ampho-ion, V. Monoanion, VI. Dianion

的形状, 吸收峰波长和吸收强度都发生明显的变化。这种现象与荧光素溶液的吸收光谱完全类似^[2-4]。基态的荧光素在不同 pH 值溶液中, 存在着六种不同的变型^[4]。荧光素钠根据其化学性质和酸碱平衡特性, 也存在六种变型如图 2 所示。

图3 不同 pH 值的荧光素钠乙醇溶液的吸收光谱

Fig.3 The absorptional spectra of sodium fluorescein ethanol solutions at various pH values

1) pH 10.2; 2) pH 8.6; 3) pH 6.2; 4) pH 4.8; 5) pH 3.1; 6) pH 1.1.

随着 pH 值的改变, 这些不同变型在溶液中的相对含量也发生变化。在强酸性溶液中, 主要是阳离子变型 (I); 在弱酸性和中性溶液中, 主要以中性醌型 (II), 酯型 (III) 和两性离子 (IV) 等变型存在; 在弱碱性溶液中, 染料分子将转化为以单阴离子 (V) 变型为主; 而在强碱性溶液中则转化为双阴离子 (VI) 变型。由于羰基与咕吨基不是共轭的, 羰基的电离对染料分子的吸收或荧光光谱都不发生影响。因此, 上述六种变型中, (I) 与 (IV), (II) 与 (V) 的光谱应相同。(III) 因为结构是内酯的形式, 产生空间位阻效应, 破坏了分子的刚性平面, 使得 (III) 既不吸收也不发射可见光。于是, 不同 pH 值的溶液其吸收光谱或荧光光谱基本上应有也只有三种形式。

3.2 不同 pH 值的荧光素钠乙醇溶液在可见光区的吸收光谱见图 3 所示。强酸性溶液在 443

nm 出现一强吸收峰, 是阳离子 (I) 的吸收峰。强碱溶液在 500nm 出现强吸收峰, 是双阴离子 (VI) 的吸收峰。而对于弱酸性、中性乃至弱碱性溶液, 其吸收光谱基本都相同, 在 455 和 480nm 出现双峰, 只是其吸收强度从弱酸性至弱碱性逐渐增强。因为在中性溶液中主要是

(II)、(III) 和 (IV) 三种变型。其中 (III) 不吸收可见光, (IV) 的吸收峰应与 (I) 相同, 应出现在 443nm, 但没有观测到。吸收双峰 455 和 480nm 是 (II) 的吸收。随着溶液的 pH 值降低, 大量染料分子将转化为 (III) 型^[4], 而 (III) 又是不吸收可见光的, 故溶液的总吸收强度将减弱。当溶液的 pH 值等于 3.1 时, 其吸收光谱除出现 (II) 的吸收峰 480 和 455nm 外, 还同时出现 (I) 的吸收峰 443nm, 表明溶液中开始显现出阳离子 (I)。另一方面, 当溶液由中性变为弱碱性时, 染料分子将转化为单阴离子 (V), 而 (V) 的吸收光谱与 (II) 相同。随着 pH 值的逐渐增大, (III) 的数目逐渐减少, 而 (V) 逐渐增多, 故溶液的吸收强度逐渐增强。溶液的 pH 值等于 8.6 时, 除出现 (V) 的 455nm 吸收峰外, 双阴离子 (VI) 的 500nm 吸收峰开始明显出现。因此, 从图 3 可看出, 荧光素钠在溶液中不同变型的相对含量随其 pH 值变化而改变是一个渐变过程。

3.3 溶液的荧光激发光谱见图 4 所示。强酸溶液的激发谱峰波长 λ 为 445nm, 是阳离子 (I) 的激发谱峰波长。强碱溶液的激发谱峰波长为 502nm, 是双阴离子 (VI) 的激发谱峰

图4 不同 pH 值的荧光素钠乙醇溶液的
荧光激发光谱

Fig.4 The fluorescence excitation spectra of sodium fluorescein ethanol solutions at various pH values (emission light wavelength, 509nm).

1) pH 10.2; 2) pH 7.1; 3) pH 6.2;
4) pH 4.8; 5) pH 1.1

图5 不同 pH 值的荧光素钠乙醇溶液的
荧光发射光谱

Fig.5 The fluorescence emission spectra of sodium fluorescein ethanol solutions at various pH values (excitation light wavelength, 337nm).

1) pH 10.2; 2) pH 7.1; 3) pH 6.2;
4) pH 4.8; 5) pH 3.1; 6) pH 1.1

波长。而在弱酸、中性和弱碱溶液中, 其激发谱也是基本相同, 峰波长为 460nm 和 484nm, 荧光强度则随溶液由弱酸性变至弱碱性而逐渐增强。可见从溶液的激发谱得到的结果与其吸收谱的结果是一致的。同样在弱酸和中性溶液中, 也没有观测到 (IV) 的激发谱。

3.4 溶液的荧光发射光谱见图 5 所示。强碱溶液的荧光峰波长 λ 为 520nm, 是双阴离子的激发态 (VI*) 所发射的荧光峰。弱碱溶液的荧光峰波长为 509nm, 是单阴离子的激发态 (V*) 所发射的荧光峰。中性和弱酸性溶液的荧光峰波长也是 509nm, 但强度较弱, 这是 (II*) 的荧光峰。基态的 (III) 因不吸收光也就不存在激发态 (III*) 而发射荧光, 同时也没有观测到 (IV*) 的荧光。当溶液的 pH 值为 3.1 时, 其荧光谱除出现 509nm 峰外还出现 471nm 峰。因为 pH 值为 3.1 的溶液中应有 (II) 和 (I), 故其中 509nm 是 (II*) 的荧光峰, 而 471nm 应是 (I*) 的荧光峰。但溶液的 pH 值降低至小于 2, 其荧光谱仍出现双峰 509 和 471nm。而

在强酸性溶液中, 应已不存在基态的(II), 故此时的荧光峰 509nm 的来源还须予以探讨。

3.5 为此, 利用图 1 的实验装置和文献[5]的方法, 测量了各种 pH 值溶液的各荧光峰的荧光寿命。因为溶液的浓度较低, 染料分子对荧光的再吸收和二次荧光的影响很小, 可忽略不计^[6]。测量结果列于表 1。测量结果

发现, 各荧光峰的荧光寿命是一恒量, 它不随溶液的 pH 值不同而变化, 尤其是不论在弱碱、中性和弱酸溶液, 乃至强酸溶液中, 509nm 的荧光寿命都同为 5.2ns。

因此可认为强酸溶液的荧光谱除 470nm 是

(I*) 的荧光外, 509nm 是(II*)或(V*)的荧光, 在强酸性溶液中, 其吸收谱和激发谱都没显现出有基态(II)或(V), 但其发射谱则明显的观测到有(II*)或(V*)存在。这可能是因为部分的(I*)发生了光解反应:

这种光解反应存在逆过程, 最后达到平衡而出现(I*)和(II*)或(V*)共存。于是其荧光谱同时出现 470 和 509nm 双荧光峰。

3.6 由以上结果可得到如下的论断:

(a) 荧光素钠在不同 pH 值的乙醇溶液中, 其基态存在如图 2 所示的六种不同变型。在强碱性溶液中, 主要是(VI); 在弱碱性溶液中, 主要是(V); 在中性和弱酸性溶液, 主要是(IV)、(III)和(II), 但(IV)只能是一种瞬暂存在的过渡变型; 在强酸性溶液中, 主要是(I)。

(b) 染料分子受光激发后, 在强碱溶液中, 其激发态是(VI*), 在弱碱溶液中, 其激发态是(V*), 在中性和弱酸性溶液中, 其激发态只有(II*), 而在强酸溶液中其激发态可能存在(I*) + (II*)或(V*)。

(c) 中性和弱酸性溶液的发光效率低, 主要是由于大量的染料分子以变型(III)存在, 它不吸收也不发射可见光, 致使溶液的总荧光强度降低。溶液变为碱性时, 变型(II)(III)将减少而转变为(V)或(VI), 从而可提高溶液的发光效率。当 pH 值增大致染料分子大部或几乎全部都转变为(VI)变型时, 将获得最大的发光效率, 这时染料的激光能量转换效率将达到最高^[1]。

参 考 文 献

- 1 陈文驹, 张桂兰, 徐晨. 物理化学学报, 1986, 2: 400
- 2 Zanker V, Peter W. *Chem. Ber.*, 1958, 91: 572
- 3 Rozwadowski M. *Acta. Phys. Polon.*, 1961, 20: 1005
- 4 Martin M M, Lindquist L. *J. Lumin.*, 1975, 10: 381
- 5 林美荣, 李翔正, 陈文驹. 发光学报, 1988, 9: 144
- 6 张桂兰, 董兴法, 陈文驹. 全国第六届分子光谱学术报告会文集, 1990, 76

SPECTROSCOPIC STUDY ON SODIUM FLUORESCHEIN IN ETHANOL SOLUTION

Zhang Guilan* Yu Baolong Chen Wenju

(Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071)

ABSTRACT

In this paper, the spectra of absorption, fluorescence excitation and fluorescence emission for the ethanol solutions of sodium fluorescein at various pH values were observed and their fluorescence lifetimes were also measured. From these results, the existence of different modifications of sodium fluorescein in the ethanol solution and their protolytic reactions were discussed.

Keyword: Sodium fluorescein, Protolytic reaction