

LUMINOL 及其 NaOH 水溶液的吸收光谱*

李化茂^{1,2,3}, 贺梅英¹, 李萍⁴, 胡正琼², 冯若²

(1. 吉安师范专科学校物理系, 吉安343009; 2. 南京大学近代声学国家重点实验室, 南京210093; 3. 中科院红外物理国家重点实验室, 上海200083; 4. 吉安地区药品检验所化学分析室, 吉安343000)

摘要: luminol 水溶液的吸收光谱有3个吸收带, 它们的最大吸收波长分别是220.7nm、294.4nm 和 351.4nm, 超声空化作用后主要呈弱增色效应, 但其吸收光谱的基本形状无明显变化。luminol-NaOH 水溶液经超声空化作用后也有较弱的增色效应和减色效应, 但不论是否经历超声空化作用, 其吸收光谱都与 luminol 水溶液的吸收光谱相似。而在 luminol-NaOH-Cu²⁺ 水溶液中, 如果 Cu²⁺ 的浓度提高到 1.8×10^{-4} mol/l 时, 则超声空化作用后, 其吸收光谱在220 ~ 350nm 区间出现明显偏离, 吸收度有较大增加, 但总的吸收光谱的轮廓仍然与 luminol 水溶液的吸收光谱基本相似。

关键词: luminol; NaOH; 吸收光谱; 超声空化; 声致荧光

中图分类号: O426.3, 文献标识码: A

Absorption spectra of the aqueous solutions about luminol and luminol-NaOH

LI Hua-mao^{1,2,3}, HE Mei-ying¹, LI Ping⁴, Hu Zheng-qiong⁴, Feng Ruo²

(1 Dept. of Physics, Ji'an Teachers' College, Ji'an 343009; 2 National Lab. for Modern Acoustics, Nanjing University, Nanjing 210093; 3 National Lab. for Infrared Physics, CAS, Shanghai 200083; 4 Dept. of Chemical Analysis, Ji'an Institute for Drug Control, Ji'an 343000)

Abstract: For the aqueous luminol solution, three absorption bands with maximum adsorption wavelength λ_{\max} 220.7, 294.4 and 351.5nm respectively have been detected, with the exception of a little hyperchromic effect, the absorption spectrum contour of the solution cavitated by an ultrasound with a frequency of 1.45 MHz has been certificated to be unchanged. The absorption spectra of the aqueous luminol-NaOH solution and its cavitated solution are similar to the that of the aqueous luminol solution, only the cavitated solution appearing a bit of hyper- and hypo-chromic effects. For increasing the concentration of Cu²⁺ to 1.8×10^{-4} mol/l, the difference in some degree exists in luminol-NaOH-Cu²⁺ solution and its cavitated solution, that is the absorption degree of the cavitated solution rising up apparently between 220 ~ 350nm, however, the absorption spectrum contour of the solution are still similar to the that of the aqueous luminol solution.

Keywords: luminol; NaOH; absorption spectrum; ultrasonic cavitation; sonofluorescence.

1 引言

作为化学发光剂的 Luminol (鲁米诺, 分子式 C₈H₇N₃O₂, 学名“3-氨基邻苯二甲酰胍”) 延用为声致发光的增强剂或波长移动器

(wavelength shifter) 已先后在日本、美国、中国和法国等得到应用^[1-5]。本文作者中李化茂和冯若还曾提出, luminol 的碱性水溶液在声激发和光激发上具有一定程度的等效性, 并以此作为一类声致发光体系, 开始研究新

* 收稿日期: 99-08-16; 修订日期: 99-10-11

作者简介: 李化茂 (1942-), 男, 教授

型的声致荧光法^[6-8]。不过,这类溶液在超声空化前后能否保持其基本的荧光光谱,就成了声致荧光法的一个尚待确认的问题。由于物质的吸收光谱和荧光光谱同属于分子光谱,二者也大致呈镜相对称关系,并考虑到大多数物质分子的光发射现象首先起因于它的光、电或热等能量的吸收过程,所以,追溯声致荧光法的这一问题就可以立足于测定和比较超声空化作用前、后 luminol 水溶液及其碱性水溶液的吸收光谱而加以研究。本文介绍了这一工作。

2 实验器材和方法

2.1 材料

将 luminol (英国 Aldrich 出品)、NaOH 和 CuSO₄·5H₂O (分析纯) 配成如下溶液:

- (1) Fluminol 水溶液 (记为 No. 1, 下同), luminol 浓度约为 4.0×10^{-3} mol/l (下同)。
- (2) luminol-NaOH 水溶液 (No. 2), pH= 13。
- (3) luminol-NaOH-Cu²⁺ 水溶液 (No. 3), Cu²⁺ 浓度为 0.6×10^{-4} mol/l, pH= 13。
- (4) luminol-NaOH-Cu²⁺ 水溶液 (No. 4), Cu²⁺ 浓度为 1.8×10^{-4} mol/l, pH= 13。

2.2 仪器

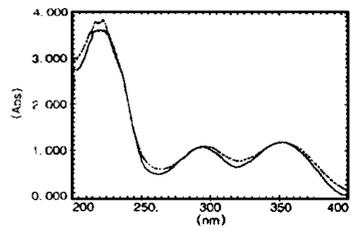
- (1) 高频超声空化装置 (自制), 频率 1.45MHz, 声强近 $5W/cm^2$ 。
- (2) UV-2100型紫外可见分光光度计 (日本 SHIMADZU), 吸收度 ABS 的误差 ± 0.001 。

2.3 方法

由自来水中形成的超声空化场经透声薄膜后作用于玻璃试管中的被测溶液。超声空化时间大于5min, 待溶液冷却后取入石英样品池, 再放置光度计中进行吸收光谱的自动测绘。

3 测试结果

- (1) No. 1的吸收光谱 (图1、表1)



注: 实线: 超声空化前的光谱曲线;
虚线: 超声空化后的光谱曲线 (以下同)

图1

表1

测量值 吸收带	最大吸收波长 λ_{max} (nm)	吸收度 A BS
1	220.7 (222.7)	3.631 (1.171)
2	294.4 (295.3)	1.066 (1.070)
3	351.4 (352.4)	1.177 (3.865)

注: 括号内为超声空化后的测量值 (以下同)

- (2) No. 2的吸收光谱 (图2、表2)

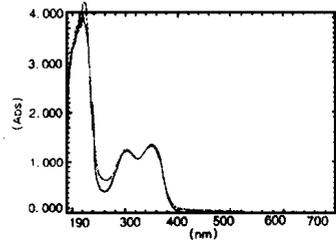


图2

表2

测量值 吸收带	最大吸收波长 λ_{max} (nm)	吸收度 A BS
1	220.5 (211.5)	3.954 (4.038)
2	301.5 (301.5)	1.234 (1.265)
3	349.5 (348.0)	1.366 (1.320)

- (3) No. 3的吸收光谱 (图3、表3)

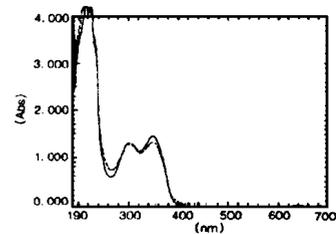


图3

表3

测量值 吸收带	最大吸收波长 λ_{max} (nm)	吸收度 A BS
1	211.0 (207.0)	4.218 (4.056)
2	302.0 (301.5)	1.317 (1.293)
3	349.0 (349.5)	1.450 (1.337)

(4) No. 4 的吸收光谱 (图4、表4)

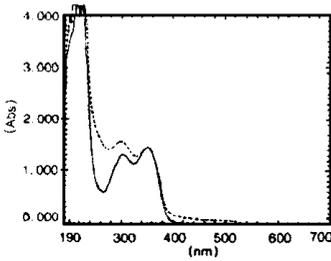


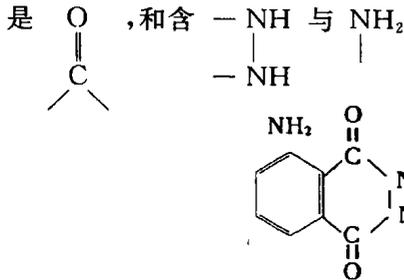
图4

表4

测量值 吸收带	最大吸收波长 λ_{max} (nm)	吸收度 ABS
1	211.0 (203.5)	4.218 (4.163)
2	302.0 (297.5)	1.317 (1.576)
3	349.0 (348.0)	1.450 (1.438)

4 结论和讨论

图1和表1表明, luminol 水溶液的吸收光谱是一种紫外光谱, 对于400nm 以上的可见光无吸收(图中也未画出)。该光谱具有三个吸收带, 它们的最大吸收波长 λ_{max} 及其吸收度 ABS 分别是220.7nm 和3.631、294.1nm 和1.066, 以及351.4nm 和1.177。根据luminol 的如下结构式, 产生这种紫外吸收的生色团应



(luminol 的结构式)

结构的原子团。可以看出, 超声空化作用后, 这种溶液的吸收光谱主要呈弱增色效应, 但其基本形状无明显变化。

图2 和表2 表明, 超声空化作用后, luminol-NaOH 水溶液表现出既有弱增色效应也有弱减色效应, 但也与图1 所示的 luminol 水溶液的吸收光谱相似。

图3~4和表3~4表明, 超声空化作用后, 溶液主要呈减色效应, 但当 Cu^{2+} 的浓度提高

到 1.8×10^{-4} mol/l 时, 经过超声空化作用后的 luminol-NaOH- Cu^{2+} 水溶液的吸收光谱却在约220nm ~ 350nm 光吸收区间出现较明显的增色效应, 吸收度 ABS 有较大增加, 但总的吸收光谱的轮廓仍然与图1 所示的 luminol 水溶液的吸收光谱基本相似。

综上所述, 不论超声空化作用与否, luminol-NaOH 及其含 Cu^{2+} 的水溶液的吸收光谱都是基本相似的, 这种光谱特征乃归根于 luminol 水溶液分子本身光激发和声激发过程的稳定性。由此可确认, 至少在本实验条件下, luminol-NaOH 水溶液, 乃至 luminol 的其他碱性水溶液可以用作一类稳定的声致荧光体系, 但用于定量分析 Cu^{2+} 等浓度较高的金属离子时, 其检测范围就可能因超声空化作用使 luminol 结构发生变化, 引发明显的增色和 (或) 减色效应而受到一定的限制。

本研究由中科院红外物理国家重点实验室、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, 特此致谢, 也感谢华声通信集团喻振源工程师在化学方面给予的帮助。

参考文献:

[1] K. Negishi. [J]. J. Phys. Soc. Japan., 1961; 16 (7): 1450 ~ 1465.

[2] J. B. Fowlkes and L. A. Crum. [J]. JASA., 1988; 83 (6): 2190 ~ 2201

[3] 李化茂, 李钟琛和冯若等. [J]. 应用声学, 1993; 12 (4): 41 ~ 43.

[4] Huamao Li-Fan Zhong and Ruo Feng et al., Ultrasonics World Congress 1995 Proceedings (3 ~ 7. Sept. 1995: Humbolt-University, Berlin, Germany), Part 2: 627 ~ 630

[5] V. Renaudin, N. Gondrexon et al. [J], Ultrasonics Sonochemistry, 1994; 1 (2): s81 ~ s85.

[6] Huamao Li, Ruo Feng and Zhaohua Chen, [J] Chinese Journal of Acoustics, 1994; 13 (2): 148 ~ 152.

[7] 李化茂, 冯若, 钟凡等. [J]. 声学学报, 1997; 22 (6): 524 ~ 526.

[8] Huamao Li, Proceedings of SPIE (Acousto-Optics and Applications, 18 ~ 22 May 1998, Gdańskie-Jurata, Poland), 1998; 3581: 371 ~ 373.