

溶剂效应对苯酚三维荧光光谱特性的影响

肖雪 刘文清 张玉钧 段静波 王欢博

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要 研究了苯酚在均一溶剂和二元溶剂中的三维荧光光谱特性,结果显示,苯酚在 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}=245\sim 285\text{ nm}/270\sim 350\text{ nm}$ 范围内有荧光分布,最大荧光峰位于 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}=272\text{ nm}/298\text{ nm}$ 附近。比较了溶剂化阴离子和常规氢键苯酚-溶剂混合物的光谱特性。研究发现,溶剂化阴离子的荧光光谱出现了猝灭现象。

关键词 光谱学;荧光猝灭;苯酚;三维荧光光谱;溶剂效应

中图分类号 O657.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP48.063001

Influence of Solvents on Three-Dimensional Excitation-Emission Matrix Fluorescence Spectral of Phenol

Xiao Xue Liu Wenqing Zhang Yujun Duan Jingbo Wang Huanbo

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract Influences of solvents on the three-dimensional excitation-emission matrix (3DEEM) fluorescence spectra of phenol in homogeneous and binary solvents have been investigated. The results show that the 3DEEM fluorescence spectra of phenol in aqueous solution mainly have one peak, locating at $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}=245\sim 285\text{ nm}/270\sim 350\text{ nm}$. The center of the fluorescence peak is identified at the excitation/emission wavelengths of $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}=272\text{ nm}/298\text{ nm}$. The 3DEEM fluorescence spectral characteristics of normal-hydrogen-bonded phenol-solvent complexes are compared with those of solvated anion. The results also show that the fluorescence of the phenol is quenched in the binary solvent compared with the homogeneous solvents.

Key words spectroscopy; fluorescence quenching; phenol; three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy; solvent effect

OCIS codes 300.0300; 300.2530; 300.6280; 120.1880

1 引言

随着石油化工、有机合成和炼焦、炼油等化学工业的发展,产生的含有酚及其衍生物的废水都是有害的。酚属高毒类,为细胞原浆毒物,低浓度能使蛋白质变性,高浓度能使蛋白质沉淀,对各种细胞有直接损害,对皮肤和粘膜有强烈腐蚀作用。长期饮用被酚污染的水,可引起头昏、出疹、瘙痒、贫血、恶心、呕吐及各种神经系统症状,具有致癌、制畸和致突变的潜在毒性,因此,已被列入环境中优先检测的有机污染物。美国 EPA 颁布的 129 项优先检测物中有 11 项是酚类化合物,欧盟也十分强调其对人类的危害,并把水中酚类化学物的容忍质量浓度定为 $0.5\ \mu\text{g}/\text{L}$,我国优先控制污染物黑名单 68 项中有 6 项是酚类化学物。国标要求生活饮用水挥发酚类的质量浓度小于 $0.002\ \text{mg}/\text{L}$ 。苯酚是这类有毒物质的代表,是重要的化工原料,在很多化学工业中广泛使用,也是环境水中的污染物质,国家环保局已将其列为环境监测的重要项目。苯酚作为炼焦、造纸、化工等行业工业污水的主要污染物,在生活污水、天然水和饮用水中普遍存在。因此准确测定水环

收稿日期: 2010-08-21; **收到修改稿日期**: 2010-11-09; **网络出版日期**: 2011-04-19

基金项目: 国家 863 计划(2007AA061502),安徽省重大科技专项(08010301107)和安徽省自然科学基金(090415215)资助课题。

作者简介: 肖雪(1981—),女,博士研究生,助理研究员,主要从事水体荧光检测方面的研究。

E-mail: xiaoxue@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘文清(1954—),男,研究员,主要从事环境光学方面的研究。E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

境中苯酚的含量对人体健康及安全具有重要的现实意义。

目前,苯酚的检测方法主要有气相色谱法^[1,2]、萃取分离法^[3,4]、液相色谱法^[5]等,这些方法往往需要有机的有机溶剂萃取,进而会对环境产生二次污染,另外,操作繁琐、耗时长,不适合用于在线监测分析。荧光光谱法因其具有较高的灵敏度和较好的选择性,在水环境中苯酚的检测应用也日益受到人们的广泛关注^[6,7]。本文研究了苯酚在均一溶剂和二元溶剂中的三维荧光光谱特性,为苯酚在复杂环境中的现场检测提供实验和理论依据。

2 实 验

三维荧光光谱测定在 Hitachi F-7000 型荧光光谱分析仪上进行。激发光源:150 W 氙灯;PMT 电压:500 V;带通: $E_x=5$ nm, $E_m=5$ nm;响应时间:自动;扫描速度:12000 nm/min;扫描光谱进行仪器自动校正。 $E_x=240\sim 360$ nm, $E_m=260\sim 500$ nm。实验中的苯酚(上海化学试剂有限公司)为市售商品,未做进一步提纯;使用的乙醇为色谱纯的无水乙醇(纯度 99.9%,天津市大茂化学试剂厂);实验用水为 Molecular 超纯水。储备液:分别称取一定量的苯酚 0.024 g,溶于超纯水、乙醇、乙醇-水(体积分数为 50%),转移至 250 mL 的容量瓶中,配制成质量浓度为 96 mg/L 的储备液,在阴凉避光处放置。工作液:分别取 1 mL 3 种苯酚储备液于 50 mL 容量瓶中,用与储备液相同的溶剂将其定容至刻度。

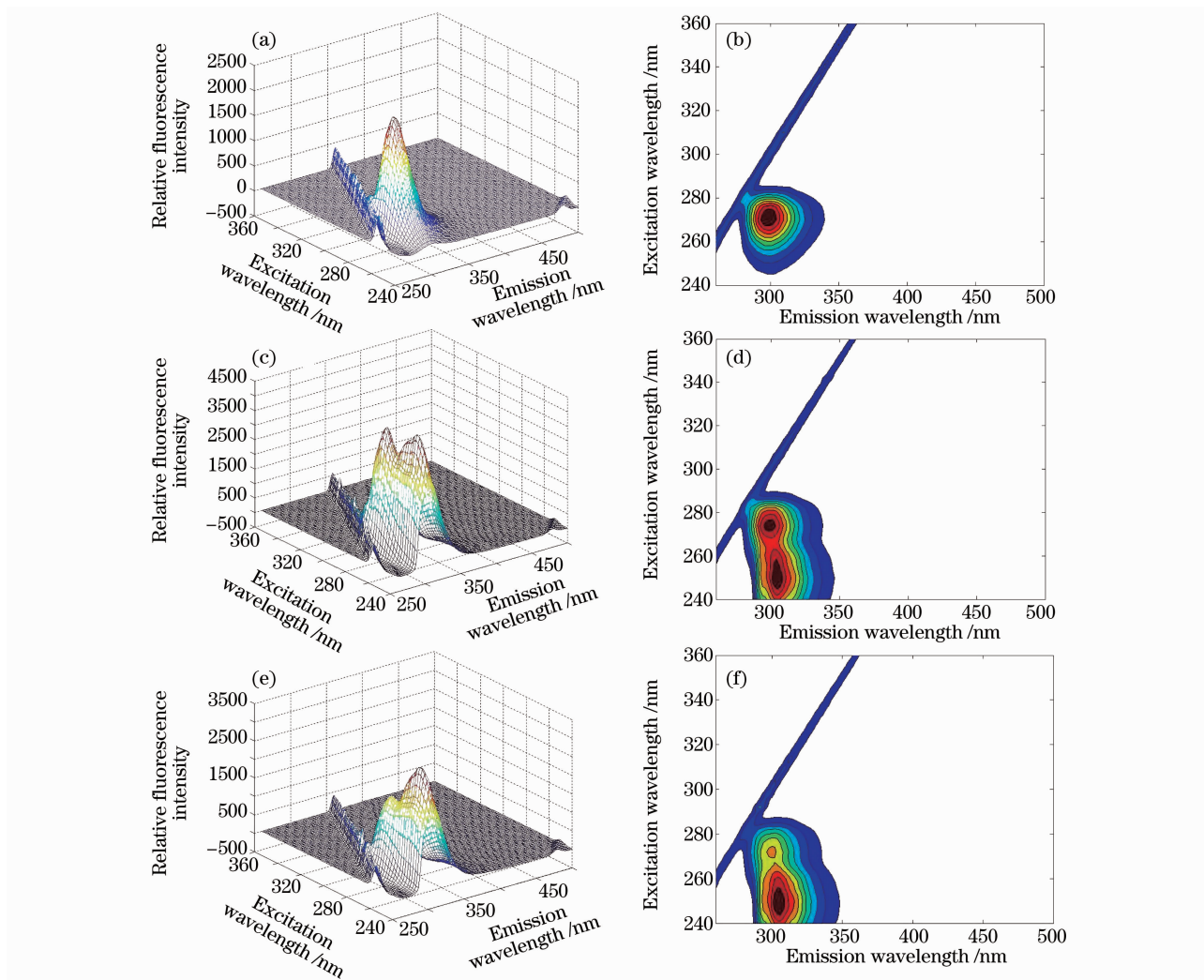


图 1 苯酚溶于水(a),(b),乙醇(c),(d),乙醇-水(e),(f)的三维荧光光谱立体图和等高线图

Fig. 1 Three-dimensional fluorescence spectra and contour plots of phenol in water (a), (b), ethanol (c), (d) and binary solution (e), (f)

3 实验结果与讨论

3.1 苯酚在 3 种不同溶剂中的三维荧光光谱及其校准

图 1 为实验测量得到的苯酚溶于水、乙醇、乙醇-水(体积分数为 50%)的三维荧光光谱。图 1 立体图中每条曲线表示特定激发波长 λ_{ex} 下, 荧光强度随发射波长 λ_{em} 的变化。图 1 等高线图的横坐标为荧光发射波长 λ_{em} , 纵坐标为激发波长 λ_{ex} , 平面上的点表示由两个波长所决定的荧光强度, 将荧光强度相等的各点连接起来, 便构成了由一系列等强度线组成的等高线光谱图, 等高线自外向内表示荧光强度逐步增强。

荧光光谱的高灵敏度使它很难抵御来自溶剂杂质干扰的影响, 因此必须予以消除。图 1 中除了苯酚的荧光峰外, 还存在着溶剂的瑞利峰和拉曼峰, 本文采用空白扣除的方法^[8]来消除拉曼散射的影响。鉴于瑞利散射效应在原始三维荧光光谱中出现的位置相对固定, 将在发射波长等于 1 倍激发波长处及其邻近区域 (± 20 nm) 的区域结果置零, 以去除瑞利散射的影响。图 2 为校正之后的苯酚在 3 种溶剂中的三维荧光光谱图。由图 2 可以看出, 苯酚在 3 种不同溶剂中的三维荧光光谱主要分布在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 245 \sim 285$ nm/270 ~ 350 nm 范围内, 最大荧光峰位于 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 272$ nm/298 nm 附近。

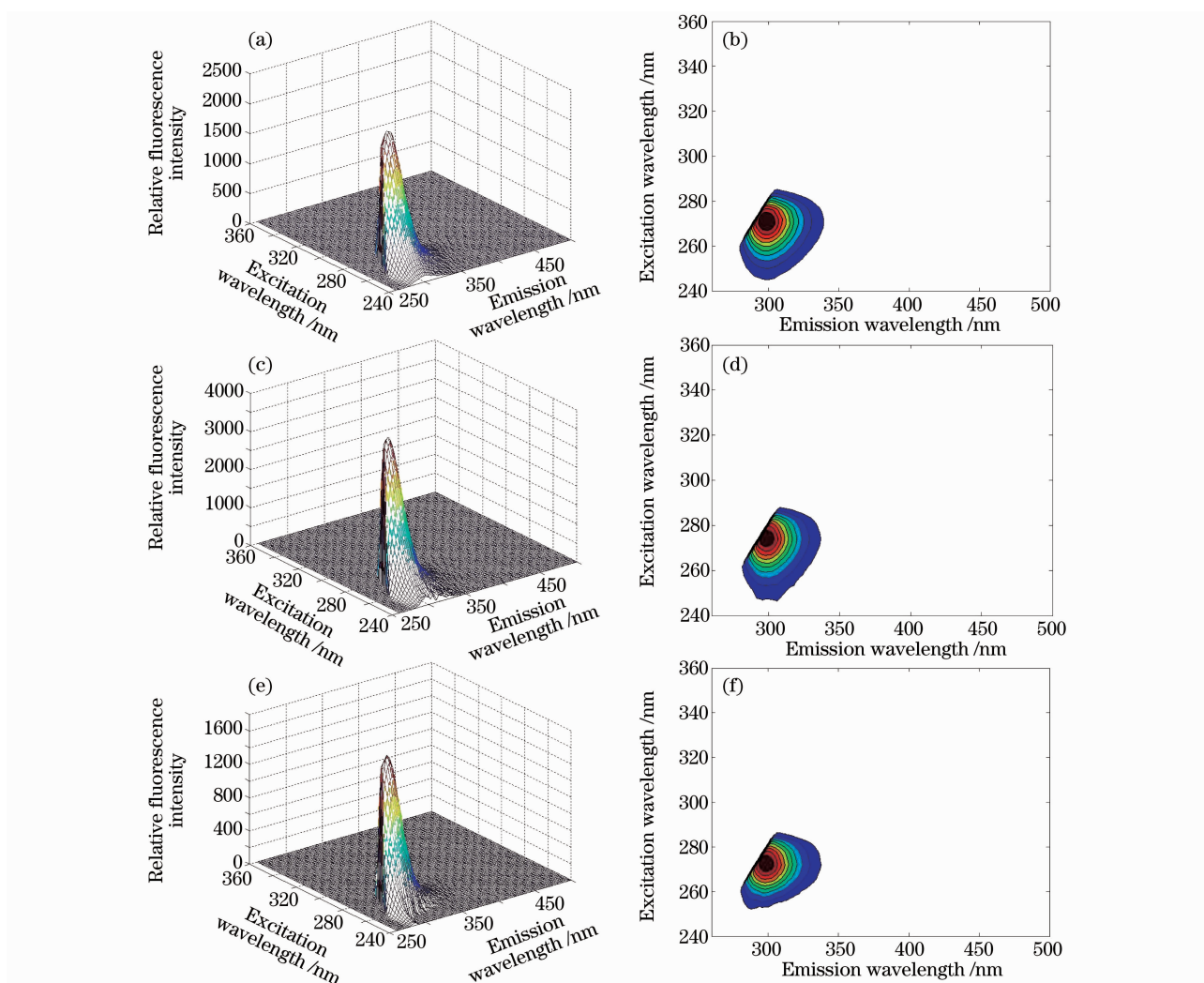


图 2 校正过的苯酚在水(a), (b), 乙醇(c), (d), 乙醇-水(e), (f) 3 种溶剂中的三维荧光光谱立体图和等高线图

Fig. 2 Corrected three-dimensional fluorescence spectra and contour plots of phenol in water (a), (b), ethanol (c), (d) and binary solution (e), (f)

3.2 苯酚在不同溶剂中的二维荧光光谱比较

为了更加直观地比较苯酚在 3 种溶剂中的荧光光谱特性, 图 3 给出了苯酚在 3 种溶剂中的二维激发和发射谱。实验结果显示, 溶剂的改变并没有使苯酚的荧光峰的位置发生明显的位移, 苯酚在均一溶剂(如: 水、乙

醇)中的荧光峰的位置与在二元溶剂(乙醇-水)中的荧光峰的位置相差不大,最大荧光峰均位于 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 272\text{ nm}/298\text{ nm}$ 附近。而苯酚在3种溶剂中的荧光峰的强度大小则依次是 $I_{ethanol} > I_{water} > I_{binary}$ 。

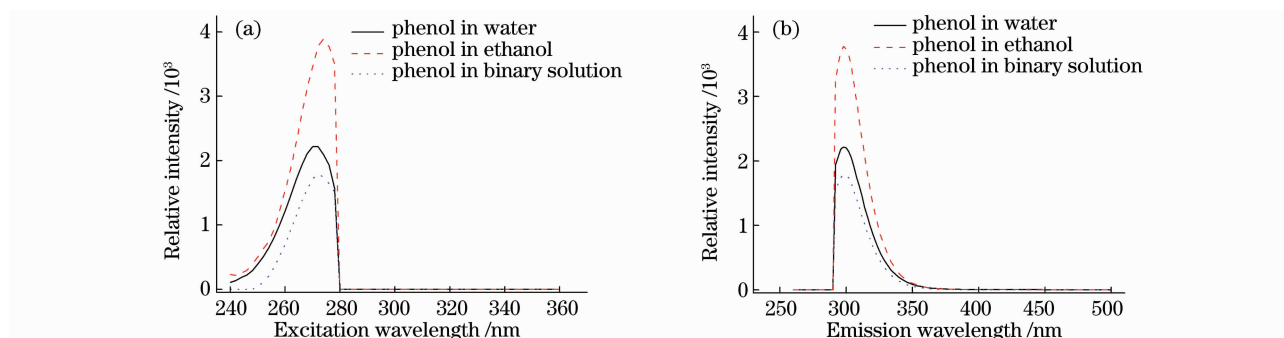


图3 苯酚在3种不同溶剂中的激发光谱图, $\lambda_{em} = 298\text{ nm}$ (a), $\lambda_{ex} = 272\text{ nm}$ (b)

Fig. 3 Excitation spectra of phenol in three solvents, $\lambda_{em} = 298\text{ nm}$ (a), $\lambda_{ex} = 272\text{ nm}$ (b)

溶剂的影响可分为一般溶剂效应和特殊溶剂效应。一般溶剂效应指的是溶剂的折射率 n 和介电常数 ϵ 的影响。水和乙醇的介电常数分别为 78.3, 24.3, 折射率分别为 1.33, 1.35。当荧光体和溶剂之间仅存在一般溶剂效应时,增大溶剂的极性,将导致荧光增强,即若苯酚不与水和乙醇发生相互作用,则苯酚在水中的荧光强度显然会大于其在乙醇中的荧光强度。然而由于苯酚分别在水和乙醇中均可以形成氢键,因此,其苯酚在这种情况下会受到特殊溶剂效应的影响。特殊溶剂效应的影响往往会大于一般溶剂的影响。由此可以推断,苯酚在水和乙醇中形成的氢键配合物使得苯酚在乙醇中的荧光强度大于在水中的荧光强度。

苯酚在水和乙醇中都是质子供体。由于苯酚具有弱酸性,能在水分子的作用下电离出少量的 H^+ 。苯酚与不同溶剂分子的相互作用被广泛关注^[9~11],与本文实验结果相似的是,文献[9]计算得到的苯酚在基态和激发态两者与溶剂分子之间的相互作用程度相同,因此,苯酚在均一溶剂和二元溶剂中所表现出来的荧光峰不会存在明显的位移,这也为本文实验结果提供了理论上的支持。二元溶剂中苯酚荧光光谱的猝灭,其可能是苯酚的溶剂化阴离子的荧光量子产率的降低导致的^[9,12]。苯酚在二元复杂溶剂中的荧光光谱性质有待进一步研究。

4 结 论

研究了苯酚在纯水、纯乙醇、乙醇-水混合溶剂这3种不同溶剂中的三维荧光光谱特性。比较了苯酚在均一溶剂和二元溶剂的荧光光谱的性质。研究结果显示,溶剂的改变并没有使苯酚的荧光峰的位置发生明显的位移,苯酚在3种不同溶剂中的荧光峰的位置相差不大,最大荧光峰均位于 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 272\text{ nm}/298\text{ nm}$ 附近。而苯酚在3种溶剂中的荧光峰的强度大小则依次是 $I_{ethanol} > I_{water} > I_{binary}$ 。在二元溶剂中苯酚的荧光强度有所减弱,其可能是由于苯酚在二元溶剂中形成溶剂化阴离子使得其荧光量子产率降低导致的。

参 考 文 献

- 1 Elina Bastos Caramao, Iraja do Nascimento Filho. Quantitative analysis of phenol and alkylphenols in brazilian coal tar[J]. *Quimica Nova*, 2004, **27**(2): 193~195
- 2 G. Boatto, M. Nieddu, A. Carta *et al.*. Determination of phenol and o-cresol by GC/MS in a fatal poisoning case[J]. *Forensic Science International*, 2004, **139**(2): 191~194
- 3 Shufeng Shen, Zhidong Chang, Huizhou Liu. Three-liquid-phase extraction systems for separation of phenol and p-nitrophenol from wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, **49**(3): 217~222
- 4 Constantine D. Stalikas. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids[J]. *J. Sep. Sci.*, 2007, **30**(18): 3268~3295
- 5 Lin Zhang, Lihua Zhang, Weibing Zhang *et al.*. Analysis of phenols by high-performance liquid chromatography with pre-column derivatization by 2-(9-carbazole)-ethyl-chloroformate[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, **543**(1-2): 52~57
- 6 M. Bosco, M. P. Callao, M. S. Larrechi. Resolution of phenol, and its di-hydroxyderivative mixtures by excitation-emission fluorescence using MCR-ALS Application to the quantitative monitoring of phenol photodegradation[J]. *Talanta*,

- 2007, **72**(2): 800~807
- 7 M. Bosco, M. Garrido, M. S. Larrechi. Determination of phenol in the presence of its principal degradation products in water during a TiO₂-photocatalytic degradation process by three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, **559**(2): 240~247
- 8 Peter D. Wentzell, Sreeja S. Nair, Robert D. Guy. Three-way analysis of fluorescence spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons with quenching by nitromethane[J]. *Anal. Chem.*, 2001, **73**(7): 1408~1415
- 9 Yu P. Morozova, O. N. Chaikovskaya, O. K. Bazyl. Influence of solvents on the spectral and luminescent properties of phenol[J]. *Russian Physics Journal*, 2003, **46**(1): 62~67
- 10 Hanlu Wang, Xueye Wang, Xiaobing Li *et al.*. Theoretical studies on fluorescence of phenol and 1-naphthol in both acid and alkali solutions[J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2006, **770**(12): 107~110
- 11 O. B. Rudakov, E. A. Podolina, E. A. Khorokhordina *et al.*. Effect of binary solvent composition on phenol extraction from aqueous solutions[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2007, **81**(12): 2053~2058
- 12 Gottfried Kohler, Karl Rechthaler. Solvent effects on excited state relaxation phenomena[J]. *Pure & Appl. Chem.*, 1993, **65**(8): 1647~1652