

# Cu<sup>2+</sup> 对 luminol-碱性水溶液声致荧光的影响

李化茂<sup>a, b</sup>, 罗序中<sup>c</sup>, 谢锦平<sup>c</sup>, 吕家鸿<sup>c</sup>, 常 勇<sup>b</sup>, 于 剑<sup>b</sup>, 冯 若<sup>d</sup>

(a 吉安师范专科学校物理系, 江西 吉安 343009; b 中国科学院红外物理国家重点实验室, 上海 200083;

c 赣南师范学院近代声学研究所, 江西 赣州 341000; d 南京大学近代声学国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

**摘要:** 实验表明, Cu<sup>2+</sup> 增强了 luminol-NaOH 水溶液和 luminol-Ca(OH)<sub>2</sub> 水溶液的声致荧光强度, 并使这两种水溶液的最大声致荧光峰分别发生了 6nm 和 9nm 的红移; Cu<sup>2+</sup> 减弱了 luminol-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液的声致荧光强度, 并使其最大声致荧光峰发生了 5nm 的蓝移; 但是, Cu<sup>2+</sup> 并未对上述三种溶液的声致荧光的发射波长范围 370 ~ 750nm 产生明显影响。上述结果至少可以证明, 这三种 luminol-碱性水溶液或许能成为一类声致荧光发光体系而用于检测 Cu<sup>2+</sup>, 甚至其他离子。

**关键词:** Cu<sup>2+</sup>; luminol-碱性水溶液; 声致荧光; 强度; 红移; 蓝移

中图分类号: O678 文献标识码: A 文章编号: 1000-7032(2000) 01-0057-04

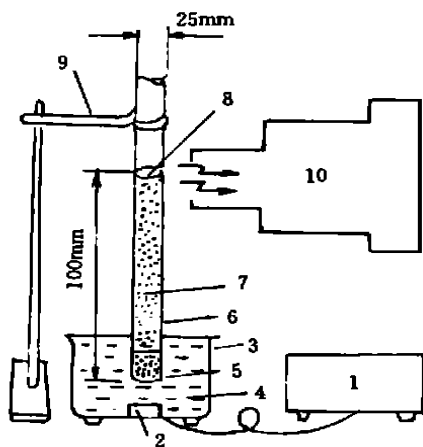
## 1 引 言

声致发光(sonoluminescence, 简称 SL)是液体介质在超声空化时伴生的一种宽带(从红外到紫外区)光发射现象, 由于其发射能力非常弱, 所以难能开发利用<sup>[1-3]</sup>。包括作者在内的许多研究人员常用一种称作为鲁米诺(luminol, 分子式 C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)的化学冷光剂来增强它, 结果在可见光和近紫外光范围(约从 370 ~ 750nm)内有明显效果, 有人称这时的发光为声致化学发光(sonochemiluminescence, 简称 SCL)<sup>[4-9]</sup>。由于这种增强的声致光发射波长区间与鲁米诺水溶液的光致荧光几乎一致, 所以作者直接称之为声致荧光(sonofluorescence, 简称 SF)。同时, 这种溶

液的声致荧光光谱与其光致荧光光谱具有可比性, 所以也提出了声致荧光(分析)法<sup>[5-7]</sup>。作为该一研究工作的继续, 本实验探讨了 Cu<sup>2+</sup> 对三种 luminol-碱性水溶液声致荧光的影响。

## 2 实 验

所用声致荧光溶液是 luminol-NaOH、luminol-Ca(OH)<sub>2</sub> 和 luminol-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的水溶液, 以及它们各自含 Cu<sup>2+</sup> (由 CuSO<sub>4</sub> 加入)的水溶液。溶液中 luminol 的浓度均为 4.0 × 10<sup>-3</sup> mol/l, Cu<sup>2+</sup> 的浓度均为 1.0 × 10<sup>-4</sup> mol/l。配制时溶液的 pH 值控制在 10 ~ 11 之间, 水是去离子的。实验装置同文献[5], 见图 1, 这里重绘如下:



1. WH-1 型医用超声雾化器
2. 压电陶瓷换能器
3. 容器
4. 自来水
5. 透声薄膜
6. 玻璃管
7. luminol-碱性水溶液
8. 空气-液体界面
9. 固定架
10. Spex 1403 双单色仪(美国 SPEX 公司)

图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental set-up.

收稿日期: 1999-06-29; 修订日期: 1999-10-18

基金项目: 江西省自然科学基金委员会资助

作者简介: 李化茂(1942-), 男, 江西大余县人, 1966年毕业于江西大学物理系, 现任吉安师专科研所所长, 主要从事电子技术和超扭研究。

实验时, 相对于压电陶瓷换能器的声波辐射端面, 调节玻璃管的高度。由于超声喷射空化场的空化集中效应, 可使空气-溶液界面处发光最强<sup>[10]</sup>, 并使其对准光谱记录仪器的狭缝, 同时保证每次液面处于同一位置。所用压电陶瓷换能器的工作频率为 1.45MHz, 超声电功率为 25W。为防止杂散光干扰, 整个实验过程必须在暗室背景下进行。

### 3 结 果

图 2(A) 是 luminol-NaOH 水溶液的声致荧光光谱, (B) 是这种溶液含  $\text{Cu}^{2+}$  时的声致荧光光谱。图 3(A) 是 luminol- $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液的声致荧光光谱, (B) 是这种溶液含  $\text{Cu}^{2+}$  时的声致荧光光谱。图 4(A) 是 luminol- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液的声致荧光光谱, (B) 是这种溶液含  $\text{Cu}^{2+}$  时的声致荧光光谱, 在图 2~4 中,  $\lambda_{em}$  表示声致荧光的最大荧光峰发射波长。

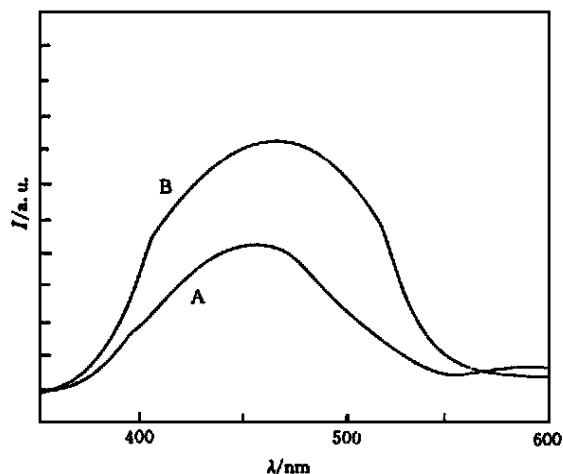


图 2 (A) luminol-NaOH 水溶液的声致荧光光谱 ( $\lambda_m = 460\text{nm}$ )  
(B) luminol- $\text{Cu}^{2+}$ -NaOH 水溶液的声致荧光光谱 ( $\lambda_m = 466\text{nm}$ )

Fig. 2 (A) Sonofluorescence spectrum of aqueous luminol- $\text{Cu}^{2+}$ .  
(B) Sonofluorescence spectrum of aqueous luminol- $\text{Cu}^{2+}$ -NaOH solution ( $\lambda_m = 466\text{nm}$ ).

### 4 结论和讨论

图 2~3 表明,  $\text{Cu}^{2+}$  明显增强了 luminol-NaOH 水溶液和 luminol- $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液的声致荧光强度, 并使它们的最大荧光峰分别发生了 6nm 和 9nm 的红移。图 4 表明,  $\text{Cu}^{2+}$  明显减弱了 luminol- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液的声致荧光强度, 并使它

的最大荧光峰发生了 5nm 的蓝移。但是,  $\text{Cu}^{2+}$  并未对这些溶液的声致荧光发射的波长区间 370~750nm 产生明显影响。

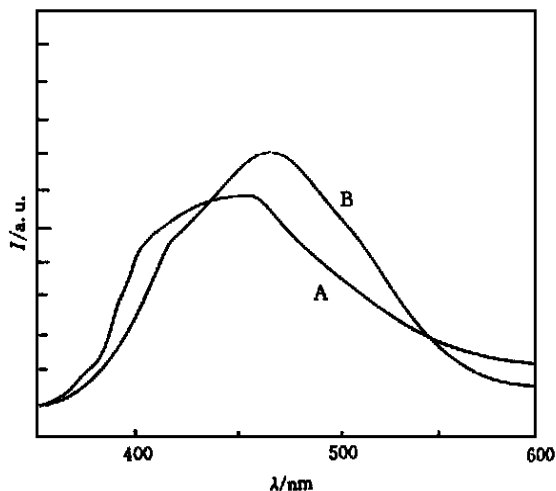


图 3 (A) luminol- $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液的声致荧光光谱 ( $\lambda_m = 461\text{nm}$ )  
(B) luminol- $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液的声致荧光光谱 ( $\lambda_m = 470\text{nm}$ )

Fig. 3 (A) Sonofluorescence spectrum of aqueous luminol- $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution ( $\lambda_m = 470\text{nm}$ ).  
(B) Sonofluorescence spectrum of aqueous luminol- $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution ( $\lambda_m = 470\text{nm}$ ).

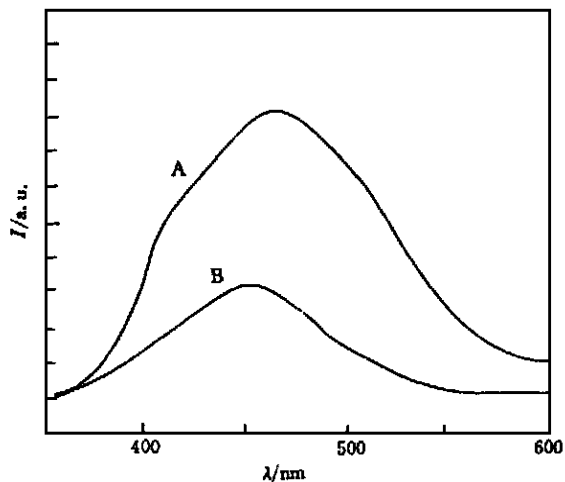


图 4 (A) luminol- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液的声致荧光光谱 ( $\lambda_m = 460\text{nm}$ )  
(B) luminol- $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液的声致荧光光谱 ( $\lambda_m = 455\text{nm}$ )

Fig. 4 (A) Sonofluorescence spectrum of aqueous luminol- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution ( $\lambda_m = 460\text{nm}$ ).  
(B) Sonofluorescence spectrum of aqueous luminol- $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution ( $\lambda_m = 455\text{nm}$ ).

$\text{Cu}^{2+}$  增强或减弱 luminol-碱性水溶液的声致荧光强度可能是由于不同的受激溶液中产生了不同浓度的激发态物质 1-氨基邻苯二甲酸根  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4^{[11]}$ , 虽然本文未予证实, 但本实验结果已经可以推定, 将上述三种 luminol-碱性水溶液作为一类声致荧光发光体系而用于  $\text{Cu}^{2+}$  甚至其他离子的测定是可能的, 需要做的工作是, 改变  $\text{Cu}^{2+}$  等的浓度, 找出离子浓度与声致荧光强度的线性相关区间<sup>[12]</sup>。最大声致荧光峰的红移和蓝移现象或许是由于强烈的超声空化作用使  $\text{Cu}^{2+}$  改变了 luminol 分子、氢氧化物和碳酸钠分子的电

子结构, 以及这些分子和作为溶剂的水分子之间的相互作用, 从而使某些能级间的级差减小或增加, 最大荧光峰发生红移或蓝移。另一种可能是, 超声空化形成的新的化合物改变了这些反应物质的离子状态, 从而使荧光波长和荧光强度发生了变化<sup>[3, 11~13]</sup>。至于  $\text{Cu}^{2+}$  引起的这种波长变化是否还与超声参数(如频率、声强等)、反应物的浓度和溶液的 pH 值等有关, 还有待进一步观察。红移或蓝移的波长额度在 10nm 以内, 是否会成为声致荧光分析法的障碍, 也有待进一步的工作。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Walton A J, *et al.* Sonoluminescence [J]. *Advances in Physics*, 1984, **33**(6): 596-660
- [ 2 ] Verral R E, *et al.* Sonoluminescence [J]. *Ultrasonics*, 1987, **25**( 1 ): 29-30
- [ 3 ] Verral R E, *et al.* Sonoluminescence [M], *Ultrasound, its chemical, Physical and Biological Effect*( Edited by Suslick K S), New York, VCH, 1988, 227-286
- [ 4 ] Li Huamao, *et al.* Sonoluminescence enhanced by luminol [J], *Ultrasonics world Congress 1995 Proceedings*, Part 2, 627-630, Berlin, Germany, Sept. 3- 7, 1995.
- [ 5 ] Li Huamao, *et al.* Fluorescence of hydroxides aqueous solution and its acoustical excitation [J] *Chin. J. Acoustics*, 1997, **22**(6): 523-526 (in Chinese).
- [ 6 ] Li Huamao, *et al.* Sono fluorescence image in analogous sonochemical reactor[C]. *The 16th International Congress on Acoustics and 135th Meeting of the Acoustical Society of America*, Vol. , 1719.
- [ 7 ] Li Huamao. Sono fluorescence method [C]. *Acousto-optics and applications* (May 18- 22, 1998, Gdansk-Jurata, Poland), USA, Vol. 3581: 371-373.
- [ 8 ] Negishi K. Experimental studies on sonoluminescence and ultrasonic cavitation [J]. *Physical Society of Japan*. 1961, **16**( 7 ): 1450- 1465.
- [ 9 ] Renaudin V, *et al.* Method for determining the chemically active zones in a high-frequency ultrasonic reactor [J]. *Ultrasonics/Sonochemistry*, 1994, **1**(2): S81-S85.
- [ 10 ] Li Huamao. Cavitation concentration [C]. *Proceedings of the international symposium on hydroacoustics and ultrasonics* (May 12- 16, 1997, Jurata, poland): 151- 152.
- [ 11 ] Skeg D A. *Principle of Equipment Analysis* [M]. Shanghai Science and technique Press, 1980, 213 (translated in Chinese).
- [ 12 ] Zhang Zhujun, *et al.* Chemiluminescent reaction of luminol and its applications in analysis chemistry [J]. *Chemical Reagent*, 1987, **9**(3): 149.
- [ 13 ] Yan Fengxia, *et al.* *Morden Optical Equipment Analysis* [M]. Press of East China normal University 1992, 227 (in Chinese).

# Impact of $\text{Cu}^{2+}$ on the Sonofluorescence of Aqueous Luminol-alkaline Solution

LI Hua-mao<sup>1,2</sup>, LUO Xu-zhong<sup>3</sup>, XIE Jin-ping<sup>3</sup>, LU Jia-hou<sup>3</sup>  
CHANG Yong<sup>2</sup>, YU Jian<sup>2</sup>, Feng Ruo<sup>4</sup>

(1. Dept. of Physics, Ji an Teachers College, Ji an 343009, China;

2. National Lab. for Infrared Physics, CAS, Shanghai 200083, China;

3. Institute of Modern Acoustics, Gannan Teachers College, Ganzhou 341000, China;

4. National Lab. for Modern Acoustics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

## Abstract

This paper introduced the experimental set-up method for studying the impacts of  $\text{Cu}^{2+}$  on the sonofluorescence of three aqueous luminol-alkaline solutions, and compared the sonofluorescence spectra of the solution with  $\text{Cu}^{2+}$  with that of the solution without  $\text{Cu}^{2+}$ . The spectra showed that the  $\text{Cu}^{2+}$  increased the sonofluorescence intensity of the aqueous solutions of luminol-NaOH and luminol- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , and showed red-shifts by 6nm and 9nm in their maximum sonofluorescence peaks, respectively. On the other hand, the  $\text{Cu}^{2+}$  decreased the sonofluorescence intensity of the aqueous solution of luminol- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , and produced a blue-shift by 5nm in its maximum sonofluorescence peak. But, it seems that the  $\text{Cu}^{2+}$  didn't change the sonofluorescence wavelength range of 370 ~ 750nm for above solutions. The experiment and results represented that, to say the least of it, the aqueous luminol-alkaline solution would become a luminescent system of sonofluorescence for detecting  $\text{Cu}^{2+}$  or even other ions.

**Key words:**  $\text{Cu}^{2+}$ ; luminol-alkaline solution; sonofluorescence; intensity; red-shift; blue-shift