

FLS980 稳态瞬态荧光光谱仪在测量单线态氧中的应用

单线态氧在 1270nm 有一个十分弱的发射带，测量的狭缝大约为 18nm。

基态氧分子是处于三重态的，通过吸收光直接把氧分子激发到第一激发单重态是不可能的，因此单线态氧可以通过化学反应产生，也可以通过其他光敏的染料吸收光能后的光敏反应把吸收能量通过三线态转移给氧分子得到。

单线态氧很容易被很多溶剂淬灭，因此具有很强的溶剂依赖性。其中水就是一种最有效的单线态氧的淬灭剂，因为 O-H 键容易和单线态氧发生耦合。研究单线态氧在液态溶液中的发射是十分困难的。一个解决的办法就是用重水 D₂O 取代水作为溶剂，这会使单线态氧的荧光信号大大增强。

因为单线态氧在 1270nm 的发光十分弱，要检测到荧光信号是一项十分具有挑战性的工作。过去通常使用锗和铟镓砷检测器进行检测，但是也仅仅是局限于稳态荧光的检测。寿命检测十分困难，因为需要保持检测器的时间常数在很低的数值来获得必要的时间分辨率。但是这也会减少信号的强度。现在可测范围可到 1400nm 或者更高的光电倍增管的快速发展使得单线态氧的稳态和瞬态荧光测量可以实现。

FLS980 稳态瞬态荧光光谱仪具有灵敏的近红外检测器、强激发光源和高效光学系统，是一款可以进行单线态氧测量的理想仪器。



FLS980 稳态瞬态荧光光谱仪

样品

稳态测量使用 450W 连续氙灯光源进行激发。

图 1 显示了重水中 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 产生的单线态氧的荧光发射测量结果。测量条件如下： $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{exc}} = 20 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 1200 - 1340 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{em}} = 12 \text{ nm}$, 积分时间 = 0.2 s, 重复次数 5 (总积分时间 1s), 1000nm 滤光片用于高级散射光去除。

氧气饱和的样品中单线态氧的信号比空气饱和的样品要强 2.5 倍。同时 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 的发射相应地会减少相同的数量。氧气饱和的样品发射光的信噪比估计值为 300:1。

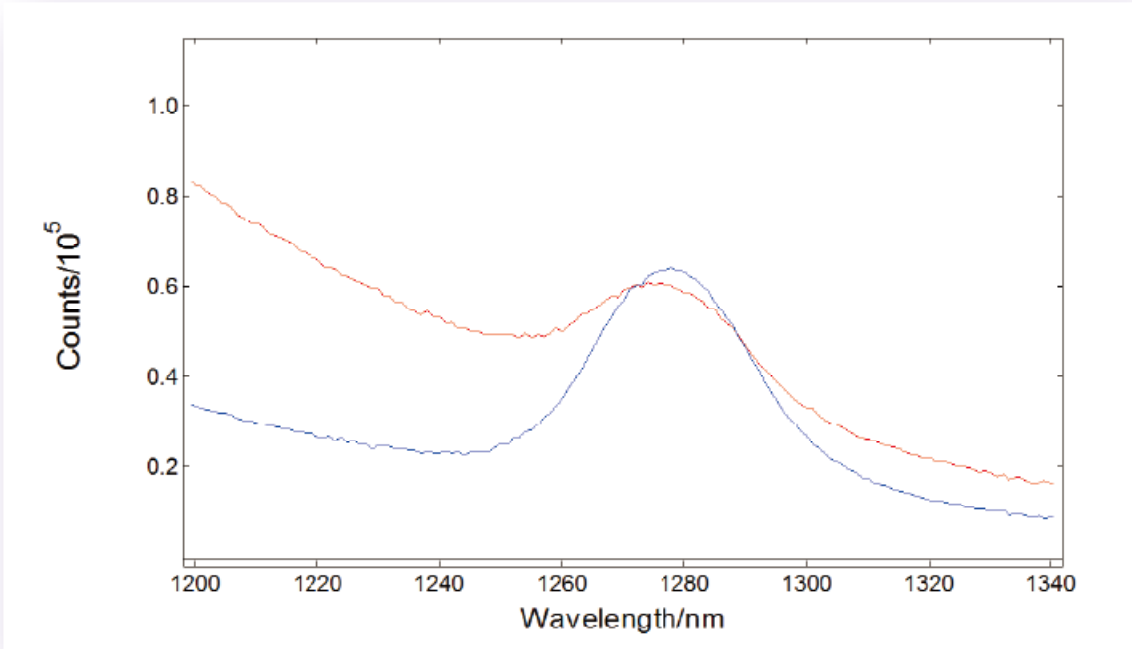


图 1. 重水中[Ru(bpy)₃]Cl₂ 单线态氧发射光。红色（空气饱和）和蓝色（氧气饱和）

时间分辨测量

时间分辨测量采用 450W 的脉冲氙灯作为激发光源。

图 2 显示了氧气饱和的样品在 1270nm 处的荧光寿命测量曲线，拟合结果及偏差。尾部的寿命衰减是由于单线态氧引起的。拟合得到的寿命值为 58.5μs。

初始部分的衰减没有进行分析。这部分是钌的发射和脉冲激发光源卷积结果、。

实验条件： $\lambda_{exc} = 450\text{ nm}$ ， $\Delta\lambda_{exc} = 20\text{ nm}$ ， $\lambda_{em} = 1270\text{ nm}$ ， $\Delta\lambda_{em} = 12\text{ nm}$ ，1000 nm 高

通滤光片，4000 通道数，0.25 μs 每通道，12 min 测量时间

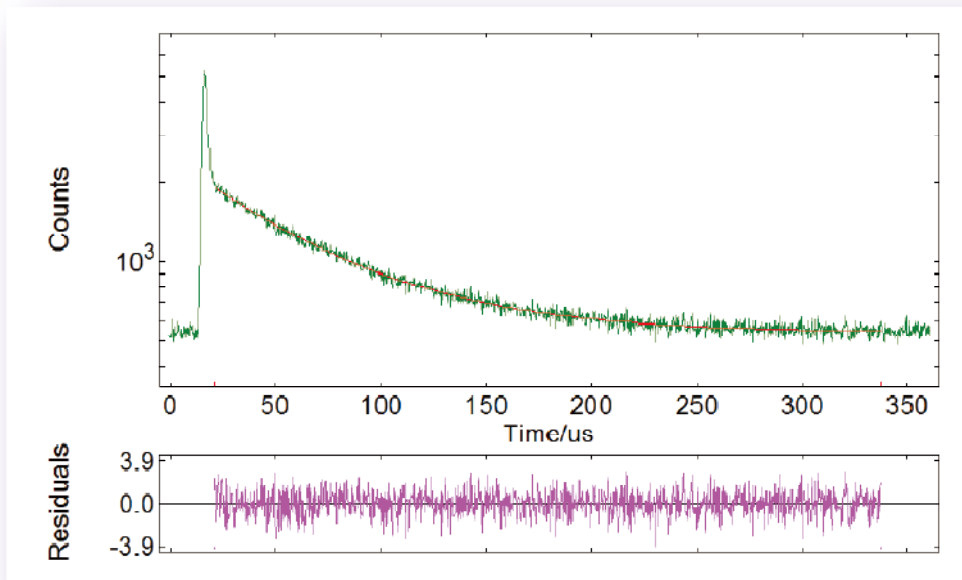


图 2. 重水中[Ru(bpy)₃]Cl₂ 单线态氧时间分辨测量。原始数据（绿色），拟合数据（红色），残差（洋红色）

氧气饱和的样品还进行时间分辨发射光谱（TRES）测量。在这个测量模式下，当发射波长自动改变时会进行一系列寿命的测量，从1150nm到1350nm，步进5nm。图3显示了一个测量的例子，只是显示了从41条测量曲线中提取出来的4条光谱。

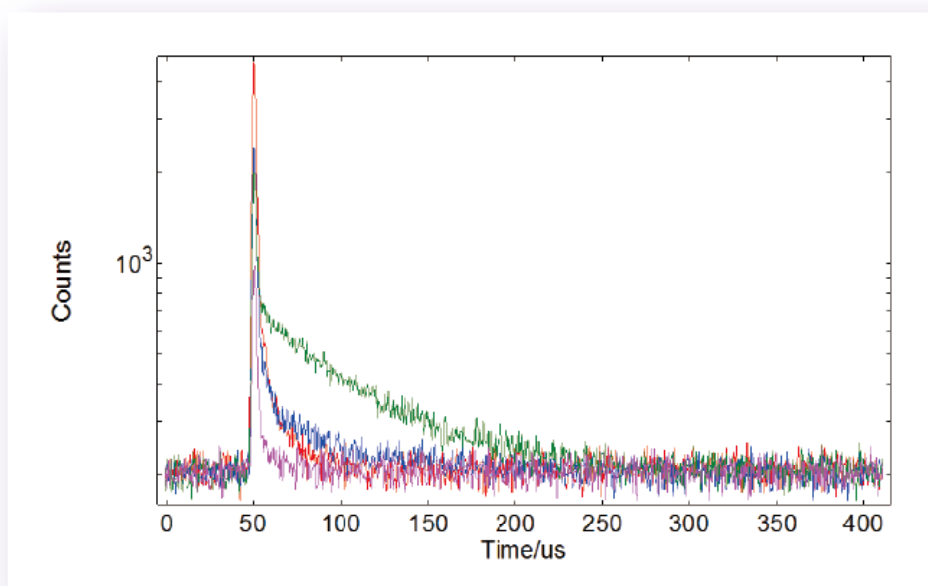


图 3. TRES 测量中提取的谱线：发射光 1200nm(红色)，1250nm（蓝色），1270nm（绿色）1350nm（洋红色）

TRES测量能够通过切片产生时间分辨光谱。在图4中，结果显示TRES数据切片经过切片能够产生寿命分辨的光谱。

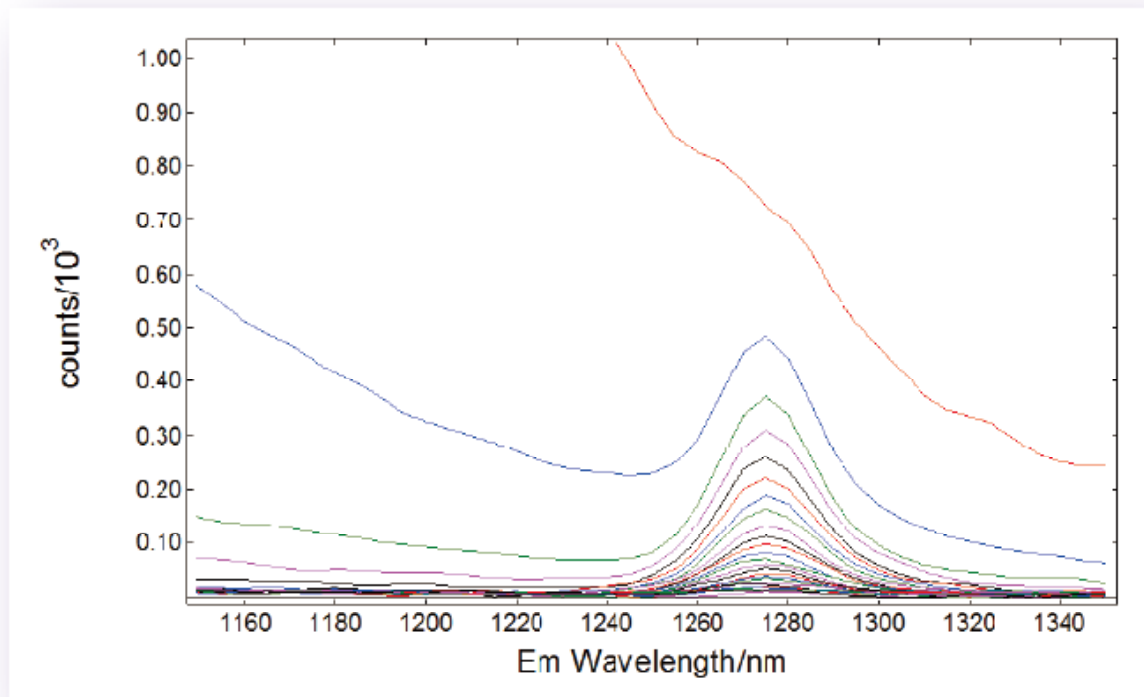


图4. TRES切片产生的时间分辨光谱。所有的曲线（除了红线以外）的时间窗口都是10 μ s。红色曲线显示的是时间为0时的图形。