

蓝色荧光喷墨油墨的荧光光谱与荧光量子产率

梁丽娟, 魏先福, 黄蓓青, 邬旭杰

(北京印刷学院 印刷与包装材料重点实验室, 北京 102600)

摘要: 测试了荧光喷墨油墨的激发光谱与荧光光谱, 用相对测量法测定了荧光喷墨油墨在不同激发波长下的荧光量子产率, 探讨了溶剂种类以及树脂含量对荧光喷墨油墨量子产率的影响。结果表明, 溶剂极性和树脂含量对荧光喷墨油墨的荧光量子产率均有较大影响, 在二丙二醇甲醚中, 荧光量子产率最大为 0.96; 与树脂质量分数为 8% 时相比, 树脂质量分数为 10% 时的荧光量子产率较大。

关键词: 荧光喷墨油墨; 硫酸奎宁; 荧光光谱; 荧光量子产率

中图分类号: TS802.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2011)01-0024-04

Fluorescence Spectra and Fluorescence Quantum Yield of Fluorescent Inkjet Ink

Liang Lijuan, Wei Xianfu, Huang Beiqing, Wu Xujie

(Lab. of Printing & Packaging Material and Technology-Beijing Area Major Laboratory,
Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract: Fluorescence quantum yield is one of the most important parameters of fluorescent materials. The fluorescence excitation spectra and fluorescence spectra have been tested, and the fluorescence quantum yields of fluorescent inkjet ink samples under different excitation wavelength have been calculated with relative measurement method. The effect of solvent types and the content of resins on the fluorescence quantum yield have been measured. The results indicate that the polarity of the solvents and the content of resins have important influence on the fluorescence quantum yield. The fluorescence quantum yield reached the maximum value 0.96 when the dipropylene glycol monomethyl ether was used as the solvent, and compared with 8%, the fluorescence quantum yield was higher when the content of resin was 10%.

Key words: fluorescent ink-jet ink; quinine sulfate; fluorescence spectra; fluorescence quantum yield

荧光喷墨油墨是目前国外运用最广泛的数字防伪技术之一^[1-3], 是在喷墨油墨中加入相应的可见荧光化合物而制成, 其印刷品在紫外线作用下, 可激发出荧光。荧光量子产率是荧光喷墨油墨的重要发光参数, 可通过待测荧光物质和已知量子产率的参比荧光物质两者的稀溶液, 对在同样激发条件下所测得的积分荧光强度(即校正荧光光谱所包括的面积)和对该激发波长入射光的吸光度加以测量^[4]。荧光量子产率是衡量荧光物质荧光量的尺度, 有分析应用价值的荧光化

合物的值常处于 0.1~1。

1 实验部分

1.1 原材料

溶剂: 丙二醇甲醚丙酸酯, N,N-二甲基甲酰胺, 二丙二醇甲醚, 乙酸乙酯, 丙酮, 均为分析纯, 按先后顺序用 S1~S5 表示;

树脂: 丙烯酸树脂;

收稿日期: 2010-12-05

作者简介: 梁丽娟(1986-), 女, 宁夏平罗人, 北京印刷学院硕士生, 主要研究方向为印刷材料, E-mail: bjldlj@163.com

着色剂:紫外激发蓝色荧光粉;

参比物:硫酸奎宁,为生化试剂,上海试剂二厂生产。

1.2 仪器设备

荧光分光光度计,型号为F-4500PC,日立集团生产;

紫外可见分光光度计,型号为UV-2501PC,岛津公司生产;

数显恒温多头磁力搅拌器,型号为HJ-6A,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司生产。

1.3 标准物的选取

标准物的最大吸收波长尽量与待测样品接近。本文使用的荧光物质的激发波长为300~400 nm,因此选用硫酸奎宁为标准物。

1.4 实验方法

将树脂连结料预先分散在有机溶剂中,在一定的温度下,搅拌至溶解完全后,加入调节剂,形成分布均匀的载体,再将荧光粉加入该载体中,经过滤后得到荧光喷墨油墨,再加入溶剂稀释至恰当的程度。

为了准确计算荧光量子产率,在测量荧光光谱之前,首先用罗丹明B量子计和散射光板对F-4500PC荧光分光光度计的激发光谱和发射光谱进行校正。

1.5 荧光量子产率的测试方法

荧光量子产率也称量子产率,是激发荧光的分子数与总的激发态分子数之比。也可以定义为物质吸光后发射荧光的光子数与吸收激发光的光子数之比。一般用参比法测定物质的荧光量子产率。通过测量待测物和参比物的稀溶液在同一激发波长下的荧光激发强度和对该波长激发光的吸光度,根据式(1)计算待测物的荧光量子产率。

$$Y_U = Y_S \cdot \frac{F_U \cdot A_S}{F_S \cdot A_U} \quad (1)$$

式中, Y_U, Y_S 分别表示待测物和参比物的荧光量子产率, F_U, F_S 分别表示待测物和参比物的积分荧光强度, A_U, A_S 分别表示待测物和参比物在该波长下的激发光的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 荧光喷墨油墨与硫酸奎宁的激发光谱与发射光谱

保持激发光的波长和强度不变,改变荧光的测定波长(即发射波长),并记录相应的荧光强度,所得到的荧光强度对发射波长的谱图则为荧光的发射光谱。保持荧光的发射波长不变,改变激发光(即入射光)的波长,并记录相应的荧光强度,所得到的发光强度对

激发波长的谱图称为荧光的激发光谱^[5]。为了确定荧光喷墨油墨中荧光物质的光谱吸收特性,测试了荧光喷墨油墨样品的紫外吸收光谱,如图1所示,得到其最大吸收波长为372 nm。以相同的溶液,将其置于荧光光谱仪中,以372 nm为激发波长,扫描其发射光谱,得到最大发射波长为433 nm,再以此波长扫描其激发光谱,得到其最大激发波长为373 nm,如图2所示。从图2中还可以看出,荧光喷墨油墨的主发射峰只有1个,因此发出的光是纯正的蓝光。

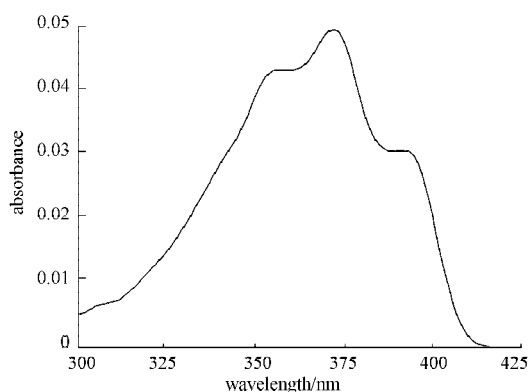


图1 油墨样品的紫外吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of the ink samples

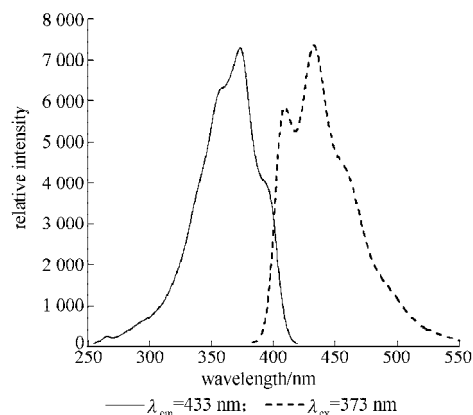


图2 油墨样品的激发光谱及发射光谱

Fig. 2 Fluorescence and excitation spectra of the ink samples

2.2 荧光喷墨油墨的荧光量子产率

由荧光去激发过程可知,物质吸收光能被激发后,既有发射荧光返回基态的可能,也有无辐射跃迁回基态的可能。对于强荧光物质而言,如荧光素分子,荧光发射将是主要的;而对于低荧光物质而言,则无辐射过程占主导^[6]。

本文采用参比法测试荧光喷墨油墨的荧光量子产率,即配制适当浓度的荧光喷墨油墨和硫酸奎宁溶液,使二者的吸光度相近且不大于0.05,扫描吸收光谱并读取一定波长的 A_U 和 A_S 值,再扫描荧光喷墨油

墨和硫酸奎宁溶液在不同激发波长下的荧光光谱, 计算给定波长范围内的积分荧光强度, 最后根据式(1)计算荧光量子产率, 测试结果如表1所示。

表1 荧光喷墨油墨样品的荧光量子产率

Table 1 Fluorescence quantum yield of the fluorescent inkjet ink samples

激发波长/nm	Y_s	F_s	A_s	F_u	A_u	Y_u
340	0.514	133 914	0.024	268 597	0.028	0.88
345	0.524	153 513	0.027	308 963	0.032	0.89
350	0.534	185 614	0.032	365 052	0.039	0.86
355	0.545	214 072	0.036	398 796	0.043	0.85
360	0.550	226 882	0.038	400 302	0.043	0.86
365	0.561	231 446	0.038	422 996	0.044	0.89
370	0.554	228 453	0.038	459 683	0.049	0.86
373	0.566	233 587	0.038	457 708	0.050	0.84
375	0.563	274 994	0.045	428 010	0.049	0.81
380	0.566	276 656	0.045	322 239	0.037	0.81

注: F_s 积分范围为 380~580 nm, F_u 积分范围为 390~550 nm。

由表1可以看出, 当激发波长变化时, 硫酸奎宁的荧光量子产率变化不大。在最大激发波长为 373 nm 时, 荧光喷墨油墨的荧光量子产率为 0.84, 大于硫酸奎宁的荧光量子产率 0.57, 表明荧光喷墨油墨的荧光量子产率较高, 属于强荧光物质。

2.3 体系环境对荧光量子产率的影响

2.3.1 溶剂种类对荧光喷墨油墨荧光量子产率的影响

溶剂在喷墨油墨体系中所占的比重最大, 是喷墨油墨的主要组成部分之一, 其作用主要是溶解树脂和调整体系黏度^[7]。改变溶剂的种类制备荧光喷墨油墨, 按照上述测试荧光喷墨油墨荧光量子产率的方法, 分别测试了采用不同溶剂制备的荧光喷墨油墨的荧光量子产率, 如图3所示。

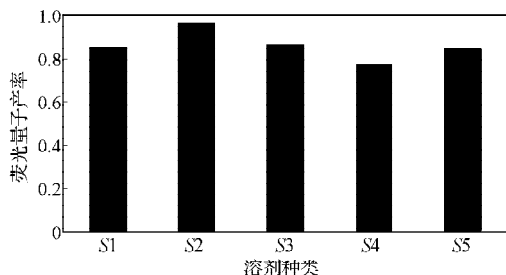


图3 不同溶剂制备油墨样品的荧光量子产率

Fig. 3 Fluorescence quantum yield of the fluorescent inkjet ink samples prepared by different solvents

从图3的数据可以看出, 使用不同溶剂制备的油墨样品的荧光量子产率有较大差异, 从大到小依次为 $Y(S2) > Y(S1) > Y(S3) > Y(S5) > Y(S4)$ 。这一结果说明, 荧光喷墨油墨的荧光量子产率主要受溶剂极性的影响, 随着溶剂极性的增强, 荧光量子产量呈逐渐增加的趋势。

2.3.2 树脂含量对荧光喷墨油墨荧光量子产率的影响

树脂在油墨体系中是一种成膜物质, 在印刷结束后对着色剂和打印基材起连接和保护作用。通常树脂质量分数的增大对体系的黏度有影响, 基于体系黏度的限制, 树脂的用量很少^[8]。使用丙烯酸类树脂, 选择树脂质量分数分别为 8% 和 10% 制备荧光喷墨油墨样品, 按照上述方法, 测试油墨样品的激发与发射光谱及紫外吸收光谱, 测试结果如图4、图5所示。

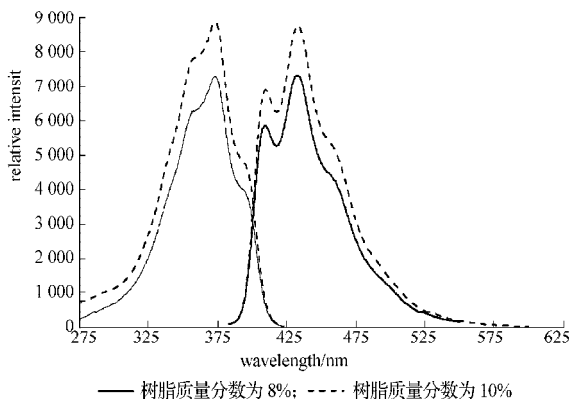


图4 不同质量分数树脂油墨样品的激发与发射光谱
Fig. 4 Fluorescence and excitation spectra of the ink samples prepared by different content of resin

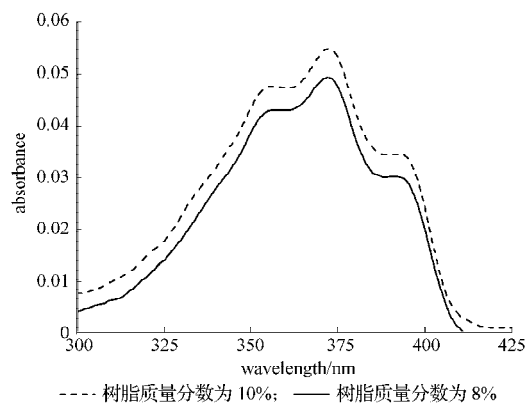


图5 不同质量分数树脂油墨样品的紫外吸收光谱
Fig. 5 Absorption spectra of ink samples prepared by different content of resin

测试结果表明, 激发波长仍为 373 nm, 发射波长为 433 nm, 说明虽然树脂的质量分数改变了, 但是荧光喷墨油墨的激发光谱和发射光谱均不变。同样依照以上测试方法, 测试了不同树脂质量分数的荧光喷墨油墨的荧光量子产率, 测试结果如表2所示。

表2 不同质量分数树脂的荧光喷墨油墨的荧光量子产率

Table 2 Fluorescence quantum yield of the fluorescent inkjet ink samples prepared by different content of resin

树脂质量分数/%	8	10	12
荧光量子产率	0.82	0.93	-

注: 树脂质量分数为 12% 时荧光强度超出仪器量程, 无法测出。

由表2可知,当树脂质量分数为10%时,荧光喷墨油墨的荧光量子产率达到90%以上,当树脂质量分数为8%时,荧光量子产率为82%。因此可以得出,荧光物质所处的环境对荧光量子产率影响较大,且在一定范围内,黏度越大,荧光量子产率也越大。所以,油墨体系的黏度是荧光喷墨油墨荧光量子产率的重要因素。

3 结论

1) 荧光喷墨油墨的最大激发波长为373 nm,最大发射波长为433 nm,且主发射峰只有1个,因此发出纯正的蓝光。

2) 溶剂的极性对荧光喷墨油墨的荧光量子产率影响很大,极性越大,荧光量子产率越大;反之,溶剂的极性越小,荧光量子产率越低。

3) 树脂质量分数的大小直接改变了整个油墨体系的黏度,从而改变了荧光喷墨油墨的荧光量子产率,荧光量子产率随着体系黏度的增加呈现递增的趋势。

参考文献:

- [1] 王玉鑫. 防伪印刷油墨的类型及应用[J]. 印刷世界, 2003(2): 27-28.
Wang Yuxin. Anti-Falsificant Print Ink: Classification and Application[J]. Print World, 2003(2): 27-28.
- [2] 吴青. 防伪印刷油墨[J]. 网印工业, 2004(5): 43-47.
Wu Qing. Anti-Falsificant Print Ink[J]. Screen Printing Industry, 2004(5): 43-47.
- [3] 陈伊凡. 新型防伪油墨的介绍及其应用[J]. 印刷质量与标准化, 2009(2): 62-64.
Chen Yifan. Introduction and Application of New Security Inks[J]. Printing Quality & Standardization, 2009(2): 62-64.
- [4] 魏永巨, 李娜, 秦身均. 磺基水杨酸的荧光光谱与荧光量子产率[J]. 光谱学与光谱分析, 2004(6): 647-651.
Wei Yongju, Li Na, Qin Shenjun. Fluorescence Spectra and Fluorescence Quantum Yield of Sulfosalicylic Acid[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004(6): 647-651.
- [5] 杨洗, 潘祖亭, 马勇. 用罗丹明B作标准物测定二氯荧光素的荧光量子产率[J]. 分析科学学报, 2003(6): 588-590.
Yang Xi, Pan Zuting, Ma Yong. Rhodamine B as Standard Substance to Measure the Fluorescence-Quantum Yield of Dichlorofluorescein[J]. Journal of Analytical Science, 2003(6): 588-590.
- [6] 宋翠红, 李艳廷, 李静. 醇热技术制备TiO₂纳米晶的荧光光谱及荧光量子产率[J]. 光谱学与光谱分析, 2008(1): 169-172.
Song Cuihong, Li Yanting, Li Jing. Fluorescence Spectra and Quantum Yield of TiO₂ Nanocrystals Synthesized by Alcohothermal Method[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008(1): 169-172.
- [7] 武汉大学. 分析化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007: 212-213.
Wuhan University. Analytical Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2007: 212-213.
- [8] 周奕华. 数字印刷[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2006: 125-129.
Zhou Yihua. Digital Printing[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2006: 125-129.

(责任编辑: 徐海燕)