

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР
АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМУ
МЕТОДУ АНАЛИЗА**

Барнаул — 1978

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР
АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМУ
МЕТОДУ АНАЛИЗА**

Барнаул — 1978

Печатается по решению заседания кафедры аналитической и неорганической химии от 14 июня 1978 года.

Составитель: доцент ИСАЕВ Р.Н.

Рецензент: доцент БАТЕНКОВ В.А.

ВВЕДЕНИЕ

Люминесцентным анализом называется совокупность методов анализа, основанных на наблюдении явления люминесценции. Название свое люминесценция получила от латинского слова "lumen", что в переводе на русский язык означает свет, свечение.

Человечеству еще с давних времен известно, что получение видимого света путем сильного нагрева тел не является единственно возможным способом получения видимого света: свечение гниющих пней деревьев, фосфоресценция морской воды, свечение живых организмов — морских моллюсков, каракатиц, рыбы фотоблефарон, сухопутных — светляков, жуков пиррофорус, грифонии грибов опят и т.п. Однако люди долгое время не могли объяснить природу этого света и тем более получить свет без тепла. С возникновением квантовой теории света холодное свечение — люминесценция получила свое естественное толкование и перестало быть загадочным явлением природы. Большой вклад в науку люминесценцию внес С.И.Вавилов и созданная им школа.

Понимание природы люминесценции позволило установить тесную связь ее с различными свойствами вещества и открыло разнообразные возможности ее применения в различных областях науки и техники.

Важнейшим применением люминесценции является создание источников искусственного света, сигнальных устройств и других светотехнических приборов. Широкое применение на предприятиях, заводах и в быту нашли люминесцентные лампы с так называемым двухступенчатым преобразованием электрической энергии в видимый свет. В разрядной трубке такой лампы, содержащей пары ртути, электронный поток вызывает возбуждение их и свечение в ультра-фиолетовой области спектра. Это свечение поглощается порошком кристаллофосфора (галофосфат кальция, активированный сурьмой и марганцем), покрывающим внутренние стенки трубки, и возбуждает его видимое свечение, которое и используется для освещения.

В последнее время широкое распространение получили люминесцентные краски, отличающиеся большой яркостью. Покрытые ими предметы обращают на себя внимание и при дневном свете. Поэтому ими покрывают дорожные знаки, делают предостерегающие надписи, рекламы, витрины магазинов, покрывают фюзеляжи самолетов для предотвращения их столкновений, изготавливают ночные полетные карты, марки и денежные знаки (в ПНР — для затруднения подделок). Люминесцентные краски используются и в живописи, особенно в театральной, для мгновенного изменения характера сцены и костюмов действующих лиц, а также для имитации

сложных световых явлений: изображения огня, раскаленных углей, пара и пр. Большинство люминесцентных красок имеет белый цвет, при освещении же ультрафиолетовыми лучами они дают свечение различной окраски — зеленое, голубое, красное и др., что позволяет на одной картине совместить два пейзажа: летний и зимний, каждый из которых виден при дневном или ультрафиолетовом освещении.

Люминесценция широко применяется для изучения взаимодействия света с веществом и в особенности для обнаружения невидимых глазу различных излучений: инфракрасных и ультрафиолетовых лучей, рентгеновских и γ -лучей, корпускулярных излучений: α , β -частиц, электронов, позитронов, протонов, нейтронов, мезонов и космического излучения. Все эти разнообразные излучения наиболее удобно наблюдать и исследовать с помощью люминесцентных детекторов, в которых возникает свечение под действием невидимых радиаций. Для этой цели используют люминесцирующие экраны с визуальным наблюдением за свечением либо сцинтилляторы: большие кристаллы щелочногаллоидных соединений или активированные таллием. Свечение сцинтилляторов воспринимается фотоэлектронным умножителем.

Люминесцирующие экраны являются необходимой и незаменимой частью любой электронно-лучевой трубки, которые применяются в осциллографах, локаторных установках, электроннооптических преобразователях, телевизорах и др. приборах и установках.

Люминесцентные вещества служат прекрасными индикаторами при решении ряда вопросов гидротехники и гидромеханики: в поток жидкостей или газов вводятся люминесцирующие вещества, что позволяет изучать характер течений, измерять скорость их, установить связь водоемов различных речных систем (так, например, была установлена связь между Дунаем и Рейном). Результаты этих исследований важны при проектировании плотин, молов, строительстве мостов и других гидротехнических сооружений.

Люминесцентная дефектоскопия применяется для обнаружения и определения размеров и глубины дефектов металлических, стеклянных и других изделий. Для этого изделие покрывается люминесцирующей пастой, которая проникает в трещины, зазоры и другие дефекты. Избыток пасты удаляется, а изделие облучается ультрафиолетовым светом. Остающаяся в шероховатостях и трещинах вещества паста ярко люминесцирует и позволяет определять все недостатки вещества и качество его обработки.

Люминесценция нашла широкое применение в геологии и минералогии для обнаружения залегания вольфрамовых и урановых руд, определе-

ления состава нефтей и битумов, обнаружения алмазов при обога-
тельных работах. Алмазы в природе попадают в виде небольших включений
в песках и других нелюминесцирующих породах. Такая измельченная по-
рода проходит на ленте перед источником рентгеновских лучей, под
действием которых алмазы ярко светятся, что позволяет выбрать их
из большой массы породы.

Люминесценция давно применяется в медицине, в биологии и в
сельском хозяйстве для обнаружения и распознавания бактерий и мик-
робов, в особенности болезнетворных, изучения строения клеток рас-
тений и животных и их изменений при заболеваниях в ходе развития
болезни. В сельском хозяйстве люминесценция применяется для контро-
ля качества продуктов, особенно в условиях хранения, а также для
обнаружения и диагноза различных заболеваний животных и растений.

Люминесценция находит применение также в криминалистике и су-
дебной медицине для обнаружения подделок документов, обнаружения
написей, сделанных бесцветными веществами, обнаружения пятен на
материале.

Особенно большое значение люминесценция находит в химии для
определения микроколичеств веществ или примесей в высокочистых ма-
териалах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Для возбуждения свечения вещества необходимо передать частицам
его (атомам и молекулам) некоторое количество энергии, чтобы веществ-
во перешло в новое энергетическое состояние, более богатое энергией,
которое именуют возбужденным состоянием. Переход атома в возбужден-
ное состояние осуществляется в результате поглощения энергии внеш-
ними (или периферическими) электронами, что приводит к изменению
положения и формы внешнего электронного облака. Переход молекулы в
возбужденное состояние сопровождается не только изменением состоя-
ния электронного облака, но и изменением движения ядер атомов друг
относительно друга, колебаний около положения равновесия, а так-
же вращения молекулы как целого. Эти колебательные и вращательные
движения квантованы, т.е. ядра молекулы могут излучать свою энергию
в окружающее пространство или получать ее из него только определен-
ными порциями (квантами), величина которых зависит от свойств моле-
кулы. Кванты колебательных движений невелики и соответствуют излу-
чению в средней инфракрасной области спектра.

Перевести частицы в возбужденное состояние можно путем нагрева

вещества до тысяч градусов, либо воздействуя на вещество рентгеновскими лучами, быстрыми электронами, протонами, нейтронами, γ - лучами, космической радиацией или квантами видимого или ультрафиолетового света. Величина энергии кванта света определяется следующими выражениями:

где $E = h\nu$ или $E = h \frac{c}{\lambda}$
 h - постоянная Планка, равная $6,625 \cdot 10^{-27}$ эрг.сек;
 ν - частота колебаний, сек⁻¹;
 c - скорость света в вакууме, равная 300000 км/сек;
 λ - длина световой волны, измеряемой в ангстремах / Å /, миллимикронах (мкм), нанометрах (нм), и других единицах.

$$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 10 \text{ мкм} = 10 \text{ нм}$$

E - энергия кванта света в эргах.

Из второго выражения видно, что свет с большей длиной волны имеет меньшие кванты энергии, чем свет с меньшей длиной волны. Приведем некоторые числовые значения величин квантов света:

для красного света $E = 2,6 \cdot 10^{-12}$ эрг = 1,56 электрон-вольт = 40 ккал/моль

для УФ-света $E = 5 \cdot 10^{-12}$ эрг = 3,12 эв = 80 ккал/моль;

для зеленой линии ртути $E = 3,5 \cdot 10^{-12}$ эрг. На первый взгляд, это совершенно ничтожная величина. Однако не нужно забывать, что она поглощается или излучается одним атомом ртути, масса которого равна $3,3 \cdot 10^{-22}$ г. Если бы вся энергия кванта зеленого света превратилась в кинетическую энергию атома ртути, то скорость движения его составила бы около 1,5 км/сек, что соответствует температуре газа порядка 17.000°C.

Таким образом, при поглощении квантов света, а в особенности квантов ультрафиолетового света, атом сосредотачивает в себе большой по отношению к его массе запас энергии.

Возбужденные частицы в этом состоянии пребывают в течение 10^{-8} - 10^{-9} сек, после чего теряют свою избыточную энергию и переходят в основное невозбужденное состояние. Эта избыточная энергия может быть либо израсходованной на фотохимическую реакцию (например, фотосинтез в листьях растений, когда из углекислого газа и воды под действием света синтезируются органические вещества) либо быть возвращенной двумя путями. Безизлучательным путем - на нагрев системы при столкновении с другими частицами. Излучательным путем - возвращая поглощенную энергию в виде светового излучения, которое называется люминесценцией.

Итак, люминесценция - это свечение атомов, молекул, ионов и других более сложных комплексов, возникающее в результате электрон-

ного перехода в этих частицах при их возвращении из возбужденного состояния в нормальное.

Определенный таким образом процесс люминесценции имеет весьма широкий общий характер и включает в себя, как частные случаи, равновесное температурное излучение, стимулированное свечение или люминесценцию и другие виды неравновесного свечения: рассеяние и отражение света, комбинационное рассеяние света, излучение Вавилова-Черенкова и некоторые другие. Для отличия люминесценции от всех видов излучения С.И.Вавилов дал следующее определение ее:

Люминесценцией называется избыток свечения тела над тепловым (температурным) излучением того же тела в данной спектральной области при данной температуре и при условии, что это избыточное свечение обладает длительностью примерно 10^{-10} сек и более (1).

Первая часть приведенного определения, данная еще Видеманом в 1888 г., позволяет отличить люминесценцию от температурного излучения: При низких температурах, когда собственное равновесное температурное излучение тела, описываемое законом Кирхгофа, в основном захватывает ближнюю и дальнюю инфракрасные области спектра (в отличие от неравновесного процесса люминесценции, находящегося в основном в видимой части спектра) эта часть определения могла бы показаться лишней. Но при сравнении люминесценции со свечением нагретого тела ее необходимость становится очевидной.

Вторая часть определения, а именно - критерий длительности, позволяет отличить люминесценцию от всех других видов неравновесного свечения веществ: отражения и рассеяния света, излучения Вавилова-Черенкова, комбинационного рассеяния света и пр. От перечисленных видов неравновесного свечения люминесценция отличается тем, что она является собственным свечением вещества, в то время как отражение и рассеяние являются светом постороннего источника света. Люминесценцию можно отличить и по вспомогательным признакам: когерентности и селективности. Люминесценция некогерентна (несмотря на одновременное участие в свечении многих частиц, все они действуют независимо, и их излучения не связаны между собой, т.е. каждая люминесцентная частица является самостоятельным источником света). Отражение и рассеяние света, а также излучение Вавилова-Черенкова являются когерентными излучениями, а комбинационное рассеяние света и рассеяние рентгеновских квантов электронами - некогерентны (когерентность - постоянное во времени соответствие между фазами световых волн). Люминесцентное излучение всегда селективно, т.е.

для каждого вещества характерен свой спектр люминесценции, однако температурное свечение паров элементов также селективно.

Характер свечения можно сравнительно просто определить путем наблюдения гашения люминесценции от введения посторонних веществ: на температурное излучение и неравновесные излучения посторонние примеси совершенно не влияют. Однако необходимо помнить, что в некоторых случаях при введении примесей, наоборот, наблюдается возникновение люминесценции. Следовательно, только длительность свечения, превышающая период колебаний световой волны (меньшей 10^{-10} сек) позволяет отличить люминесценцию от всех остальных видов неравновесных излучений.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Способность люминесцировать присуща очень многим, но далеко не всем веществам. Для возникновения люминесценции необходимо привести частицы вещества в возбужденное состояние, т.е. ввести в них добавочный запас энергии и обеспечить для него условия достаточно длительного сохранения в молекуле, чтобы осуществился электронный переход при возвращении центра в нормальное состояние. Последнее условие выполняется в том случае, если возбужденные частицы обладают устойчивой конфигурацией электронного облака, или для органических веществ - "жесткость" структуры молекулы.

Простейшими люминофорами (веществами, способными светиться) являются разреженные пары или газы многих элементов: кислорода, серы, йода, натрия и др. Они дают характерные спектры излучения в видимой и ультрафиолетовой области. Свечение чистых жидкостей обычно сильно потухло вследствие взаимодействия соседних частиц. Из неорганических соединений хорошо люминесцируют растворы многих солей: редкоземельных элементов, некоторых тяжелых металлов (свинца, олова и др.), ураниловых и платиносиеродистых соединений. Многие неорганические вещества люминесцируют в твердом состоянии: например, соли урана (в особенности уранила) и различные соли вольфрамовой кислоты - вольфраматы магния, кальция (минерал веселит); стронция, бария, цинка и др.

Сильная люминесценция присуща многим органическим соединениям как в кристаллическом состоянии, так и в виде растворов. Из органических люминофоров (или как часто их называют - хромофоров) можно назвать ряд красителей, например, ксантеновые и акриллиновые - флуоресцеин, родамин, родулин и др.; соединения ароматического ряда, имеющие цепочки сопряженных связей, например, бензол, нафталин,

антрацен и их производные. Следует отметить, что в настоящее время отсутствуют конкретные количественные данные для характеристики связи между строением органического вещества и его способностью люминесцировать.

Помимо основного условия — "жесткости" структуры молекул — для структуры молекул люминофоров характерны следующие структурные особенности, проявляющиеся не в одиночку, а в различных сочетаниях:

1. Наличие цепочек сопряженных связей;
2. Способность к мезомерии и таутомерии и склонность к образованию орто- и парахиноидных колец;
3. Образование внутримолекулярных водородных связей (частный случай мезомерии);
4. Симметричность структуры молекул.

Наконец, особая, большая и практически важный класс неорганических люминесцентных веществ представляет так называемые кристаллофосфоры — кристаллические вещества, искусственно синтезируемые прокаликой сложных неорганических смесей при высоких температурах. Их кристаллофосфора состоит из основного вещества или основания, например, ZnS , KCl , $CaSi$ тому подобных, и небольшой примеси — активатора, например, иона меди, таллия, олова, серебра, марганца и других в количестве от 0,001 до 1%, ионы которого служат основной частью центра свечения. В состав центра свечения могут входить и ионы некоторых других веществ, присутствующих в основании в качестве неконтролируемых примесей (хлора, кислорода и других), а также дефекты решетки основания (например, F — центр в $NaCl$). Кроме того, для облегчения кристаллообразования и лучшего внедрения в решетку основания ионов активатора в состав смеси вводят небольшое количество легкоплавких бесцветных солей, так называемых плавней, в качестве которых используют хлориды натрия, калия или нитраты щелочных металлов. Небольшая часть плавни встраивается в решетку основания, остальная часть после окончания прокалики может быть удалена из готового кристаллофосфора промывкой. Кристаллофосфоры чаще всего готовят плавив в виде порошков, иногда в виде тонких пленок (от 0,01 до 10,0 мкм), а также в виде монокристаллов. Химический состав кристаллофосфоров приводится в виде следующих записей: $ZnS - Ag \cdot NaCl$, что означает цинк-сульфидный кристаллофосфор, активирован серебром, плавней служит хлорид натрия.

Кристаллофосфоры находят широкое применение в люминесцентных лампах, например, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Cl,Br)_2 - Sb, Mn$; в электронно-лучевых трубках $ZnS \cdot CdS - Ag$; $ZnSiO_4 - Mn$; для рентгеновских экранов — $ZnS \cdot 3CdS - Ag$; $(CaO)_2$; в качестве индикаторов высокоэнергетических

радиаций ZnS ; для покрытия циферблатов часов, шкал авиационных приборов $ZnS-Cu$.

КЛАССИФИКАЦИЯ ЯВЛЕНИЙ ЛУМИНЕСЦЕНЦИИ

Многочисленные явления люминесценции можно классифицировать двойным способом: 1). в зависимости от характера протекающих процессов; 2). в зависимости от метода возбуждения атомов и молекул.

В зависимости от характера протекающих в веществе процессов Вавилов С.И. и Левшин В.Л. различают два вида свечения: 1. Свечение дискретных (отдельных) центров и 2). Рекомбинационное свечение.

Свечение дискретных центров

Под свечением дискретных центров понимают свечение, возникающее в тех случаях, когда поглощающими и излучающими центрами люминесценции (свечения) являются одни и те же частицы (атомы, ионы или молекулы). К свечению дискретных центров относится свечение веществ в газообразном состоянии, свечение неорганических и органических веществ в растворах, в том числе и внутрикомплексных соединений органических люминесцентных реагентов с катионами, а также свечение кристаллов с решетками молекулярного типа, например, нафталина, антрацена и их производных. Такое свечение не связано непосредственно с кристаллическим состоянием вещества, поэтому слабо связанные элементы решетки такого кристалла, отделяясь друг от друга при растворении, сохраняют свою способность флуоресцировать в растворе при комнатной температуре и в замороженном состоянии. Способность светиться как в кристаллическом, так и в растворенном состоянии, является характерным признаком наличия дискретных центров.

Восникновение люминесценции молекул может быть уяснено при рассмотрении схемы энергетических состояний, представленных на рисунке 1. Уровни энергии центра изображают горизонтальными линиями. Самая низкая горизонтальная черта соответствует основному невозбужденному (или нормальному) состоянию. При наличии у центра колебательной энергии в схему его уровней вносятся дополнительные подуровни 1, 2, 3 и т.д., соответствующих числу квантов колебаний ядер. Возбужденное состояние центра свечения обозначается буквой В с соответствующими подуровнями колебательной энергии, лежащими выше уровня чисто электронного возбуждения О.

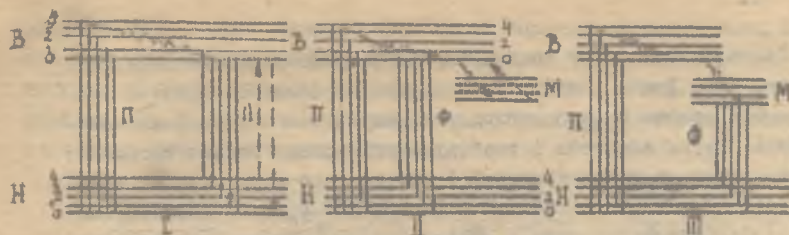


Рис 1. Схемы свечения дискретных центров. I-кратковременное самостоятельное свечение дискретных центров; II-вынужденное свечение; III-длительное самостоятельное свечение. Уровни: Н-нормального, В-возбужденного, М-метастабильного состояния

Для некоторых веществ характерно наличие метастабильных уровней M , расположенных ниже уровней обычного возбужденного состояния. Иногда переход молекулы в метастабильное состояние зависит от окружающей среды.

Величинами стрелками обозначаются оптические переходы электронов в результате поглощения (стрелки направлены вверх) или излучения (стрелки направлены вниз) световых квантов, причем длина стрелок пропорциональна величинам квантов (или частотам) и обратно пропорциональна длинам волн. Для осуществления электронных переходов их энергии могут суммироваться с колебательной энергией (колебательные кванты меньше квантов электронных переходов примерно в 10 раз). Схема 1 на рис. 1 поясняет возникновение кратковременного самостоятельного свечения дискретных центров.

При поглощении квантов света молекула или иной сложный центр свечения переходят из нормального состояния N в возбужденное состояние B_0, B_1, B_2 (в зависимости от величины поглощения кванта) и остаются в этом состоянии некоторое время. Средняя продолжительность нахождения центра в возбужденном состоянии изменяется длительностью жизни возбужденного состояния и зависит от свойств молекулы. За время $10^{-9}-10^{-8}$ сек избыточная колебательная энергия (при нахождении электрона на уровнях B_4, B_3, B_2, B_1) легко передается в окружающую среду (соседним молекулам или молекулам растворителя) или перераспределяется внутри самой молекулы, в особенности, если молекула имеет сложную структуру, т.е. имеет несколько ядер. В результате этого электрон переходит на основной возбужденный уровень B_0 , волнистые стрелки на схеме 1), при возвращении с которого происходит излучение квантов света. На этой схеме видно, что кванты принесенными меньше длины поглощенного света, а длина волны излучаемого света больше длины волны поглощенного света.

Схема II показывает возникновение вынужденного свечения дискретных центров. Как и в предыдущем случае, переходы с уровня H на возбужденные уровни B_{0-4} происходят в результате поглощения квантов света. Затем электрон с возбужденного уровня безызлучательным путем переходит на метастабильный (или, как его еще называют, триплетный, в отличие от синглетных H и B уровней) уровень M (волнистая стрелка). Пребывание молекул в метастабильном состоянии длится от 10^{-4} до целых секунд. Затем за счет тепловой энергии молекулы вновь переходят в возбужденное состояние B_{0-4} , откуда переходят в нормальное состояние H . При этом с большим запазданием излучаются такие же кванты, какие излучались сразу же после возбуждения, т.е. сохраняется спектральный состав излучения. Такое свечение называется α -фосфоресценцией.

Схема III иллюстрирует длительное самостоятельное излучение дискретных центров. В этом случае электроны с метастабильного уровня не возвращаются на уровни B , а переходят непосредственно в нормальное состояние, но так как этот переход длителен, то и высвечивание происходит чрезвычайно медленно. Спектр излучения сдвигается при этом в сторону больших длин волн. Такое свечение называется β -фосфоресценцией.

Рекомбинационное свечение

Рекомбинационное свечение носит характер бимолекулярного процесса, т.е. при поглощении квантов света происходит распад центра поглощения на электрон и ион или на два разноименнозаряженных иона, при рекомбинации (воссоединении) этих частиц происходит люминесценция. Таким образом, акты поглощения и излучения разделены не только во времени, но и в пространстве: поглощается энергия одними частицами, а излучается другими. Рекомбинационное свечение характерно для кристаллофосфоров; рекомбинационные процессы могут возникать в жидкостях и газах, если возбуждение состоит в разделении молекулы вещества на положительный и отрицательный ионы, а при их рекомбинации часть энергии расходуется на излучение.

Процесс возбуждения и свечения кристаллофосфоров можно приблизительно представить схемами на рис. 2. В кристаллофосфоре под действием соседних ионов энергетические уровни ионов распадаются на огромное число подуровней и образуют целые полосы или зоны возможных значений энергии. Наиболее важной парой зон, определяющей основные электрические и оптические свойства кристалла, является зона невозбужденного состояния A (валентная зона), образованная обычно уровнями аниона основного вещества, и зона возбужденного состояния B (зона проводимости), состоящая из уровней катиона. Валентная

зона заполнена электронами и свободные перемещения электронов в ней невозможны. Зона проводимости незаполнена электронами и поэтому вдоль неё электроны способны перемещаться с большой скоростью порядка 10^6-10^7 см/сек. Расстояния, проходимые электроном, достигают несколько постоянных решеток.

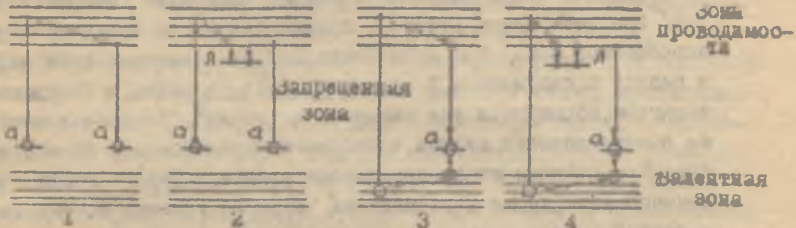


Рис. 2. Схема рекомбинационного свечения: а-уровни активатора, л-ловушки; кружки-дырки, точки-электроны. 3, 4-возбуждение через валентную зону.

Расстояние между зонами соответствует тем значениям энергии, которые электрон не может получить в чистой решетке кристалла, поэтому это энергетическое расстояние называется запрещенной зоной. Ширина запрещенной зоны и величина квантов возбуждающего света, необходимая для её преодоления зависит, зависит от физико-химических свойств вещества. Для полупроводников она составляет 1 + 5 электронвольт (эВ), у кристаллофосфоров она меняется от 2 до 10 эВ, у изоляторов - больше 10 эВ.

Наличие дефектов в кристаллофосфоре (собственных или образованных введением активатора) создает в запрещенной зоне локальные (местные) уровни, являющиеся ловушками электронов или дырок (а и л на рис. 2). Иногда эти ловушки называют центрами свечения.

Рекомбинационное свечение возникает по одной из следующих схем.

1. Возбуждение переносит электрон с уровня центра свечения в полосу проводимости (рис. 2, схема 1). Электрон, переместившись по зоне проводимости рекомбинирует с другим, но таким же возбужденным центром свечения, процесс свечения в этом случае кратковременен.
2. До рекомбинации возбужденный электрон захватывается ловушкой. Если энергетическая глубина ловушки невелика, то тепловое движение более или менее быстро выбросит электрон назад в полосу проводимости после чего он рекомбинируется, вызывая свечение центра.

Если глубина ловушки достаточно велика, то пленение электрона может быть длительным. Кроме того, до рекомбинации может произойти не одна, а несколько локализаций. В этом случае наблюдается длительное высвечивание, называемое фосфоресценцией.

3. Возбуждение может происходить через валентную зону/рис. 2. Схемы Эм4/ при поглощении квантов, превосходящих по величине ширину запрещенной зоны. При этом электроны из валентной зоны переходят в полосу проводимости. В валентной зоне, в месте, с которого ушел электрон, образуется так называемая "дырка", обладающая свойствами положительного заряда, способного передвигаться по валентной зоне. При наличии ионов активатора, уровни которого лежат выше валентной зоны, дырка всплывает на верхний уровень валентной зоны и рекомбинирует с электроном центра свечения. При этом образуется ионизированный центр свечения, который рекомбинирует с ранее возбужденным электроном из зоны проводимости. При этом возможны промежуточные стадии локализации электрона на ловушках.

Классификация явлений люминесценции по способу возбуждения

Свойства излучения зависят прежде всего от свойств излучающего центра, а затем от способа возбуждения его. В ряде случаев характер центра свечения и среда, в которой он находится, особенно благоприятны для одних способов возбуждения и неблагоприятны для других. При этом возникают специфические возможности, обусловленные способом возбуждения. В зависимости от способа возбуждения различают следующие виды люминесценции:

Фотолюминесценция—свечение веществ, возникающее под действием световых лучей оптического диапазона частот—ультрафиолетовых и видимых. Фотовозбуждение применяется для получения люминесценции жидких растворов и стекол, а также твердых веществ — кристаллофосфоров. Фотовозбуждения удобно для объектов с малыми и средними концентрациями люминесцентного вещества. Для фотолюминесценции характерны средние и малые дрюсти, так как плотность ультрафиолетовых и видимых лучей у современных источников возбуждения относительно мала. Свет редко применяется для возбуждения свечения газов, так как плотность поглощающих центров в этом случае очень незначительна и при относительно малых мощностях фотовозбуждения интенсивность люминесценции оказывается слабой. По длительности свечения фотолюминесценция подразделяется на

флуоресценцию — длительностью свечения порядка 10^{-10} сек и фосфоресценцию — с длительностью послесвечения порядка секунд, минут, часов или даже суток.

Катодолуминесценция — свечение веществ при облучении их быстрыми электронами, получившими высокие скорости под действием электрического поля. Электронное возбуждение применяется для возбуждения порошков, тонких пленок, поверхностных слоев монокристаллов, а также газов в газоразрядных трубках. Однако оно непригодно для возбуждения растворов и внутренних областей кристаллов и стекол, вследствие малой длины пробега электронов (порядка нескольких микрон). Катодолуминесценция применяется для создания светящихся экранов разнообразных электроннолучевых приборов: телевизоров, осциллографов, радиолокаторов, электронных микроскопов, электроннооптических преобразователей и других приборов.

Электродолуминесценция — свечение, возникающее под действием приложенного к люминесцентному веществу электрического поля. Электродолуминесценция представляет собой непосредственное преобразование энергии электрического поля в свет. В качестве люминесцентного вещества применяется кристаллофосфор $ZnS - Ag$. Порошок кристаллофосфора перемешивается с густой, являющейся хорошим диэлектриком, и помещается между металлической и стеклянной пластинами. Стеклянная пластина с внутренней стороны покрывается слоем окиси олова для сохранения прозрачности и создания электропроводности. К полученному конденсатору прикладывается переменное электрическое поле порядка 10^{-4} в/см, в результате чего возникает свечение небольшой яркости. Электродолуминесценция применяется для архитектурных и декоративных целей: создание светящихся потолков, больших поверхностей, устройства ночников, конструирование светящихся табло и т. д.

Радиолуминесценция — свечение веществ при воздействии на них продуктов радиоактивного распада (γ -лучей, α - и β -частиц), а также космической радиации. Радиолуминесценция применяется для обнаружения ионизирующей радиации, радиоактивного распада, для изучения воздействия радиации и продуктов радиоактивного распада с веществом, для исследования свойств атомного ядра и элементарных частиц.

Рентгенолуминесценция — свечение вещества при возбуждении его рентгеновскими лучами. Применяется рентгенолуминесценция для исследования внутреннего строения непрозрачных объектов в медицине (для рентгенологии, флюорографии органов человека), а также для дефектоскопии различных изделий, для дозиметрии рентгеновских лучей и т. д.

Хемилюминесценция—свечение, сопровождающее экзотермические химические процессы. Почти все химические реакции, при которых наблюдается выделение света, являются процессами окисления различных веществ (чаще всего органических) перекисью водорода или кислородом. Хемилюминесценция видимой области возможна, если тепловой эффект реакции, в которой образуются возбужденные частицы, превышает 40 ккал/моль, а в ультрафиолетовой области спектра—больше 70 ккал/моль. Хемилюминесценция наблюдается, главным образом, в жидких растворах и газах, хотя иногда может наблюдаться при твердофазных реакциях, например, окисление белого фосфора кислородом воздуха. Используется хемилюминесценция в аналитической химии (определение концентрации перекисных соединений, ионов различных металлов, индикаторы при титровании мутных и окрашенных растворов и др.), в химии для изучения кинетики и механизма различных процессов, для изучения радикальных процессов (чувствительность хемилюминесцентного метода выше 10^6 – 10^8 раз) метода парамагнитного резонанса, хотя первый менее специфичен.

Одним из видов хемилюминесценции, протекающей в живых организмах, является биолюминесценция—свечение некоторых живых организмов (моллюсков, ракообразных, бактерий, насекомых, планктона и др.). В живом организме свечение является результатом окисления особого белкового вещества люциферина кислородом воздуха. Назначение свечения у различных организмов различное: в одних случаях оно помогает найти пищу, в других — привлекает жертву или особей противоположного пола, в третьих—служит защитой.

Кандоллюминесценция или термолюминесценция—свечение веществ при их нагревании, в особенности, при нагревании в пламени горелок. Кандоллюминесценция характерна для окисления металлов 2–5 групп периодической системы Менделеева. В качестве примера можно привести свечение окиси цинка при прокаливании её при температуре свыше 880°C . При этом возникает яркое зелено-голубое свечение, которое становится еще более ярким, если нагрев вести в пламени горелки. Практического применения пока не имеет, но предполагается использование этого явления при конструировании газосветных ламп, а также при изучении явлений хемосорбции и катализа.

Триболюминесценция—свечение, возникающее при трении некоторых веществ или при механических деформациях: при раздавливании кристаллов также наблюдается свечение, которое именуют кристаллолюминесценцией (например, при трении сахара в темноте наблюдается голубоватое свечение). В обоих случаях свечение, в основном, возникает за счет ультрафиолетового излучения разряда, происходящего вследствие образования электрических полей у трущихся поверхностей и в местах разлома.

Солюминесценция—свечение, возникающее при прохождении ультразвуковых волн через растворы некоторых веществ. Это процесс сложный, связанный с электрическим разрядом в мелких пустотах (кавитациях), образующихся в жидкостях при прохождении ультразвука, и хемилюминесценцией, возникающей при реакции окисления растворенного вещества перекисью водорода, образующейся при разряде.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ

В химическом люминесцентном анализе наиболее широкое применение находит использование явления флуоресценции растворов, поэтому необходимо познакомиться с теми закономерностями, которые характерны для этого вида люминесценции. Однако, следует заметить, что перечисленные ниже закономерности применимы и для других видов люминесценции.

Правило Стокса — Лоимеля

Правило Стокса-Лоимеля устанавливает взаимоотношение между спектрами поглощения и люминесценции растворов и утверждает, что спектр флуоресценции раствора и его максимум всегда сдвинут по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону больших длин волн, т.е. в красную сторону спектра. Согласно правилу, вещества, поглощающие ультрафиолетовый свет, могут флуоресцировать любым светом. Если же флуоресценция возбуждается синим светом, то вещества не могут светиться фиолетовым светом, а только зеленым, желтым, красным, т.е. таким светом, который соответствует большим длинам волн.

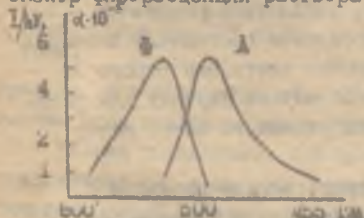


Рис. 3. Спектры поглощения A и флуоресценции B люминесцентного раствора флуоресценции.

Практическое приложение этого правила следует из самой формулировки правила: позволяет определять, в какой области длин волн будет флуоресцировать вещество при облучении его тем или иным светом. Правило Стокса-Лоимеля становится более понятным при графическом его выражении (рис. 3). На рисунке 3 на оси абсцисс отложены длины волн, а по оси ординат — величины, пропорциональные интенсивности.

ностям флуоресценции и коэффициентам поглощения. Из рисунка следует, что флуоресценция имеет максимум поглощения при 490 мкм и максимум флуоресценции при 320 мкм. Расстояние между максимумами называется стоксовым смещением. Область перекрытия спектров поглощения и флуоресценции называется антистоксовой областью излучения.

Согласно квантовым представлениям правило Стокса обозначает, что кванты флуоресценции всегда меньше квантов поглощаемого света, возбуждающего свечение. Это положение наглядно иллюстрируется рис. 4., где показано, что уменьшение величины кванта поглощенной энергии обусловлено потерями избыточной колебательной энергии в окружающую среду или вследствие перераспределения внутри самой молекулы.

Правило Стокса-Ломмеля носит статистический характер и неверно в деталях. Так, правило Стокса-Ломмеля не учитывает возможность преобразования части колебательной энергии молекулы в световую, в результате чего кванты флуоресценции могут быть равны или превышать поглощенные кванты энергии (пунктирные стрелки на схеме 1, рис. 1) — антистоксовое излучение. Кроме того, согласно правилу Стокса-Ломмеля, спектр флуоресценции вещества должен зависеть от длины волны возбуждающего света. На практике, подтвержденной огромным фактическим материалом, такая зависимость отсутствует: для каждого вещества характерен свой постоянный спектр флуоресценции, не зависящий от возбуждающего света. Это строго выполняется для конденсированных систем и во многих случаях для растворов, но при условии, что длины волн возбуждающего света лежат в области поглощения раствора.³

Объясняется этот факт тем, что непосредственные переходы с высоких колебательных уровней V_{2-4} возбужденного состояния (рис 1) на практике не осуществляются, поскольку за ничтожно малое время $10^{-11} - 10^{-13}$ сек молекулы успевают растратить значительную часть колебательной энергии. В результате к моменту излучения в возбужденной молекуле остается запас энергии, среднее значение которого определяется температурой среды. Так как температура обычно невысока, то состояние молекулы соответствует низким колебательным уровням (преимущественно V_0) возбужденного состояния, при переходе с которого и осуществляется флуоресценция.³ Поскольку расстояние между нормальными и возбужденными уровнями определяется свойствами молекулы (или атома), то становится понятным, что для каждого вещества характерен свой спектр излучения.

Правило зеркальной симметрии Левшина

Для многих органических веществ (но не для всех) со сложным строением молекул установлено еще одно важное соотношение спектров — правило зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции:

Нормированные спектры поглощения и квантованные (выраженные числом квантов, приходящихся на каждый спектральный интервал) спектры люминесценции, изображенные в шкале частот, являются зеркально симметричными друг относительно друга по отношению к прямой, проходящей через точку их пересечения перпендикулярно оси абсцисс (пунктирная прямая на рис. 4). На рис. 4 по оси ординат отложены коэффициенты поглощения вещества ($\alpha \cdot 10^{-5}$) для спектра поглощения и квантовые интенсивности для спектра излучения. Пунктирная линия соответствует частоте чисто электронного перехода ν_0 , которая равна $\nu_f + \nu_n = 2\nu_0$, где ν_f и ν_n — симметричные частоты флуоресценции и поглощения. При выполнении зеркальной симметрии наблюдается линейная зависимость между $\Delta\nu = \nu_n - \nu_f$: при построении

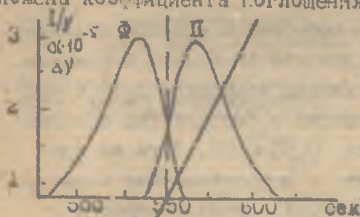


Рис. 4. Спектры поглощения (П) и флуоресценции (Ф) красителя родамина 6Ж в ацетоне.

графика в координатах $\Delta\nu$ и ν_n получается прямая линия с тангенсом угла наклона, равным 2.

Теория показывает, что зеркальная симметрия спектров может осуществляться лишь для молекул с одинаковым строением систем энергетических уровней её нормального и возбужденного состояний. Практическое значение правила Левшина таково, что оно позволяет определить частоту чисто электронного перехода для веществ, подчиняющихся этому правилу. Кроме того, для таких веществ можно получить сведения о недостающем спектре (зная спектр флуоресценции, можно построить спектр поглощения и наоборот). Отклонение от правила зеркальной симметрии позволяет определить характер отклонений в строении энергетических уровней молекул и вероятностей переходов между ними от условий симметрии, что имеет значение при построении теории различных процессов. В последнее время надеяно, что правило Левшина наблюдается и для многих разреженных паров.

Выход люминесценции. Закон Вавилова

Для количественной характеристики эффективности люминесцентного процесса применяются понятия энергетического и квантового выхода, введенные С.И. Вавиловым. Эти понятия легли в основу количественных исследований энергетики процессов люминесценции.

Энергетическим выходом $V_Э$ называется отношение излучаемой энергии люминесценции $E_л$ к энергии возбуждения $E_п$, поглощенной люминесцирующим веществом:

$$V_Э = \frac{E_л}{E_п}$$

Энергетический выход зависит от природы вещества и способа возбуждения. При фотолюминесценции некоторых веществ он близок к единице. При катодолюминесценции он значительно меньше — порядка 0,1, а при электродолюминесценции кристаллических веществ в большинстве случаев удается достигнуть выхода только порядка 0,01–0,02. В то же время электродолюминесценция газов происходит с энергетическим выходом, близким к единице. В принципе, в некоторых случаях энергетический выход люминесценции может даже превышать единицу, в этом случае люминесцирующее вещество должно охлаждаться. Однако, на опыте этого, никто не наблюдал.

Квантовым выходом $V_к$ называется отношение числа квантов люминесценции к числу поглощенных квантов возбуждающего света:

$$V_к = \frac{N_л}{N_п}$$

Между энергетическим и квантовым выходами существует следующее соотношение:

$$V_Э = \frac{E_л}{E_п} = \frac{h\nu_л N_л}{h\nu_п N_п} = \frac{\nu_л}{\nu_п} V_к = \frac{\lambda_п}{\lambda_л} V_к$$

Из приведенного соотношения следует, что численная величина квантового выхода больше, чем энергетического во столько раз, во сколько раз частота возбуждающего света больше средней частоты излучения (при монохроматическом возбуждении) или во сколько раз средняя длина волны люминесценции превышает длину волны возбуждающего света. В некоторых случаях при возбуждении коротковолновым излучением это различие может быть очень значительным: в два раза и больше.

ше), например, при возбуждении коротковолновыми ультрафиолетовыми лучами, рентгеновскими и γ -лучами.

Выход люминесценции зависит от ряда факторов: длины волны возбуждающего света, концентрации люминесцирующего вещества, температуры, наличия примесей и др.

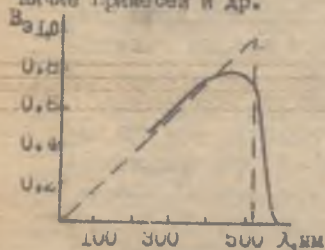


Рис. 5. Зависимость энергетического выхода люминесценции водноаммиачного раствора флуоресцеина от длины волны возбуждающего света.

Закон Вавилова устанавливает зависимость энергетического выхода от длины волны возбуждающего света и формулируется следующим образом:

"При возбуждении люминесценции коротковолновой частью спектра поглощения величина энергетического выхода растет пропорционально длине волны возбуждающего света; затем на некотором спектральном интервале выход не изменяет своей величины при увеличении длины волны возбуждающего света, после чего в области наложения спектров поглощения и излучения происходит резкое падение выхода". Графически этот закон выражается на рис. 5.

Пунктирная кривая показывает теоретический ход кривой (если бы строго соблюдался закон эквивалентов Эйнштейна); причем, максимум энергетического выхода достигается при частоте электронного перехода:

Линейное увеличение энергетического выхода с ростом длины волны возбуждающего света обусловлено уменьшением разницы между величиной кванта поглощенного света и излучаемого при люминесценции: в выражении $W_э = E_л / E_п E_к$ остается постоянной, а $E_п$ уменьшается, и все выражение в пределе стремится к единице. Избыток энергии поглощенного кванта по сравнению с энергией излученного расходует на внутримолекулярные колебания, т.е. переходит в тепло. Прямолинейный участок зависимости энергетического выхода от длины волны возбуждающего света соответствует постоянству квантового выхода. Это можно показать математически. Энергетический выход пропорционален длине волны возбуждающего света: $W_э = \alpha \lambda_л$. Квантовый выход связан с энергетическими выражениями:

$$W_{кв} = \frac{\lambda_л}{\lambda_n} W_э = \frac{\lambda_n \cdot \alpha \lambda_л}{\lambda_n} = \alpha \lambda_л = const.$$

Таким образом, квантовый выход остается постоянным.

Разумеется, что увеличение энергетического выхода не может продолжаться безгранично. В области перекрытия спектров поглощения и излучения, т.е. когда излучение становится антистоксовым, происходит резкое падение энергетического выхода. Квантовый выход также падает. Падение квантового и энергетического выходов происходит при некотором предельном значении длины волны возбуждающего света, характерного для каждого вещества. Например, для флуоресцеина - при 540 нм, для родамина В - при 620 нм, для эскулина - при 470 нм

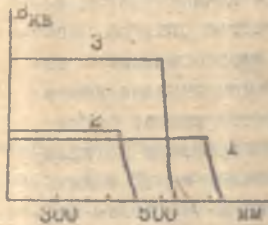


Рис. 6. Относительный квантовый выход люминесценции для различных веществ в функции длины волны возбуждающего света; 1-родамин; 2-эскулин; 3- флуоресцеин.

(см., например, рис. 6, где представлены экспериментальные данные). Обобщая экспериментальные данные, С.И. Вавилов дал следующую вторую формулировку своему закону: "Фотолюминесценция может сохранять постоянный квантовый выход, если возбуждающая волна преобразуется в среднем в более длинную, чем она сама. Наоборот, выход люминесценции резко уменьшается при обратном превращении длинных волн в короткие".

Закон Вавилова конкретизирует правило Стокса-Лоималля, и в нем подчеркивается возможность люминесценции при её возбуж-

дении светом с более длинной волной, чем свет люминесценции (антистоксова область возбуждения). Такая возможность реализуется вследствие того, что молекулы ещё до поглощения квантов света могут обладать значительным запасом колебательной энергии, которая, суммируясь с энергией поглощенных квантов, может приводить к излучению квантов с большей энергией, чем энергия поглощенных квантов.

Значение величины выхода люминесценции и влияние различных факторов на эту величину имеет большое значение для люминесцентного анализа. Очевидно, чем больше выход люминесценции для какого-то определенного вещества, тем чувствительнее аналитическая реакция, основанная на использовании излучения этого вещества. И вполне понятно, что из ряда условий, определяющих выход люминесценции, должны быть выбраны такие, при которых выход максимален. Отсюда ясно, что закон Вавилова широко используется при подборе оптимальных условий проведения экспериментов.

ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Выше мы отмечали, что различные факторы могут влиять на выход флуоресценции, вызывая его уменьшение. Процессы, вызывающие уменьшение выхода люминесценции, объединяются под общим названием тушения люминесценции. Все виды тушения подразделяются на две группы: С.И. Вавилов различает тушение 1-го и 2-го рода, а В.Л. Гевшин - внутреннее и внешнее тушение. Тушение 1-го рода, или внутреннее тушение вызывается процессами, связанными с особенностями строения молекул и с их преобразованиями, т.е. внутримолекулярными процессами, происходящими внутри центра свечения и не сопровождающимися уменьшением средней длительности возбужденного состояния. Такого рода тушение сопровождается изменением свойств молекулы, изменением внутримолекулярного взаимодействия её частей, а, следовательно, изменением как спектров поглощения, так и спектров люминесценции.

Вопрос о тушении первого рода можно решать в двух аспектах: в физическом, который сводится к решению вопроса о причинах внутренних безизлучательных переходов в молекулах, и в химическом, который ставит своей задачей изучение преобразования вещества при его переходе из флуоресцирующего в нефлуоресцирующее состояние.

Тушение второго рода, или внешнее тушение, обусловлено воздействием внешних факторов на центр свечения, в результате которого энергия возбуждения переходит в тепло или излучение посторонних молекул. При этом наблюдается уменьшение средней длительности возбужденного состояния, однако, свойства флуоресцирующей молекулы, её структура и внутримолекулярные связи остаются неизменными, также, как и спектр поглощения и флуоресценции.

Рассмотрим влияние некоторых факторов на выход и интенсивность люминесценции.

1. Зависимость выхода и интенсивности флуоресценции от концентрации флуоресцирующего вещества.

Выход флуоресценции экспоненциально зависит от концентрации флуоресцирующего вещества, что выражается формулой, предложенной Савиловым:

$$V = V_0 e^{-k/C - C_0/C},$$

где V_0 - выход флуоресценции при максимальном разбавлении флуоресцирующего вещества;

C_0 - концентрация, при которой наблюдается уменьшение выхода флуоресценции, т.е. начинается концентрационное тушение.

— пороговая концентрация,

C — концентрация;

k — константа, характеризующая люминесцентное вещество.

Величины C_0 и k являются специфичными как для различных люминесцирующих веществ, так и для одного вещества в различных растворителях.

Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации флуоресцирующего вещества выражается следующим уравнением:

$$I_l = I_0 K C d,$$

где I_l — интенсивность люминесценции; K — константа;

I_0 — интенсивность падающего света; C — концентрация;

d — толщина слоя раствора.

Из приведенной формулы следует, что интенсивность люминесценции прямо пропорционально возрастает с увеличением концентрации люминесцирующего вещества. Графическое изображение этой зависимости, построенной на основании экспериментальных данных, имеет вид кривой с максимумом, т.е. по достижении предельного значения интенсивности при дальнейшем увеличении концентрации люминесцирующего вещества начинает уменьшаться, и при некоторых значениях концентрации люминесценция уже практически не наблюдается. Это падение обусловлено концентрационным тушением люминесценции.

При выполнении люминесцентного анализа необходимо помнить о наличии концентрационного тушения и четко представлять, что одной и той же интенсивности флуоресценции могут соответствовать две концентрации одного и того же вещества. Для надежного суждения о концентрации люминесцирующего вещества в растворе необходимо убедиться, на какую сторону от максимума кривой зависимости интенсивности от концентрации лежит измеренная интенсивность. Это можно сделать путем повторного измерения интенсивности после разбавления анализируемого раствора. На практике обычно работают в области больших разбавлений, т.е. в области прямолинейной зависимости; для большинства веществ она лежит в пределах концентрации $10^{-7} - 10^{-4}$ моль/литр. Обычно пользуются калибровочной кривой.

Концентрационное тушение вызывается образованием в концентрированных растворах сложных частиц — ассоциатов, состоящих из двух и более молекул люминесцирующего вещества. В большинстве случаев ассоциаты не обладают люминесцирующей способностью, и образование их в растворе приводит к тушению люминесценции вследствие двух причин.

Ассоциаты поглощают часть возбуждающего света, но их поглощение неактивно, оно не вызывает возбуждения люминесценции. В результате часть поглощенной энергии тратится бесполезно, что приводит к уменьшению выхода свечения. Число ассоциированных молекул растет с возрастанием концентрации раствора, что приводит к значительному уменьшению расстояния между частицами. Для большинства веществ концентриционный барьер лежит в области 10^{-4} – 10^{-3} г-моль, что соответствует расстоянию между молекулами в 25–100 Å. Это расстояние значительно меньше длины волны света, но не превышает линейные размеры флуоресцирующих молекул. Безизлучательный обмен поглощенной энергии внутри ассоциата относится к процессам внутреннего тушения вследствие неактивного поглощения.

Другой причиной концентриционного тушения является то, что ассоциаты обладают спектром поглощения, перекрывающимся со спектром излучения неассоциированных молекул-мономеров. Это дает им возможность отнять у некоторых возбужденных молекул энергию возбуждения резонансным путем. Вероятность этого процесса также увеличивается при увеличении концентрации ассоциатов в растворе. Перейдя с мономера на ассоциат, энергия возбуждения тратится на нагрев. Такое концентриционное тушение, вызванное миграцией энергии, относится к случаю внешнего тушения.

2. Влияние температуры на флуоресценцию.

Повышение температуры обычно снижает выход и интенсивность флуоресценции. Для растворов флуоресцирующих органических веществ повышение температуры приводит к уменьшению вязкости растворителя и увеличению колебательной энергии молекул. Уменьшение вязкости косвенно сказывается на уменьшении выхода флуоресценции молекул в растворе. Увеличение колебательной энергии молекул ведет к ослаблению внутримолекулярных связей и может вызвать переход молекулы в другую модификацию или диссоциацию её, особенно после поглощения ее кванта света, а, следовательно, к безизлучательным переходам, приводящим к уменьшению выхода флуоресценции. Безизлучательные переходы наглядно представляются потенциальными кривыми на рис. 7, в координатах потенциальная энергия (по оси ординат) – расстояние между двумя колеблющимися частями молекулы.

Рис. 7а относится к случаю перехода молекулы в нормальное состояние безизлучательным путем. Кривая 1 представляет потенциальную кривую невозбужденной молекулы. При повышении температуры значительно увеличивается колебательная энергия движущейся молекулы, и поглощение энергии возбуждения может приводить на достаточно высоком колебательном уровне (точка А). Переход в нормальное

состояние происходит безизлучательным путем в точке В (кривая П - потенциальная энергия возбужденной молекулы).

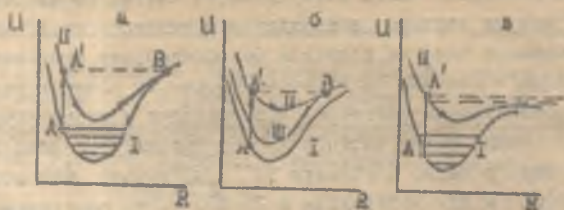


Рис. 7. Потенциальные кривые для различных случаев температурного тушения.

Рис. 7 б соответствует тому случаю, когда после возбуждения /А - А'/ молекула безизлучательным путем переходит в иное, отличное от нормального I, устойчивое состояние III, соответствующее некоторому новому модифицированному состоянию молекулы. Причем, как и в предыдущем случае, безизлучательный переход возможен, благодаря наложению потенциальных кривых П и III в точке В.

Рис. 7 в соответствует случаю диссоциации возбужденной молекулы. При этом, естественно, квант света не испускается, и выход люоресценции вещества снижается.

Рассмотренные случаи безизлучательных переходов поясняют механизм температурного тушения и относятся к случаям внутреннего тушения. Возможно и внешнее температурное тушение, которое осуществляется при столкновениях возбужденной молекулы с невозбужденной, чему способствует увеличение температуры (уменьшается вязкость раствора и возрастает скорость движения атомов и молекул). При таких соударениях происходит тушение свечения первой молекулы; если же вторая (невозбужденная молекула или частица) способна люминесцировать, то может возникнуть её свечение, отличное от свечения частиц первого вещества по спектру и по другим свойствам. Такое свечение называется релаксированным.

Зависимость интенсивности свечения кристаллофосфоров от температуры имеет сложный вид. При равномерном увеличении температуры кристаллофосфора интенсивность свечения его вначале возрастает, достигает какого-то максимума, затем интенсивность с ростом температуры падает, вновь возрастает и вновь падает. Если эту зависимость выразить графически в координатах интенсивность свечения - температура, то кривая будет иметь несколько максимумов, причем, число их и высота пиков зависит от природы активатора.

Объясняются эти пики (или максимумы) следующим образом: Большинство кристаллофосфоров имеет несколько систем ловушек электронов разной энергетической глубины, которые заполняются электронами при возбуждении. При нагревании кристаллофосфора электроны высвобождаются вначале с самых мелких ловушек, затем, с ростом температуры с более глубоких. Если ловушки по энергетической глубине различаются достаточно сильно, то высвобождение каждой из них будет происходить при определенных температурах.

При повышении температуры освобождение электронов с ловушек одинаковой глубины будет ускоряться. Благодаря этому, свечение вначале возрастает, затем при некоторой температуре достигает максимума, после чего начинает спадать вследствие уменьшения числа электронов, локализованных на ловушках данной глубины. При дальнейшем возрастании температуры начинают высвобождаться электроны с более глубоких ловушек и появляется новый пик свечения и т.д. Вся кривая свечения называется кривой термического свечения.

Температурное тушение кристаллофосфоров связано не только с воздействием температуры на центр свечения, что соответствует внутреннему тушению, но и другими процессами. Так, при нагревании центры свечения нейтрализуются электронами валентной зоны вследствие увеличения их колебательной энергии. В результате эти центры уже не могут служить местом рекомбинации с возбужденными электронами. Образовавшиеся вследствие ухода электронов дырки, перемещаясь по валентной зоне, локализируются на центрах тушения, где они рекомбинируют с возбужденными электронами, но свечение при этом не возникает.

Тушение люминесценции посторонними веществами

Наличие посторонних веществ или примесей часто приводит к тушению люминесценции как растворов, так и твердых веществ, в том числе и кристаллофосфоров. В ряде случаев примеси могут приводить к изменению цвета флуоресценции, а часто даже к возникновению флуоресценции органических веществ. Именно на различии флуоресценции (её интенсивности или спектрального состава) органических веществ в присутствии и отсутствии примесей основывается большинство аналитических определений этих примесей. По своей природе этот вид тушения может носить либо химический, либо физический характер. В первом случае тушение возникает в результате образования новых нелюминесцирующих веществ при взаимодействии люминофора с теми

телем. Признаками химического тушения флуоресценции могут служить: изменение спектров поглощения люминесцирующего вещества при добавлении к нему тушителя; отсутствие восстановления величины выхода люминесценции при разбавлении раствора, наличие достаточно большой концентрации тушителя (одного порядка с концентрацией люминофора).

Физическое тушение люминесценции осуществляется за счет передачи энергии возбужденной молекуле (тушителя). При этом возможны два случая передачи энергии: нерезонансный и резонансный. В первом случае энергия передается путем прямых столкновений молекул люминофора и тушителя, причем, ощутимый эффект возникает при достаточно высокой концентрации тушителя. При резонансном тушении даже очень малые количества тушителя вызывают сильный эффект. Характерным признаком второго случая передачи энергии является наличие зон перекрывания в спектрах излучения люминофора и поглощения тушителя.

В кристаллофосфорах ионы тушителя создают дефекты решетки, являющиеся центрами тушения. Механизм тушащего действия таких центров описан выше (в разделе влияния температуры); кроме того, возможен резонансный переход энергии возбуждения с центра свечения на центр тушения.

Тушение люминесценции, как правило, носит селективный характер. Амидин, являясь весьма активным тушителем свечения флуоресцина, практически не тушит свечения фринин-сульфата. Гваякол, наоборот, активно тушит свечение хинин-сульфата и мало влияет на свечение флуоресцина.

К тушителям первого рода (нерезонансный) относятся ионы брома, иода, сульфат-ионы, т.е. восстановители. Для многих классов веществ активными тушителями являются ионы-окислители. Эффективность тушителя зависит от природы растворителя.

Влияние природы растворителя на величину η^0 и на выход люминесценции от флуоресценции

Сдвиги и выход флуоресценции органических веществ в растворах могут меняться в зависимости от природы растворителя и значения pH. Это особенно заметно у веществ углеводородов (как ароматических, так и алифатических) и веществ остаточной природы, давая лишь к небольшому сдвигу спектров, но не влияя без изменения структуры спектров.

Для органических веществ, в состав которых входит кислород или азот или которые имеют кислотный или основной характер и обладают дипольным моментом, зависимость спектра флуоресценции от природы растворителя выражена гораздо сильнее. Например, диметил-нафтейродин (производное феназина) в растворе лигроина (1,86) флуоресцирует зеленым цветом, в хлороформе (4,95) — желтым, в этаноле 21,7) — оранжевым, в метаноле (32,5) — красно-оранжевым. В скобках приведены значения диэлектрической постоянной растворителя. Причина резко выраженного влияния природы растворителя на спектр флуоресценции органических веществ заключается в изменении химического взаимодействия люминесцентного вещества с растворителем, ведущее к образованию ассоциированных молекул.

Влияние среды на выход флуоресценции растворов сказывается следующим образом. Подавляющее большинство применяемых люминесцентных органических реактивов — либо слабые органические кислоты, либо слабые основания, либо вещества, имеющие несколько функциональных групп и проявляющие как кислотные, так и основные свойства, либо соли слабых кислот и оснований. Следовательно, при растворении этих веществ следует учитывать диссоциацию, которая зависит от среды, т.е. от pH раствора. Этот учет среды тем более необходим, так как флуоресценция иона какого-либо соединения отлична от флуоресценции недиссоциированной молекулы. Например, ион акридина флуоресцирует зеленым светом, а молекула недиссоциированного основания — фиолетовым. Или другой пример: молекулы α - и β -нафтолов флуоресцируют фиолетовым светом, в то время как ионы α -нафтола — зеленовато-голубым, а β -нафтола — фиолетовым. В зависимости от величины pH люминесценция может либо возникать, либо полностью исчезать. Это обстоятельство позволяет использовать такие вещества в качестве кислотно-основных флуоресцентных индикаторов, в особенности, при титриметрических определениях в мутных и окрашенных средах, на фоне которых изменение цвета обычных индикаторов невозможно различить. Например, для α -нафтиламина при $pH > 4,6$ наблюдается сильная синяя люминесценция, которая в интервале от 3,8 до 3,4 значительно ослабляется и при $pH < 3,4$ отсутствует.

Следует отметить то обстоятельство, что степень диссоциации в значительной степени зависит от того, в каком состоянии находится люминесцирующая молекула: в нормальном или возбужденном состоянии. Так, например, константы диссоциации молекул в нормальном и возбужденном состоянии различаются по величине на 5-7 порядков.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Люминесцентный метод анализа обладает рядом особых свойств, делающих его во многих случаях совершенно незаменимым. По чувствительности, по удобству выполнения и по скорости получения результатов люминесцентный анализ может быть поставлен на первое место.

Абсолютная чувствительность люминесцентного метода весьма высока. В принципе, надлежащая аппаратура позволяет регистрировать свечение даже одной молекулы. нередки случаи анализа миллиардных долей грамма вещества. Относительная концентрация вещества также может быть весьма малой: для ярко люминесцирующих веществ она составляет величину порядка 10^{-10} г/г.

Важным свойством люминесцентного анализа является и то, что его проведение, как правило, не вызывает разрушения вещества, в результате чего анализ может быть многократно повторен на одной и той же пробе. Это свойство очень существенно, если анализируются уникальные объекты, восстановить которые невозможно: образцы минералов, археологические и палеонтологические находки, объекты исследования судебной медицины, служившие вещественными доказательствами преступлений, и т. п.

Люминесцентный анализ может быть использован для веществ способных люминесцировать, или для веществ, которые с помощью химических реакций могут быть сделаны люминесцирующими, или, наконец, для веществ, сильно тушащих люминесценцию.

Люминесцентный анализ подразделяют на два вида: сортовой, иногда называемый анализом обнаружения или разделения, и химический лю-

минесцентный. Сортовой анализ состоит в установлении неоднородности объекта, какутогося в видимом свете однородности, без определения его химического состава. К таким случаям относятся: обнаружение остатков вымерших животных и растений в кусках спрессованных отложений, установление смешения различных сортов продуктов, засорение продуктов чужеродными на глаз примесями, определения границ распространения на коже различных кожных заболеваний, обнаружение невидимых глазу надписей, сделанных прозрачными веществами, сортировка земли, бумажки, оптических стекол, дефектность деталей машин и по. и пр.

У химического люминесцентного анализа следует для установления состава веществ и количественного определения как основного вещества, так и примесей находится в веществе. У химического люминесцентного анализа подразделяется на качественный и количественный люминес-

Качественный люминесцентный анализ служит для обнаружения или открытия отдельных элементов или ионов, входящих в состав вещества с помощью аналитических флуоресцентных реакций. Методика выполнения флуоресцентных реакций, как правило, микрохимическая: капелльная, кристаллоскопическая и т.д. Наличие искомого вещества может устанавливаться или по появлению люминесценции или по её тушению (полному или частичному). Качественный анализ проводится либо по наблюдению собственной люминесценции неорганических и в особенности органических веществ, либо по возникновению свечения после обработки люминесцентным реагентом: вследствие образования флуоресцирующих комплексов с органическими реагентами или путем образования кристаллофосфоров. Иногда качественный люминесцентный анализ проводится путем сравнения спектра излучения исследуемого вещества со спектром стандартного образца при облучении их ультрафиолетовыми лучами. На основании такого сравнения делается заключение о наличии определяемого элемента в веществе или присутствии в веществе посторонних примесей. Известны и другие методики качественных наблюдений. Например, редкоземельные элементы обнаруживаются по кривым термовосвещения, или методом перлов (последний чаще всего применяют для исследования соединений урана).

Под количественным люминесцентным анализом подразумевается совокупность методов определения содержания вещества, основанных на наблюдении или измерении интенсивности свечения флуоресцирующего вещества. Практически в количественном анализе следует различать две группы методов. К первой группе методов относятся количественные определения, основанные на наблюдении свечения (возникновения его, по изменению цвета флуоресценции). Фактически это разновидность обычного количественного химического анализа, в котором флуоресценцию используют как индикатор в титриметрических определениях. Существуют флуоресцентные индикаторы, применяемые при кислотно-основном титровании в мутных и окрашенных средах, свечение которых меняется в зависимости от величины pH; окислительно-восстановительные флуоресцентные индикаторы, меняющие интенсивность и цвет флуоресценции в зависимости от величины окислительно-восстановительного потенциала; металлофлуоресцентные индикаторы, применяемые при комплексометрическом титровании (индикатор образует с определяемым элементом флуоресцирующее соединение); адсорбционные флуоресцентные индикаторы, меняющие свечение в зависимости от сорбционных свойств определяемого вещества; хемиллюминесцентные индикаторы, свечение которых возникает при определя-

ном значении рН раствора или при определенном значении окислительно-восстановительного потенциала системы.

Ко второй группе методов относятся также методы количественного анализа, которые основаны на измерении интенсивности люминесценции определяемого вещества. Количественный люминесцентный анализ впервые стал применяться в Советском Союзе. Методы количественного анализа для ряда веществ были разработаны М.А.Константиновой-Шлезингер. Для количественного люминесцентного анализа, по существу, пригодны те же приемы, что и для качественного. Изучается количество возбуждающего света, фактически поглощаемое веществом, величина поглощения и рассеяния света люминесценции при выходе его из глубины вещества наружу, строго учитываются влияние тулагих примесей, чувствительность регистрирующей излучение спектральной установки к свету различных волн и другие особенности эксперимента. Из многих существующих методик остановимся на двух.

Метод построения калибровочного графика основан на построении зависимости интенсивности свечения вещества от его количества в растворе. Для этого готовят ряд стандартных растворов с различным содержанием определяемого вещества и снимают зависимость интенсивности свечения, пропорциональной показаниям амплитудного прибора (например, милливольтмикромперметра) от количества вещества в растворе. Затем определяется интенсивность свечения раствора с неизвестным содержанием вещества и по калибровочному графику по найденной интенсивности находится содержание определяемого вещества.

Метод добавок, основанный на измерении прироста интенсивности флуоресценции определяемого вещества после внесения в исследуемый раствор определенного его количества. Зная интенсивность исследуемого раствора, а также интенсивность раствора с добавкой известного количества определяемого вещества и, кроме того, зная, интенсивность холостого опыта, можно рассчитать количество определяемого элемента в процентах по формуле, которая выводится следующим образом:

В раствор введено $C_A \cdot 10^{-6}$ г определяемого элемента, а I_X — интенсивность флуоресценции исследуемого раствора.

В то же время известному количеству определяемого элемента X соответствует интенсивность $I_X - I_0$, где I_0 — интенсивность свечения холостого опыта. Из полученной пропорции получаем:

$$X = \frac{C_A (I_X - I_0) \cdot 10^{-6}}{I_X - I_0}$$

Если учесть разбавление раствора и перевести в процентное содержание, то окончательная формула имеет вид:

$$X\% = \frac{C_A(I_x - I_0) \cdot V_1 \cdot 10^{-6}}{(I_A - I_x) \cdot V_2 \cdot N}$$

где V_1 — объем раствора, в котором растворена навеска N в граммах вещества/, в мл.

V_2 — объем раствора, взятого для анализа, в мл.

I_d — интенсивность флуоресценции раствора с введенной добавкой.

АППАРАТУРА ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Основными узлами любой установки для выполнения люминесцентного анализа являются: источник возбуждающей радиации (возбуждения люминесценции); первичное монохроматизирующее устройство; люминесцирующий объект; вторичное монохроматизирующее устройство и приемник лучистой энергии люминесценции. При выполнении сортового и качественного химического люминесцентного анализа достаточно иметь источник ультрафиолетового света и набор светофильтров (первичное монохроматизирующее устройство) для выделения нужной области излучения. Для выполнения количественного химического люминесцентного анализа необходим набор остальных вышеперечисленных узлов.

Источники возбуждения люминесценции

Источники возбуждения люминесценции должны отвечать ряду требованиям. Например, излучение должно быть достаточно интенсивным, иметь надлежащий спектральный состав и, что особенно важно, отличаться большой стабильностью в работе. На практике обычно можно использовать следующие источники света: тепловые источники света, электрическую дугу или искру и газоразрядные лампы. На практике широкое распространение нашли ртутные газоразрядные лампы, так как они имеют большое число интенсивных линий в ультрафиолетовой области спектра. Кроме того, относительно высокая упругость паров ртути при невысокой температуре и ее сильная химическая активность паров ртути обуславливают значительный срок службы ламп и простоту их эксплуатации.

В зависимости от давления паров ртути, развивающегося при работе лампы, различают лампы низкого давления ($10^{-2} \pm 1$ мм рт. ст.), высокого ($1,34 \pm 3$ атм.) и сверхвысокого давления (от 3 до нескольких сот атмосфер).

Отечественной промышленностью выпускается несколько типов ламп низкого давления, которые в зависимости от назначения подразделяются на люминесцентные, эритемные, бактерицидные и длинноволновые УФ-лампы.

Люминесцентные лампы делаются на лампы холодного белого света УБЗ, дневного света (ДЗ) и белого света (БС).

Эритемные увиолевые лампы типа ЭУВ-15 служат для медицинских целей. Длина волны в них служит трифосфат кальция, активированный таллием, максимум излучения лежит в области 310-320 мкм.

Бактерицидные увиолевые лампы типа БУВ-15, БУВ-30 служат источниками излучения в коротковолновой ультрафиолетовой области (главным образом при 254 мкм). Длина волны отсутствует, излучение в видимой области спектра мало, поэтому такие лампы позволяют в некоторых случаях наблюдать флуоресценцию без светофильтров.

Длинноволновые УФ-лампы типа УФ0-1А, УФ0-5 служат, главным образом, для возбуждения люминесценции. На внутренней стенке колбы нанесен люминофор, максимум излучения лежит при 365 мкм.

Для облегчения зажигания лампы низкого давления в них вводятся небольшие количества инертных газов (аргон, неон), которые имеют потенциал возбуждения выше, чем у ртути. Инертные газы служат для поддержания электронной температуры, но в излучении участия не принимают. Кроме того, они предохраняют катоды от расплавления в моменты включения ламп.

К лампам высокого давления относятся лампы ртутно-кварцевые лампы типа РК-2, РК-4, РК-7, РК-6, различающиеся между собой мощностью излучения и электрическими параметрами. Они предназначены для работы в сети переменного тока, хотя некоторые из них могут работать в сети постоянного тока (РК-4, РК-7). Номинальная мощность ламп составляет для РК-2 375 Вт, для РК-4 400 Вт, для РК-7 - 100 Вт (для ламп низкого давления люминесцентные лампы устанавливаются и они после типа лампы, например, БУВ-15). Мощность лампы 15 Вт. Если необходимо, чтобы интенсивность излучения была постоянной, то приближенный контроль за стабильностью следует осуществлять в том случае, когда напряжение на электродах лампы, так же как и яркость и интенсивность излучения, сильно зависит от из-

менения напряжения в сети, в то время как напряжение на электродах остается почти постоянным.

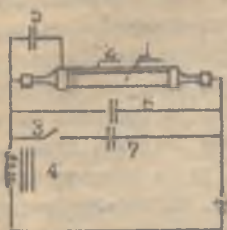


Рис. 8. Схема включения в сеть лампы типа ПР4: 1—лампа ПР4, 2—конденсаторная полоска, 3—кнопка, 4—дроссель, 5, 7—конденсаторы на напряжение 300–500в емкостью соответственно 0,001 мкФ, 0,0005 мкФ, 2, 3 мкФ, 0,05 мкФ.

В процессе работы ртутной лампы на стенках трубки появляется налет продуктов распада электродов и впадение в кварц загрязнений, находящихся на внешней поверхности трубки (пыль, отпечатки пальцев и пр.). Это приводит к уменьшению интенсивности излучения и изменению его спектрального состава, так как коротковолновое излучение ослабляется сильнее длинноволнового. Схема включения лампы типа ПР4 приведена на рисунке 8.

Ртутные лампы сверхвысокого давления изготавливаются трубчатой формы (типа ДРЛ) с мощностью от 80 до 1000 ват, шаровой и эллипсоидной формы

(тип ДРШ-250, ДРШ-500 и т.д.; при этом указывается мощность лампы) с мощностью от 50 вт до 2 кВт и выше. От ламп высокого давления они отличаются меньшим размером светящегося промежутка, большей яркостью и, как правило, наличием третьего электрода, служащего для облегчения зажигания. Лампы наполнены строго дозированным количеством ртути с небольшим добавлением инертного газа.

Основные неисправности лампы типа ПР4 и способы устранения их приведены в приложении [10].

Монохроматизирующие устройства

Свет возбуждающего источника в видимой области спектра мешает наблюдению и измерению люминесценции и его приходится утилять с помощью монохроматизирующих устройств, пропускающих возбуждающее излучение и поглощающих мешающую область спектра. Это не всегда просто, и тем больше возникает трудностей, чем больше у источника света постороннего излучения, т.е. чем больше размах спектр излучения источника. Кроме того, неиспользуемое излучение источника переходит, в конечном счете, в тепло, что приводит к перегреву ча ти аппаратуры и наблюдателю. Это обстоятельство

качестве таких монохроматизирующих устройств применяются так называемые светофильтры.

Светофильтром может служить всякая среда, пропускающая часть падающего на неё излучения и задерживающая (поглощающая) остальную. Удобнее всего и наиболее употребительны стеклянные светофильтры в виде плоскопараллельных полированных пластин. Иногда употребляют жидкостные или даже газовые светофильтры; в них поглощающий раствор (или газ) помещают в кюветы с параллельными плоскими стенками из прозрачного стекла или оптического кварца. Группа стеклянных светофильтров может быть дополнена светофильтрами, изготовленными из подходящих пластинок, желатиновых пленок, окрашенных красителями. Отличительной особенностью этих светофильтров является неизменность их оптических характеристик, в то время как оптические свойства жидкостных и газовых светофильтров могут варьироваться по желанию экспериментатора.

При характеристике светофильтров указывают длину волны, отвечающую максимуму пропускания светофильтра λ_{max} и границу пропускания светофильтра $\lambda_{\text{гп}}$. Под термином "граница пропускания" понимают те максимальную и минимальную длины волн, при которых коэффициент пропускания в два раза меньше его максимального значения для данного стекла. Коэффициент пропускания монохроматического света светофильтром толщиной 1 мм в реальных условиях с учетом потерь света в результате отражения светофильтром толщиной 1 мм равен:

$$T = (1 - \Gamma)^2 \cdot 10^{-d \cdot D_{\lambda}}$$

где: D_{λ} - показатель поглощения стекла для света с длиной волны λ ;

Γ - коэффициент отражения, равный $\Gamma = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$, где n - показатель преломления стекла.

С целью выделения ультрафиолетового света для возбуждения флуоресценции наиболее широко применяют светофильтры марок УФС-1 (полоса пропускания лежит при толщине 2 мм в области 250-420 мкм), УФС-2 (270-380 мкм), УФС-3 (320-390 мкм), УФС-4 (340-390 мкм). Последний светофильтр более термостойкий; для теплозащиты светофильтров применяются специальные светофильтры марок СЭС-5, СЭС-14, СЭС-16. При возбуждении люминесценции фиолетовым или синим светом употребляют светофильтры марок ФС-1 (320-480 мкм), ФС-3 (270-480 мкм), ФС-7 (280-450 мкм). Для выделения узких спектральных областей возбуждения излучения используют различные наборы светофильтров.

Часть возбуждающего света может вследствие отражения от свето-

приемник излучения вместе со светом люминесценции. Для устранения этого явления, а также для выделения той или иной области люминесцентного излучения применяют специальные цветные светофильтры марок СЭС-9, СЭС-11, ЭС-3, ЭЭС-1, ЭЭС-4, а также марок КС, КС, ОС. Комбинация двух светофильтров, установленных до и после объекта люминесценции, носит название скрещенных светофильтров.

При изучении спектров возбуждения, спектров люминесценции, при количественных измерениях, например, выходов и интенсивности люминесценции и вообще в тех случаях, когда необходимо выделение достаточно узких спектральных областей люминесценции, необходимо пользоваться монохроматорами. В зависимости от конкретных целей могут употребляться монохроматоры как со стеклянной оптикой, так и кварцевой. Для лучшей монохроматизации могут использоваться двойные монохроматоры. Наибольшее распространение в аналитических лабораториях получили: универсальный монохроматор типа УМ-2, зеркальный монохроматор типа ЗМР-3, двойной монохроматор типа ДМР-4.

Простейшая оптическая схема монохроматоров, в частности УМ-2, такова (рис. 10). Первый, или входной коллиматор (включая входную щель F_1 , первый объектив A_1) ограничивает входящий световой пучок и делает его параллельным. Диспергирующее устройство (состоящее из призм a и b), которое диспергирует сложный пучок на монохроматические составляющие. И второй, или выходной коллимитор (также состоящий из объектива A_2 и выходной щели F_2), собирает монохроматические составляющие в плоскости выходной щели, образуя спектр, из которого выходная щель вырезает узкий спектральный пучок. Относительная спектральная ширина μ монохроматического пучка определяется соотношением:

$$\mu = \lg \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \lg \frac{y_2}{y_1}$$



Рис. 10. Схема универсального монохроматора УМ-2 с призмой постоянного угла отклонения.

Универсальный монохроматор УМ-2, используемый в нашей лаборатории, работает в области длин волн от 380 до 1000 мкм. Выделение на выходной щели излучения разной длины волны достигается вращением барабана с нанесенной по спирали градуировкой, показывающей угол его поворота в градусах (от 0 до 3500°).

Кроме отдельных серийных монохроматоров для монохроматизации люминесценции могут использоваться специальные спектрографы, например, монохроматор-спектрограф МС-3, или фотофотометры, например, СФ-4.

Приемники и излучения

Для наблюдения и измерения интенсивности люминесценции (фототетрии) применяют различные приемники излучения, т.е. устройства, регистрирующие падающий на них свет. В качестве таких приемников могут служить: человеческий глаз (визуальное наблюдение), фотоэлемент, фотоумножитель, фотопластика, термостолбик и т.д.

Целесообразно различать приемники двух типов: селективные и неселективные. Неселективные приемники реагируют на полную мощность падающего на них излучения, независимо от его длин волн. К их числу относятся, например, термостолбики и болометры. В них все падающее излучение превращается в тепло, и возникающее этим люминесценцией теплотворит измеряется по величине эдв. произведенной силой, возникающей в спаях термостолбика или по изменению электрического сопротивления в болометре. В практике люминесцентного анализа они не применяются в связи с их малой чувствительностью.

Во втором типе в результате воздействия излучения образуются свободные носители зарядов, которые создают эффект или изменяют проводимость системы: фотоэлементы и фотосопротивления. В серийных флуориметрических приборах используются различные типы фотоэлементов; причем для усиления фототоков применяются специальные усилители или различные электронные схемы усиления.

Вместо внешних усилителей работают фотоэлектронные умножители (ФЭУ) различных типов, которые различаются типом и катодом, их характеристиками и спектральной чувствительностью. При регистрации света в области 210-300 мкм можно использовать ФЭУ-18, в области 300-700 мкм - ФЭУ-15, при длинах волн больших 500 мкм - ФЭУ-23, ФЭУ-25.

По принципу действия фотоумножители представляют собой фотоэлементы с внешним фотоэффектом. Внутри трубочки эвакуированной лампы (рис. 11) между фотокатодом (К) и анодом А у них дополнительно расположены несколько дополнительных электродов-динародов, называемых также эмитерами, на которые подается через делитель напряжения специальное напряжение. Фотокатод представляет собой полупроводниковый сурьмяно-цезиевый слой, нанесенный на внутреннюю поверхность тонкого олова баллона фотоумножителя. Динароды изготавливаются из ниобиевых пластинок, покрытых сурьмяно-цезиевым слоем. Падающий свет, попадая на фотокатод, выбивает из него электроны, которые ускоряются электрическим полем и попадают на первый динарод. Каждый из динародных электродов, попадая на поверхность эмиттера, выбивает из него несколько вторичных электронов. В свою очередь эти вторичные электроны также ускоряются электрическим полем и попада-

от на следующий эмиттер, где число выбитых электронов возрастает в 4-5 раз; общее число таких динодов (их еще называют каскадами

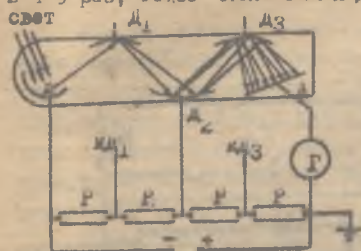


Рис. 11. Схема фотоэлектронного умножителя и схема его включения. К—фотокатод, А—анод, A_1, A_2, A_3 —диноды, Г—гальванометр, Р—сопротивления делителя напряжения.

усиления) зависит от типа ФЭУ и составляет от 9 до 13. В результате такого лавинообразного увеличения числа электронов на каждом из динодов первоначальный фототок усиливается в миллионы раз.

Напряжение, подаваемое на фотоумножитель должно быть тщательно стабилизированным, так как колебания напряжения могут сильно скакаться на степени усиления и силе тока в цепи. Поэтому для питания используется специальные высоковольтные выпрямители, например, выпрямитель ВС-22. Он представляет

собой стабилизированный источник напряжения от 300 до 4000 в, дающий ток нагрузки до 4 ма. Регулируя напряжение источника, можно в широких пределах менять чувствительность умножителя.

Следует отметить, что даже в том случае, когда излучение не попадает в фотоумножитель, в его цепи регистрируется так называемый темновой ток, который можно понизить на несколько порядков глубоким охлаждением ФЭУ.

Для измерения фототоков применяются высокочувствительные гальванометры, например, микроамперметры. В качестве одного из таких приборов можно назвать милливольт-микроамперметр зеркального типа марки М-95.

Один из вариантов установки для выполнения люминесцентного анализа схематически изображен на рис. 12. Возбуждающее излучение ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 (1), охлаждаемой с помощью холодильника 2 (для стабилизации работы лампы), проходя через светофильтр 3 марки УФС-9, попадает в ветвь 4 с исследуемым флуоресцирующим раствором вещества. Свет флуоресценции с помощью ахроматического конденсора 5 направляется на входной коллиматор 6 (участок монохроматора ММ-2(7)). В выходном коллиматоре 8 поставлен фотоэлектронный умножитель ФЭУ-104, выключенный в системе с ртутным конденсатором 9. Питание умножителя осуществляется высоковольтным стабилизированным выпрямителем ВС-2(10). Фототок регистрируется с помощью микроамперметра П марки М-95. Дигальное устройство позволяет в

схема 12.

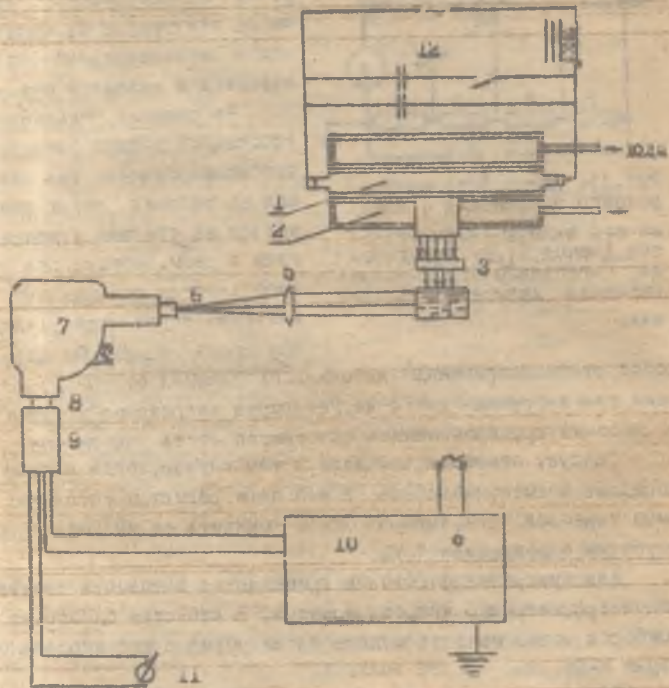


Рис. 12. Схема установки для люминесцентного анализа.

Практические замечания по флуориметрии

В связи с высокой чувствительностью метода и низким содержанием определяемых веществ при работе необходимо принимать меры предосторожности, которые рекомендуются при всех определениях следов веществ. (1. Методы анализа хим. реактивов и препаратов. Выпуск 4. Люминесцентные методы определения микроколичеств элементов, ИРГА, ч. 1962 2 Сендел В. "Флуориметрическое определение следов металлов", 1.-Д., 1949).

Особое внимание надо уделять воспроизводимости условий определения и мерам, ведущим к снижению холостого счета; как правило, для всех анализируемых и эталонных растворов надо использовать одни и те же реактивы и готовить все растворы одновременно.

Все реактивы должны быть возможно более высокой чистоты и предварительно проверены на отсутствие в них определяемых элементов, флуоресцирующих загрязнений и примесей, вызывающих тушение; в случае необходимости их следует подвергать дополнительной очистке. В число контролируемых реактивов включается и дистиллированная вода, которая может содержать неорганические и органические вещества (следы).

Необходимо учитывать возможность внесения загрязнений в анализируемые растворы в результате выщелачивания материала применяемой посуды (полиэтилен!) попадания в жидкость смазки от крапов делительных воронок и бюреток, жировых выделений из кожи рук. Особенно следует остерегаться контакта органических растворителей с резиновыми пробками, пластилином и растворимыми органическими веществами, вызывающими яркую сине-фиолетовую флуоресценцию.

Большое значение имеет качество мытья посуды, на стенках которой остаются следы вещества от предыдущих определений. В зависимости от хода анализа, посуду следует мыть хромовой смесью или растворами щелочей, а после их отмывки обрабатывать разбавленной соляной кислотой и промывать 7-8 раз дистиллированной водой. Пробирки для флуориметрирования предпочтительно сушить в закрытом сушильном шкафу.

Л и т е р а т у р а

1. Люминесцентный анализ. Под редакцией Константиновой-Блезингер Ч.А., М., ГИ Физ-мат. лит-ры, 1961.
2. Фори Д. Люминесценция кристаллов. Ч., ИЛ, 1961.
3. Фок Ч.В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. Ч., Изд-во "Наука", 1964.
4. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. Ч., Изд-во "Наука", 1966.
5. Бозеволюнов Е.А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. Ч., Изд-во "Химия", 1966.
6. Столяров И.П., Григорьев Н.Я. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. Л., Изд-во "Химия", 1967.
7. Щербов Д.П. Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья. Ч., Изд-во "Недра", 1965.
8. Левшин В.Л., Левшин Л.В. Люминесценция и её применение. М., Изд-во "Наука", 1972.
9. Попорев А.П. Флюорохроматоры. М., ГИ тех.-теор. лит-ры, 1966.
10. Чечки Н.О., Файнштейн С.М., Дившиц Т.М. Электронные умножители. Ч., ГТТИ, 1967.
11. Краткая химическая энциклопедия. М., ГИИИ Изд-во "Советская энциклопедия", 1963.
12. Голланд Ч.И. Аппаратура для люминесцентного анализа. Госэнергоиздат, 1961.
13. Рабко А.У., Дубовенко Л.М., Луковская Н.Ч. Хемилюминесцентный анализ. Киев, 1966.
14. Сожолов В.А. Дандоллюминесценция. Т., Изд-во Томского госуниверситета, 1967.

содержание

Введение	2
Определение люминесценции	4
Люминесцентные вещества	7
Классификация явлений люминесценции	9
1. Свечение дискретных центров	9
2. Рекомбинационное свечение	11
3. Классификация явлений люминесценции по способу возбуждения	13
Основные закономерности флуоресценции	16
Правило Стокса-Ломмеля	16
Правило зеркальной симметрии Левинца	18
Выход люминесценции. Закон Вавилова	19
Тушение люминесценции	22
1. Зависимость выхода интенсивности флуоресценции от концентрации	22
2. Влияние температуры на флуоресценцию	24
3. Тушение люминесценции посторонними примесями	25
4. Влияние природы растворителя и величины pH на выход и интенсивность флуоресценции	27
Люминесцентный анализ	28
Аппаратура для люминесцентного анализа	32
1. Источники возбуждения люминесценции	32
2. Монохроматизирующие устройства	34
3. Приемники излучения	37
Практические замечания по флуориметрии	40
Л и т е р а т у р а	41