

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

«Утверждаю»

Директор-проректор ФТИ

_____ О.Ю. Долматов

« ____ » _____ 2012 г.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Методические указания

к проведению лабораторных работ по курсу «Химические и физико-химические методы анализа ядерных материалов» для студентов специальности 140309 «Безопасность и нераспространение ядерных материалов»

Томск 2012

УДК 535-15:543.421/424

Люминесценция редких элементов. Методические указания к проведению лабораторных работ по курсу «Химические и физико-химические методы анализа ядерных материалов» для студентов специальности 140309 «Безопасность и нераспространение ядерных материалов»

Томск: Изд-во ТПУ, 2012. – 12 с.

Составитель: Егоров Н.Б.

Рецензент: Водянкин А.Ю.

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры ХТРЭ и методической комиссией ФТИ.

Зав. кафедрой ХТРЭ д.т.н. _____ А.Н. Дьяченко

Цель работы

1. Познакомиться с теоретическими основами люминесцентного анализа.
2. Освоить методику выполнения люминесцентного анализа на спектрофлуориметре Cary Eclipse.
3. Определить концентрацию церия в растворе.

1. Теоретическая часть

Люминесценцией называется явление свечения холодных тел. Она возникает в результате поглощения веществами первичной энергии и испускания почти всей или некоторой части этой энергии в виде светового излучения.

Люминесценция является одним из широко распространенных в природе видов излучения. Помимо люминесценции известны и другие свечения, которые, однако, существенно отличаются от нее, например, температурное излучение, свечения, наблюдаемые при быстром движении электрических зарядов (тормозное излучение, Свечение Вавилова - Черенкова).

Спектры люминесценции, как и абсорбционные электронные спектры, используются для качественного и количественного анализа, в структурных исследованиях, для изучения физико-химических свойств сложных молекулярных систем. Люминесцентные методы анализа обладают высокой чувствительностью, в 1000 раз превышающей чувствительность большинства спектрофотометрических методов. Такая высокая чувствительность объясняется тем, что свечение молекул определяют непосредственно, причём его можно усилить или ослабить путём изменения интенсивности возбуждающего света.

К недостаткам люминесцентных методов с точки зрения анализа веществ можно отнести зависимость люминесценции молекул от условий окружающей среды (температура, рН, вязкость и т.д.). Но этот недостаток делает люминесцентные методы перспективными для исследования физико-химических процессов в конденсированных средах. Природа таких процессов определяется из спектрально-люминесцентных характеристик молекул – зондов, которые носят название люминесцентных зондов. Таким образом, люминесцентные методы служат как для анализа самого вещества обладающего люминесцентной способностью (структурный анализ, качественный и количественный анализ), так и для изучения фотофизических процессов в конденсированных средах с использованием люминесцентного зонда.

Существует относительно небольшое число веществ, обладающих люминесцентной способностью по сравнению с поглощающими способностями. При этом они могут находиться в газообразном, жидком и твердом состояниях. Простейшими из них являются газы и пары различных элементов (O_2 , I_2 , Na_2 и т. д.). Люминесцентными свойствами обладают соли некоторых веществ (редкоземельных элементов, ураниловых соединений),

ароматические соединения (нафталин, бензол, антрацен, и производные и др.), растворы ряда красителей, а также многие другие вещества. Особый класс люминесцирующих соединений составляют так называемые кристаллофосфоры - неорганические вещества (например, ZnS, CaS и др.), в кристаллическую решетку которых введены ионы тяжелых металлов (например, Ag, Cu, Mn и др.).

Для того чтобы вещество начало люминесцировать, к нему необходимо извне подвести определенное количество энергии. Тогда его частицы переходят в новое, более богатое энергией, возбужденное состояние, в котором они пребывают определенное время, после чего вновь возвращаются в невозбужденное состояние, отдавая при этом часть энергии возбуждения в виде квантов люминесценции.

Впервые люминесценцию количественно описал Стокс: длина волны люминесцентного излучения всегда больше, чем длина волны света, который вызвал люминесценцию. Спектр люминесценции сдвинут относительно спектра вызвавшего его света в сторону больших длин волн (рисунок 1).

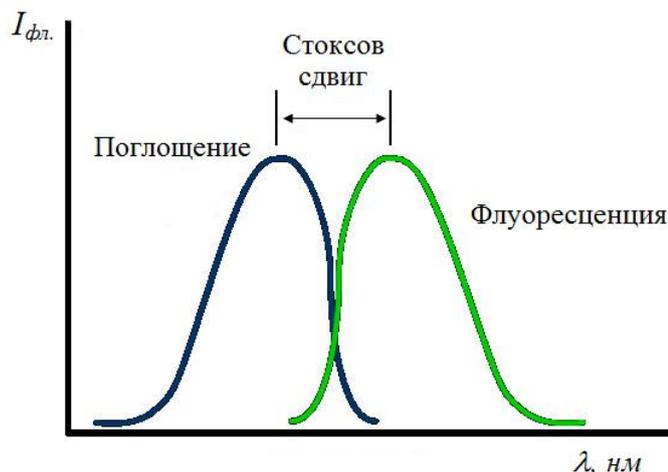


Рисунок 1. Спектры поглощения и флуоресценции

Объяснить закон Стокса можно на основе квантовой теории: энергия кванта, вызвавшего возбуждение, при поглощении его веществом, частично переходит в другие энергии $h\nu_0 = h\nu + \Delta E$. Поэтому $h\nu < h\nu_0$, а $\lambda > \lambda_0$.

Иногда возникает *антистоксовская люминесценция*, при которой $\lambda < \lambda_0$. Это происходит если внешний квант поглощается уже возбужденной молекулой.

Основной энергетической характеристикой люминесценции является ее энергетический выход η - отношение энергии, которая люминофором излучается, к энергии, которую люминофор поглощает: $\eta = E/E_0$.

Согласно закону Вавилова энергетический выход люминесценции сначала возрастает пропорционально возрастанию длины волны возбуждающего света, а потом резко падает. Это объясняется так: $\eta = E/E_0 = h\nu/(h\nu_0) = \lambda/\lambda_0$. То есть энергетический выход пропорционален длине волны возбуждающего света. Резкий спад энергетического выхода до нуля

объясняется слишком маленькой энергией фотонов при больших длинах волн. Величина энергетического выхода для различных люминофоров колеблется в довольно широких пределах, максимальное ее значение может достигать примерно 80 %.

1.1 Классификация люминесценции

В зависимости от характера элементарных процессов, приводящих к люминесцентному излучению, различают спонтанные, вынужденные и рекомбинационные процессы люминесценции, а также резонансную флуоресценцию (рисунок 2 и 3).

Резонансная флуоресценция наблюдается в парах атомов и состоит в спонтанном высвечивании с того же энергетического уровня, на котором оказался излучающий атом при поглощении энергии от источника люминесценции. При возбуждении резонансной флуоресценции светом имеет место резонансное излучение, переходящее в резонансное рассеяние при увеличении плотности паров. С квантовой точки зрения для атомного резонанса необходимо, чтобы энергия падающего фотона совпала с энергией одного из уровней атома.

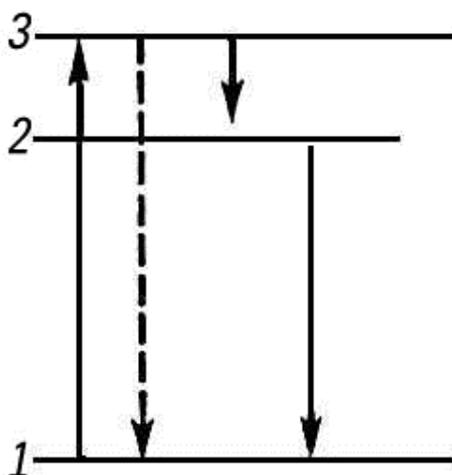


Рисунок 2. Схема квантовых переходов при элементарном процессе люминесценции: 1 - основной энергетический уровень; 2 - уровень излучения; 3 - уровень возбуждения. Переход 3–1, показанный пунктирной стрелкой, соответствует резонансной люминесценции, переход 2–1 - спонтанной люминесценции.

Спонтанная люминесценция состоит в том, что под воздействием источника люминесценции вначале происходит возбуждение атомов (молекул или ионов) на промежуточные возбужденные энергетические уровни - далее с этих уровней происходят излучательные, а чаще безызлучательные переходы на уровни, с которых излучается люминесцентное свечение. Такой вид люминесценции наблюдается у сложных молекул в парах и растворах, у примесных центров в твердых телах.

Вынужденная (метастабильная) люминесценция характерна тем, что под действием источника люминесценции происходит переход на метастабильный уровень, а затем следует переход на уровень люминесцентного излучения. Примером является фосфоресценция органических веществ (рисунок 3).

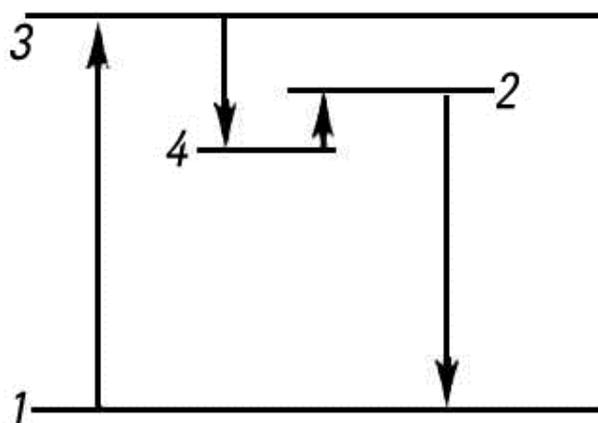


Рисунок 3. Схема квантовых переходов при метастабильной (стимулированной) люминесценции. Для перехода с метастабильного уровня 4 на излучающий уровень 2 атом должен поглотить дополнительную энергию; 1 – основной уровень; 3 – уровень возбуждения.

Метастабильное состояние квантовых систем – это возбуждённое состояние атомных систем (атомов, молекул), которые могут существовать длительное время и, т. о., стабильны. Атомы и молекулы в метастабильном состоянии квантовых систем играют важную роль в элементарных процессах, например в разрежённых газах: энергия возбуждения может длительное время сохраняться частицами, находящимися в метастабильном состоянии квантовых систем, и затем передаваться другим частицам при столкновении, что вызывает послесвечение.

Рекомбинационная люминесценция происходит в результате воссоединения частиц, разделившихся при поглощении возбуждающей энергии. В газах может происходить рекомбинация радикалов или ионов, в результате которой возникает молекула в возбужденном состоянии. Последующий переход в основное состояние может сопровождаться люминесценцией. В твердых кристаллических телах рекомбинационная люминесценция возникает в результате появления неравновесных носителей заряда (электронов или дырок) под действием какого-либо источника энергии. Различают рекомбинационную люминесценцию при переходах «зона – зона» и люминесценцию дефектных или примесных центров (т. н. центров люминесценции). Во всех случаях процесс люминесценции может включать захват носителей на ловушках с их последующим освобождением тепловым или оптическим путем, т. е. включать элементарный процесс, характерный для метастабильной люминесценции. В случае люминесценции центров, рекомбинация состоит в захвате дырок на основной уровень центра и электронов на возбуждённый уровень. Излучение происходит в результате перехода центра из возбуждённого состояния в основное. Рекомбинационная

люминесценция наблюдается в кристаллофосфорах и типичных полупроводниках, например германии и кремнии. Независимо от механизма элементарного процесса, ведущего к люминесценции, излучение, в конечном случае, происходит при спонтанном переходе из одного энергетического состояния в другое.

Энергия возбуждения может быть подведена к веществу различными способами. В зависимости от метода возбуждения возникающее свечение различают:

- *фотолюминесценцию* (основана на свечении вещества при поглощении лучистой или световой энергии),
- *хемилюминесценцию* (свечение вещества под действием некоторых химических процессов),
- *триболюминесценцию* (люминесценция трения),
- *катодолюминесценцию* (свечение вызвано бомбардировкой быстролетающими электронами) и ее другие виды.

В практике физико-химического анализа наибольшее значение приобрела фотолюминесценция. Различают два её вида:

- 1) *фосфоресценция* – свечение продолжается более или менее длительное время после снятия источника возбуждения;
- 2) *флуоресценция* – свечение прекращается сразу после снятия источника возбуждения (в течение $(10^{-9} - 10^{-7})$ с); этот вид фотолюминесценции наиболее приемлем для аналитических целей.

1.2 Качественный анализ по спектрам флуоресценции

Качественный флуоресцентный анализ позволяет обнаружить по спектрам флуоресценции (возбуждения и испускания) присутствие определённого вещества в анализируемой пробе. Как и в случае абсорбционной спектроскопии, для отождествления измеренного спектра флуоресценции со спектром какого-либо вещества определяют следующие параметры:

- 1) количество максимумов в спектре флуоресценции;
- 2) спектральное положение максимумов (λ_{\max}) полос флуоресценции;
- 3) полуширину полос флуоресценции ($\Delta\lambda_{1/2}$) - разность между двумя длинами волн, при которых интенсивность флуоресценции составляет половину от максимальной.

При этом необходимо помнить, что экспериментальные условия, при которых проводятся люминесцентные измерения, существенным образом влияют на форму спектра флуоресценции. Так, в частности, все перечисленные выше параметры могут изменяться в зависимости от рН среды, ее температуры, полярности растворителя, концентрации исследуемого вещества.

- 1) Исследование спектров испускания флуоресценции.

По спектрам испускания флуоресценции можно проводить

качественный анализ веществ также как и в спектрофотометрическом анализе. При измерениях спектров испускания люминесценции часто облегчается анализ спектров многокомпонентных систем, поскольку не все поглощающие вещества люминесцируют. Преимуществом флуоресцентного анализа смесей нескольких соединений также является возможность выделения флуоресценции отдельных компонентов путём изменения длины волны возбуждения флуоресценции. Незначительные изменения состояния вещества: агрегация, комплексообразование, изменение кислотно-основного равновесия и т.д. – обычно очень сильно сказываются на его люминесцентных свойствах. Поэтому измерение спектров люминесценции – один из основных методов изучения состояния вещества в различных системах и соединениях.

2) Исследование спектров возбуждения флуоресценции.

В связи с тем, что спектр возбуждения люминесценции какого-либо вещества совпадает по форме и положению максимумов со спектром его поглощения, измерение спектра возбуждения люминесценции позволяет установить характеристики спектра поглощения вещества, люминесцирующего в данной спектральной области. Это очень важно для идентификации люминесцирующих веществ.

1.3 Количественный флуоресцентный анализ

Между интенсивностью флуоресценции (I_f) вещества и его концентрацией (C) существует следующая зависимость:

$$I_f = K\varphi_{кв.}(I_0 - I) = I_0K\varphi_{кв.}(1 - T) = I_0K\varphi_{кв.}(1 - 10^{-D}), \quad (1)$$

где I_0 и I - интенсивности возбуждающего (падающего) и выходящего из образца светового пучка соответственно; $\varphi_{кв.}$ - квантовый выход люминесценции; K - коэффициент, характеризующий чувствительность прибора для измерения люминесценции; T - пропускание образца при длине волны возбуждения люминесценции; D - оптическая плотность образца при длине волны возбуждения люминесценции.

Из уравнения (1) видно, что величина I_f меняется в зависимости от D по экспоненциальному закону, и, следовательно, в общем случае между I_f и концентрацией вещества нет линейной зависимости, что осложняет использование измерения I_f для количественного анализа. Однако при небольших значениях D ($D \leq 0.01$) в формуле (1) выражение в скобке можно разложить в ряд, и, ограничиваясь линейным членом, получаем равенство:

$$I_f \cong 2.3I_0K\varphi_{кв.}D = 2.3I_0K\varphi_{кв.}\varepsilon Cl, \quad (2)$$

где ε - коэффициент молярной экстинкции люминесцирующего вещества при длине волны возбуждения люминесценции; C - концентрация люминесцирующего вещества; l - длина оптического пути возбуждающего света. Таким образом, в определённых пределах оптических плотностей I_f пропорциональна концентрации люминесцирующего вещества (C).

Для определения концентрации вещества по его люминесценции

применяют графический метод, основанный на построении калибровочного графика в координатах I_{ϕ} (С). Для построения калибровочного графика измеряют интенсивность люминесценции серии растворов данного вещества с известной концентрацией. Полученный график должен представлять собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен:

$$tg\alpha = 2,3I_0K\varphi_{кв.}\varepsilon l \quad (3)$$

Измерив I_{ϕ} исследуемого раствора, можно по калибровочному графику определить концентрацию вещества.

1.4. Устройство люминесцентного спектрометра

В лабораторной работе используется люминесцентный спектрометр Cary Eclipse (Varian). Принципиальная схема прибора приведена на рисунке 4. В качестве источника излучения используется ксеноновая импульсная лампа, свет от которой попадает на монохроматор Черни-Тернера, представляющей собой дифракционную решетку. В приборе реализована схема регистрации люминесценции под углом в 90 градусов. Излученный образцом свет так же проходит через монохроматор и подается на фотоэлектронный умножитель (ФЭУ).

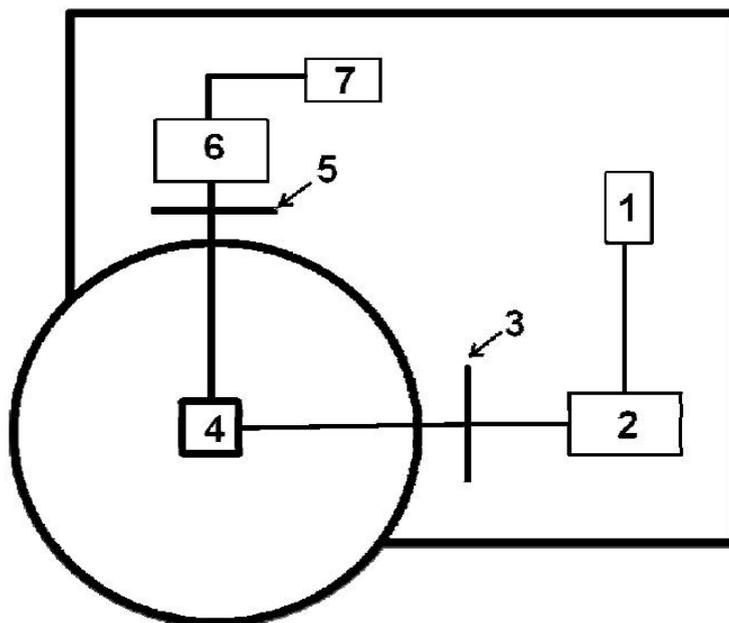


Рисунок 4. Оптическая схема люминесцентного спектрометра Cary Eclipse . 1- источник УФ-излучения. 2 – монохроматоры, 3 – прерыватель светового потока, 4 – фокусирующие зеркала, 5 – дифракционная решетка, 6- изучаемая проба, 7 - детекторы излучения.

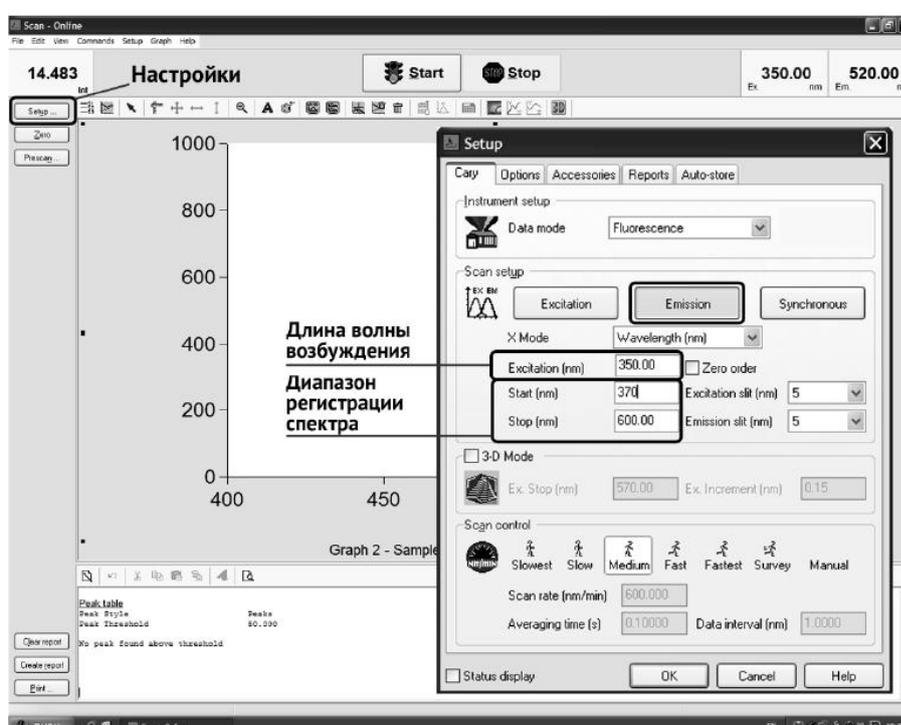
2. Ход лабораторной работы

1. Приготовление исходных растворов.

Из раствора с содержанием хлорида церия 0,1 г/л отбирают пробы 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мл в мерные колбы на 25 мл. Добавляют дистиллированную воду до метки, тщательно перемешивают и оставляют стоять в течение 3 минут.

2. Определение длины волны возбуждения ионов церия, приводящей к их максимальной флуоресценции.

Включите спектрофлуориметр и загрузите компьютер и активируйте программу «Scan» и нажмите «Setup». На экране появится окно, в котором задаются параметры для получения спектра флуоресценции. Для начала съемки спектра флуоресценции необходимо нажать кнопку «Start».



Раствор с минимальной концентрацией церия переливают из колбы полностью в стакан. Помещают в раствор хлорида церия оптоволоконный датчик с зеркальной насадкой. Изменяя длину волны возбуждения в области от 200 до 270 нм с шагом 10 нм получают спектры флуоресценции в диапазоне от 270 до 900 нм. По интенсивности максимума флуоресценции определяют длину волны возбуждения, приводящую к максимальной флуоресценции ионов церия.

3. Построение градуировочного графика.

Используя приготовленные растворы, записывают спектры флуоресценции этих растворов при найденной длине волны возбуждения. Определяют интенсивность пика флуоресценции. По полученным результатам строят калибровочный график в координатах концентрация церия

– интенсивность флюоресценции в программе *Microsoft Office Excel* и находят уравнение прямой.

4. Определение концентрации церия в неизвестной пробе.

К выданной преподавателем пробе добавляют дистиллированную воду до метки 25 мл, тщательно перемешивают и оставляют стоять в течение 3 минут. Снимают спектр флюоресценции при тех же параметрах, что и спектры флюоресценции, используемые для построения калибровочного графика. Используя уравнение калибровочной прямой и найденную интенсивность флюоресценции пробы с неизвестной концентрацией, определяют содержание ионов церия в пробе.

5. В отчет о проделанной работе входят спектры флюоресценции растворов хлорида церия полученные при разных длинах волн возбуждения, калибровочный график и его уравнение прямой, определенная концентрация церия в выданной пробе.

3. Техника безопасности

Источниками опасности при работе на спектрофлуориметрах являются электрический ток, световое излучение высокой интенсивности газоразрядных ртутных ламп. Конструкция спектрофлуориметров исключает возможность прикосновения к не изолированным частям, находящимся под напряжением. Конструкция оптической схемы исключает возможность попадания светового излучения лампы в глаза наблюдателя и окружающих.

К лабораторной работе допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности, знакомые со схемой работы спектрофлуориметра и получившие допуск к выполнению лабораторной работы. Перед выполнением работы обязательно одеть халат. По окончании работы необходимо привести в порядок рабочее место.

Контрольные вопросы

1. Какова природа люминесцентного излучения?
2. Каким образом классифицируют методы люминесцентного анализа?
3. На чем основан качественный люминесцентный анализ?
4. От чего зависит интенсивность люминесценции? Как она связана с концентрацией?
5. Каковы достоинства и недостатки люминесцентного анализа?
6. Какие методы используют для определения концентрации вещества в люминесцентном методе анализа?
7. На чем основан флуориметрический метод анализа?
8. Какие вещества можно анализировать с помощью флуориметрического метода анализа?
9. На чем основан закон Стокса?
10. Приведите схему спектрофлуориметра Cary Eclipse.

Библиография

1. Галанин М.Д. Люминесценция молекул и кристаллов. М.: «Физический институт им. П.Н.Лебедева», 1999. 200 с.
2. Дж. Лакович. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: «Мир», 1986. 496 с.
3. Паркер С. Фотолюминесценция растворов, М.: «Мир», 1972. 512 с.
4. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. М.: «МГУ», 1989. 272 с.
5. Harvey D. Modern Analytical Chemistry. Boston, 2000. 798 p.