

РОЗШИРЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МОЖЛИВОСТЕЙ РІДИННОГО ФЛУОРОМЕТРА

Проведено модифікацію рідинного спектрофлуорофотометра з метою використання його для дослідження твердотільних зразків. Виявлено можливі артефакти, які з'являються в спектрах за рахунок розсіяння збуджуючого світла на шорстких та відбиваючих поверхнях твердих тіл. Проведено систематизацію артефактів.

Ключові слова: люмінесцентний аналіз, артефакт.

Вступ

Дослідження спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції посідають важливе місце в сучасній спектроскопії. Аналіз таких спектрів дозволяє отримати важливі дані про структуру енергетичних станів речовини та характеристики останніх ([1–3]). Для флуоресцентного аналізу характерна висока селективність та висока чутливість. Його можна застосовувати навіть у тих випадках, коли в одному зразку змішані декілька речовин. Проводити флуоресцентні вимірювання окремої речовини без видалення інших компонент суміші достатньо просто, якщо ці сторонні компоненти не випромінюють. Більш того, навіть якщо в зразку присутні багато речовин, що випромінюють, при вимірюваннях можна відрізнити їх одна від іншої, якщо вони характеризуються різними довжинами хвилі збудження та різними довжинами хвилі випромінювання.

Чутливість флуоресцентного аналізу приблизно від 100 до 1000 разів більша, ніж чутливість абсорбційної спектроскопії, що дозволяє досліджувати дуже малі кількості речовини.

Для вивчення люмінесценції застосовують багато стандартних установок — як тих, що випускаються промисловістю, так і саморобних. Здебільшого промислові установки середнього класу вартості розроблюються для вирішення вузького набору задач, на відміну від більш складних дорогих промислових установок та лабораторних спектральних комплексів, які створюються безпосередньо дослідниками. Прикладом заводської установки середнього класу є спектрофлуорофотометр SHIMADZU RF-1501. Цей прилад призначений для вимірювання фотолюмінесценції та спектрів збудження фотолюмінесценції рідин і не передбачає дослідження твердотільних об'єктів. Метою даної роботи була модифікація цього приладу з тим, щоб отримати можливість вимірювати люмінесценцію твердих зразків, а також аналіз можливих похибок, які треба враховувати при нецільовому застосуванні промислового приладу.

© Ісаєва О. Ф., Гуле Є. Г., Рудько Г. Ю., 2017

Модифікація пристрою для кріплення зразків

Оптична схема спектрофлуорофотометра SHIMADZU RF-1501 складається з двох монохроматорів. Перший монохроматор забезпечує освітлення досліджуваного зразка світлом вузького спектрального діапазону. Спектральний склад випроміненого зразком світло аналізується за допомогою другого монохроматора і реєструється фотопомножувачем. Прилад призначений для вимірювання фотолюмінесценції та спектрів збудження фотолюмінесценції при збудженні світлом у широкому діапазоні довжин хвиль від ультрафіолетового до видимого (220–900 нм). Відповідно, область реєстрації спектрів становить від 220 нм до 900 нм. Роздільна здатність монохроматора збудження не є високою, крім того, установка передбачає лише два режими вимірювань при фіксованих величинах спектральної ширини щілини — 10 та 20 нм. Використовується 90-градусна схема вимірювань люмінесценції, тобто відбувається реєстрація світла, випроміненого в напрямку, перпендикулярному до збуджуючого променя.

Оскільки прилад SHIMADZU RF-1501 призначений для дослідження розчинів, то передбачено, що зразки наливають у стандартну кювету. Відповідно, вся конфігурація відділення для зразків підібрана оптимальним чином для фіксації кювет. З огляду на те, що метою модифікації приладу є отримання можливості досліджувати твердотільні зразки, було виготовлено тримач зразків, який розміщує замість кювети. Він являє собою паралелепіпед із заокругленими вікнами та циліндричною вставкою, на якій власне кріпиться зразок (див. рис. 1, а).

Внутрішній циліндр може обертатися навколо вертикальної осі, що дозволяє варіювати кут падіння випромінювання збудження на зразок і, відповідно, змінювати умови збирання світла люмінесценції, яке в подальшому аналізується другим монохроматором та потрапляє на систему реєстрації. Зауважимо, що геометричні розміри твердотільних зразків, для яких призначений тримач,

показний на рис. 1, а, б, повністю відповідають розмірам заводської кювети. Однак дуже часто розміри твердотільних зразків є значно меншими, більш того, розміри можуть сильно різнитися від зразка до зразка. Тому нами був виготовлений ще один тримач з пружинним затискачем, який дає змогу кріпити зразки, розміри яких варіюються від 1 мм до 12 мм по висоті і від 1 мм до 10 мм по ширині рис. 2, а, б.

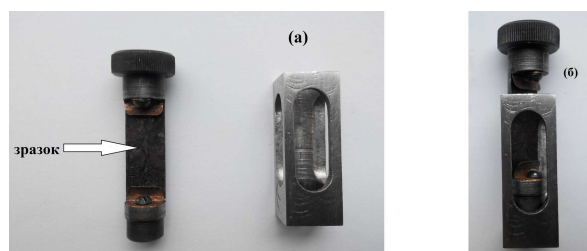


Рис. 1. Фотографії тримача для кріплення твердотільних зразків фіксованої геометрії у розібраному (а) та зібраному (б) вигляді

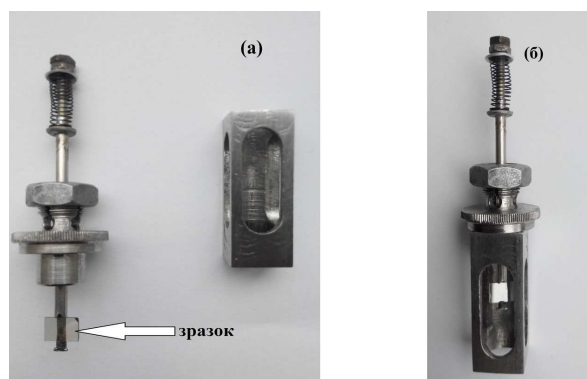


Рис. 2. Фотографії тримача для зразків варіюваних розмірів у розібраному (а) та зібраному (б) вигляді

Аналіз можливих артефактів, що проявляються в спектрах зразків за малої інтенсивності люмінесценції

При вимірюваннях люмінесценції, окрім спектральних особливостей, пов'язаних з випроміненим світлом, які і становлять основний інтерес для досліджень, в зареєстрованих приладом спектрах можуть проявлятися піки (смуги), що виникають внаслідок розсіяння світла, яке вийшло із першого монохроматора. Розсіяння може відбуватися як на тримачі та стінках відділення для зразків, так і власне на зразку. Такі спектральні особливості, які не пов'язані з реальним випромінюванням зразка, прийнято називати артефактами. Якщо інтенсивність люмінесценції досліджуваного зразка висока, то артефакти практично не помітні на її фоні, і навпаки, коли власне випромінювання зразка слабке, то сторонні піки домінують у спектрах, значно ускладнюючи інтерпретацію остан-

ніх. Оскільки для багатьох твердотільних зразків характерне сильне розсіяння (або відбивання) світла, виявлення можливих артефактів є обов'язковою умовою при будь-яких модифікаціях приладів.

На рис. 3 наведено приклад артефактів, які проявляються в спектрах люмінесценції при збудженні світлом з довжиною хвилі 325 нм. На рис. 3 наведено чотири спектри зразків абсолютно різної природи — спектри люмінесценції двох нанокompatитів на основі полімеру полівініл пірролідон та желатину, в яких містяться наночастинки оксиду цинку (криві 1 та 2, відповідно), спектр люмінесценції нанокompatиту на основі корунду, в якому містяться вуглецеві наночастинки (крива 3), а також спектр розсіяного збудженого світла зареєстрований, коли на місце зразка поміщають алюмінієву пластинку (крива 4). З рисунка видно, що спектри сильно відрізняються між собою, що цілком узгоджується з різною природою зразків. Однак на всіх цих дуже різних спектрах присутня ідентична структура із декількох слабких і вузьких смуг (в області від 527 нм до 604 нм). Ця структура і є яскравим прикладом спектрального артефакту. Зауважимо, що здебільшого конкретний артефакт спостерігається не при лише одній довжині хвилі збудження, а в певному діапазоні довжин хвиль збудження. Так, наведений на рис. 3 артефакт спостерігається в діапазоні хвиль збуджуючого світла від 320 до 380 нм.

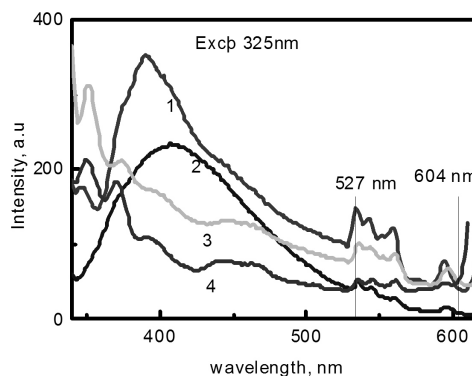


Рис. 3. Спектри люмінесценції нанокompatитів на основі полімеру полівініл пірролідон та желатину, в яких містяться наночастинки оксиду цинку (криві 1 та 2, відповідно), спектр люмінесценції нанокompatиту на основі корунду, в якому містяться вуглецеві наночастинки (крива 3), а також спектр світла, розсіяного алюмінієвою пластинкою (крива 4). Довжина хвилі збуджуючого світла 325 нм

В інших областях довжини хвиль збудження також можна спостерігати сторонні смуги, не притаманні досліджуваному зразку. Прикладом можуть слугувати наведені на рис. 4 спектри люмінесценції двох полімерів — полівініл пірролідон та полівінілового спирту (криві 1 та 2, відповідно),

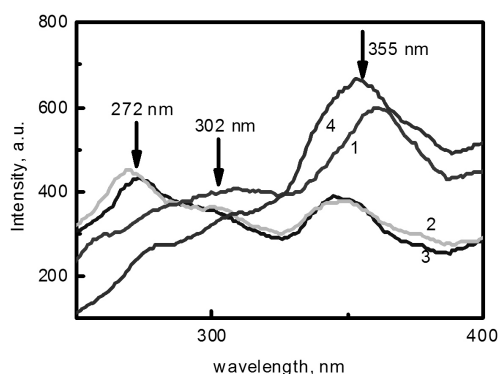


Рис. 4. Спектри люмінесценції полівініл пірролідону (1), полівінілового спирту, (2), нанокompозиту на основі желатину, в якому містяться наночастинки оксиду цинку (3), та спектр світла, розсіяного алюмінієвою пластинкою (4). Довжина хвилі збуджуючого світла 220 нм

спектр люмінесценції нанокompозиту на основі желатину, в якому містяться наночастинки оксиду цинку (крива 3), а також спектр світла, розсіяного алюмінієвою пластинкою (крива 4). Видно, що в усіх спектрах від об'єктів різної природи на довжинах хвиль 272, 302 та 355 нм спостерігаються певні спектральні особливості.

Нами також досліджені інші артефакти, що можуть спостерігатися при збудженні світлом різних довжин хвиль. На рис. 5 наведені спектри світла, розсіяного алюмінієвою пластинкою, отримані

при різних довжинах хвилі збуджуючого світла від 420 нм до 500 нм (криві 1–5). Всі можливі артефакти цього приладу, які можуть зустрічатися в дослідженнях твердотільних зразків у всьому діапазоні довжин хвиль збудження наведено у табл. 1.

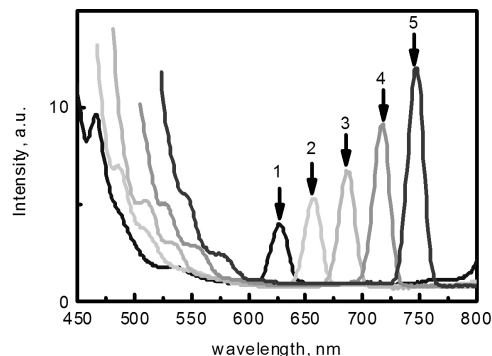


Рис. 5. Спектри світла, розсіяного алюмінієвою пластинкою, отримані при різних довжинах хвилі збуджуючого світла: 1 – 420 нм, 2 – 440 нм, 3 – 460 нм, 4 – 480 нм, 5 – 500 нм

Зазначимо, що у випадку, коли збудження відбувається світлом, довжина хвилі якого відповідає видимій області, то в антистоксовій області спостерігаються смуги на довжинах хвиль, які дорівнюють половині довжини хвилі збуджуючого світла. Наприклад, при довжині хвилі збуджуючого світла 450 нм в спектрах люмінесценції проявляються піки на довжині хвилі 225 нм.

Таблиця 1. Артефакти, які можуть спостерігатися при вимірюваннях спектрів люмінесценції

λ_{exc} , нм	Спектральне положення артефактів					
220	276	305	352			
240	272	299	360			
260	290	319	339	390	417	466
280	316	336	410	467		
300	352	420	466			
320	349	370	394	441	462	535–594
340	371	391	417	464	538–601	
360	408	439	471	571–623		
380	429	464	494	573–700	700	
400	448	598				
420	467	537	626			
440	486	511	656			
460	511	535	686			
480	528	555	720			
500	546	579	747			

Резюме

Таким чином, нами модифіковано рідинний спектрофлуорофотометр, в результаті чого з'явилася можливість досліджувати твердотільні зразки. Для цього виготовлено два варіанти тримачів твердотільних зразків — тримача для кріплення зразків фіксованої геометрії та три-

мача для зразків варійованих розмірів. Проаналізовано експериментальні похибки, які можуть вноситися за рахунок відбиття та розсіяння збуджуючого світла шорсткими та відбиваючими поверхнями твердотільних зразків. Проведено систематизоване дослідження артефактів, які з'являються в спектрах за рахунок вищезгаданих ефектів.

Список літератури

1. Pelant I. Luminescence Spectroscopy of Semiconductors / I. Pelant, J. Valenta. — Oxford : Oxford University Press, 2016. — 560 p.
2. Kulmala S. Current status of modern analytical luminescence methods / S. Kulmala, J. Suomi // Analytica Chimica Acta. — 2003. — No. 500. — P. 21–69.
3. Aaron J.-J. Luminescence methods in pesticide analysis. applications to the environment / J.-J. Aaron, A. Colyi // ANALUSIS. — 2000. — No. 8. — P. 699–709.

O. Isaieva, E. Gule, G. Rudko

EXTENSION OF THE FUNCTIONALITY OF LIQUID-STATE SPETROFLUOROMETER

Spectrofluorometer for studying liquids and solutions was modified in order to extend its applicability and to enable measurements of solid samples. Two types of holders for solid samples were fabricated. This provided an opportunity to explore samples of various sizes and configurations. Design of these new details of the instrument ensures the rotation of the sample, so that the measurements can be done at different incident angles of the excitation light. Several artifacts that emerge in the spectra due to the exciting light scattering on rough and reflecting surfaces of solids were revealed and thoroughly analyzed. As a result of the detailed studies of these undesirable spectral features, which can be encountered in different spectral ranges, all artifacts were systematized in the comprehensive table.

Keywords: luminescent analysis, artifact.

Матеріал надійшов 25.11.2016