

УДК: 541.14

УСТАНОВКА ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО НАБЛЮДЕНИЯ СПЕКТРОВ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В.П. Челибанов, Л.Н. Исаев, Г.Г. Ишанин

Описывается конструкция светосильной оптической установки для регистрации в аналоговой форме спектров хемилюминесценции с высоким уровнем чувствительности и быстродействия. Получены спектры хемилюминесценции при окислении оксибензойной, гидразода аминофталевой и ундециленовой кислоты в гетерогенных условиях.

Ключевые слова: хемилюминесценция, светосильная установка, интерференционный фильтр-клин, многоканальный спектрометр, матрица ПЗС, спектр хемилюминесценции.

Введение

При изучении явления хемилюминесценции, наблюдаемой в гетерогенных условиях, исследователю часто приходится иметь дело с широким динамическим диапазоном интенсивностей световых потоков. Слабые световые потоки эффективно регистрируются системой счета фотонов. Однако при умеренных и больших световых потоках наблюдается явление «набегания импульсов», и, как следствие, возникает нелинейность аппаратной функции фотометра. Хемилюминесценция, наблюдаемая при взаимодействии озона с 3, 4, 5-триоксибензойной кислотой (галловой кислотой) в присутствии в системе родамина 6Ж либо при взаимодействии гидразида аминофталевой кислоты (люминола) с диоксидом азота, характеризуется умеренными световыми потоками. Для измерения таких световых потоков возникла необходимость построения аналоговой измерительной системы либо разработки методов коррекции потерь импульсов при счете и учета фактора «мертвого времени».

Техника эксперимента

Экспериментальная установка для исследования спектров хемилюминесценции в динамике построена на основе сложного интерференционного фильтра-клина типа VERIL BL 200, производимого компанией «SCHOTT GLAS Optik» (Германия). Структурная схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Интерференционный фильтр (ИФ) в установке выполнял функцию диспергирующего элемента, смонтированного на горизонтально перемещающейся каретке посредством микрометрического винта. Винт приводится во вращательное движение от шагового двигателя типа ШДР-711 [1]. Блок управления шаговым двигателем построен на базе микропроцессора AT89C55WD производства компании «ATMEL».

Хемилюминесцентный датчик выполнен на основе клееного нетканого материала (КНМ), пропитанного либо смесью латексов Акронал 35Д и Акронал 230Д, либо смесью Акронал 230Д и Аппретан 9212. Хемилюминесцентная композиция наносилась пропиткой КНЦ из раствора этилового спирта с последующей сушкой при температуре 298 К до постоянного остаточного веса. Затем готовый датчик помещали в проточный реактор, расположенный выходным окном параллельно к плоскости ИФ (рис. 1). Более подробно условия оптимизации работы проточного хемилюминесцентного реактора описаны в соответствующем разделе работы [4]. Световой поток проходил через ИФ и падал на катод фотоэлектронного умножителя типа ФЭУ-114. Технические параметры ФЭУ-114 приведены в [2].

Сигнал с анода фотоэлектронного фотоумножителя поступал на 24-разрядный аналого-цифровой преобразователь (АЦП) AD7714 фирмы «Analog Devices», представляющий собой законченную систему аналого-цифрового преобразования для низкочастотных измерений [3].

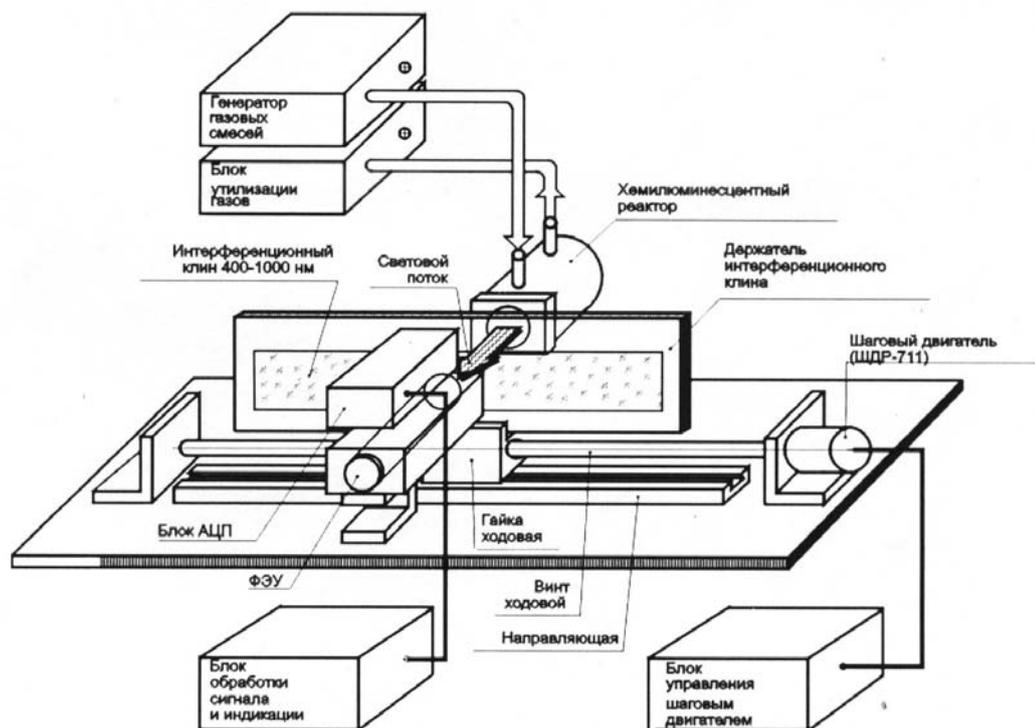


Рис. 1. Блок-схема светосильной установки для исследования спектров хемиллюминесценции

В качестве источника газовых смесей применяли генератор с термодиффузионным источником микропотоков диоксида серы или диоксида азота. Источники микропотоков позволяли получать в потоке следующие газовые смеси газ–воздух:

- для генератора NO_2 : $C=670 \text{ мкг/м}^3$, при $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ и $F=1 \text{ дм}^3/\text{мин}$;
- для генератора SO_2 : $C=450 \text{ мкг/м}^3$, при $T=35 \text{ }^\circ\text{C}$ и $F=1 \text{ дм}^3/\text{мин}$;

Для получения озонородных газовых смесей использовался генератор ГС-024 производства ЗАО «ОПТЭК». Принцип действия генератора заключается в фотохимическом получении озона из кислорода атмосферного воздуха.

Калибровка оптической части установки была выполнена по линиям излучения ртутной лампы среднего давления, производимой фирмой Analamp, модель «Mercury Lamp 80-1025-01 ozone free» и He-Ne ОКГ (рис. 2).

В качестве альтернативы вышеописанной установке для выполнения спектральных хемиллюминесцентных исследований с лучшим разрешением нами было разработано устройство на основе многоканального спектрометра с регистратором на основе матрицы ПЗС. Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 3. Очищенный от примесей воздух (в генераторе ноль-газа) поступает в пробочный реактор генератора, где в условиях барьерного разряда происходит синтез озона. При проведении экспериментов с газовыми смесями диоксида серы или диоксида азота в качестве генератора ПГС использовался прецизионный термостат с побудителем расхода газа модели VICI-340. В термостат помещали термодиффузионный источник микропотоков на тот или иной исследуемый газ. Далее смесь газов поступает в проточный реактор, в который помещен исследуемый образец синтетического нетканого материала с нанесенной на его поверхность из раствора хемиллюминесцентной композицией.

Предварительно поверхность материала была обработана гидрофобным составом. Для исключения попадания рассеянного света извне на входе и выходе реактора были установлены световые ловушки. Световой поток от исследуемого образца через квар-

цевый коллиматор, модель 84-UV-25, компания Ocean Optics, попадал на вход оптоволоконного кабеля типа QP-600-2-SR и далее на спектрометр QE65000 с охлаждаемой до минус 15°C ПЗС-матрицей. Сигнал от спектрометра по кабелю поступал на PC, где и наблюдался в динамике спектр хемилюминесценции в области длин волн 200–1000 нм.

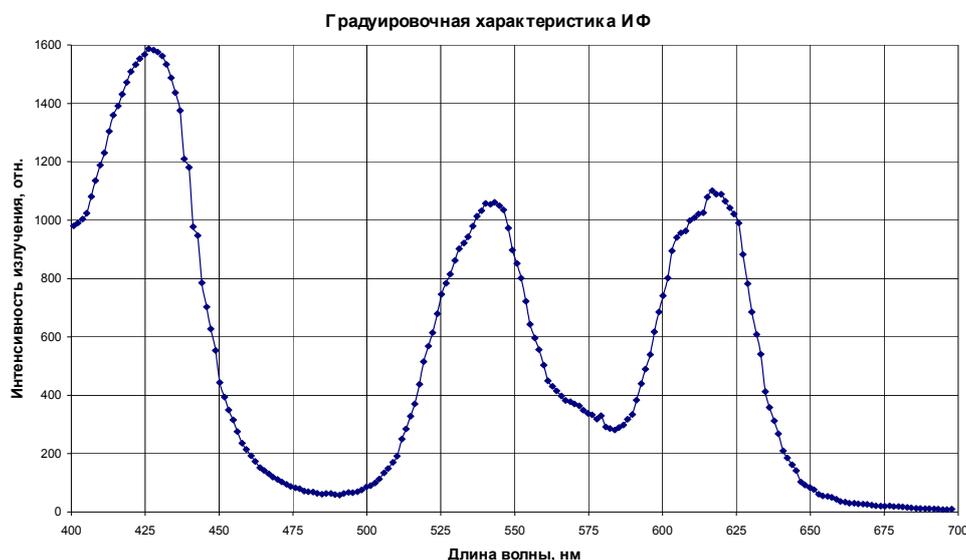


Рис. 2. Градуировочная характеристика ИФ

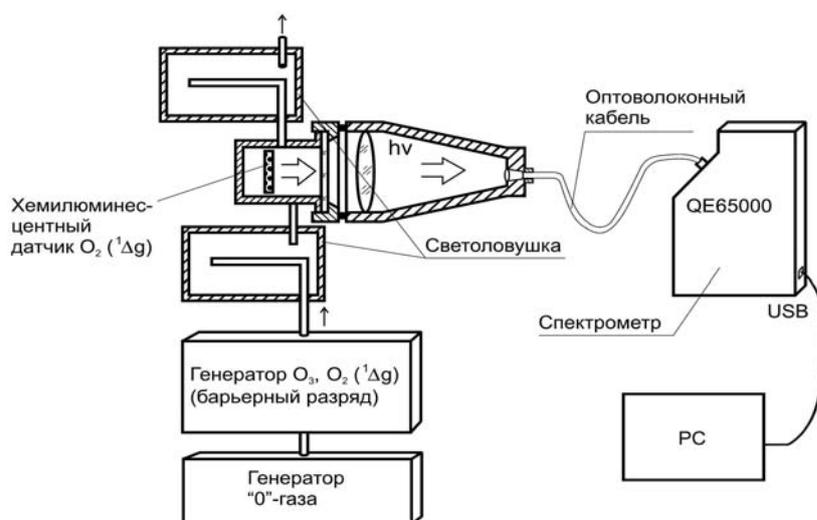


Рис. 3. Блок-схема экспериментальной установки для наблюдения хемилюминесценции и исследования ее спектрального распределения

Спектрометр Ocean Optics модели QE65000 представляет собой чувствительную систему, предназначенную для применения в условиях низкого уровня светимости, таких как флуоресценция, секвенсирование ДНК и комбинационная спектроскопия. Модель QE65000 – это наиболее чувствительный спектрометр, производимый компанией Ocean Optic, достигающий квантовой эффективности до 90 % (рис. 4) с высоким отношением сигнал/шум и высокой скоростью обработки сигнала.

QE65000 оснащен ПЗС-фотоприемником производства компании Hamamatsu с двухмерным расположением пикселей на матрице (1044 по горизонтали, 64 по вертикали), который обладает чувствительностью в области длин волн от 200 до 1100 нм. Ввиду усовершенствованной конструкции датчика снижен его шум считывания. Датчик может быть охлажден до температуры минус 15°C с помощью встроенного холодильника

Пельтье для уменьшения темнового шума. Снижение шума и темнового сигнала позволяет установить время интегрирования спектрометра (аналог скорости затвора объектива фотоаппарата) до 15 мин., что значительно увеличивает предел чувствительности для использования спектрометра в экспериментах с низким уровнем светимости. Фотоприемник спектрометра имеет высокую чувствительность к УФ излучению.



Рис. 4. Квантовая эффективность сенсора

Первичные экспериментальные данные

На рис. 5 приведен спектр хемилюминесценции продуктов реакции при озонолизе композиции, содержащей галловую кислоту и родамин 6Ж в соотношении 100:1. Наблюдаемый максимум свечения приходится на область 570 нм, характерную для спектра люминесценции родамина 6Ж при фотовозбуждении.

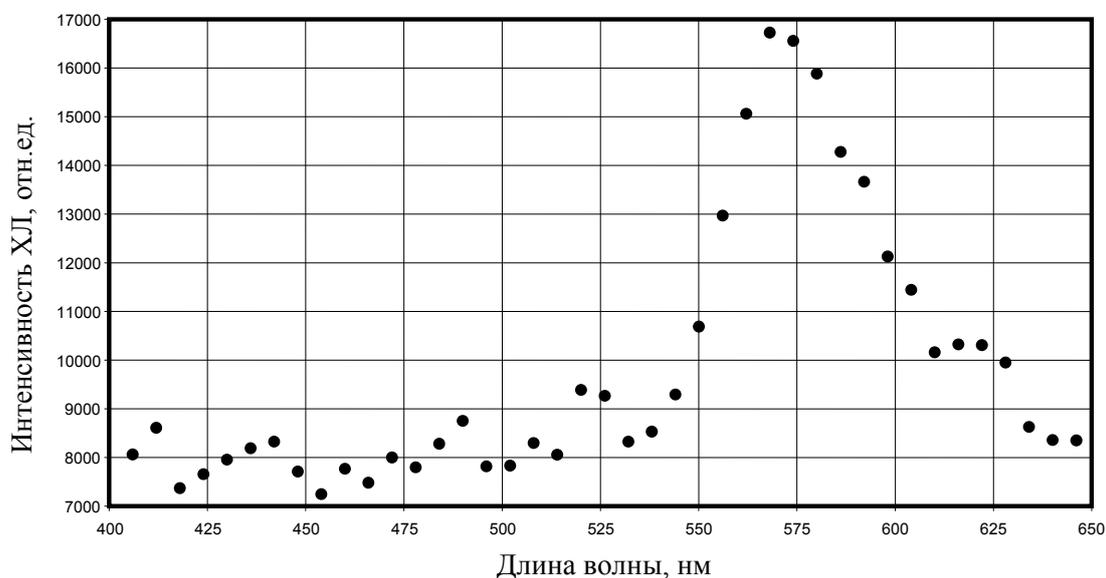


Рис. 5. Спектр хемилюминесценции, наблюдаемый при окислении озоном композиции галловая кислота–родамин 6 Ж

На рис. 6 приведен спектр хемилюминесценции продуктов реакции окисления озоном флуоресцеина в гетерогенных условиях. Химическая реакция ундециленовой кислоты в присутствии активатора – родамина 4С – с диоксидом серы приводит к хе-

милюминесценции в области 610 нм (рис. 7). Характерный спектр наблюдаемой хемилюминесценции продуктов реакции люминола с диоксидом азота приведен на рис. 8. Максимум свечения приходится на синюю область спектра 425 нм. Каждый из спектров для области 400–700 нм получен за время сканирования 3,5 мин. Учитывая длительность процесса развития хемилюминесценции во времени от 20 до 240 мин. (высокие концентрации озона, диоксида серы или диоксида азота в газовой смеси), установка позволяет исследовать кинетику процесса хемилюминесценции с минимальной дискретностью по времени.

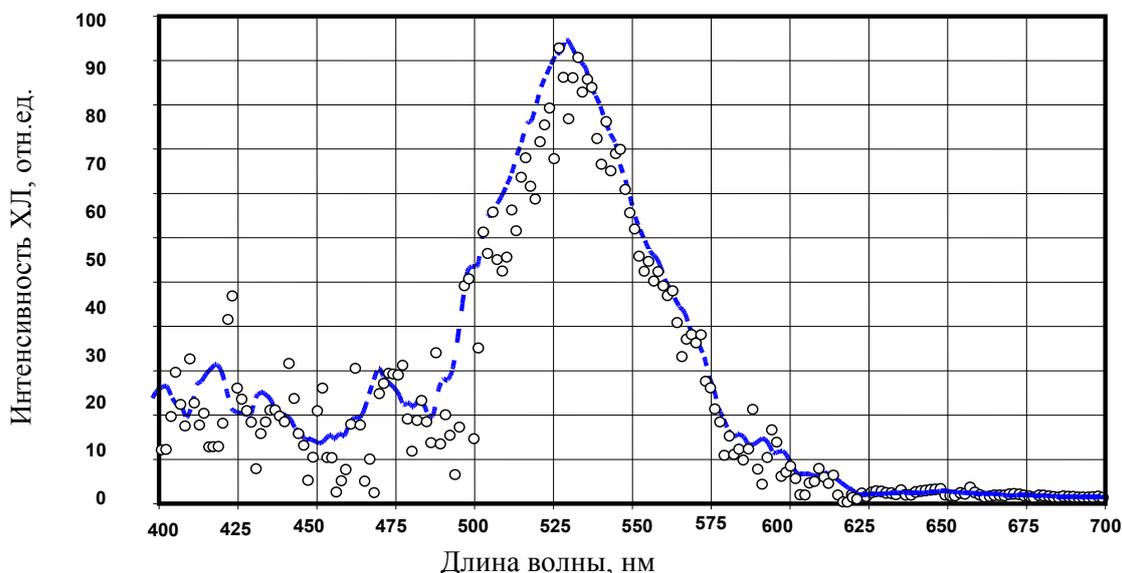


Рис. 6. Спектр хемилюминесценции, наблюдаемой при окислении озонем флуоресцеина

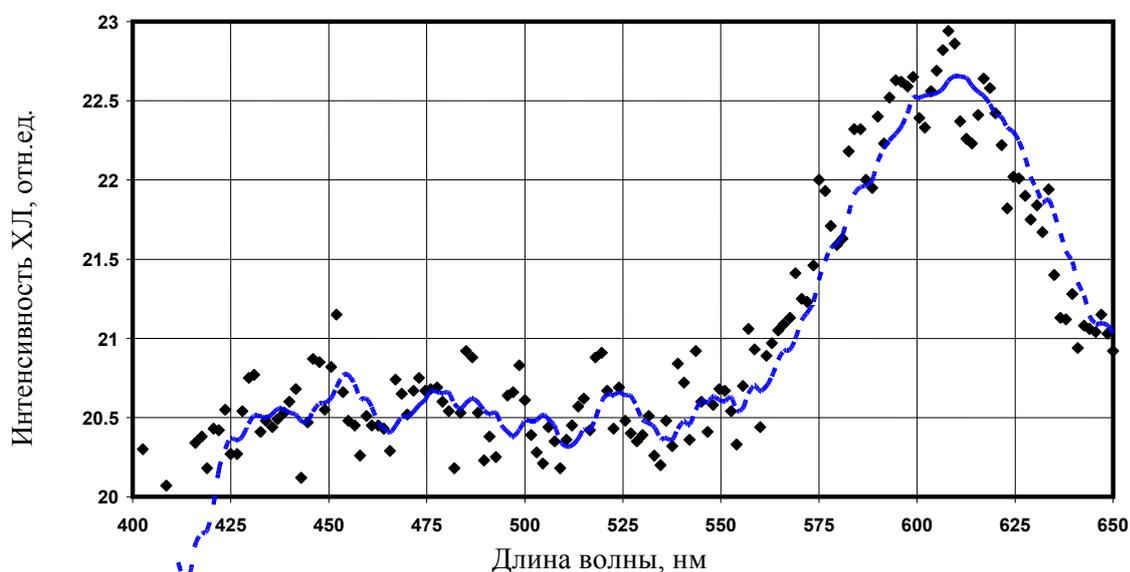


Рис. 7. Спектр хемилюминесценции продуктов реакции ундециленовой кислоты в присутствии активатора – родамина 4С – с диоксидом серы

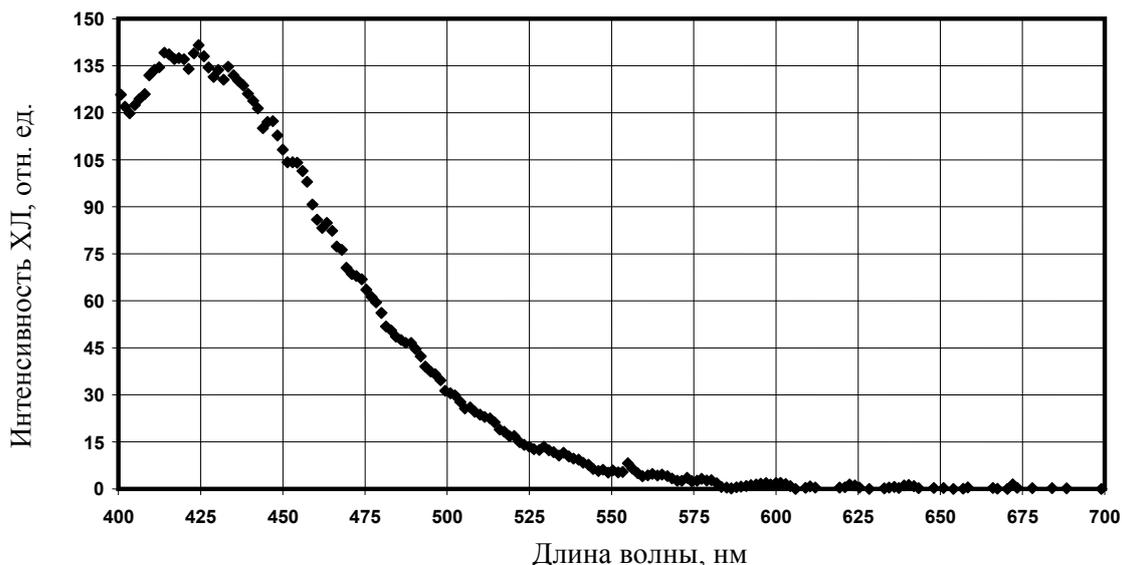


Рис. 8. Спектр хемилюминесценции, наблюдаемой при реакции окисления диоксидом азота люминола

Заключение

Разработана установка для экспериментального наблюдения кинетики хемилюминесценции в реакциях окисления сложных органических веществ в гетерогенных условиях. Получены спектры хемилюминесценции продуктов реакции озонлиза галловой кислоты в присутствии родамина 6Ж, спектр хемилюминесценции продуктов при окислении озоном флуоресцеина и спектр хемилюминесценции при взаимодействии люминола и диоксида азота. Зарегистрирован спектр хемилюминесценции, наблюдаемой при реакции окисления диоксидом серы ундециленовой кислоты в присутствии активатора – родамина 4С.

Литература

1. Справочник по электрическим машинам. Т. 2. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 118 с.
2. Аксененко М.Д., Бараночников М.Л. Приемники оптического излучения: Справочник. – М.: Радио и связь, 1987. – 144 с.
3. Микросхемы для аналого-цифрового преобразования: Справочник. – М.: Додека, 1996. – 249 с.
4. Mehrabzadeh A.A., O'Brien R.J., Hard T.M. Generalized response of chemiluminescence analyzers // Rev. Sci. Instrum. – 1983. – V. 54. – № 12. – P. 1712–1718.

Челибанов Владимир Петрович	– ЗАО «ОПТЭК», кандидат химических наук, генеральный директор, chelibanov@mail.ru
Исаев Леонид Николаевич	– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, estm-ortec@peterlink.ru
Ишанин Геннадий Григорьевич	– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, ishanin@mail.ru