

# СУЩЕСТВЕННЫЕ АСПЕКТЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА И ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

**И.Л. Скрипник, кандидат технических наук, доцент;**  
**С.В. Воронин, кандидат технических наук, доцент.**  
**Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Рассмотрены возможности использования люминесцентного анализа и флуоресцентной спектроскопии при анализе легковоспламеняющихся и горючих жидкостей.

*Ключевые слова:* флуоресцентная спектроскопия, пожарно-техническая экспертиза, объекты исследования

Люминесценция – это свойство вещества излучать свет под воздействием различных возбуждающих факторов. При переходе электронов из возбужденного состояния в нормальное происходит свечение атомов, которое называется люминесценцией (табл. 1). Люминесцентный анализ необычайно чувствителен. Флуоресцирующие соединения могут быть определены в очень низких концентрациях, а именно, можно обнаружить в пробе присутствие вещества до  $\sim 10^{-10} - 10^{-11}$  г.

Таблица 1.

| Вид люминесценции      | Механизм возбуждения   | Пример                                    |
|------------------------|--|---|
| Радиолюминесценция     | Воздействие высокоэнергетических частиц или гамма-излучение радиоактивных процессов  | Самосветящиеся цифры на циферблате часов  |
| Электролюминесценция   | Воздействие электрических полей  | Свечение газоразрядных ламп               |
| Хемилюминесценция      | Излучение, возбужденное химическими реакциями (почти исключительно экзотермическими) | Окисление белого фосфора на воздухе       |
| Биолюминесценция       | Химико-биологические процессы  | Светящиеся рыбы, жучки, бактерии          |
| Триболлюминесценция    | Механическое воздействие   | Растирание или разбивка кристаллов сахара |
| Кристаллолюминесценция | Кристаллизация   | Окислы мышьяка                            |
| Фотолюминесценция      | Поглощение света УФ/видимой или ИК-области спектра                                   | Флуоресценция и фосфоресценция            |

Люминесцирующие вещества могут находиться в любом агрегатном состоянии. Поскольку каждое вещество характеризуется своей системой энергетических уровней, то и спектры веществ различаются как по числу полос, так и по их положению на шкале длин волн.

На рис. 1 приведены типы основных электронных переходов в молекуле при поглощении ею квантов света различной величины.

Как видно из рис. 1, электроны в молекуле располагаются на разных по значению орбиталях. Различают три типа молекулярных орбиталей, а именно: *связывающая*, *разрыхляющая* и *несвязывающая* молекулярные орбитали и, соответственно, три типа электронов:

–  $\Sigma$ -электроны – это электроны, участвующие в образовании простой одиночной связи при перекрывании атомных орбиталей по оси, соединяющей ядра двух атомов. Такие связи встречаются преимущественно в молекулах с одинарными связями;

–  $\pi$ -электроны – это электроны, участвующие в образовании  $\pi$ -связи при перекрывании орбиталей атомов по оси перпендикулярной оси связывания атомов  $\sigma$ -связью. Такие связи возникают в молекулах с двойными и тройными связями;

–  $n$ -электроны – это электроны, не участвующие в образовании химических связей. Примерами типичных веществ с  $n$ -орбиталями являются спирты, органические сульфиды и другие органические соединения с гетероатомами – N, O, S, галогенами.

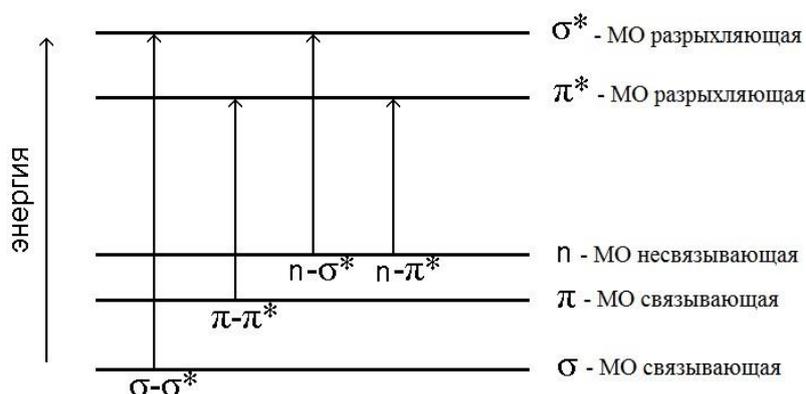


Рис. 1. Схема электронных уровней и энергия возможных электронных переходов

Таким образом, люминесцентный анализ основан на определении энергии возбуждения при переходе электрона из возбужденного состояния с  $\sigma^*$  и  $\pi^*$  разрыхляющих орбиталей на несвязывающую орбиталь. Такие переходы связаны с незначительными затратами энергии. Поэтому полосы поглощения расположены в обычном ультрафиолете ( $\lambda \sim 200 \div 300$  нм для  $n-\sigma^*$  переходов) и в видимой области света ( $\lambda \sim 300 \div 600$  нм для  $n-\pi^*$  переходов).

Основным достоинством люминесцентных методов анализа является исключительно высокая чувствительность, позволяющая определять вещества с концентрацией не менее  $0,005$  мг/дм<sup>3</sup>.

Возбуждение светом (фотолюминесценция) – наиболее универсальный, изученный и давно используемый способ возбуждения частиц. При возбуждении светом легко регулировать условия возбуждения, что особенно важно при анализе многокомпонентных систем (например, смеси нефтепродуктов).

Схема процесса фотолюминесценции состоит из двух этапов. На первом этапе анализируемое вещество под воздействием внешнего источника энергии (света) приобретает энергию, в результате чего молекулы вещества возбуждаются. На втором этапе вещество постепенно возвращает часть поглощенной энергии в виде излучения люминесценции.

Различают спектры поглощения и спектры излучения. Спектром поглощения называется совокупность коэффициентов поглощения, характеризующих поглощательную способность вещества по отношению к лучам оптического диапазона частот, а спектры излучения или спектры люминесценции характеризуют электромагнитные излучения,

испускаемые веществом после снятия возбуждения. Обычно спектры люминесценции получают при фиксированной длине волны возбуждающего света  $\lambda_{\text{возб}}$ .

Если возбуждающий свет испускается в течение  $10^{-10}$ – $10^{-5}$  с, то образующийся спектр люминесценции называется спектром флуоресценции.

На спектры флуоресценции оказывают влияние растворитель, примеси, температура анализа и другие внешние факторы (табл. 2).

Таблица 2. Основные внешние факторы, влияющие на флуоресценцию веществ

| Определяющий фактор                                   | Определяющее свойство  |
|---|--|
| Растворитель  | 1. Полярность (или поляризуемость)<br>2. Скорость переориентации молекул (вязкость)<br>3. Способность к образованию водородных связей или комплексов с переносом заряда<br>4. рН<br>5. Способность к тушению |
| Примеси в растворе                                    | 1. Способность изменять рН раствора<br>2. Присутствие тяжелых атомов<br>3. Присутствие ионов-комплексобразователей   |
| Температура   | Способность к тушению  |
| Концентрация растворов (обычно больше $10^{-3}$ моль) | Способность к тушению  |

Можно выделить два основных проявления, которые изменяют вид спектров флуоресценции:

- изменение интенсивности флуоресценции;
- изменение спектральных характеристик: положения максимумов в спектрах поглощения и излучения и формы полос.

Иногда наблюдается появление новых (реже исчезновение) полос в спектре.

Увеличение концентрации люминесцирующего вещества в растворе выше некоторого предела (табл. 2) часто вызывает уменьшение относительного выхода люминесценции. Причины наблюдаемого концентрационного эффекта могут быть различны. Одна из них – вторичное поглощение. В результате вторичного поглощения создаются условия, при которых энергия, соответствующая коротковолновой части спектра люминесценции, приходящаяся на область перекрывания, частично поглощается самим веществом и поступает в приемник в значительной степени ослабленной. Длинноволновая же часть спектра люминесценции никаких изменений не претерпевает. В результате наблюдаемый на опыте спектр люминесценции оказывается искаженным за счет изменений, происходящих из-за вторичного поглощения в его коротковолновой области. Для уменьшения вторичного поглощения следует работать с тонким слоем разбавленных растворов  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  моль.

При повышении температуры у многих флуоресцирующих растворов также наблюдается «тушение» флуоресценции. Эффект «тушения» флуоресценции приводит к уменьшению интенсивности свечения люминесцирующих веществ.

Изменение спектральных характеристик растворенных молекул существенно зависит от величины межмолекулярных взаимодействий и определяется характеристиками среды (диэлектрическая проницаемость, дипольный момент, показатель преломления), а также образованием водородных связей и комплексов с переносом заряда.

Метод флуоресцентной спектроскопии (ФС) очень часто используется при анализе легковоспламеняющихся и горючих жидкостей (ЛВЖ, ГЖ), в составе которых присутствуют ароматические углеводороды (рис. 2, 3). Если в составе автомобильных бензинов и сольвентах в основном присутствуют арены, то в нефтепроводе среднестиллятной фракции нефти (керосина и дизельного топлива) содержание аренов очень мало. Тем

не менее, благодаря основному достоинству метода ФС, а именно его высокой чувствительности концентрационный предел обнаружения аренов очень широк. С помощью ФС можно определять вещества с концентрацией  $10^{-10} \div 10^{-11}$  г/г раствора. Поэтому метод ФС используется для обнаружения следовых количеств выгоревших интенсификаторов горения, в составе которых присутствуют ароматические углеводороды. Кроме того, метод ФС прост в использовании и позволяет получать информацию за очень короткий промежуток времени (съемка спектра занимает не более 5 мин). Однако с использованием метода ФС можно только оценить: присутствуют арены или их в анализируемых составах нет и установить, сколько в молекуле ароматического углеводорода содержится конденсированных бензольных колец. Определить принадлежность аренов к конкретным соединениям не всегда удастся.

## Флуоресцентный спектрометр

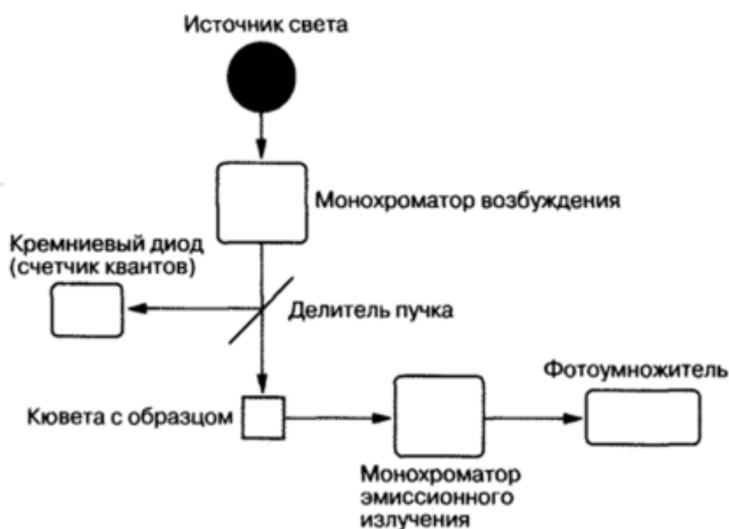


Рис. 2

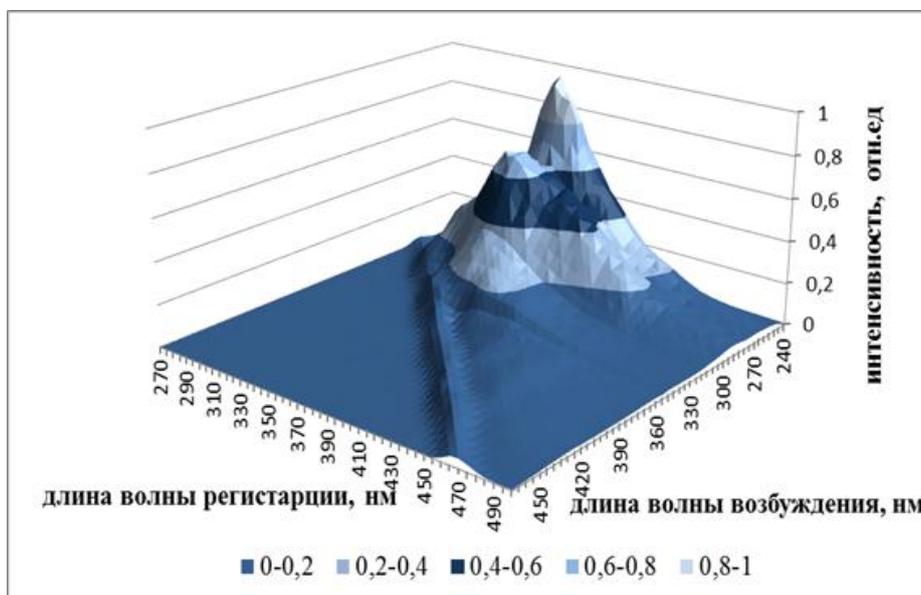


Рис. 3. 3D-спектры люминесценции нефти Ван-Еганского месторождения Среднеобьской НГО (глубина залегания 2608–2617 м)

### *Вывод*

Быстрым, простым и вместе с тем очень чувствительным методом тестирования экстрактов на наличие ЛВЖ и ГЖ является метод ФС, который может быть осуществлен на любом лабораторном спектрофлуориметре. Спектрофлуориметры входят в нормы обеспечения техническими средствами судебно-экспертного учреждения федеральной противопожарной службы (Приказ МЧС России от 14 октября 2005 г. № 745) и во многих ФГБУ СЭУ ИПЛ МЧС России данные приборы уже имеются в наличии.

### **Литература**

1. Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ / под ред. Л.Н. Москвина: в 3 Т. М.: Изд-во «Академия», 2010. Т.1.
2. Ловчиков В.А., Бельшина Ю.Н., Дементьев Ф.А. Физико-химические методы экспертного исследования. Лабораторный практикум: учеб. пособие. СПб.: С.-Петербург. ун-т ГПС МЧС России, 2010.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: в 2 кн. М.: Высшая школа, 1989. Кн. 2.

