

УДК 535.37+541.183

**ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ  
СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ЖИДКИХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ.  
II. СПЕКТРЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЙ ВЫХОД  
СВЕЧЕНИЯ**

*Рыжиков Б. Д., Сенаторова Н. Р., Симонов Г. В.*

Рассмотрено влияние адсорбции растворенного вещества на результаты измерения выхода свечения и спектров возбуждения водных растворов родамина 6Ж. Показано, что источником погрешностей в этом случае может служить не только уменьшение объемной концентрации вследствие осаждения растворенного вещества на поверхности кювет, но и неравновесность системы в случае сравнимости времени установления адсорбционного равновесия и длительности процесса измерений, влияние адсорбирующей поверхности на спектральные характеристики адсорбата, а также неравномерность распределения концентрации растворенного вещества по объему кюветы. Обнаружено, что толщина приповерхностных слоев с отличным от нуля градиентом концентрации может быть весьма значительной, достигая нескольких микрон в растворах соединений, молекулы которых склонны к ассоциации.

В литературе обращалось внимание на то, что адсорбция растворенного вещества на поверхности кювет может приводить к существенным погрешностям при измерении спектров поглощения жидких растворов сложных органических соединений [1]. В [2, 3] проведены оценки ошибок измерения коэффициентов экстинкции, к которым приводит пренебрежение адсорбцией растворенного вещества на поверхности кювет, с указанием расчетных и экспериментальных способов получения скорректированных спектров поглощения. Вместе с тем погрешности, вносимые адсорбцией при измерении других спектральных характеристик жидких растворов, в частности их относительного выхода свечения и спектров возбуждения, до настоящего времени в литературе не обсуждались. Целью настоящей работы явилось рассмотрение этих вопросов на примере водных растворов родамина 6Ж (Р6Ж).

Регистрирующей аппаратурой являлся измерительно-вычислительный комплекс на базе спектрофотометра Хитачи MPF-4 и микропроцессорной ЭВМ RPT-80, позволяющий получать спектры возбуждения, автоматически скорректированные на спектральную и поляризационную чувствительность аппаратуры, неравномерность распределения энергии в спектре источника, а также на температурный дрейф частотных характеристик прибора и нестабильность питания ФЭУ, что дало возможность определять положение максимума спектра с точностью до  $10 \text{ см}^{-1}$ , а измерение интенсивности свечения проводить с точностью до 0.5 %.

Для измерений использовались кюветы из плавленого кварца марки КУ-4, поверхности которых были тщательно отполированы. Очистка кювет производилась химическим путем с последующим их прокаливанием. Для исключения влияния реадсорбции и обеспечения равномерного возбуждения всех слоев раствора толщина кювет подбиралась таким образом, чтобы оптическая плотность раствора на длинах волн возбуждения и регистрации люминесценции не превышала 0.02. Термостатирование кюветного отделения позволяло поддерживать температуру образцов постоянной с точностью до  $0.5^\circ$ .

Наличие адсорбции сказывается прежде всего на значении объемной концентрации раствора. Поскольку количество адсорбированного вещества заранее неизвестно, то при стандартном (однократном) заполнении кювет требу-



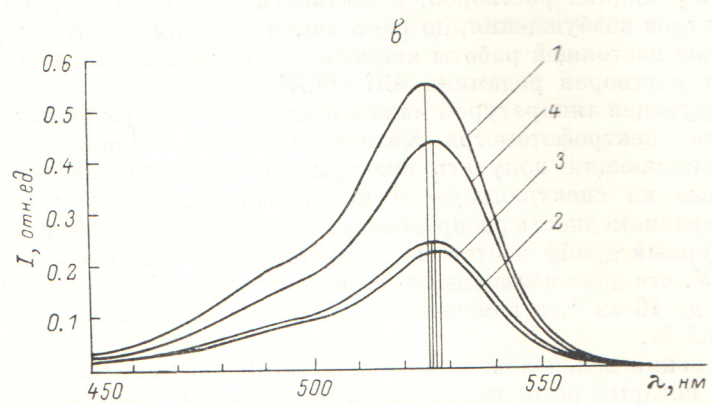
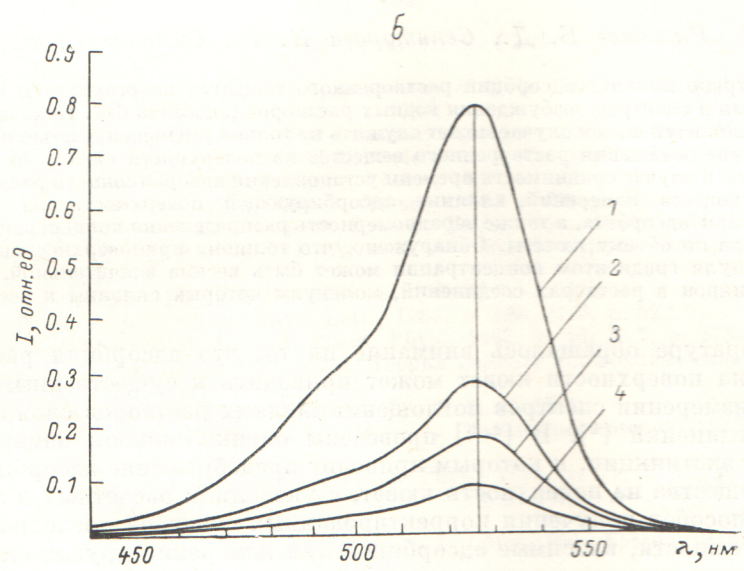
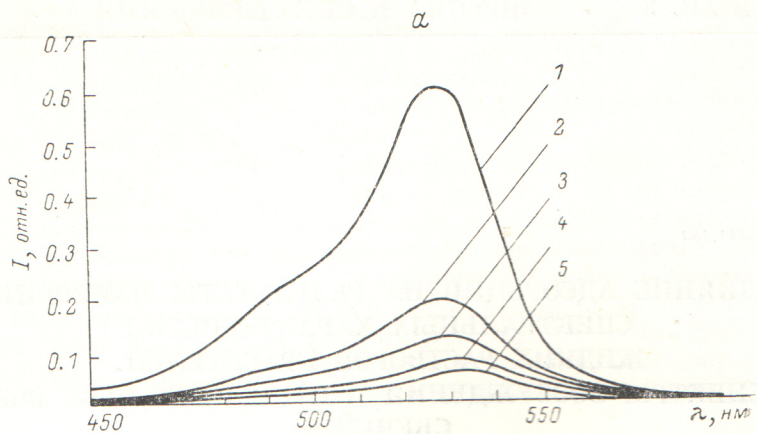


Рис. 1. Спектры возбуждения водного раствора Р6Ж при регистрации на длине волны 595 нм. *a* — при толщинах кювет 100 (1), 20 (2), 10 (3), 4 (4) и 1 мкм (5);  $C=0.6 \cdot 10^{-6}$  моль/л; *b* — разностные спектры для случаев  $d_1=100, d_2=20$  мкм (1) — интенсивность уменьшена в 3 раза;  $d_1=20, d_2=10$  мкм (2);  $d_1=10, d_2=4$  мкм (3);  $d_1=4, d_2=1$  мкм (4);  $C=0.6 \cdot 10^{-6}$  моль/л; *в* — разностные спектры для случаев  $d_1=4, d_2=2$  мкм (1);  $d_1=2, d_2=1$  мкм (2);  $d_1=5, d_2=4$  мкм (3);  $d_1=3, d_2=2$  мкм (4);  $C=10^{-3}$  моль/л.



ются дополнительные измерения по определению величины установившейся в рабочей кювете концентрации раствора [3]. Для предотвращения уменьшения исходной объемной концентрации в настоящей работе измерительные кюветы предварительно выдерживались в достаточно большом объеме раствора, где и производилось их последующее заполнение. Величина этого объема выбиралась из тех соображений, чтобы при формировании равновесного адсорбционного слоя на поверхности кювет изменение исходной объемной концентрации не превышало 0.5—1.0 %. В связи с тем, что процесс формирования адсорбционного слоя требует определенного времени, предварительное выдерживание кювет в растворе проводилось вплоть до установления термодинамического равновесия между приповерхностным слоем и объемом раствора, критерием чего служило постоянство оптической плотности образцов во времени.

В общем случае спектры возбуждения приповерхностных и объемных слоев раствора могут отличаться как по форме, так и по интенсивности свечения. Причинами этого могут служить как неравномерность распределения концентрации растворенного вещества вблизи адсорбирующей поверхности, так и влияние самой адсорбирующей поверхности на спектрально-люминесцентные характеристики молекул красителя.

При стандартной методике регистрации спектр возбуждения раствора в кювете представляет собой суперпозицию спектров приповерхностного и объемного слоев, и величина ошибок измерения определяется удельным вкладом свечения приповерхностных слоев в общую интенсивность свечения образца, который возрастает с уменьшением толщины кюветы. Этим можно объяснить наблюдаемые на опыте смещение максимума спектров возбуждения и непропорциональное изменение интенсивности свечения растворов с изменением толщины кювет (рис. 1, а). Численные данные об изменении положения максимумов спектров возбуждения водных растворов РБЖ различной концентрации при их регистрации с использованием кювет разной толщины приведены в таблице, откуда видно, что при уменьшении толщины кювет наблюдается смещение максимума полосы в длинноволновую область, причем наиболее сильно этот эффект проявляется при небольших концентрациях раствора и малых толщинах кювет. Для разбавленного ( $10^{-6}$  моль/л) раствора величина такого смещения значительна и достигает  $200 \text{ см}^{-1}$ .

Положение максимума спектров возбуждения  $\nu_{\text{max}}$  и значение отношения интенсивности свечения в максимуме полосы возбуждения к толщине слоя раствора  $I_{\text{max}}/d$  для водных растворов РБЖ при использовании кювет различной толщины

Толщина кюветы $d$ , мкм	$\nu_{\text{max}}$ , $\text{см}^{-1}$			$I_{\text{max}}/d$ , отн. ед.		
	$0.6 \cdot 10^{-6}$ моль/л	$10^{-3}$ моль/л	$10^{-3}$ моль/л	$0.6 \cdot 10^{-6}$ моль/л	$10^{-6}$ моль/л	$10^{-3}$ моль/л
200	19 030	*	*			
100	19 020	*	*	0.50	*	*
20	18 990	19 030	*	0.59	*	*
10	18 970	19 020	*	1.00	2.5	*
5	18 930	19 020		1.3	2.8	*
2	18 850	19 010	19 020	2.1	3.4	8.8
		19 010	19 010	2.5	3.8	7.9
1	18 820	19 000	19 000	6.6	4.9	5.2

Примечание. \* Не регистрировалось вследствие заметной реадсорбции.

Кроме того, из таблицы видно, что отсутствует пропорциональность между интенсивностью спектров возбуждения и толщиной слоя раствора. При сравнении значений отношения интенсивности полосы к толщине используемых кювет видно, что в разбавленных растворах интенсивность свечения, отнесенная к единице толщины, увеличивается, а в концентрированном ( $10^{-3}$  моль/л) понижается с уменьшением толщины кювет. Как будет показано, эти явления полностью объясняются влиянием адсорбции растворенного вещества на поверхности измерительных кювет. Однако следует отметить, что при работе с малыми концентрациями использование тонких кювет требует определенных



предосторожностей, поскольку при определенной геометрии установки в них может стать заметным влияние многократного отражения возбуждающего света и связанное с этим кажущееся возрастание интенсивности свечения образца. Величина эффекта в этом случае зависит от угла падения возбуждающего света, увеличивая который можно избавиться от влияния вторичного возбуждения. Поскольку указанный эффект не связан с адсорбцией, в дальнейшем будут рассматриваться лишь те случаи, в которых его влияние было пренебрежимо мало.

Теоретически рассчитать возможные изменения спектров возбуждения, происходящие как за счет изменения квантового выхода, так и за счет концентрационных зависимостей спектров поглощения молекул растворенного вещества, не представляется возможным. Однако выделить спектры возбуждения объемной фазы и приповерхностных слоев можно экспериментально — путем использования набора кювет различной толщины, если на поверхностях всех измерительных кювет формируются одинаковые адсорбционные слои растворенного вещества (в настоящей работе это обеспечивалось использованием описанной выше методики заполнения измерительных кювет).

Действительно, при регистрации спектров возбуждения в кюветах различной толщины  $d_1$  и  $d_2$  интенсивности свечения на частоте  $\nu$  равны

$$I_1 = 2 \int_0^{d_1/2} f(x) dx \quad (1)$$

$$I_2 = 2 \int_0^{d_2/2} f(x) dx, \quad (2)$$

где  $f(x)$  — интенсивность свечения слоя единичной толщины, находящегося на расстоянии  $x$  от поверхности кюветы.

Отсюда

$$\Delta I(x_0) = I_1 - I_2 = 2 \int_{d_2/2}^{d_1/2} f(x) dx, \quad (3)$$

где  $\Delta I(x_0)$  — удвоенная интенсивность свечения слоя толщиной  $0.5(d_1 - d_2)$ , расположенного на расстоянии  $x_0 = 0.25(d_1 + d_2)$  от стенки кюветы.

Нетрудно видеть, что при выполнении условий  $d_1, d_2$  и  $x_0 < \delta$ , где  $\delta$  — толщина адсорбционного слоя, разностные спектры будут представлять собой спектр возбуждения объемной фазы раствора, а положение их максимумов и интенсивности, приходящиеся на единицу толщины слоя раствора, не должны зависеть от комбинации величин  $d_1$  и  $d_2$ . Полученные таким образом разностные спектры водных растворов РБЖ малой концентрации представлены на рис. 1, б. Из рис. 1, б видно, что для разбавленных растворов при использовании кювет с толщинами от 1 до 200 мкм наблюдаются полная стабильность положения разностных спектров возбуждения ( $\nu_{\max} = 19\,020 \pm 10$  см<sup>-1</sup>) и постоянство величины интенсивности приходящейся на единичную толщину слоя раствора (1.5 отн. ед.).

Для концентрированных растворов при использовании кювет с толщинами менее 4 мкм разностные спектры не избавляют результаты измерений от влияния адсорбции: рис. 1, в показывает, что положение максимумов разностных спектров и интенсивность свечения слоя единичной толщины зависят от комбинации толщин измерительных кювет. Это становится понятным, если учесть, что при условии  $d_1 \leq \delta$  и  $d_0 \leq \delta$ , как это следует из (3), спектры возбуждения становятся зависимыми от выбора значений  $d_1$  и  $d_2$ , варьируя которые можно получать спектры возбуждения слоев раствора, расположенных на различных расстояниях от стенки кюветы, а также вид зависимости  $I(x)$ , поэтому из результатов, приведенных на рис. 1, в, следует, что толщина адсорбционного слоя вблизи кварцевой поверхности в концентрированных водных растворах РБЖ близка к 2 мкм.

Такой результат резко расходится с широко распространенным мнением о том, что толщина адсорбционных слоев в жидких растворах имеет порядок



размеров молекул растворенного вещества, и поэтому при исследовании свойств растворов присутствием таких слоев можно пренебрегать. В связи с принципиальной важностью полученного результата нами было предпринято независимое определение распределения концентрации  $C(x)$  в рассматриваемой системе по ее спектрам поглощения.

Анализ зависимости оптической плотности растворов от толщины используемых кювет при наличии градиента концентрации приводит к соотношению, аналогичному (3),

$$C(x_0) = \frac{1}{4k} \cdot \frac{D_1 - D_2}{d_1 - d_2}, \quad (4)$$

где  $C(x_0)$  — концентрация растворенного вещества на расстоянии  $x_0$  от внутренней поверхности стенки кюветы, усредненная по толщине слоя  $0.5(d_1 - d_2)$ ,  $k = \int \varepsilon(\nu) d\nu$ ,  $\varepsilon(\nu)$  — коэффициент экстинкции,  $\nu$  — частота,  $D_1$  и  $D_2$  — интегральные оптические плотности раствора в кюветах с толщинами  $d_1$  и  $d_2$ ,  $x_0 = 0.25(d_1 + d_2)$ .

На рис. 2 представлена (кривая 1) зависимость  $C(x)$  для концентрированного водного раствора Р6Ж. Значение  $C_{\text{взб}} = 10^3 C_S^{3/2} N_A^{-1} = 0.8$  моль/л определя-

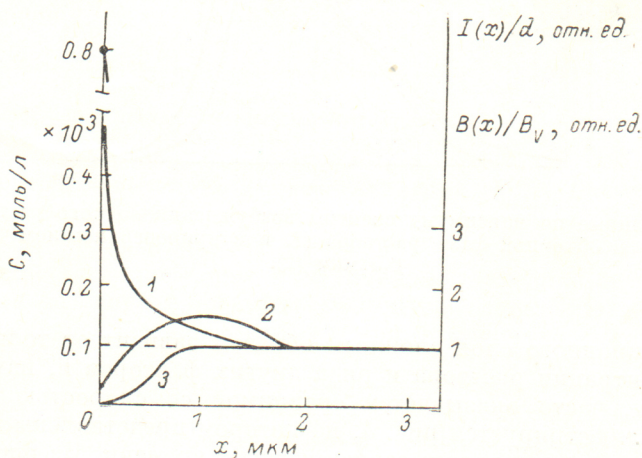


Рис. 2. Распределение концентрации Р6Ж в зависимости от расстояния до стенок кюветы  $C(x)$  (1), распределение интенсивности свечения  $I(x)$  (2) и зависимость относительного выхода люминесценции  $B(x)$  (3) для водного раствора  $C = 10^{-3}$  моль/л вблизи кварцевой поверхности.

лось по данным [3], где  $C_S$  — поверхностная концентрация растворенного вещества в молекулах/см<sup>2</sup>. Видно, что и по данным абсорбционных измерений неравномерное распределение концентрации красителя имеет место в приповерхностных слоях толщиной до 2 мкм, поэтому естественно считать, что отмеченные выше изменения спектров возбуждения, зависящие от толщины используемых кювет, отражают неравномерное распределение концентрации растворенного вещества вблизи адсорбирующей поверхности.

При использовании описанной выше методики нами были получены спектры возбуждения объемной фазы и приповерхностного слоя исследуемой системы (рис. 3). Для наглядности оба спектра нормированы по максимуму. Видно, что при незначительных изменениях формы полосы (которые для ряда других соединений оказываются более существенными) наблюдается сильное смещение полосы возбуждения в длинноволновую сторону — на 6 нм (210 см<sup>-1</sup>). Следует отметить, что представленный на рис. 3 спектр возбуждения объемной фазы водного раствора Р6Ж идентичен спектру поглощения объемной фазы этого раствора, скорректированному на влияние адсорбции.

Относительный вклад поверхностных и объемных слоев в регистрируемые спектры возбуждения растворов определяется не только концентрацией моле-



кул в этих слоях, но и относительным выходом свечения молекул растворенного вещества, составляющих эти слои. Точнее, вклад какого-либо слоя в суммарный спектр возбуждения определяется соотношением интенсивности его свечения и свечения остального раствора. Вид функции  $I(x)$ , определенный на основании (3), представлен на рис. 2 кривой 2. Видно, что, зависимость  $I(x)$  имеет немонотонный характер и, несмотря на резкое возрастание концентрации вещества по мере приближения к поверхности, интенсивность свечения уменьшается.

Необходимо обратить внимание, что даже в тех немногих работах, где авторы указывали на возможность развития адсорбции, для предотвращения ее влияния на результаты измерений считалось достаточным использование для исследования свежеприготовленных растворов [4]. Вместе с тем это достаточно лишь в случае, когда время измерения намного меньше времен, характеризующих процесс адсорбции. Однако в реальных условиях опыта скорость форми-

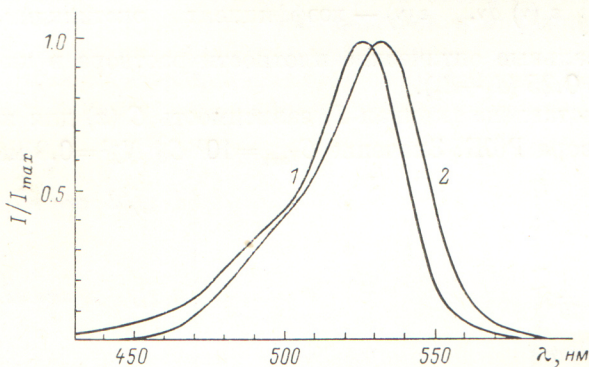


Рис. 3. Нормированные по максимуму спектры возбуждения водного раствора Р6Ж ( $C = 0.6 \cdot 10^{-6}$  моль/л) в объемной фазе раствора (1) и в приповерхностном слое толщиной 0.5 мкм (2).

рования адсорбционного слоя сложным образом зависит от толщины кюветы, исходной концентрации раствора и ряда других факторов и, изменяясь в широких пределах, часто оказывается сравнимой со скоростью сканирования спектров. Это иллюстрируется рис. 4, на котором представлены изменения интенсивности свечения раствора в зависимости от времени. Из рис. 4 видно, что при однократном заполнении кюветы толщиной 200 мкм (кривая 1) за время 10 мин наблюдается уменьшение интенсивности свечения более чем на 10 %, что обусловлено понижением объемной концентрации раствора вследствие адсорбции растворенного вещества на стенки кюветы. Если учесть, что характерные времена адсорбции уменьшаются с утоньшением кювет, то становится ясно, что предлагаемый в [4] способ далеко не всегда предотвращает влияние адсорбции на результаты спектральных измерений. Только при заполнении кювет описанным в настоящей работе способом регистрируемая интенсивность свечения раствора сохраняется постоянной, и ее величина соответствует (с поправкой на свечение приповерхностного слоя) исходной концентрации раствора (рис. 4, кривая 2).

Отсюда следует, что особые предосторожности требуются при измерении выхода люминесценции. В частности, значительные расхождения в значениях выхода, приводимые в литературе разными авторами, могут быть связаны с пренебрежением адсорбцией.

При наличии адсорбции измеряемое значение выхода свечения растворенного вещества в кювете произвольных размеров становится неоднозначным, поскольку из-за неравномерного распределения концентрации в приповерхностном слое выход свечения раствора в элементарном объеме становится зависящим от расстояния до стенок кюветы.

Для рассматриваемой системы примерный ход зависимости  $B(x)$  может быть получен путем деления  $I(x)$  на  $C(x)$ . На рис. 2 кривой 3 представлены изменения относительного выхода свечения (по отношению к выходу свечения мо-



лекул в объемной фазе раствора  $B_V$ ). Видно, что относительный выход люминесценции сильно уменьшается при приближении к адсорбирующей поверхности, что связано, по-видимому, с концентрационным тушением свечения Р6Ж. Из данных рис. 1, а в предположении о мономолекулярности адсорбции в разведенных растворах и при учете того, что в растворе с концентрацией  $0.6 \cdot 10^{-6}$  моль/л поверхностная концентрация Р6Ж составляет  $\sim 2 \cdot 10^{13}$  молекул/см<sup>2</sup> следует, что относительный выход люминесценции молекул Р6Ж, адсорбированных на кварц из водного раствора этой концентрации, составляет примерно 0.01.

Следует отметить, что погрешности при измерениях выхода могут быть связаны не только с наличием градиента концентрации и зависимостью выхода люминесценции от расстояния до поверхности кюветы. При измерениях выхода обычно используются растворы малых концентраций, для которых толщина адсорбционных слоев мала. В этих случаях основная ошибка возникает из-за уменьшения объемной концентрации, сопровождающего осаждение растворенного вещества на поверхности кювет. В случае заполнения кювет раствором без их предварительного выдерживания в растворе такое уменьшение весьма существенно и может составлять до 10–20 % исходной объемной концентрации раствора в зависимости от величины удельной поверхности измерительной ячейки.

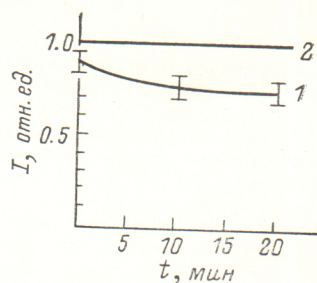


Рис. 4. Зависимость интенсивности свечения от времени для водного раствора Р6Ж ( $C = 0.6 \cdot 10^{-6}$  моль/л) при однократном заполнении кюветы толщиной 200 мкм (1) и при заполнении той же кюветы по методике настоящей работы (2).

Пренебрежение разницей между величинами исходной и установившейся концентрациями раствора приводит к получению заниженных значений регистрируемого выхода свечения, поэтому при измерениях выхода необходимо особенно тщательно определять реальную установившуюся объемную концентрацию раствора, например в соответствии с [2].

Кроме того, существенным обстоятельством, которое необходимо учитывать при измерениях выхода свечения молекул в растворах, служит повышение степени ориентации излучающих центров в приповерхностном слое по сравнению с объемной фазой, что, как будет показано в следующей статье, проявляется в значительном отличии анизотропии испускания этих молекул. Учет ориентационного фактора при определении выхода свечения можно проводить, например, по способу, предложенному в [5].

Поскольку конкретный вид функций  $C(x)$ ,  $I(x)$  и  $B(x)$  зависит не только от природы исследуемых веществ, но также и от их исходной объемной концентрации, степени ориентации излучающих центров в приповерхностном слое, температуры и параметров кюветы, теоретическая оценка вклада свечения приповерхностных слоев в результирующее свечение образца в общем случае затруднительна и при измерениях спектров возбуждения растворов необходимо проводить предварительную оценку возможного влияния адсорбции на результаты измерений экспериментально путем анализа зависимости интенсивности свечения и положения максимума полосы от толщины кювет. Критерием отсутствия такого влияния при заданной точности измерений является пропорциональность между интенсивностью свечения и толщиной слоя раствора, а также независимость формы и положения полосы от толщины используемых кювет. В противном случае для корректного получения спектров возбуждения объемной фазы следует использовать разностные спектры, зарегистрированные при использовании кювет соответствующей толщины.

Следует подчеркнуть, что изученное в настоящей работе влияние адсорбции на результаты измерения спектров возбуждения и выходов свечения характерно не только для водных растворов Р6Ж. Подобные эффекты обнаруживаются для широкого круга соединений и, как показывают дополнительные исследования,



наиболее сильно проявляются для тех веществ, молекулы которых склонны к ассоциации.

Таким образом, при измерении спектров возбуждения и выходов свечения растворов адсорбция может приводить к существенным погрешностям, учет которых становится все более важным по мере увеличения возможностей современной аппаратуры и возрастания требований к точности получаемых результатов.

#### Литература

- [1] Кравец Т. П. Труды по физике. М.; Л., 1959, с. 191—204.
- [2] Рыжиков Б. Д., Сенаторова Н. Р., Горбунова Л. Ю. — ЖПС, 1985, т. 43, № 2, с. 230—234.
- [3] Рыжиков Б. Д., Сенаторова Н. Р., Симонов Г. В. — Опт. и спектр., 1986, т. 60, в. 2, с. 267—271.
- [4] Snake M. J., Theloak F. E., Ghigginio K. P., Thistlethwaite P. J. — J. Photochem., 1982, v. 18, p. 335—346.
- [5] Феофилов П. П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М., 1959, с. 52—53.

Поступило в Редакцию 3 января 1986 г.