

УДК 543.42:621.375.826

ЛАЗЕРНАЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ИОНИЗАЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ BaO И LuO В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПЛАМЕНИ

А.А. Горбатенко, Р.Д. Воронина, О.Р. Любомирова, Е.И. Ревина

(кафедра лазерной химии; e-mail: gorby@laser.chem.msu.ru)

В низкотемпературном пламени природный газ-воздух зарегистрированы ионизационные спектры молекул BaO и LuO при лазерном возбуждении в диапазонах длин волн 440–480 и 535–575 нм. Показано отсутствие усиления ионизационного сигнала при дополнительном возбуждении монооксидов бария и лутеция вторым лазерным квантом. В качестве оптимальных предложено использовать одноступенчатые схемы лазерного возбуждения излучением с длинами волн 549,3 и 466,2 нм для BaO и LuO соответственно.

Метод лазерной атомно-ионизационной (АИ) спектроскопии основан на лазерном возбуждении и последующей ионизации атомов в пламенах. С помощью этого метода достигнуты сверхнизкие (на уровне пг/мл и даже фг/мл) пределы обнаружения нескольких десятков элементов [1]. Аналитической формой определения элементов в методе АИ-спектроскопии пламени служат атомы, образующиеся при введении в пламя анализируемого образца. Доля свободных атомов зависит от природы элемента, температуры аналитической зоны, состава пламени и ряда других факторов. Однако определенные элементы (так называемые “трудноатомизируемые элементы”) в традиционно используемых в аналитической спектроскопии низкотемпературных пламенах существуют в основном в виде молекул монооксидов. Метод АИ-спектроскопии либо не позволяет определять эти элементы вообще, либо пределы обнаружения очень высоки (десятки мкг/мл и более). Одним из способов повышения чувствительности стало применение пламен с более высокой температурой, например пламени ацетилен–закись азота. Следует отметить, что пределы обнаружения трудноатомизируемых элементов и в этих пламенах остаются неудовлетворительными (на уровне мкг/мл). Высокая температура таких пламен повышает степень ионизации и, следовательно, снижает число свободных атомов; увеличивает шумы за счет большего числа собственных ионов пламени и уменьшает срок службы детектирующего электрода в пламени. Наконец, такие пламена небезопасны в работе. В то же время концентрация молекул монооксидов таких элементов в пламени довольно высока. Поэтому нами был разработан новый метод оп-

ределения элементов в виде молекул в пламенах – лазерная молекулярно-ионизационная (МИ) спектроскопия, основанная на ионизации возбужденных лазерным излучением молекул и детектировании образующихся зарядов. Данный метод позволил достичь более низких пределов обнаружения трудноатомизируемых элементов, чем при ионизации их атомов в высокотемпературных пламенах, причем в значительно более мягких условиях [2].

Систематические исследования и разработка метода лазерно-индуцированной молекулярно-ионизационной спектроскопии пламени были начаты в середине 90-х годов прошлого столетия [3]. Для ионизации молекул монооксидов редкоземельных элементов предложено использовать двухступенчатые схемы [4, 5], по которым лазерное излучение на первой ступени переводит молекулу в возбужденное электронное состояние, а на второй ступени – в основное состояние молекулярного иона, энергия которого соответствует потенциалу ионизации нейтральной молекулы. Это позволяет увеличить МИ-сигнал в несколько раз по сравнению с одноступенчатым возбуждением.

Успешное использование методов аналитической молекулярной спектроскопии с лазерным возбуждением требует сведений о структуре возбужденных состояний, путях процессов диссоциации, ионизации и дезактивации возбужденных молекул. Априорный выбор оптимальной схемы возбуждения невозможен, поскольку молекулы в отличие от атомов обладают большим набором возбужденных состояний, участвующих в диссипации энергии возбуждения. Помимо этого в литературе отсутствуют радиационные и энергетические характеристики для очень большого числа молекул.

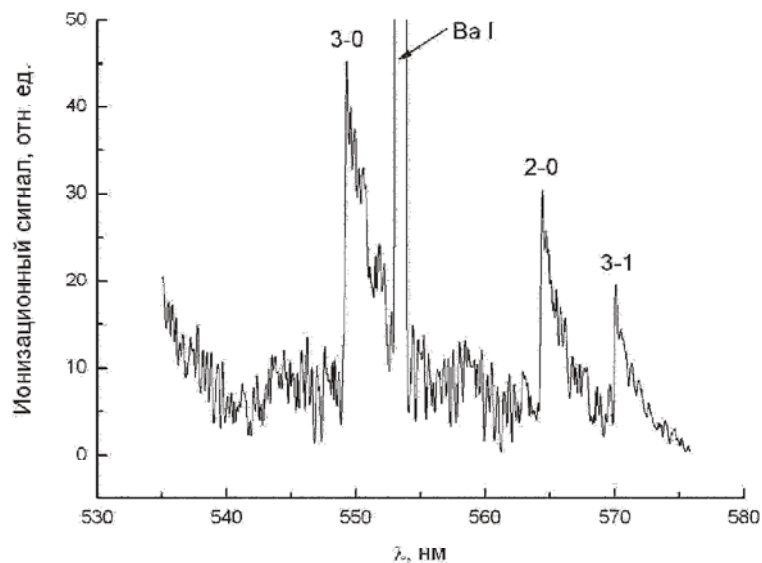


Рис. 1. Ионизационный спектр молекулы BaO в диапазоне длин волн 535–575 нм

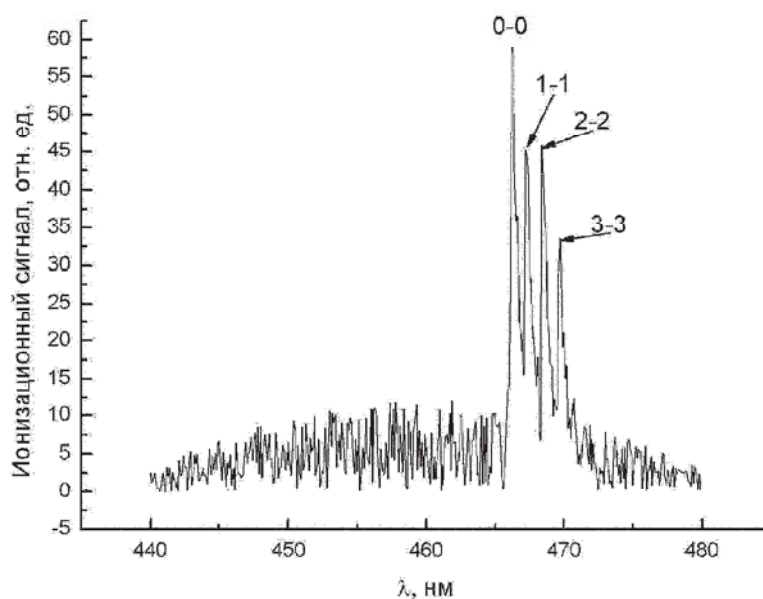


Рис. 2. Ионизационный спектр молекулы LuO в диапазоне длин волн 440–480 нм

Следует отметить, что для части изученных ранее молекул (LaO, YO) потенциал ионизации (E_i) меньше, чем энергия диссоциации (D_0), поэтому вероятность ионизации возбужденной молекулы выше, чем вероятность ее диссоциации. Такая ситуация, как показывает анализ литературных данных [6], не является правилом. Многие молекулы монооксидов имеют значение E_i значительно более высокое, чем D_0 . Поэтому в процессе возбуждения молекулы вероятность диссоциации на атомы в сравнении с ве-

роятностью ионизации возрастает. Так, для молекул EuO и DyO не удалось зарегистрировать ионизационные спектры в пламени, однако наблюдали атомные линии [7]. Представляет интерес изучение молекул такого типа, например BaO ($E_i = 6,46$ эВ [8]; $D_0 = 5,79$ эВ [6]) и LuO ($E_i = 7,8$ эВ [9]; $D_0 = 7,19$ [6]).

Данная работа посвящена изучению МИ-спектров BaO и LuO в пламени, а также выбору оптимальных схем возбуждения этих молекул.

Экспериментальная часть

Экспериментальная установка представляла собой лазерный ионизационный спектрометр на основе эксимерного лазера на хлориде ксенона ($\lambda = 308$ нм, энергия импульса $E_{\text{имп}} = 45$ мДж), который использовали для накачки двух перестраиваемых лазеров (ЛК) на красителях: кумарин-153 (диапазон генерации 535–575 нм) и кумарин-47 (диапазон генерации 440–480 нм). Излучение обоих ЛК направляли в пламя природный газ–воздух, в котором был размещен катод с потенциалом 100–600 В относительно заземленной насадки горелки. С помощью пневматического распылителя в пламя подавали исследуемые растворы. Импульсный ионизационный сигнал подавали на предусилитель, а затем измеряли с использованием стробинтегратора.

Для приготовления раствора бария с концентрацией 1 мг/мл использовали хлорид бария квалификации «х.ч.», который растворяли в 0,1 М HCl. Раствор лютеция с концентрацией 1 мг/мл готовили следующим образом. Навеску 1,138 оксида лютеция(III) квалификации «ч.д.а.» растворяли при нагревании в 100 мл 10%-й соляной кислоты квалификации «ос.ч.», затем переливали в мерную колбу на 1000 мл и доводили до метки 0,1 М HCl. Рабочие растворы готовили последовательным разбавлением исходных растворов 0,1 М HCl.

Обсуждение результатов

Ионизационные спектры монооксидов BaO и LuO в пламени зарегистрированы при лазерном возбуждении в диапазонах длин волн 440–480 и 535–575 нм. С этой целью в пламени распыляли растворы Ba и Lu с концентрацией соответственно 1 и 20 мкг/мл. На рис. 1 приведен ионизационный спектр, полученный при распылении раствора Ba в пламени. В полученном спектре наблюдаются полосы, отвечающие переходу $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ молекулы монооксида бария, с длинами волн кантов 549,3 нм (3-0), 564,4 нм (2-0) и 570,1 нм (3-1). Максимальная амплитуда МИ-сигнала соответствует 549,3 нм. Отчетливо видна атомная линия Ba I с длиной волны 553,5 нм, ее интенсивность на два порядка выше интенсивности молекулярных полос. Найденные значения длин волн хорошо согласуются с литературными данными [10, 11]. В диапазоне длин волн 440–480 нм наблюдается полоса с длиной волны канта 468,0 нм, интенсивность которой лишь в 1,5 раза выше уровня шумов.

На рис. 2 приведен спектр молекулы LuO в области 440–480 нм, полученный при распылении раствора

Lu в пламени. В полученном спектре наблюдается группа интенсивных полос, отвечающих переходу $V^2\Pi_{3/2} - X^2\Sigma^+$ молекулы монооксида лютеция, с длинами волн кантов 466,2 нм (0-0), 467,2 нм (1-1), 468,4 нм (2-2) и 469,7 нм (3-3). Максимальная амплитуда МИ-сигнала соответствует полосе 0-0 (466,2 нм). В диапазоне длин волн 535–575 нм наблюдаются две полосы, относящиеся к тому же переходу молекулы LuO, с длинами волн кантов 544,8 нм (3-4) и 546,4 нм (4-5). Интенсивность последних сравнительно мала. Отнесение полос проведено в соответствии с [11]. Следует отметить, что в отличие от ионизационного спектра, полученного при введении в пламя соли бария, для лютеция не наблюдаются атомных линий в спектре. По-видимому, это связано с большей устойчивостью соединений лютеция (прежде всего, монооксида) в пламени. Это согласуется и со значениями энергий диссоциации их монооксидов.

Для двухступенчатого возбуждения молекул монооксидов один ЛК настраивали на длины волн 549,3 и 466,2 нм в случае BaO и LuO соответственно. Длину волны второго ЛК перестраивали в диапазоне 440–480 нм для возбуждения BaO и в диапазоне 535–575 нм для возбуждения LuO. При этом из сигнала, полученного при возбуждении излучением обоих ЛК, вычитали сигналы, отвечающие возбуждению излучением первого и второго ЛК по отдельности. Это позволяет найти такие суммарные энергии возбуждения молекул BaO и LuO, для которых сумма двух отдельных сигналов меньше, чем сигнал при возбуждении излучением обоих ЛК, т.е. наблюдается усиление сигнала. Такое усиление сигнала отсутствует для обеих изученных молекул.

В случае возбуждения BaO и LuO излучением двух ЛК суммарная энергия, сообщаемая молекуле, составляет 4,84–5,07 и 4,82–4,98 эВ. Таким образом, суммарная энергия существенно меньше потенциала ионизации (на 1,39–1,62 и 2,82–2,98 эВ соответственно), что не дает возможности реализовать двухступенчатые схемы возбуждения в отличие от молекул с более низкими потенциалами ионизации [4, 5]. Очевидно, для других молекул с высокими потенциалами ионизации будет наблюдаться аналогичная картина. Полученные результаты свидетельствуют о возможном отсутствии возбужденных состояний молекул BaO и LuO в указанных выше диапазонах энергии. Другой причиной может быть перемешивание высоковозбужденных молекулярных состояний за счет столкновений с другими частицами в пламени. Рассчитанные по 3S-критерию пределы обнаружения Ba

составили 10 и 200 нг/мл при определении в атомном виде и в виде BaO соответственно, а предел обнаружения Lu составил 250 нг/мл. Изучение лазерно-индуцированных ионизационных спектров BaO и LuO в

пламени позволяет предложить в качестве оптимальных одноступенчатые схемы лазерного возбуждения излучением с длинами волн 549,3 и 466,2 нм для BaO и LuO соответственно.

Настоящая работа поддержана РФФИ (проект № 05-03-32695а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turk G.C. // Laser-enhanced ionization spectrometry. N.Y., 1996. P. 188.
2. Kuzyakov Yu.Ya., Zorov N.B., Gorbatenko A.A., Beketov V.I. // AIP Conf. Proc. 1995. **329**. P. 535.
3. Горбатенко А.А., Зоров Н.Б., Кузяков Ю.Я., Ревина Е.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С. 257.
4. Gorbatenko A.A., Voronina R.D., Zorov N.B., Kuzyakov Yu.Ya., Revina E.I. // Mendeleev Commun., 1998. **8**. P. 45.
5. Горбатенко А.А., Бекетов В.И., Воронина Р.Д., Журавлев Д.А., Любомирова О.Р., Филатова Д.Г., Ревина Е.И. // Журн. прикл. спектроск. 2006. **73**. С. 544.
6. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. // Константы двухатомных молекул. М., 1984.
7. Горбатенко А.А., Воронина Р.Д., Любомирова О.Р., Ревина Е.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2002. **43**. С. 326.
8. Dyke J.M., Feher M., Gravenor B.W.J., Morris A. // J. Phys. Chem. 1987. **91**. P. 4476.
9. Kordis J., Gingerich K.A. // J. Chem. Phys. 1977. **66**. P. 483.
10. Li H., Focsa C., Pinchemel B., Le Roy R.J., Bernath P.F. // J. Phys. Chem. 2000. **113**. P. 3026.
11. Pearse R.W.B., Gaydon A.G. // The identification of molecular spectra. L., 1963.

Поступила в редакцию 15.02.07

LASER-ENHANCED MOLECULAR IONIZATION SPECTROMETRY OF BAO AND LUO IN LOW-TEMPERATURE FLAME

A.A. Gorbatenko, R.D. Voronina, O.R. Ljubomirova, Ye.I. Revina

(Division of Laser Chemistry)

The molecular ionization spectra of BaO and LuO molecules were registered in low-temperature natural gas -air flame under laser excitation in the wavelength ranges of 440-480 and 535-575 nm. It was shown that the amplification of ionization signal is absent under additional excitation of barium and lutetium monoxides by the second laser quantum. The optimal one-step excitation laser schemes were proposed with wavelengths 549.3 nm for BaO и 466.2 nm for LuO.