

Laserem indukovaná fluorescenční spektrometrie s časovým rozlišením

Vendula Kucharčíková*

Zuzana Šiková**

Štěpán Timr***

*Gymnázium Šternberk

**Gymnázium Plasy

***Gymnázium J. V. Jirsíka, České Budějovice

Abstrakt:

Studium komplexace uranu U(VI) v přírodních podmínkách vyžaduje nedestruktivní a zároveň dostatečně citlivou metodu, umožňující detekci velmi nízkých koncentrací (10^{-12} - 10^{-9} M). Časově rozlišená laserem indukovaná fluorescenční spektrometrie splňuje tyto požadavky. Pro seznámení se s metodikou byl zkoumán uranylový kation UO_2^{2+} v roztoku chloristanu sodného, který byl popsán jak ve vlnové délce pomocí charakteristických spekter, tak v čase závislostí poklesu fluorescenční intenzity. Metodou nelineární regrese byly stanoveny vlnové délky fluorescenčních emisních pásů a doba života. Výsledky odpovídají hodnotám uvedeným v literatuře.

1 Úvod

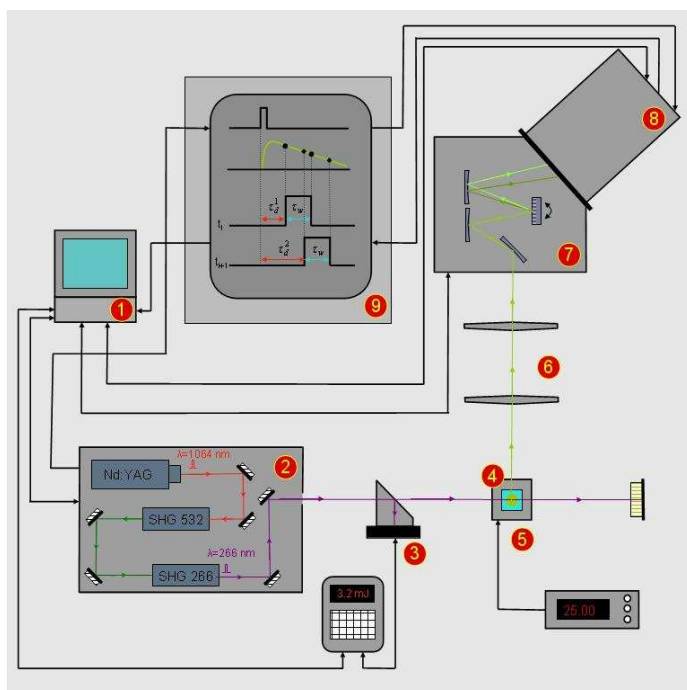
Zjišťování zastoupení jednotlivých forem uranylu UO_2^{2+} ve spodních vodách má velký význam pro plánování úložišť jaderného odpadu. Korozí ocelových plášťů dojde postupem času k difúzi vyhořelého paliva do okolního prostředí a následně k tvorbě komplexů, které se difúzním a konvektivním pohybem dostávají na zemský povrch.

Časově rozlišená laserem indukovaná fluorescenční spektroskopie (time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy – TRLFS) je pokročilá spektroskopická metoda umožňující studium forem různých prvků v roztocích a na povrchu pevné fáze. Metoda je založena na laserové excitaci následované časovým rozlišením fluorescenčních spekter.

Pro úspěšnou detekci fluoreskujících forem uranu je nutno určit jejich charakteristická spektra z roztoků, v nichž se vyskytuje pouze daná forma. V našem miniprojektu jsme zjišťovali fluorescenční charakteristiky uranylu UO_2^{2+} .

2 Materiály a metody

Pro náš experiment jsme použili $4 \cdot 10^{-8}$ M roztok UO_2^{2+} v NaClO_4 (0.1 M). Roztok jsme umístili do křemíkové kyvety o objemu 3.5 ml. Fluorescence v kyvetě byla vybuzena laserovými pulsy o vlnové délce 266 nm a době trvání 4 ns. Pulsy byly generovány s frekvencí 10 Hz laserovým systémem VIBRANT™ 355 II (2), který je buzen Nd:YAG laserem.



Pro účely korekce nestability výkonu laseru jsme výstupní energii pulsu paralelně monitorovali digitálním měřičem energie (3). Kyteta se zkoumaným vzorkem (4) byla udržována při konstantní teplotě 20°C (5). Kolmo na budící paprsek bylo fluorescenční a rozptýlené záření z kyvety soustředěno pomocí čoček (6) na vstupní štěrbinu spektrografu (7). Rozložené spektrum jsme detekovali ICCD kamerou (8). Okamžik emise pulsu a počátek snímání spektra byly synchronizovány prostřednictvím impulsů generovaných laserovým systémem; časového rozlišení jsme dosáhli postupným zpožděním počátku snímání (9). Rychlost zpoždování

byla nastavena parametrem délka kroku (gate step). Celý systém jsme ovládali pomocí PC (1). Zaznamenanou kinetickou sérii fluorescenčních spekter jsme normovali vzhledem k naměřeným energiím pulsů a dále analyzovali pomocí programového a grafického prostředí MATLAB®.

Zkoumaný vzorek obsahoval pouze jednu fluoreskující formu, a to uranylový kation UO_2^{2+} . Proto lze detekovanou intenzitu fluorescence $I(\lambda, t)$ vyjádřit jako

$$I(\lambda, t) = \Lambda(\lambda)T(t), \quad (1)$$

kde λ označuje vlnovou délku a t čas. Funkce vlnové délky $\Lambda(\lambda)$ matematicky modeluje spektrum - v našem případě jsme ji vyjádřili jako součet pěti Voightových profilů. Funkce času $T(t) = A_0 e^{-t/\tau}$, kde τ označuje dobu života, představuje exponenciální pokles fluorescenční intenzity v čase [2]. Parametry těchto funkcí byly získány metodou nelineární regrese, tj. hledáním minima funkce

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^n \frac{(Y_k^0 - Y_k)^2}{\sigma_k^2}, \quad (2)$$

kde Y_k^0 představuje vypočítané hodnoty z funkce $\Lambda(\lambda)$, resp. $T(t)$ a Y_k odpovídající naměřené hodnoty. σ_k jsou standardní odchylky, jejichž hodnoty jsme získali pomocí následujícího experimentu: Provedli jsme dvě měření s nulovou délkou kroku a s minimálním a maximálním zpožděním. Obě se skládala ze 100 opakování (Tabulka 1, Měření 1,2). Ukázalo se, že pro měřené vlnové délky a rozsah intenzit v daném časovém intervalu je σ_k úměrná odmocnině z intenzity. Proto jsme v rovnici (2) uvažovali $\sigma_k^2 = Y_k$.

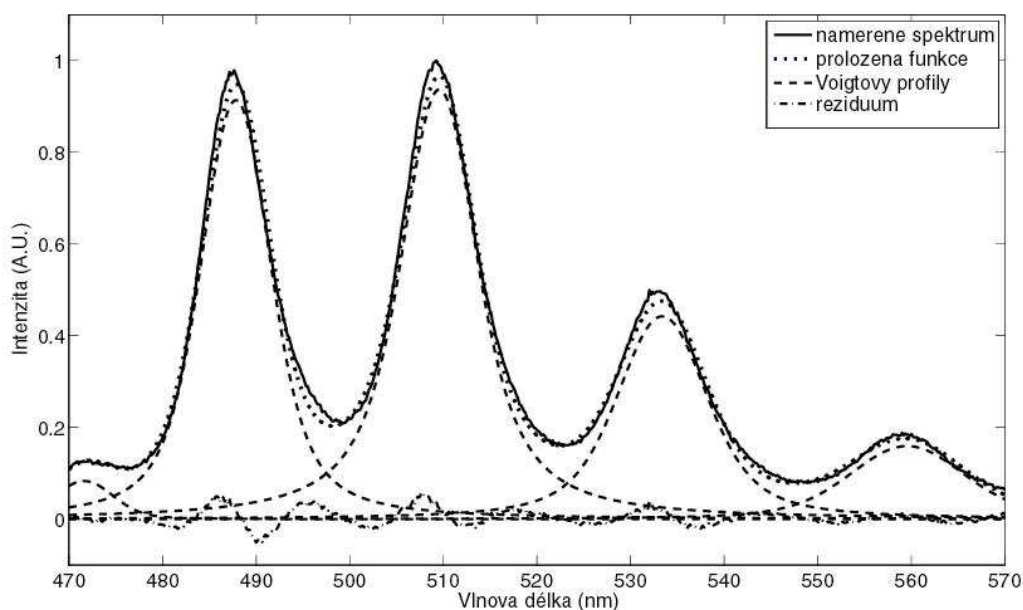
Dobu života jsme získali z dat třetího měření, ve kterém byly použity stejné parametry jako v měření 1 s výjimkou délky kroku. Pro vyloučení systematické chyby jsme měření opakovali dvakrát a vyhodnotili jejich průměr.

Tabulka 1: Vybrané parametry nastavení spektrografu a ICCD kamery

	Počet akumulací	Počet kroků	Zpoždění 1. kroku (ns)	Doba expozice (ns)	Délka kroku (ns)
Měření 1,2	100	100	180, 5000	2000	0
Měření 3	100	100	180	2000	50

3 Výsledky

Vlnový rozsah použité mřížky nám umožnil detekovat pět ze šesti známých emisních píků UO_2^{2+} (Obrázek 2). Zjištěné polohy jejich středů jsou uvedeny v Tabulce 2, kde jsou porovnány se známými hodnotami.

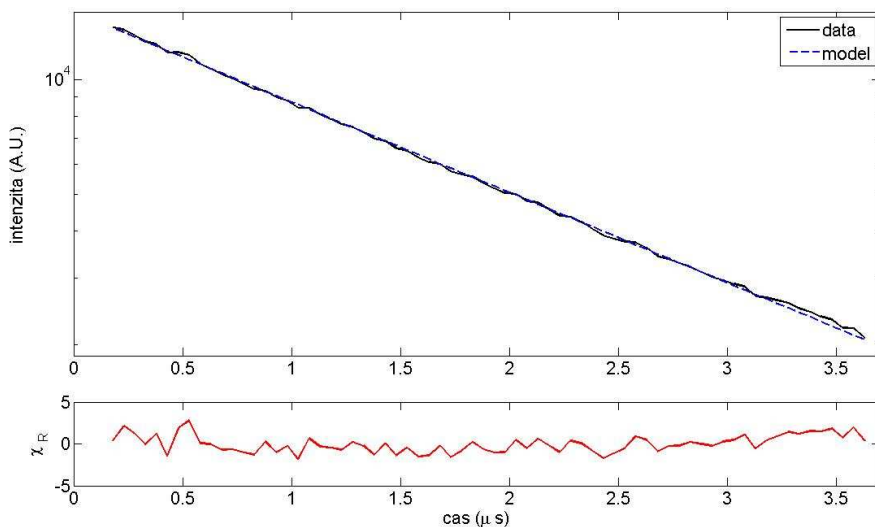


Obrázek 2: Naměřené fluorescenční spektrum UO_2^{2+} spolu s jeho matematickým modelem

Tabulka 2: Spektroskopické charakteristiky UO_2^{2+} a jejich srovnání s literaturou

	Polohy středů píků (nm)	Doba života (μs)
Tato práce	472, 488, 510, 533, 560	1.8 ± 0.1
Publikováno v [1]	470, 488, 509, 533, 559	2 ± 0.1

Na Obrázku 3 jsou v semilogaritmickém měřítku zobrazeny naměřené monoexponenciální pokles fluorescenční intenzity v závislosti na čase a modelovaná funkce $T(t)$. Vypočítaná doba života je uvedena v Tabulce 2.



Obrázek 3: Porovnání naměřené závislosti fluorescenční intenzity na čase s matematickým modelem

4 Shrnutí

Při provádění experimentu a jeho následném zpracování jsme se seznámili s principy laserem indukované fluorescenční spektrometrie, vyzkoušeli si ovládání Nd:YAG laseru a ICCD kamery. V prostředí Matlab jsme pomocí nelineární regrese stanovili parametry fluorescenčního spektra uranylového kationtu a délku života fluorescence. Získané výsledky se dobře shodují s hodnotami popsány v [1].

Poděkování

V první řadě děkujeme našemu supervisorovi Mgr. Aleši Vetešníkovi, PhD. za projevenou ochotu a trpělivost. Dále bychom rádi poděkovali vytrvalým organizátorům Fyzikálního týdne, Fakultě jaderné a fyzikálně inženýrské a konečně rektorátu ČVUT za finanční podporu této akce.

Reference:

- [1] MOULIN, C. - LASZAK, I. - MOULIN, V. - TONDRE, C.: *Time-resolved laser-induced fluorescence as a unique tool for low-level uranium speciation*. Applied Spectroscopy, vol. 52, 1997, pp.528-535.
- [2] LAKOWITZ, J.R.: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd ed., Springer Science, New York, 2006