«Оптика атмосферы и океана», 9, N 2 (1996)

УДК 535.338.41

Н.Н. Борозновская, В.М. Климкин, В.А. Чикуров

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ СПЕКТРОФЛУОРИМЕТР С ЛАЗЕРОМ НА ПАРАХ МЕДИ

Описан спектрофлуориметр для регистрации спектров флуоресценции и их первых производных. Дифференцирование спектров осуществляется аппаратурным путем.

Одним из способов увеличения контраста и выявления скрытых компонент спектров излучения и, следовательно, повышения их информативности являются аппаратурное дифференцирование спектров и анализ не только самого распределения интенсивности по длинам волн, но и его первых и вторых производных. Этот прием нашел широкое применение в абсорбционной спектроскопии, в частности в ЭПР и лазерной спектроскопии, в связи с возможностью простыми техническими средствами управлять частотными свойствами либо источника излучения, например полупроводникового лазера, либо исследуемого образца, как это делается в технике ЭПР.

В случае фотоэлектрической регистрации спектров излучения, в частности, люминесценции с помощью монохроматора и ФЭУ, аналогом подобного метода дифференцирования будет периодическое сканирование в малых пределах выходной щели монохроматора вдоль направления дисперсии на частоте ω с последующей регистрацией сигналов ФЭУ на частоте сканирования ω или на удвоенной частоте 2ω этого сигнала. Компонента сигнала на частоте ω пропорциональна первой производной спектра, а компонента сигнала на частоте 2ω – второй производной. Возможно также периодическое сканирование спектра относительно выходной щели монохроматора путем углового колебания плоскопараллельной пластинки, установленной в монохроматоре перед выходной щелью. Недостатками такого подхода являются ограничение сверху частоты сканирования, вибрации и шумы механического привода.

Нами изготовлен спектрофлуориметр для регистрации первой и второй производных спектра с чисто электронной системой сканирования спектра, не имеющий указанных выше недостатков. В этом спектро-флуориметре в качестве приемника излучения вместо ФЭУ использован диссектор с щелевой диафрагмой, отклоняющая система которого подключена к генератору синусоидального сигнала с частотой ω . Величина и амплитуда синусоидального сигнала определяют размах колебаний электронной щели диссектора и, следовательно, девиацию частот в оптическом диапазоне и уровень сигналов первой и второй производных.



Рис. 1. Блок-схема спектрофлуориметра

Блок-схема спектрофлуориметра представлена на рис. 1. В качестве источника излучения в данной установке использован лазер *1* на парах меди. Выбор Си-лазера продиктован высокой частотой повторения v импульсов излучения. Это позволяет обрабатывать сигналы флуоресценции различными радиотехническими схемами в хорошо освоенном звуковом диапазоне частот. Лазер генерировал зеленую $\lambda = 510,6$ нм и желтую $\lambda = 578,2$ нм линии. При частоте следования импульсов излучения v = 8 кГц средняя суммарная мощность излучения составля-228 **Н.Н. Борозновская, В.М. Климкин, В.А. Чикуров** ла 1 Вт. Фокусирующая и отклоняющая системы диссектора были ориентированы так, что сканирование щели осуществлялось вдоль направления дисперсии спектрального прибора 10. Дисперсионный элемент 4 и фильтры 2 и 3 обеспечивали выбор одной из линий излучения лазера для возбуждения люминесценции образца 6. Фильтр 8 поглощал излучение лазера, рассеянное поверхностью исследуемого образца 6. Излучение люминесценции линзами 5 и 7 вводилось в оптическое волокно 9, выходной торец которого служил входной щелью полихроматора 10. Спектр, сформированный полихроматором, проектировался на входное окно диссектора 11. Генератор 15 частоты $\omega = 41$ Гц питал отклоняющую систему диссектора. Установка содержала три тракта регистрации сигналов на выходе диссектора: усилитель 13 на частоту $\omega = 41$ Гц. Эти тракты позволили одновременно или последовательно регистрировать как спектры люминесценции образцов, так и их первые производные. Запись спектров и их производных осуществлялась самописцем 16.

В качестве типичных флуоресцирующих объектов для исследований свойств и возможностей спектрофлуориметра были взяты образцы минералов и нефтепродуктов, обладающих, как известно [1, 2], протяженными малоконтрастными спектрами флуоресценции.

На рис. 2 представлены фрагменты записи спектров люминесценции амазонита Нарын-Кунты и плагиоклаза из слюдоносных пегматитов Мамско-Чуйского района (нижние кривые на рис. 2). Ранее для этих образцов были записаны спектры рентгенолюминесценции [3, 4] и фотолюминесценции [4, 5]. Записи спектров на рис. 2 в области 520÷540 нм искажены абсорбцией фильтра 8. Исключить фильтр в данной оптической схеме невозможно, т.к. рассеянное образцом излучение лазера вызывает флуоресценцию световода 9.



Рис. 2. Спектр флуоресценции плагиоклаза *l* и его первая производная *J*'(λ), спектр флуоресценции амазонита *2* и его первая производная *2*'. Штриховые линии – нулевой уровень сигналов производных спектров

Верхние кривые на рис. 2 – это запись сигналов на частоте ω , т.е. производные соответствующих спектров амазонита и плагиоклаза. Фрагменты спектров, обозначенные на рис. 2 буквами *a*, *a*' и *б*, *б*', – это реперные линии ($\lambda = 521,8$ и 578,2 нм CuI).

Как видно из записей сигналов на рис. 2, дифференцирование спектров позволяет выявить их особенности, незаметные на записях спектральных кривых. Эти особенности могут быть полезны для решения различных задач люминесцентного анализа минералов.

На рис. 3 представлены запись спектра флуоресценции минерального масла и его первая производная.

Отметим, что флуоресценция многих веществ наблюдалась только при их облучении интенсивным УФ-излучением. При разработке данного спектрофлуориметра учитывался существенный прогресс в генерации гармоник излучения Си-лазера. В частности, уровень УФизлучения достигал ≈ 1÷3 Вт [6]. Дифференциальный спектрофлуориметр, основанный на таком УФ-лазере, может применяться в промышленности и научных исследованиях. Авторы благодарны А.М. Горохову и В.Г. Соковикову за помощь в проведении экспериментов.

Дифференциальный спектрофлуориметр



Рис. 3. Спектр флуоресценции минерального масла – 1 и его первая производная 1'. Ярко выраженные особенности в области 500 – 600 нм обусловлены наложением реперных атомных линий Cu, минимум на спектре флуоресценции при длине волны 660 нм связан с абсорбцией излучения в световоде

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проект N 940516305.

- 1. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. 327 с.
- 2. Климкин В. М., Соковиков В. Г., Федоришев В. Н. Новые возможности дистанционного анализа нефтепродуктов на поверхности вод // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. № 2. С. 189–204.
- 3. Борозновская Н.Н., Жукова Н.А. Закономерности изменения рентгенолюминесцентных характеристик калиевого полевого шпата в редкометальных гранитных пегматитах Казахстана // Геохимия. 1987. № 5. С. 660–666.
- 4. Борозновская Н. Н. Особенности рентгенолюминесценции полевых шпатов как показателя их генезиса// ЭВМО. 1989. № 1. С. 110–119.
- 5. Горобец Б.С., Гафт М.Л., Подольский А.М. Люминесценция минералов и руд. М.: МингеоСССР, 1989. С. 53.
- 6. Полунин Ю.П., Троицкий В.О. Нелинейное преобразование частоты излучения ЛПМ // Квантовая электроника. 1987. Т. 14. № 11. С. 2249–2251.

Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск

Поступила в редакцию 24 октября 1995 г.

N.N. Borozovskaya, V.M. Klimkin, V.A. Chikurov. Differential Spectrofluorimeter with Cu Laser.

A spectrofluorimeter designed for the fluorescence spectra and their first derivatives registration is described. The spectra differentiation is performed instrumentally.