

А. Е. Иваницкий (к.т.н., доц.), А. С. Минич (д.б.н., проф., зав. каф.), Е. С. Буценко (асс.)

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЛЮМИНОФОРОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Томский государственный педагогический университет,
кафедра химии и методики обучения химии
634061, г. Томск, ул. Киевская, д. 60; e-mail: aleiv@tspu.edu.ru

A. E. Ivanitskii, A. S. Minich, E. S. Butsenko

DEVELOPMENT OF INVESTIGATION TECHNIQUE OF PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF LUMINOPHORES IN NON-AQUEOUS MEDIA

Tomsk State Pedagogical University
60, Kievskaya Str., 634061, Tomsk, Russia; e-mail: aleiv@tspu.edu.ru

Разработана методика и предложена установка для исследования фотохимических превращений люминофоров в неводных средах. На примере комплексного соединения нитрата европия с 1,10-фенантролином проведено исследование фотохимических превращений в двух модельных средах – октане и этилацетате. Проанализирован состав продуктов реакции и показано, что уменьшение значений относительной интенсивности люминесцентного излучения в исследуемой системе связано, вероятно, с фотохимическими превращениями в поверхностном слое люминофора с образованием продуктов реакции, экранирующих его от возбуждающего УФ излучения.

Ключевые слова: интенсивность люминесцентного излучения; люминофор; флуоресценция растворов; фотохимические превращения.

В настоящее время для ограждения сооружений защищенного грунта в сельском хозяйстве применяются выпускаемые отечественной промышленностью полиэтиленовые флуоресцентные пленки, содержащие в качестве добавок люминофоры на основе комплексных соединений редкоземельных элементов, чаще всего, европия¹⁻³. Такие пленки позволяют регулировать рост и развитие выращиваемых под ними растений и повышать их урожайность^{4,5}. К сожалению, срок службы люминофоров в таких пленках ограничен, что связано, как предполагается, с разрушением комплексных соединений под действием влаги, солнечного излучения и температуры^{6,7}. Используемые в качестве добавок в пленку по-

A technique has been developed and an installation has been proposed for studying photochemical transformations of luminophores in non-aqueous media. On the example of a complex europium nitrate compound with 1, 10 phenanthroline, photochemical transformations were studied in two model environments – octane and ethyl acetate. The reaction products were studied and it was shown that the decrease in the relative intensities of the luminescent radiation in the system under investigation is probably due to photochemical transformations in the surface layer of the luminophores with the formation of reaction products shielding it from the exciting UV radiation.

Key words: fluorescence of solutions; luminescence intensity; luminophores; photochemical transformations.

лиэтилена высокого давления (ПЭВД) люминофоры обладают достаточно низкой растворимостью в нем, образуя гетерогенную систему, что вносит свои особенности в изучение химических превращений люминофоров в полимерной матрице⁸. Вследствие гетерогенного характера исследуемых модельных систем классические методики, использующиеся в флуорометрии для исследования фотохимических превращений люминофоров, становятся неприменимыми. Кроме того, является проблематичным выделение из полимерной пленки продуктов химического превращения люминофоров из-за незначительного количества вводимых в нее добавок, что не позволило до настоящего времени получить даже предварительные данные о процессах, происходящих в полимерной матрице и о направлении реакций.

Дата поступления 06.07.18

Для получения таких сведений нами предложено использование модельной системы для фотохимических превращений суспензий люминофоров в органических неводных средах под действием УФ излучения в условиях, близких к условиям исследования фотостабильности люминофоров в пленках в условиях ускоренного фотохимического старения ⁹.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования выбран наиболее используемый в промышленном производстве флуоресцентных пленок люминофор на основе комплексного соединения нитрата европия с 1,10-фенантролином (ФЕ).

В качестве модельной системы нами разработаны установка для проведения фотохимических превращений содержащих 2% мас. люминофоров суспензий в неводных средах (рис. 1) и методика измерения относительной интенсивности люминесцентного излучения люминофора.

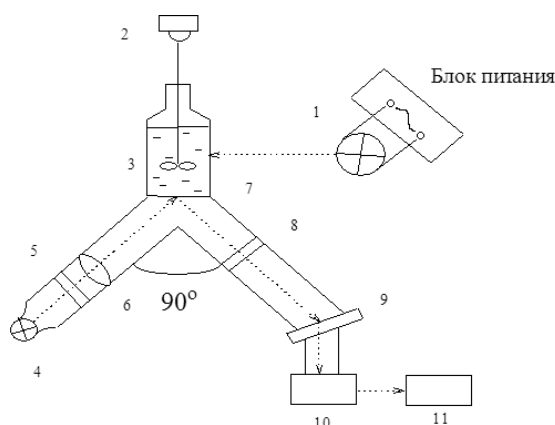


Рис. 1. Схема установки для изучения фотохимических превращений люминофоров в неводных средах

В качестве неводных сред в работе использован *n*-октан в качестве насыщенного углеводорода (наиболее близкого по химическим свойствам к полиэтилену), а также этилацетат в качестве кислородсодержащего соединения. Принцип действия установки заключается в облучении нефильтрованным УФ-излучением суспензии люминофора в неводном растворителе с последующим измерением через определенные промежутки времени относительной интенсивности люминесцентного излучения люминофора, оседающего на дне реакционного сосуда.

Суспензию исследуемого люминофора в растворителе помещали в реакционный сосуд

из оптического кварца **3**. При интенсивном перемешивании механической мешалкой **2** анализируемую смесь облучали с помощью лампы ДРТ-400 **1**, расположенной на расстоянии 150 мм от реакционного сосуда. Через определенные промежутки времени лампу **1** и мешалку **2** выключали, реакционный сосуд накрывали футляром из плотной черной ткани. Контроль за фотохимическим превращением осуществляли путем измерения интенсивности флуоресценции слоя люминофора в колбе при возбуждении излучением лампы ДДС-30 **4**, проходящим через фильтр УФС-1 **5** и кварцевую фокусирующую линзу **6**. Вторичное излучение от люминофора проходит через диафрагму **8**, светофильтр ОС-12 **9** и регистрируется селеновым фотоприемником Ф-55-С. Сигнал от фотоприемника через усилитель **10** подается на регистрирующее или записывающее устройство **11**. Величина сигнала пропорциональна интенсивности люминесцентного излучения люминофора в исследуемой системе. Получаемые значения зависят от условий измерения: интенсивность люминесцентного излучения зависит от интенсивности возбуждающего излучения, которое, в свою очередь, определяется сроком службы лампы ДДС-30, чувствительность фотоэлемента зависит от его температуры и т. д. Исключить зависимость результата от условий измерения можно путем использования стандартного люминофора (эталона) и определения относительной величины показателя – относительной интенсивности люминесцентного излучения $I_{отн}$:

$$I_{отн} = \frac{(I_{люм} \cdot 100)}{I_{эт}}$$

где $I_{эт}$ – интенсивность люминесцентного излучения стандартного люминофора, измеренная в тех же условиях, что и интенсивность люминесцентного излучения образца люминофора – $I_{люм}$.

В качестве стандартного люминофора (эталона) нами предложена смесь люминофора на основе оксисульфида иттрия, активированного европием, марки КТЦ-626 с инертным разбавителем (сульфатом кальция).

Сравнение значений интенсивности люминесцентного излучения исходных и претерпевших фотохимические превращения люминофоров позволяет построить графики зависимости степени фотохимического превращения от времени облучения.

Спектры люминесценции получали по стандартной методике на спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО, Россия), источник излучения лампа

ДРШ-500, фильтры УФС-2 и УФС-6, образцы располагали на подложке под углом 90° к источнику перед двойным монохроматором (две решетки по 600 штрихов на мм), усиленный сигнал от фотоэлектронного умножителя ФЭУ-62 регистрировался компьютером. Обработка полученных данных проводилась при помощи графической программы Ms Excel. По данным зависимости интенсивности от длины волны строили графики спектров.

ИК спектры получены по стандартной методике на спектрометре Nikolet 5700 (Thermo Electron, США).

Обсуждение результатов

В ходе проведения исследования на установке получены исходные величины относительной интенсивности люминесцентного излучения ($I_{отн}$) 2% мас. суспензии люминофора ФЕ в октане (423.0 ± 24.5) и в этилацетате (401.0 ± 4.73). Точность определения $I_{отн}$, полученного на приборе для трех параллельных серий определений, составляет 2–5 % от измеряемой величины, что удовлетворяет требованиям к точности подобных измерений.

Зависимости изменения относительной интенсивности люминесцентного излучения люминофора ФЕ в октане и этилацетате от времени облучения в условиях ускоренной фотохимической деградации представлены на рис. 2.

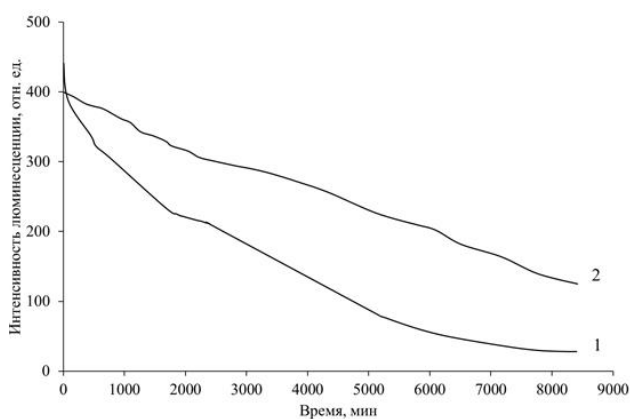


Рис. 2. Зависимость изменения относительной интенсивности люминесцентного излучения люминофора ФЕ от времени облучения: 1 — в октане; 2 — в этилацетате.

Фотохимические превращения люминофора ФЕ в октане, сопровождающиеся потерей люминесцентных свойств, происходят за 8400 мин. Наиболее интенсивно процесс происходит в первые 4000 мин облучения. За это время величина $I_{отн}$ уменьшается примерно на 70% (рис. 2, кривая 1). Фотохимическая ста-

бильность суспензии ФЕ в этилацетате (рис. 2, кривая 2) при одинаковом содержании люминофора в целом выше, чем в октане (сохраняет достаточно высокую интенсивность люминесцентного излучения при облучении более чем 9000 мин). Характер фотохимических превращений для люминофора ФЕ в двух разных неводных средах однотипен. После достаточно короткого периода прохождения интенсивных процессов фотохимического разложения, сопровождающихся потерей люминесцентных свойств, наблюдается снижение скоростей реакций.

Предложенная методика позволяет легко выделять продукт реакции из реакционной смеси для дальнейшего изучения его структуры методами ИК- и флуоресцентной спектроскопии.

Продукт реакции выделяли из реакционной смеси фильтрованием через фильтр Шотта (размер пор 40 меш.) с последующей сушкой при 90 °С.

Исследование продуктов реакции методом ИК-спектроскопии показало, что, несмотря на значительное уменьшение относительной интенсивности люминесцентного излучения ФЕ в результате фотохимического превращения в октане и этилацетате, ИК спектры исходного люминофора и продуктов реакции практически неизменны. Это может быть связано с протеканием на поверхности частиц люминофора фотохимических превращений с очень небольшой степенью конверсии и образованием продуктов реакции в концентрации, меньшей чувствительности применяемого метода.

Образование продуктов фотохимических превращений в небольшом количестве в тонком поверхностном слое частицы люминофора может сопровождаться экранированием внутреннего слоя люминофора от возбуждающего УФ излучения и значительным уменьшением относительной интенсивности его люминесцентного излучения.

Такой вывод подтверждается исследованием продукта превращения ФЕ методом флуоресцентной спектроскопии. Для этого получены спектры люминесценции исходного люминофора ФЕ, выделенного из реакционной смеси после фотохимических превращений и измельченного в ступке (рис. 3). Относительная интенсивность люминесцентного излучения ФЕ в октане уменьшается в результате фотохимического превращения в описанных условиях на 50% по сравнению с исходной. Растирание продукта реакции сопровождается резким возрастанием интенсивности люминес-

центного излучения. Она возрастает до значения 80% от значения интенсивности для исходного люминофора (рис. 3а).

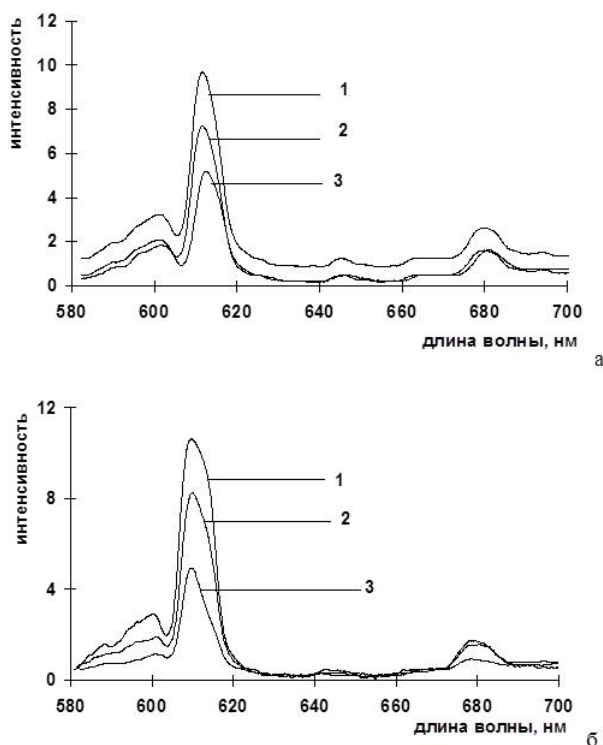


Рис. 3. Спектры люминесценции люминофора ФЕ после фотохимических превращений в среде октана (а) и этилацетата (б): 1 – исходного дисперсного люминофора; 2 – размолотого продукта реакции; 3 – продукта реакции

Такое увеличение может быть связано с разрушением тонкого поверхностного слоя при растирании превращенного люминофора, освобождением внутреннего объема, который и дает значительный прирост интенсивности на спектре, что подтверждает результаты данных ИК спектроскопии.

Такая же закономерность сохраняется и при облучении ФЕ в этилацетате. Исследование продуктов реакции методами ИК- и флуоресцентной спектроскопии привело к аналогичным результатам (рис. 3б). Различие в спектрах люминесценции ФЕ после облучения в различных растворителях заключается в значениях относительной интенсивности люминесцентного излучения, которое, в свою очередь, определяется скоростью фотохимической реакции.

Таким образом, полученный результат показывает пригодность использования предлагаемой методики и разработанной модельной установки для изучения фотохимических превращений люминофоров в неводных средах. При этом показано, что фотохимические превращения люминофоров на основе комплексных соединений европия идут в поверхностном слое частицы люминофора с образованием продуктов реакций, экранирующих его от возбуждающего УФ излучения. Полученные результаты позволяют целенаправленно проводить выбор методов защиты люминофоров от фотохимических превращений в полимерной матрице.

Литература

1. Карасев В.Е. Полисветаны – новые полимерные светотрансформирующие материалы для сельского хозяйства // Вестник Дальневосточного отделения РАН.– 1995.– №2.– С.66-73.
2. Brown R.P. Polymers in agriculture and horticulture // *Rapra Review Reports*.– 2004.– V.15, №2.– Pp.1-92.
3. Райда В.С., Иванецкий А.Е., Коваль Е.О., Калайда В.Т., Петренко Т.В., Толстиков Г.А. Особенности фотофизических свойств светокорректирующих пленок ПЭВД с неорганическими фотолюминофорами // *Пластические массы*.– 2002.– №12.– С.39-43.
4. Минич А.С., Минич И.Б., Райда В.С. Карначук Р.А., Толстиков Г.А., Биологическое тестирование светокорректирующих пленок в условиях закрытого грунта при выращивании белокочанной капусты // *Сельскохозяйственная биология*.– 2003.– №3.– С.43-56.
5. Gonzalez A., Rodriguez R., Banon S. Strawberry and cucumber cultivation under fluorescent photosensitive plastic films cover // *Acta Horticulturae*.– 2003.– №614.– Pp.407-413.

References

1. Karasev V.E. *Polisvetany – novye polimernye svetotransformiruyushchie materialy dlya selskogo hozyaystva* [Polysvetany – new polymer light-transforming materials for agriculture]. *Vestnik Dalnevostochnogo otdeleniya RAN* [Vestnik of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences], 1995, №2, pp.66-73.
2. Brown R.P. [Polymers in agriculture and horticulture]. *Rapra Review Reports*, 2004, vol.15, no.2, pp.1-92.
3. Rayda V.S., Ivanitskiy A.E., Koval E.O., Kalayda V.T., Petrenko T.V., Tolstikov G.A. *Osobennosti fotofizicheskikh svoystv svetokorrektiruyuschih plenok PEVD s neorganicheskimi fotolyuminoformami* [Features of photophysical properties of light-correcting films of LDPE with inorganic photoluminophors]. *Plasticheskie massy* [Plastic masses], 2002, no.12, pp.39-43.
4. Minich A.S., Minich I.B., Rayda V.S. *Karnachuk R.A., Tolstikov G.A. Biologicheskoe testirovanie svetokorrektiruyushchikh plenok v usloviyakh zakrytogo grunta pri vyrashchivanii belokochan-noy kapusty* [Biological testing of light-correctional films in the conditions of covered ground at the

6. Долматова С.Г., Райда В.С., Коваль Е.О. Определение срока службы люминофоров на основе соединений европия в флуоресцентных полиэтиленовых плёнках // Пластические массы.— 2003.— №10.— С.42-45.
7. Минич А.С., Минич И.Б., Зеленьчукова Н.С., Райда В.С., Толстикова Г.А. Влияние метеорологических условий на эффективность использования флуоресцентных пленок для ограждения закрытого грунта при выращивании растений в условиях региона г. Томска // Вестник ТГПУ.— 2003.— Вып.4(36).— С.39-44.
8. Raida V.S., Ivanitskiy A.E., Bushkov A.V., Andrienko O.S., Tolstikov G.A. Investigation of peculiarities in conversion of the UV and visible sunlight by light transforming films with europium luminophores // Atmospheric and Oceanic Optics.— 2003.— V.16, №12.— Pp.1029-1034.
9. Минич А.С., Райда В.С. Лабораторный метод определения срока службы люминофора в фотокорректирующих пленках // Пластические массы.— 1998.— №5.— С.34.
- growing of white cabbage] *Selskohozyaystvennaya biologiya* [Agricultural Biology], 2003, no.3, pp.43-56.
5. Gonzalez A., Rodriguez R., Banon S. [Strawberry and cucumber cultivation under fluorescent photosensitive plastic films cover]. *Acta Horticulturae*, 2003, no.614, pp.407-413.
6. Dolmatova S.G., Rayda V.S., Koval E.O. *Opredelenie sroka sluzhby lyuminoforov na osnove soedineniy evropiya v fluorescentnykh polietilennykh plenках* [Determination of the lifetime of phosphors based on europium compounds in fluorescent polyethylene films]. *Plasticheskie massy* [Plastic masses], 2003, no.10, pp.42-45.
7. Minich A.S., Minich I.B., Zelenchukova N.S., Rayda V.S., Tolstikov G.A. *Vliyanie meteorologicheskikh usloviy na effektivnost ispolzovaniya fluorescentnykh plenok dlya ograzhdeniya zakrytogo grunta pri vyrashchivaniy rasteniy v usloviyakh regiona g. Tomska* [The influence of meteorological conditions on the efficiency of fluorescent films for greenhouse enclosures for growing plants in the region of Tomsk]. *Vestnik TGPU* [Bulletin TSPU], 2003, is.4(36), pp.39-44.
8. Raida V.S., Ivanitskiy A.E., Bushkov A.V., Andrienko O.S., Tolstikov G.A. [Investigation of peculiarities in conversion of the UV and visible sunlight by light transforming films with europium luminophores]. *Atmospheric and Oceanic Optics*, 2003, vol.16, no.12, pp.1029-1034.
9. Minich A.S., Rayda V.S. *Laboratornyy metod opredeleniya sroka sluzhby lyuminofora v fotokorrektiruyushchikh plenках* [Laboratory method for determining the lifetime of a phosphor in photocorrecting films]. *Plasticheskie massy* [Plastic masses], 1998, no.5, p.34.