

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 541.13:543.25

КАТОДНЫЕ НАНОФОСФОРЫ

© 2023 г. В. В. Ягов*

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vladvy65@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.10.2022 г.

После доработки 29.01.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Во время сильноточных катодных импульсов на алюминиевом электроде в растворах, содержащих достаточно высокие концентрации нитратов Mg, Ca, Sr, Al, Sc, Y или La в смеси с H_3BO_3 , HF, H_3PO_4 или $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, возникает интенсивная собственная люминесценция ряда тяжелых металлов, ионы которых захватываются солевыми нанопленками и светятся под действием горячих электронов, находясь в окружении, характерном для кристаллофосфоров. Эффект катодного нанофосфора (КНФ) обнаружен более чем в 100 системах, для большинства систем представлены фотографии. Активаторами служили ионы Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Mn, Cu, Ag, Cd, Ce, Tb и Zr. На ряде примеров показано влияние состава основы на спектрально-кинетические характеристики КНФ, дано качественное описание явления и рассмотрены перспективы его применения в химическом анализе.

Ключевые слова: катодная электрохемилюминесценция, катодные нанофосфоры, алюминиевый электрод, тяжелые металлы.

DOI: 10.31857/S0044450223070149, EDN: VSBNYZ

Катодная электрохемилюминесценция (КЭХЛ) на алюминиевом электроде возникает вследствие туннелирования электронов через поверхностный оксид алюминия на хемосорбированные ионы [1–4]. Способностью к собственной КЭХЛ обладают ионы Ga^+ , In^+ , Tl^+ , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg , Ta(V) , Zr(IV) , Mn^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} (приведены предположительные заряды возбужденных частиц). Большинство указанных ионов не обладают собственной фотолюминесценцией в водных растворах; по-видимому, для возбуждения КЭХЛ требуется формирование окружения, качественно сходного с окружением активаторов в объемных кристаллофосфорах. Этого можно добиться включением иона тяжелого металла в солевую пленку, образующуюся при катодном подщелачивании смеси соли многовалентного металла и слабой кислоты. Например, при катодной поляризации алюминиевого электрода в растворе, содержащем доли ммоль/л Mn(II) в $0.2 \text{ M Ca(NO}_3)_2 + 0.2 \text{ M H}_3\text{PO}_4$, на поверхности формируется пленка фосфора $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mn}$, сходного с люминофором в лампах дневного света. Эффект реализуется в течение одиночного катодного импульса с плотностью тока порядка 1 A/cm^2 и длительностью около 0.2 с: за это время формируется нанослой активированного Mn^{2+} фосфата кальция и разгорается КЭХЛ марганца, интенсив-

ность которой служит аналитическим сигналом. Катионными компонентами катодных нанофосфоров (КНФ) могут быть нитраты Mg, Ca, Sr, Al, Sc, Y и La, анионными компонентами – H_3BO_3 , HF, H_3PO_4 и $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Список активаторов включает ионы Pb^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , ZrO^{2+} , Tl^+ , Ce^{3+} и Tb^{3+} , люминесцирующие в присутствии H_2O_2 , и ионы Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ga^+ , In^+ , Ge^{2+} и Sn^{2+} , способные к люминесценции в отсутствие пероксида. Эффект КНФ обнаружен более чем в 100 системах активатор–катионный компонент–анионный компонент. Основным признаком КНФ являются многократное повышение интенсивности свечения при одновременном присутствии катионного и анионного компонентов основы. Отметим, что для галлия(III), германия(IV), циркония(IV) и кадмия(II) КНФ является единственным способом электрохимического возбуждения сколь угодно интенсивной люминесценции. В литературе КНФ не описаны (кроме предварительных данных [4]), не так просто найти даже более или менее близкие аналоги этого явления. Наверное, самым близким электрохимическим процессом является катодно-стимулированное осаждение пленок гидроксиапатита на металлах для обеспечения биосовместимости протезов (например, [5]), однако эти пленки получают при более низких плотностях тока, в течение нескольких минут и вне связи с люминесценцией. Таким

образом, главным содержанием настоящей работы является качественное описание эффекта КНФ. Поскольку речь идет о новом явлении, важной частью работы являются фотографии, приведенные в приложении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали проточные ячейки с детектором типа стенка—сопло, подобные описанной в работе [6]. Корпусом ячейки служила прозрачная пластмассовая трубка внутренним диаметром 8 мм, в боковую поверхность которой врезали цилиндр диаметром 4 мм из 99.99%-го алюминия. Ячейку помещали в темную камеру перед входом фотоумножителя. Через ячейку постоянно подавали поток 80 мМ HNO_3 (3 мл/мин), что обеспечивало пассивную очистку электрода в паузах между измерениями. КЭХЛ возбуждали с помощью потенциостата ПИ-50.1, чередуя анодный (1.7 В, 4 с) и катодный (-8 В, 0.18 с) прямоугольные импульсы, потенциалы которых приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Пробу подавали перед катодным импульсом шприцом непосредственно к рабочему электроду через фторопластовый капилляр. Анимированное изображение ячейки (http://intranet.geokhi.ru/cecl/Shared%20Documents/Jet_ulead.gif) и видео ее работы для одной из наиболее ярких систем (<http://intranet.geokhi.ru/cecl/Shared%20Documents/InScB.mp4>) приведены в приложении. Аналитическим сигналом служила интегральная интенсивность света за время катодного импульса. Приведенные данные получены в течение восьми лет на пяти установках со сходными ячейками. Различались виды фотоприемных модулей (ФЭУ-38, ФЭУ-130, ФЭУ-100, фотоприемные модули Н8249-101 и Н8249-102 (Hamamatsu, Япония), платы ЦАП-АЦП L154 (L-Card, Россия) и РСІ-1202 (ICP DAS Co., LTD Тайвань), усилитель постоянного тока основе платы MP240 (Apex Microtechnology, США) и др. Все качественно значимые результаты подтверждены как минимум на двух различных установках.

Для измерения спектров КЭХЛ использовали установку, состоящую из двухэлектродной проточной ячейки, монохроматора МДР-3 с дифракционными решетками 600 и 1200 штрихов на мм (спектральная ширина 0.1–0.5 нм) и фотоприемного модуля Н8249 (Hamamatsu, Япония). Для двух десятков наиболее ярких систем интенсивность КЭХЛ оказалась достаточной, чтобы записать спектр с единичной вспышкой с помощью спектрометра Maya 2000 Pro (Ocean Optics, США) в установке с синхронизацией по току, подобной описанной в работе [7].

Использовали азотную, ортофосфорную, плазиковую и борную кислоты ос. ч. (Химмед, Россия), пероксид водорода, 30%, ос. ч. Растворы

матричных нитратов готовили из реактивов х. ч. или ос. ч. Растворы активаторов готовили либо из ГСО, либо растворением металлов или оксидов ос. ч. в азотной кислоте.

Фотографии представляют собой кадры из видео, полученного на фотокамере Nikon Coolpix 340 в режиме макросъемки. Длительность кадра — 40 мс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Масштаб обнаруженного явления характеризует табл. 1, где перечислены системы, в которых экспериментально наблюдали эффект КНФ. Строки таблицы соответствуют активаторам, столбцы — катионам матричных солей. Для краткости в дальнейшем состав КНФ будем представлять обозначением вида активатор — катион основы — анион основы, причем В означает остаток H_3BO_3 , F — HF, P — H_3PO_4 и PP — $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Соответственно первый элемент таблицы — это GaAlB, последний — ZrSrPP.

Таблицу заполняли следующим образом. К алюминиевому электроду, который пришел в стационарное состояние в потоке носителя, подавали раствор, содержащий C_M металла-активатора, C_C матричного нитрата и C_A матричной кислоты, причем $C_M \ll C_C, C_A$. Для последних семи элементов растворы также содержали 1.2 М H_2O_2 . Регистрировали кинетическую кривую интенсивности света $I(t)$ во время первого после ввода пробы катодного импульса. Варьируя C_C и C_A при фиксированном C_M , получали зависимость интегральной интенсивности от концентрации компонентов основы, $I(C_C, C_A)$. Находили значения

C_C^*, C_A^* , соответствующие максимуму I . В качестве критерия КНФ использовали соотношение

$$I(C_C^*, C_A^*) > 3 \max[I(C_C^*, 0), I(0, C_A^*), I(0, 0)], \quad (1)$$

т.е. сигнал КНФ должен как минимум в три раза превосходить максимальный из трех сигналов систем, содержащих либо по одному компоненту основы КНФ, либо активатор в носителе. Отметим, что предложенный критерий не предполагает вычитания фона из сигнала и, следовательно, не может рассматриваться как пороговый коэффициент усиления, который, как правило, во много раз больше трех. Предложенный критерий, более жесткий и более надежный, направлен скорее на качественное выявление эффекта КНФ, чем на количественную его характеристику. В предложенном варианте есть риск пропустить малоинтенсивные КНФ, зато исключаются ложные эффекты. Большой эффект КНФ не всегда коррелирует с высокой интенсивностью свечения. Например, весьма яркие ортофосфатные КНФ олова с трудом вписываются в критерий (1)

Таблица 1. Список катодных нанофосфоров

Активатор	Элемент основы						
	Al	Sc	Y	La	Mg	Ca	Sr
Ga	B, F, P, PP	B, F, P	B, PP	B, PP	P, PP	P, PP	P
In	B, F, P, PP	B, F, P	B, PP	B, PP	P, PP	B, P, PP	B, P
Ge		B, F, P					
Sn	B, F, P, PP	B, F, P	B, PP	B, PP	P, PP	P, PP	P, PP
Mn	B, F, P, PP	P	PP	PP	P, PP	P, PP	P, PP
Cd	B, F, P	B, F	B, PP	B	P, PP	B, P, PP	P
Cu	P, PP			PP		P	
Ce	P, PP	B, P	P, PP	P, PP			
Tb	P, PP	B, P	P, PP	P, PP		PP	PP
Ag	B, F, P	B, P	P				
Tl	B	B					
Pb	B, F, PP	B	B, P, PP	B, P, PP	PP	PP	PP
Zr	B, F	B, F				PP	PP

Примечание: тонированные строки относятся к активаторам, люминесцирующим в присутствии 1.2 М H₂O₂; жирным шрифтом выделены системы, для которых приведены фотографии.

из-за большого $I(0, C_A^*)$, поскольку растворы Sn(IV) в H₃PO₄ достаточно ярко люминесцируют и в отсутствие матричных нитратов [3]. Таллий дает интенсивную КЭХЛ в азотнокислых растворах без добавок [6], соответственно, большая величина $I(0,0)$ ограничивает число систем, удовлетворяющих критерию КНФ. В остальных случаях, упомянутых в табл. 1, критерий (1) выполнялся с запасом.

На рис. 1 схематично представлены стадии формирования КНФ в течение катодного импульса. К началу импульса (I) слабая кислота НА в основном находится в недиссоциированном состоянии, что препятствует осаждению малорастворимой соли СА. Протекание катодного тока сопровождается (II) удалением ионов водорода из приэлектродной области, что приводит к диссоциации НА и осаждению пленки малорастворимой соли СА на поверхности оксидированного алюминия. Пленка может захватывать ионы активатора М, при восстановлении которого горячими электронами происходит возбуждение и излучение света (III). Для ионов, люминесцирующих в восстановительных условиях (Ga⁺, In⁺, Ge²⁺, Sn²⁺), вероятно прямое восстановление горячим электроном [3, 4]. Для ионов, люминесцирующих в присутствии H₂O₂ (Ti⁺, Pb²⁺, Ag⁺, Ce³⁺, Tb³⁺), предположительно реализуется двухстадийный механизм [2, 8]. На первой стадии гидроксильный радикал, образующийся при восстановлении пероксида водорода, окисляет элементы-активаторы до высших степеней окисления (Ti³⁺, Pb⁴⁺, Ag²⁺, Ce⁴⁺, Tb⁴⁺). Затем эти частицы,

сильные окислители, реагируют с горячим электроном, что приводит к возбуждению и излучению. Подчеркнем, что рис. 1 дает предельно упрощенную картину: толщина оксидного слоя приведена вне масштаба, не отражены участие гидроксильного покрова, основность слабых кислот, изменение заряда активатора, адсорбция, конкурентные реакции и т.д.

Примеры зависимости силы тока (кривая 1) и интенсивности света (кривые 2–4) от времени приведены на рис. 2. При подаче потенциала –8 В плотность тока скачком достигает величины около 1 А/см² и в дальнейшем мало меняется до конца импульса. Природа электролита мало влияет на ее величину; по-видимому, ток в основном контролируется состоянием барьерного оксида, сформированного в потоке носителя до введения пробы. Кривые 2 и 3 наиболее типичны для КНФ; реже встречаются бимодальные кинетические кривые, подобные 4.

Эффект КНФ состоит в многократном усилении сигнала при одновременном присутствии катионного и анионного компонентов основы. На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость $I(C_{Al}, C_F)$ для КЭХЛ галлия в алюмофторидной матрице. Поверхность построена по 80 точкам. Как видно из рис. 3, на осях интенсивность КЭХЛ нулевая, т.е. при наличии в растворе только Al(NO₃)₃ или только HF галлий не люминесцирует. В целом поверхность $I(C_{Al}, C_F)$ имеет вид хребта, в основном ориентированного вдоль плоскости $C_{Al} = C_F$, т.е. максимум достигается при соотношении компонентов 1 : 1. Эта черта характерна для большинства фторидных КФ, т.е. формально состав пленок соот-

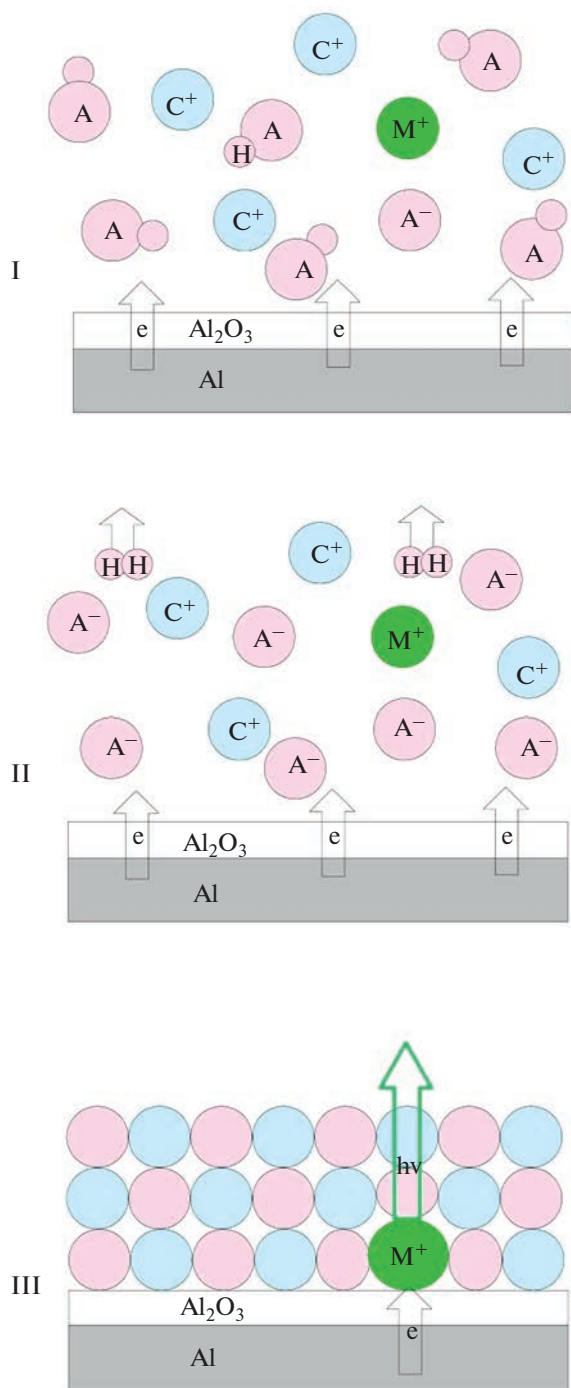


Рис. 1. Схема формирования катодного нанофосфора во время катодного импульса.

ветствует оксофториду. На сегодняшний день удалось найти только две фторидные основы: AlF и ScF . Они хорошо сочетаются со многими активаторами (кроме лантанидов, меди и таллия), давая яркое свечение (<http://intranet.geokhi.ru/cecl/Shared%20Documents/CtNF.jpg>) и с пероксидом водорода, и без него.

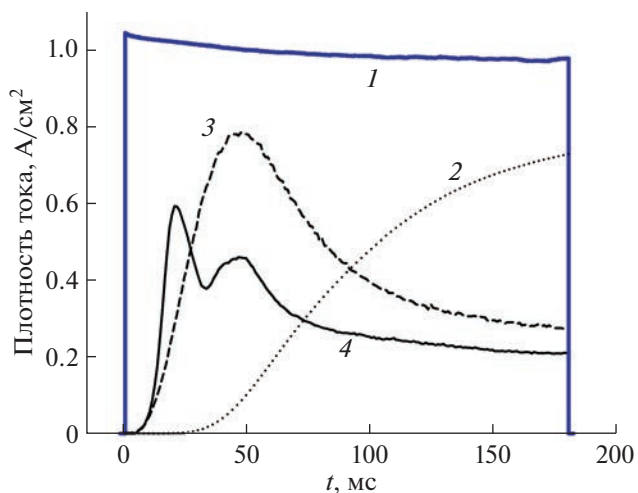


Рис. 2. Типовые кривые зависимости плотности тока (1) и интенсивности катодной электролюминесценции (2–4) от времени для некоторых катодных нанофосфоров (2 – InCaB , 3 – ZrAlF , 4 – SnLaPP).

Примером боратного КНФ может служить система AgAlB (см. рис. 4). Готовили серию растворов состава $2 \text{ мкМ } \text{AgNO}_3$ в $80 \text{ мМ } \text{HNO}_3 + 1.2 \text{ М } \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$, насыщенных H_3BO_3 , концентрацию $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ варьировали. Кривая с $C_{\text{Al}} = 0$ сливается с осью абсцисс, т.е. в отсутствие нитрата алюминия серебро не люминесцирует. Пунктирная кривая на рис. 4 соответствует 0.2 М раствору $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, но без H_3BO_3 , в этом случае люминесценция серебра также имеет низкую интенсивность. Таким образом, как и в случае рис. 3, яркая КЭХЛ возникает только при одновременном присутствии катионного ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) и анионного (H_3BO_3) компонентов основы КНФ.

Боратные КНФ (<http://intranet.geokhi.ru/cecl/Shared%20Documents/CtNB.jpg>) совместимы со всеми катионными компонентами, кроме Mg , и со всеми активаторами, кроме меди. Для Tb^{3+} и Ce^{3+} боратные КНФ сильно уступают по яркости фосфатным, однако эффект все же имеет место. Снижение концентрации H_3BO_3 относительно насыщенного раствора, как правило, не дает выигрыша в интенсивности. Оптимальные значения концентрации солевых компонентов от системы к системе меняются в диапазоне от нескольких ммоль/л до 1 М . Наиболее универсальными матрицами являются AlB и ScB : в этих основах люминесцируют почти все активаторы, причем для ряда элементов достигается максимальная чувствительность и интенсивность КЭХЛ. Обратной стороной универсальности является высокая интенсивность фоновых сигналов, что связано с примесями в матричных нитратах и материале электрода. Матрица CaB хороша для индия и кадмия; другие активаторы в ней све-

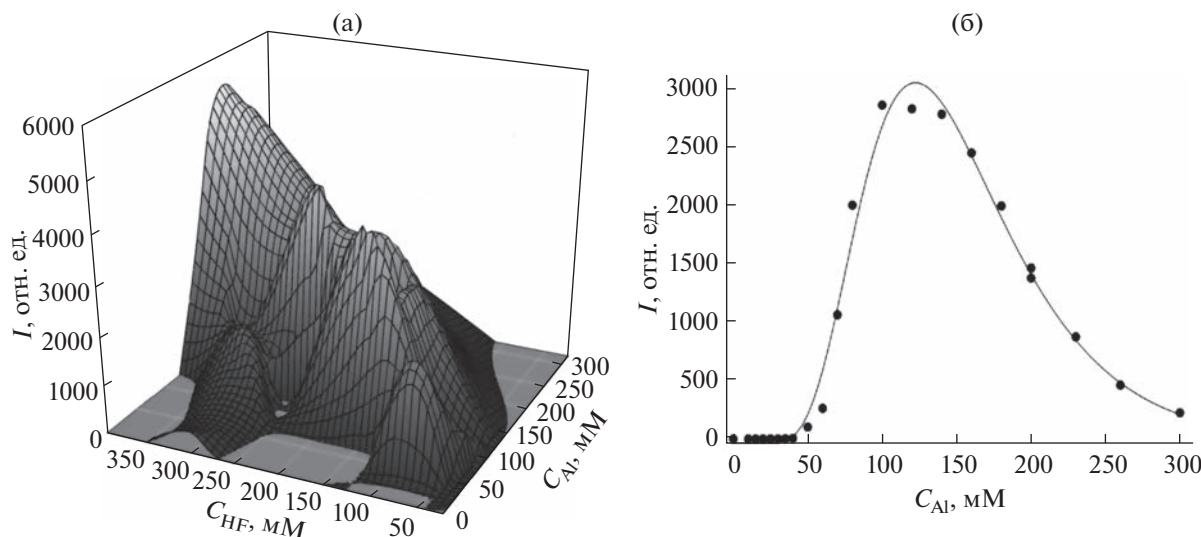


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности катодной электрохемилуминесценции галлия ($0.1 \text{ mM Ga}(\text{NO}_3)_3$) от концентрации $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и HF . (а) – поверхность $I(C_{\text{Al}}, C_{\text{F}})$, (б) – ее сечение плоскостью $C_{\text{F}} = 125 \text{ mM}$.

тятся слабо. Это обстоятельство благотворно сказывается на реактивном фоне. SrB не так эффективен, однако для индия и в этой матрице наблюдали отчетливый эффект КНФ. Неожиданным оказалось отсутствие свечения в системах с MgB. Хотя отрицательный результат нельзя уверенно считать окончательным, очень похоже, что при концентрации $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ от 10 до 200 mM (характерной для других боратных КНФ) магнийборатные КНФ не образуются.

На рис. 5 представлены кинетические кривые КЭХЛ для системы CdCaP. В присутствии одного из компонентов КНФ ионы кадмия не люминесцируют: интенсивность КЭХЛ даже ниже, чем в потоке чистого носителя (80 mM HNO_3). Присутствие обоих компонентов матрицы КНФ позволяет наблюдать интенсивную оранжевую КЭХЛ кадмия (<http://intranet.geokhi.ru/cecl/Shared%20Documents/CdCaP.mp4>). Оптимальное соотношение компонентов, как и для фторидных КНФ, близко к эквимольному. Влияние C_{Ca} на кинетику КЭХЛ кадмия аналогично наблюдавшемуся для C_{Al} на рис. 4.

H_3PO_4 совместима со всеми катионными компонентами и со всеми активаторами, кроме ZrO^{2+} . Оптимальные составы весьма индивидуальны. Кальцийфосфатные КНФ, по составу сходные со светотехническими кристаллофосфорами, весьма эффективны для активаторов, люминесцирующих без пероксида. В отличие от боратных КНФ, стронциевые и магниевые ортофосфатные КНФ (<http://intranet.geokhi.ru/cecl/Shared%20Documents/CtNP.jpg>) дают примерно такие же значения максимальной интенсивности, что и кальциевые, однако кинетика и

спектры излучения существенно различаются. Алюмофосфатные КНФ пригодны для многих активаторов, в том числе и для тех, которые возбуждаются в присутствии пероксида; как и для других КНФ на основе алюминия, фоновое излучение оказывается весьма интенсивным. Сходными свойствами обладают скандийфосфатные КНФ с тем существенным различием, что из-за меньшей растворимости кислых фосфатов скандия приходится использовать более разбавленные растворы. Особенностью ортофосфатных систем, особенно с AlP- и ScP-основами, является медленная регенерация электрода; для этих систем целесообразно увеличивать скорость потока носителя между измерениями. КНФ на основе ортофосфатов La и Y пригодны только для пероксидных систем.

Самую многочисленную группу образуют пирофосфатные КНФ: $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ совместима со всеми 13 активаторами и со всеми 7 катионами основы (но не со всеми сочетаниями). В качестве примера влияния состава на кинетику КЭХЛ рассмотрим систему PbLaPP (см. рис. 6). В присутствии пероксида водорода свинец заметно люминесцирует в 80 mM HNO_3 с добавкой $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (кривая 1) и без лантана (кривая 3), но не люминесцирует в $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ без матричной соли (кривая 2). При введении в систему эквимольных количеств соли лантана и $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ интенсивность КЭХЛ возрастает в десятки раз (кривая 4), а при повышении соотношения $\text{La}/\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ до 3 – еще примерно вдвое (кривая 5). В общем соотношение 1 : 1 не всегда предпочтительно, но для всех фторидных и фосфатных систем, если эффект КНФ в принципе

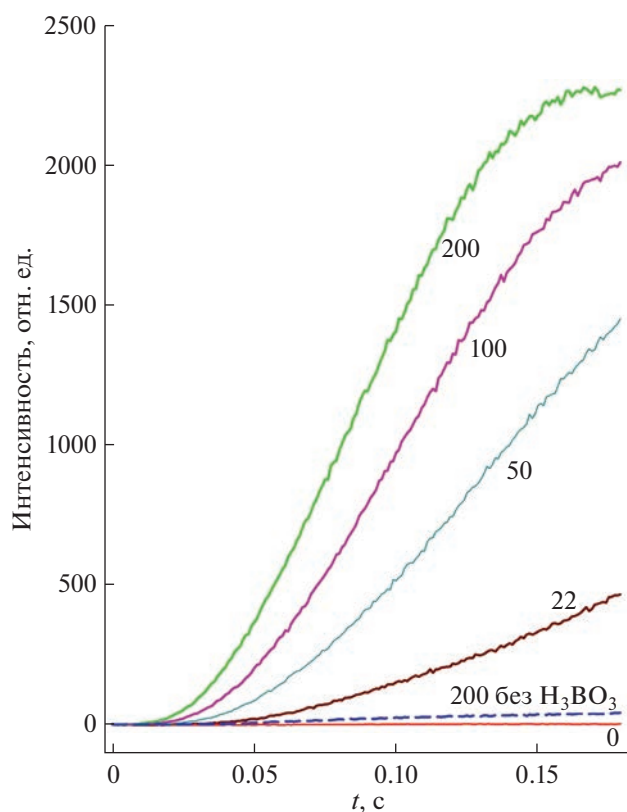


Рис. 4. Кинетические кривые интенсивности катодной электрохемилуминесценции в зависимости от содержания катионного компонента катодного нанофосфора. Катодная электрохемилуминесценция серебра в насыщенных H_3BO_3 растворах, содержащих 2 мкМ AgNO_3 в 80 мМ HNO_3 + 1.2 М H_2O_2 , с разными добавками $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (числа у кривых — C_{Al} в мМ).

наблюдается, то он имеет место и при эквимольном соотношении компонентов.

Пирофосфатные основы обеспечивают наиболее яркую люминесценцию ионов лантанидов. Свечение TbAlPP (<http://intranet.geokhi.ru/cecl/Shared%20Documents/TbAlPP1.mp4>) хорошо видно при дневном свете. КЭХЛ церия имеет еще более высокую интенсивность, однако поскольку максимум спектра CeAlPP лежит в УФ-области (см. рис. 7), в таблице с фотографиями церий не представлен.

При рассмотрении фотографий пирофосфатных КНФ (<http://intranet.geokhi.ru/cecl/Shared%20Documents/CtNPP.jpg>) бросается в глаза изменчивость спектра в зависимости от катиона основы, что особо ярко выражено для олова. Синий цвет свечения SnMgPP контрастирует с оранжевым цветом для трехвалентных катионов и стронция; для кальция наблюдается переход от розового (в начале импульса) к синему. Следует отметить, что электрод, изображенный на большинстве фотографий, имел вытянутую форму (2×15 мм), поэтому плотность тока на разных

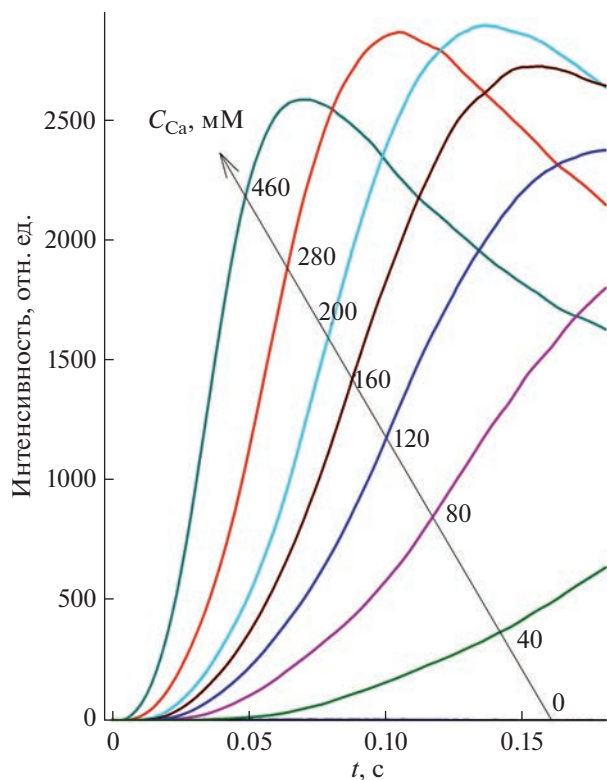


Рис. 5. Кинетические кривые интенсивности катодной электрохемилуминесценции в зависимости от содержания катионного компонента катодного нанофосфора. Катодная электрохемилуминесценция кадмия в растворах, содержащих 70 мкМ Cd в 0.2 М H_3PO_4 , с добавками $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (числа у кривых — C_{Ca} в мМ)

его участках существенно отличалась. Это приводило к запаздыванию сигнала на дальнем конце электрода, т.е. пространственное распределение окраски качественно отражает изменение спектра во времени. Соответственно в правой части электрода SnCaPP , где ток сильнее, свечение уже синее, а в левой — еще розовое (точнее сиреневое, смешанное). Интересно, что для SnCaPP временной сигнал имеет вид двух частично разрешенных пиков (кривая 4 на рис. 2). Наличие как минимум двух центров свечения с различной кинетикой типично для КНФ, но спектральное разрешение обычно не сопровождается временным; бимодальные кинетические кривые встречаются довольно редко. В целом изменчивость спектров во времени типична для КЭХЛ, а в случае КНФ, когда сам эффект обусловлен кардинальным изменением состава поверхности, должна быть скорее правилом, чем исключением. Фотографии достаточно наглядно демонстрируют этот эффект на примере галлия, свинца и, особенно, олова в фосфатных КНФ. Как видно из рис. 6, спектр олова в лантан-пирофосфатной основе содержит синий и красный компоненты, однако второй (в отличие

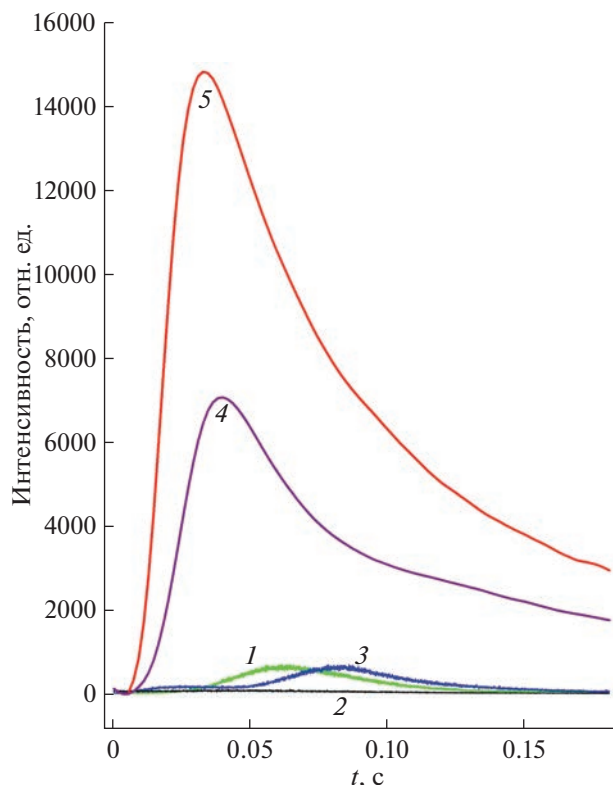


Рис. 6. Кинетические кривые интенсивности катодной электрохемилюминесценции ионов свинца в зависимости от состава основы лантан-пирофосфатного катодного нанофосфора. Растворы содержали 0.2 мМ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в 80 мМ HNO_3 + 1.2 М H_2O_2 с добавками: 1 – 28 мМ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 2 – 28 мМ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 3 – без добавок, 4 – 28 мМ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ + 28 мМ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 5 – 70 мМ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ + 28 мМ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

от SnCaPP) явно доминирует, и на фотографии видно оранжевое свечение. В большинстве случаев спектры представляют собой широкие бесструктурные полосы. В отличие от ртутеподобных активаторов, спектры ионов d^{10} и лантанидов не столь изменчивы. Особое место занимает спектр Tb^{3+} : для КНФ, подобно другим видам КЭХЛ [2], он состоит из узких полос, самая яркая из которых имеет максимум около 546 нм.

Итак, мы рассмотрели четыре группы КНФ: фторидные, боратные, ортофосфатные и пирофосфатные. КНФ, к которым относятся рис. 3–6, разительно отличаются по составу и химическим свойствам компонентов: в системах, активированных серебром и свинцом, растворы содержали 1.2 М пероксида водорода, тогда как в системах, активированных галлием и кадмием, КЭХЛ возникла в чисто восстановительных условиях. Тем не менее во всех случаях наблюдаются многократное повышение интенсивности люминесценции при одновременном присутствии обоих матричных компонентов и специфическая кинетика

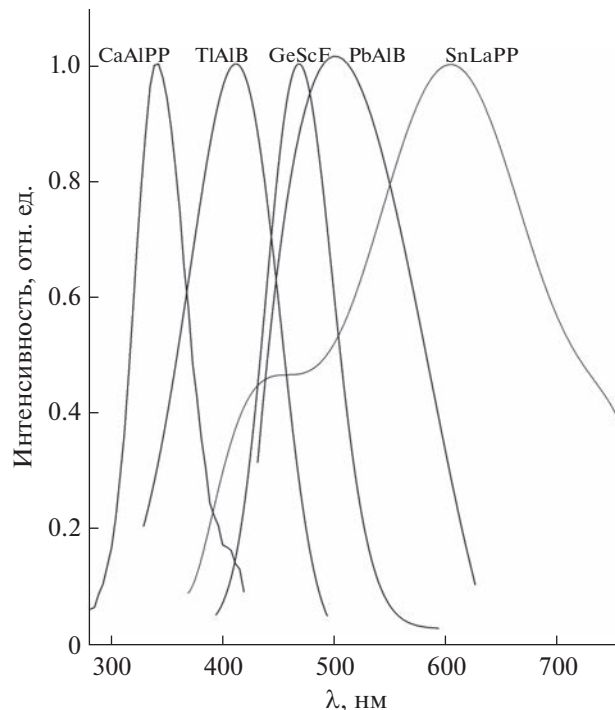


Рис. 7. Спектры свечения некоторых катодных нанофосфоров.

свечения: на всех кривых имеется горизонтальный начальный участок. Замедленное разгорание КЭХЛ в начале катодного импульса имеет простое объяснение: сначала для активатора строится “домик” из малорастворимой соли (а для этого надо удалить излишние ионы водорода) и только потом “включается свет”.

Как и прочие виды люминесценции на алюминиевом электроде, КЭХЛ тяжелых металлов в КНФ связана с действием туннельного катода. Неожиданным свойством, обусловившим эффект КНФ, является высокая стабильность барьерного оксида алюминия в жестких условиях. Он сохраняет свои свойства при длительной, до секунды, поляризации катодным током с плотностью около 1 А/см² в достаточно разнообразных, порой агрессивных, растворах. Сильные токи позволяют преобразовывать химический состав приповерхностного слоя, кардинально изменяя окружение активатора в течение одиночного катодного импульса. Как видно из кинетических кривых, приведенных на рис. 2, 4–6, свечение появляется с задержкой на ~0.01 с относительно начала катодного импульса. Ориентируясь на плотность тока (1 А/см²) с помощью закона Фарадея несложно оценить толщину пленки КНФ: она не превышает сотен нанометров, даже если выход по току составляет 100%. В реальности толщина солевой пленки меньше: очевидно, не все зародыши малорастворимой соли “прилипают” к по-

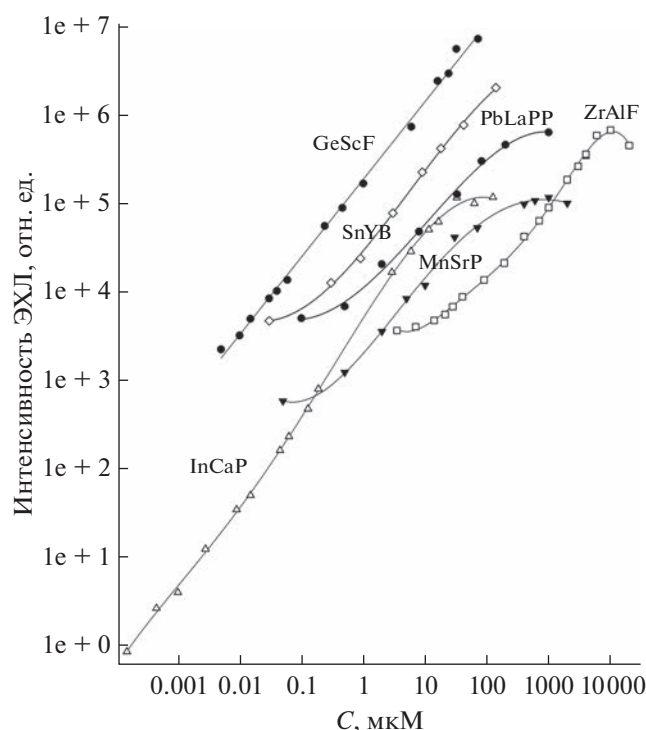


Рис. 8. Влияние концентрации активатора на интенсивность катодной электрохемилюминесценции в некоторых катодных нанопосфорах.

верхности, некоторые диффундируют в объем. Малая толщина солевой пленки позволяет обратимо реализовывать эффект КНФ в проточной системе, полностью удаляя вещество пленки потоком носителя. Несколько утрируя, можно сказать, что в КНФ объединены такие, казалось бы, несовместимые методы, как люминесценция кристаллофосфоров и проточно-инжекционный анализ. Как и кристаллофосфоры, КНФ целесообразно применять скорее для анализа твердых веществ, образующих основы, чем для анализа разбавленных водных растворов.

Несмотря на сложность процессов, приводящих к формированию аналитического сигнала, по воспроизводимости метод КНФ не уступает другим видам КЭХЛ: подобно данным, приведенным в работе [6], типичное значение s_r сходимости составляет 0.05. По меньшей мере это относится к области оптимального состава основы КНФ, т.е. к гребню хребта (см. рис. 3а); на склонах воспроизводимость несколько хуже.

На рис. 8 приведены примеры зависимостей сигнал–концентрация для разнообразных систем. В общем виде все они представляют собой сигмоидные кривые с различной протяженностью линейного участка: в лучшем случае она приближается к пяти порядкам, в худшем – составляет около двух порядков величины. Отме-

тим, что сигналы приведены без вычитания фона, что, собственно, является причиной отклонения кривых от линейности в области низких концентраций в двойных логарифмических координатах. Наибольший динамический диапазон наблюдали для индия и таллия, что не удивительно: эти элементы отличаются наиболее яркой КЭХЛ и в отсутствие солевых нанослоев [3, 6, 8]. Среди наиболее ярких эффектов, специфичных именно для КНФ, следует отметить градуировку GeScF, которая линейна на протяжении трех порядков величины. В отсутствие матричного скандия(III) германий люминесцирует очень слабо. Доказательство наличия собственной КЭХЛ германия затруднялось сходством условий возбуждения германия и олова, при этом олово является распространенной примесью и люминесцирует в сотни раз ярче. Исключением оказались основы, содержащие скандий: для них интенсивность КЭХЛ для германия и олова примерно одинакова. При этом если олово одинаково ярко люминесцирует в алюминиевых и скандиевых растворах, то германий отличается высокой избирательностью к скандиевым матрицам, соли алюминия и других металлов КЭХЛ германия не усиливают.

SnYb служит примером градуировки “среднего качества”: с одной стороны, система способна к интенсивному свечению при концентрации олова порядка 0.1 мМ, с другой стороны высокий реактивный фон не позволяет изучить поведение системы при концентрации активатора ниже 0.1 мкМ. Для КНФ, активированных медью, марганцем и цирконием, ситуация усугубляется довольно низкой интенсивностью люминесценции при высоких концентрациях активатора. Основным источником фонового излучения КНФ являются примеси активаторов в катионном компоненте основы. Соответственно, перспективно применение эффекта КНФ для оценки содержания примесей в некоторых неорганических солях и керамических материалах. Мерой чувствительности данного КНФ к определению металла-активатора в металле основы может служить отно-

шение C_s^* к пределу обнаружения. Для наиболее чувствительных систем (например, In–Ca) это отношение составляет около 10^9 , тогда как в случае относительно слабой КЭХЛ в системе Cu–Ca – только 2×10^6 . Эти цифры (которые могут быть улучшены применением спектральной и временной селекции) служат только текущей оценкой возможности метода, привязанной к чистоте использованных реактивов. Для оценки абсолютных возможностей эффекта КНФ требуется применение специально очищенных веществ.

Помимо 13 указанных выше активаторов способностью к интенсивной КЭХЛ обладают еще три металла – европий, ртуть и тантал [2, 4]. Интересно, что ни в одной из опробованных матриц

эти элементы способности к свечению в КНФ не проявили. Однако даже с этими ограничениями КНФ представляется наиболее универсальным способом возбуждения неорганической КЭХЛ. Катионные компоненты КНФ не обязательно брать в форме нитратов. Получение КНФ из других солей связано с ограничениями по растворимости, коррозионной активности в отношении алюминия и тушению КЭХЛ анионами. Тем не менее сульфаты и бромиды в ряде случаев не уступают нитратам.

Предварительные опыты показали, что катионные основы могут быть дополнены солями бария, бериллия и некоторых РЗЭ. С анионными компонентами перспективы расширения пока менее очевидны; вероятно, можно получить КНФ с фосфоновыми кислотами. Весьма привлекательна перспектива получения КНФ с органическими активаторами. Отдельные результаты, полученные в этом направлении автором, оказались отрицательными, однако это никак не следует считать окончательным ответом на вопрос о возможности существования таких систем.

Автор признателен А.С. Короткову за оригинальное программное обеспечение измерений и первичной обработки данных, В.И. Погонину за помощь в создании экспериментальной установки и чл.-корр. В.П. Колотову за помощь в работе с интернет-приложением.

Работа выполнена по теме госзадания ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haapakka K., Kankare J., Kulmala S.* Feasibility of low-voltage cathodic electroluminescence at oxide-covered aluminum electrodes for trace metal determination in aqueous solution // *Anal. Chim. Acta.* 1985. V. 171. № 1. P. 259.
2. *Meulenkamp E.A., Kelly J.J., Blasse G.* Electrochemically induced characteristic luminescence of metal ions at anodic valve metal oxides // *J. Electrochem. Soc.* 1993. V. 140. № 1. P. 84.
3. *Ягов В.В., Коротков А.С.* Электролюминесценция ртутеподобных ионов на алюминиевом электроде // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. № 5. С. 570.
4. *Ягов В.В.* Анализ методом электрохемилюминесценции / *Люминесцентный анализ* / Под ред. Романовской Г.И. М.: Наука, 2015. С. 266.
5. *Lopez-Heredia M.A., Weiss P., Layrolle P.* An electrodeposition method of calcium phosphate coatings on titanium alloy // *J. Mater. Sci: Mater Med.* 2007. V. 18. P. 381.
6. *Ягов В.В., Коротков А.С.* Электрохемилюминесцентное определение тяжелых металлов в водных растворах с помощью детектора стенка-сопло // *Журн. аналит. химии.* 2006. Т. 61. № 12. С. 1090.
7. *Ягов В.В., Коротков А.С., Жирков А.А., Погонин В.И., Зуев Б.К.* Портативный атомно-эмиссионный спектрометр для анализа растворов на основе капельно-искрового разряда // *Журн. аналит. химии.* 2019. Т. 74. № 3. С. 234.
8. *Kulmala S., Ala-Kleme T., Vare L., Helin M., Lehtinen T.* Hot electron-induced electrogenerated luminescence of Tl(I) at disposable oxide-covered aluminum electrodes // *Anal. Chim. Acta.* 1999. V. 398. P. 41.