

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Egz. SŁUŻBOWY

OPIS PATENTOWY

66324

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.XII.1969 (P 137 567)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.XI.1972

Kl. 42h,20/01

MKP G01j 3/00

UKD

Twórca wynalazku: Jan Jasny

Właściciel patentu: Polska Akademia Nauk (Instytut Chemii Fizycznej),
Warszawa (Polska)

Spektrofosforymetr

1

Przedmiotem wynalazku jest spektrofosforymetr służący do wyznaczania widma i funkcji zaniku fosforescencji ciał stałych i cieczy. W dotychczasowej praktyce stosuje się spektrofosforymetry, w których odpowiedni układ ruchomych przesłón lub elementów optycznych otwiera i zamyka na przemian tor wiązki wzbudzającej i tor wiązki odbieranej, dzięki czemu badane ciało jest na przemian wzbudzone i spektralnie analizowane. Za pomocą tych spektrofosforymetrów nie można jednakże wyznaczyć funkcji zaniku fosforescencji, a jedynie możliwe jest ustalanie średniego czasu zaniku przy założeniu, że funkcja zaniku fosforescencji ma charakter wykładniczy. Ponadto urządzenia te nie wykorzystują w pełni energii wiązki promieniowania wzbudzającego i wiązki promieniowania fosforescencji ze względu na konieczność okresowego ich wygaszania.

Znane są również spektrofosforymetry pozwalające wyznaczyć funkcję zaniku fosforescencji, gdzie badane ciało znajduje się na obwodzie wirującego bębna i przesuwa się względem nieruchomego układu wzbudzającego i analizującego, przy czym czas upływający od chwili wzbudzenia do chwili analizy zależy od prędkości obwodowej bębna i od wzajemnej odległości układu wzbudzającego i układu analizującego. Jednakże korzystanie z tych urządzeń wymaga specjalnego pracochłonnego przygotowywania badanej próbki, a w przypadku badania fosforescencji ciał w fa-

2

zie ciekłej urządzenie takie jest zupełnie nieprzydatne.

Celem wynalazku jest opracowanie konstrukcji spektrofosforymetru, za pomocą którego można byłoby dokładnie wyznaczać funkcję zaniku fosforescencji zarówno ciał stałych jak i ciekłych, a samo badanie eliminowałoby kłopotliwe osobne przygotowanie próbek.

Cel ten spełnia spektrofosforymetr według wynalazku, w którym badane ciało umieszczone w kiuwecie z przezroczystym dnem jest strefowo wzbudzone i analizowane, przy czym strefa wzbudzenia badanego ciała leży w przewężeniu wiązki promieniowania wzbudzającego, a strefa analizy — w przewężeniu wiązki analizowanego promieniowania fosforescencji. Poprzeczne przesunięcie wiązki wzbudzającej i wiązki analizowanej uzyskuje się za pomocą wirującego elementu optycznego, który powoduje, że przewężenia wiązek przesuwały się wewnątrz badanego ciała po torze kołowym przy czym czas upływający od chwili wzbudzenia do chwili analizy zależy od prędkości obwodowej tego przesunięcia i od wzajemnej odległości kątowej obu wiązek. Rozwinięcie funkcji zaniku fosforescencji uzyskuje się przez stopniową zmianę odległości kątowej przy stałej prędkości obwodowej wiążek lub przez stopniową zmianę prędkości obwodowej przy stałej odległości kątowej.

Spektrofosforymetr według wynalazku do wy-

znaczenia widma i funkcji zaniku fosforescencji ciał stałych i płynnych zaopatrzone jest w wirujący pryzmat odwracający, umieszczony między soczewkami układu ogniskującego, w którego płaszczyźnie symetrii znajduje się żrenica wyjściowa układu wzbudzającego oraz żrenica wejściowa monochromatora. Kiuweta, w której znajduje się badane ciało ma przezroczyste dno, gdzie leży obraz przesłony połowej układu wzbudzającego i obraz szczeliny wejściowej monochromatora.

Odmianą spektrofosforymetru według wynalazku polega na tym, że wirującym elementem odwracającym jest dachowe zwierciadło umieszczone w układzie ogniskującym złożonym z wklęsłego zwierciadła i zwierciadła wypukłego.

Za pomocą spektrofosforymetru według wynalazku można łatwo wyznaczać zarówno widmo jak i funkcję zaniku fosforescencji ciał stałych i płynnych. Urządzenie to w pełni wykorzystuje energię wiązek zarówno promieniowania wzbudzającego jak i promieniowania fosforescencji i charakteryzuje się prostotą konstrukcji. Zastosowanie zwierciadeł zamiast pryzmatów eliminuje szkodliwe promieniowanie rozproszone i aberację chromatyczną, która jest zazwyczaj wywoływana dyspersją elementów optycznych.

Wynalazek w przykładzie wykonania przedstawiony jest na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia przekrój pionowy układu optycznego z wirującym pryzmatem odwracającym, fig. 2 — widok tego samego układu w kierunku strzałki X zaznaczonej na fig. 1, fig. 3 — przekrój pionowy układu optycznego w odmianie wynalazku z wirującym zwierciadłem dachowym, fig. 4 — bieg promieni pod kiuwetą i wewnątrz kiuwety zawierającej badane ciało, a fig. 5 — widok dna kiuwety w kierunku strzałki Y zaznaczonej na fig. 1.

Układ optyczny spektrofosforymetru według wynalazku przedstawiony na rysunku składa się z soczewek 1 i 2, z wirującego pryzmatu odwracającego 3 typu Dove-Amici, z monochromatora, którego szczelina wejściowa 4 znajduje się za płaskim zwierciadłem 5 oraz z układu wzbudzającego złożonego z przesłony połowej 6, skupiającej w niej wiązkę soczewki 7, przesłony aperturowej 8 i źródła promieniowania wzbudzającego 9. Soczewki 1 i 2 układu ogniskującego tworzą wtórny obraz źródła promieniowania 9 w postaci przewężenia 10 wiązki 11, leżącego na dnie kiuwety 12 zawierającej badane ciało 13.

Po drodze przez układ ogniskujący wiązka przechodzi przez pryzmat odwracający 3, przy czym w jego wnętrzu wiązka jest równoległa, a w płaszczyźnie symetrii P tego pryzmatu tworzy się obraz przesłony aperturowej 8, który to obraz jest żrenicą wyjściową układu wzbudzającego. Ten sam układ ogniskujący tworzy obraz przekroju 14 wiązki 15 analizowanej w szczelinie wejściowej 4 monochromatora, leżącej za zwierciadłem 5. Wiązka promieniowania fosforescencji wysyłanego przez badane ciało 13 biegnąc od przekroju 14 do szczeliny 4 ograniczona jest przesłoną aperturową monochromatora, która leży blisko elementu

dyspersyjnego. Żrenica wejściowa monochromatora leży w płaszczyźnie P, dzięki umieszczeniu blisko szczeliny 4 soczewki połowej, która odzorowuje płaszczyznę P w płaszczyźnie przesłony aperturowej monochromatora.

Odmianę wynalazku stanowi spektrofosforymetr o konstrukcji przedstawionej na fig. 3, gdzie układ optyczny składa się wyłącznie z elementów zwierciadlanych. Zgodnie z rysunkiem, w układzie ogniskującym złożonym z wklęsłego zwierciadła 16 i wypukłego zwierciadła 17 znajduje się umieszczone obrotowo pod płaskim zwierciadłem 18 odwracające zwierciadło dachowe 19.

Spektrofosforymetr według wynalazku działa następująco. Przez przezroczyste dno kiuwety 12 wchodzi w głąb badanego ciała 13 wiązka promieniowania wzbudzającego 11, której przewężenie o przekroju 10 leży na przezroczystym dnie kiuwety 12 i przesuwają się z określoną prędkością obwodową w kierunku V wzdłuż toru kołowego. W ślad za wiązką wzbudzającą 11 przesuwają się z tą samą prędkością obwodową wiązka promieniowania fosforescencji 15 odbierana przez monochromator, z tym, że przewężenie tej wiązki o przekroju 14 leży również na dnie kiuwety 12. W ten sposób na każdy element badanego ciała pada najpierw promieniowanie wzbudzające, a po upływie określonego czasu analizowane jest promieniowanie fosforescencji wysyłane przez tenże element. Średni czas t upływający od chwili przerwania promieniowania wzbudzającego do chwili analizy zależy od odległości S zaznaczonej na rysunku i prędkości V obu wiązek. Odległość S określona jest wzajemną odległością kątową α obu wiązek i promieniem r toru kołowego. Czas ten oblicza się ze wzoru $t = S : V$.

Wewnątrz badanego ciała 13 i dna kiuwety 12 obie wiązki muszą być całkowicie rozdzielone nawet przy minimalnej odległości S, ponieważ w innym przypadku wpadałoby do monochromatora rozproszone lub częściowo odbite promieniowanie wzbudzające. Uzyskuje się to dzięki temu, że w płaszczyźnie P pryzmatu 3 żrenica wyjściowa układu oświetlającego leży obok żrenicy wejściowej monochromatora w przypadku, gdy odległość S pomiędzy przekrojami 10 i 14 jest mała.

Wiązki 11 i 15 wewnątrz kiuwety 12 są wówczas rozdzielone, a w przestrzeni leżącej pod nią krzyżują się. Jednakże minimalna odległość S nie może być mniejsza od połowy szerokości przekroju 14, natomiast przy większych odległościach S żrenice mogą się częściowo lub całkowicie nałożyć na siebie, jeżeli utrzymane jest pierwotne nachylenie obu wiązek.

Funkcję zaniku fosforescencji dla dowolnej długości fali światła wyznacza się zwiększając czas analizy t . Dokładność wyznaczania funkcji zaniku fosforescencji określona jest tak zwaną zdolnością rozdzielczą w czasie, która w urządzeniu według wynalazku równa się czasowi, w którym wiązki przesuwają się o odcinek równy połowie szerokości przekroju 14.

Widmo fosforescencji można wyznaczyć dla dowolnej wartości czasu analizy t zmieniając stop-

niowo długość fali światła przepuszczonego przez monochromator.

W spektrofosforymetrze według wynalazku czas analizy t zależy od częstości obiegu wiązek po torze kołowym, która to częstość jest dwukrotnie większa od częstości obrotu pryzmatu 3 wirującego wokół osi $O-O$. Wielkość kąta α pomiędzy wiązkami zależy od kąta, jaki tworzy układ wzbudzający z układem monochromatora. Kąt ten może być zmieniany przez obrót całego układu wzbudzającego, złożonego z elementów 6, 7, 8, 9, wokół osi $O-O$. Czas analizy t oblicza się ze

wzoru
$$t = \frac{\alpha}{4\pi n}$$
 w którym kąt α wyrażony jest w radianach, a n — oznacza liczbę obrotów pryzmatu 3 przypadającą na jednostkę czasu.

Funkcję zaniku fosforescencji wyznacza się, zwiększając na przykład kąt α przy stałej częstości obrotów n lub zmniejszając częstość n przy stałym kącie α .

W spektrofosforymetrze według odmiany wynalazku wiązka promieniowania wzbudzającego, wychodząca z przesłony polowej 6 układu wzbudzającego, odbija się najpierw od zwierciadła 18, następnie dwukrotnie od zwierciadła dachowego 19 i pada na zwierciadło wklęsłe 16. Po odbiciu od zwierciadeł 16 i 17 wiązka skupia się pod dnem kiuwety 12, tworząc tam obraz 10 źródła promieniowania wzbudzającego. W płaszczyźnie odwróconej wokół osi $O-O$ o kąt α względem płaszczyzny rysunku przechodzi przez układ analogiczny, lecz odwrotnie skierowana wiązka promieniowania fosforescencji, która skupia się w szczelinie wejściowej monochromatora. Kąt α można zmieniać, obracając układ wzbudzający wraz ze zwierciadłem 18 wokół osi $O-O$.

Źrenica wyjściowa układu wzbudzającego i źrenica wejściowa monochromatora leżą obok siebie na powierzchni zwierciadła 17 i krążą wokół osi tego zwierciadła z częstością dwukrotnie większą od częstości obrotu wirującego wokół osi $O-O$ zwierciadła dachowego 19. Zwierciadło wypukłe 17 może mieć również postać bezogniskowego menisku, przedstawionego na fig. 3 linią przerywaną, którego środkowa część pokryta jest warstwą odbijającą. Menisk może spełnić funkcję okna zewnętrznego w naczyniu typu Dewara, otaczającego zwykle kiuwetę zawierającą ciała ochłodzone.

Zastrzeżenia patentowe

1. Spektrofosforymetr do wyznaczania widma i funkcji zaniku fosforescencji ciał stałych i płynnych, składający się z układu wzbudzającego, monochromatora, układu ogniskującego oraz kiuwety zawierającej badane ciało, **znamienny tym**, że między soczewkami (1) i (2) układu ogniskującego jest umieszczony wirujący pryzmat odwracający (3), w którego płaszczyźnie symetrii (P) znajduje się źrenica wyjściowa układu wzbudzającego oraz źrenica wejściowa monochromatora i jest zaopatrzony w kiuwetę (2) o przezroczystym dnie, na którym leży obraz przesłony polowej układu wzbudzającego i obraz szczeliny wejściowej monochromatora.

2. Odmiana spektrofosforymetru według zastrz. 1, **znamienna tym**, że wirujący element odwracający stanowi dachowe zwierciadło (19), które jest umieszczone w układzie ogniskującym złożonym z wklęsłego zwierciadła (16) i wypukłego zwierciadła (17).

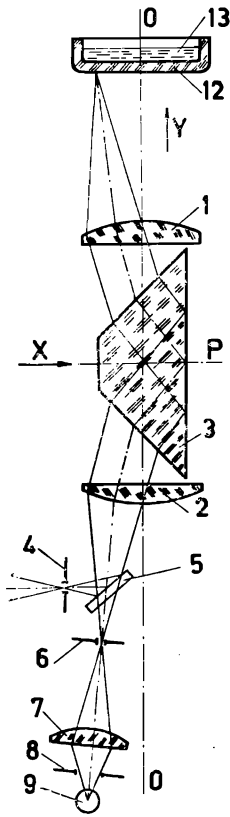


Fig. 1

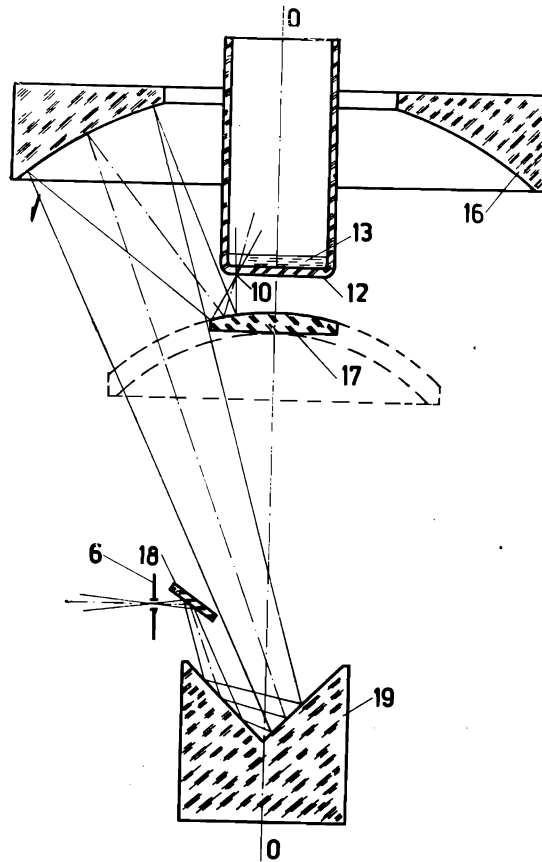


Fig. 3

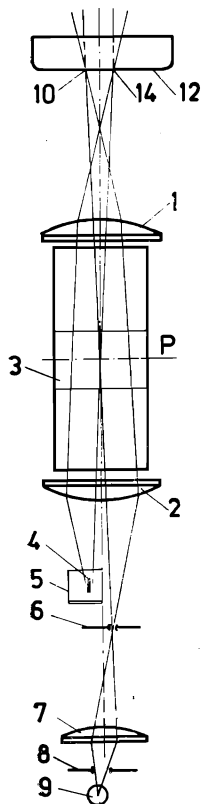


Fig. 2

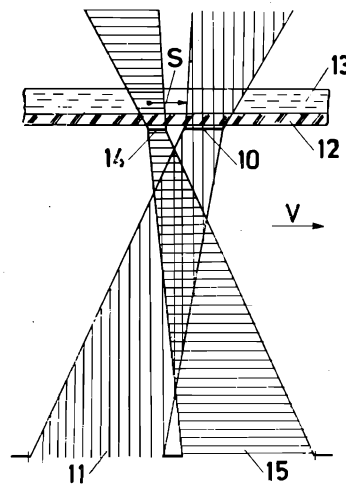


Fig. 4

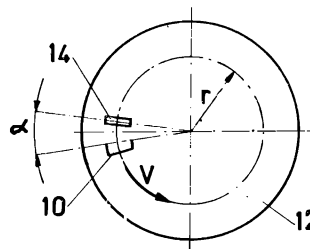


Fig. 5