

Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz von Gd^{3+} in Wässriger Lösung

Markus BAUMANN

Alvenslebenstr. 20, D-1000 Berlin 30, B. R. D.

(Received December 8, 1986)

Synopsis. The effects of pressure and temperature on the fluorescence of aqueous Gd^{3+} solution have been studied, the following results being obtained: (a) The pressure up to 100 MPa gives no influence on emission. (b) The fluorescence diminishes with temperature rise, nearly disappearing at 200 °C.

Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzeigenschaften wässriger Lanthanoidlösungen ist Gegenstand mehrerer Untersuchungen.^{1–6)} In den Arbeiten sind Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz wässriger Lanthanoidlösungen (zum Teil) bis zu 98 °C aufgezeigt und diskutiert. Eine Literaturrecherche in den Chemical Abstracts, Publikationen bis 1985 umfassend, ergab keine Anhaltspunkte, daß der Meßbereich erweitert wurde. Der Grund liegt wahrscheinlich in den bis zu dieser Temperatur apparativ leicht zugänglichen Versuchsbedingungen.

In dieser Arbeit wird untersucht, wie sich die Fluoreszenzemission des Gadoliniumions in heißer wässriger Lösung bei Temperaturen bis zu 200 °C verhält. Für die in-situ-Analytik hydrothermaler (geochemisch relevanter) Lanthanoidlösungen mittels fluorimetrischer Methoden erweist sich die Kenntnis über das Ausmaß des Fluoreszenzquenching, verursacht durch die Temperatur der Lösung, als unerlässlich.

Ergebnisse und Diskussion

In einer Hochdrucksichtzelle wurde bei Temperaturen bis zu 200 °C und einem Druck von 100 MPa die Fluoreszenzemission von wässrigen Gadolinium(III)-Lösungen vermessen. Die Lösungen wurden zunächst mit dem Druck von 100 MPa beaufschlagt und auf Änderungen der Emissionseigenschaften hin untersucht, anschließend bei konstant gehaltenem Druck bis auf 200 °C erhitzt.

Es wurde gefunden, daß ein Druck von 100 MPa ohne Einfluß auf die Fluoreszenzeigenschaften ist. Einzuschränken ist, daß ungünstige optische Bedingungen, durch die Hochdruckanordnung verursacht, es nicht zuließen, Intensitätsänderungen von weniger als 5% als signifikant anzusehen.

Bewirkt eine hohe Druckbelastung keine Beein-

*Die Durchsicht der Literatur sowie eigene Erfahrungen im Umgang mit heißen wässrigen Lanthanoidlösungen veranlassen dazu anzumerken, daß bei fluorimetrischen Untersuchungen an solchen Lösungen der Bildung von Hydrolyseprodukten vermehrte Beachtung geschenkt werden muß. Ein bei Normaltemperatur sonst unkritischer pH-Wert um 5 führt auch bei wenig erhöhter Temperatur zur teilweisen Hydrolyse des Lanthanoidions, wobei die Fluoreszenzeigenschaften, d.h. Intensität und Lebensdauer der Fluoreszenz der betreffenden Lanthanoidspezies, vergleichsweise zu der des Aqua-Ions, verschlechtert werden können. Neben dem pH-Wert ist auch die Standzeit der Lösung bei der betreffenden Untersuchungstemperatur von Bedeutung.

trächtigung der Fluoreszenz, so führt jedoch eine Temperaturerhöhung zu einer erheblichen Verminderung der Emission. Bei 100 °C können nur noch 45% des Ausgangswertes unter Normalbedingungen, bei 200 °C 10% der ursprünglichen Intensität gemessen werden (siehe auch Abb. 1).

Eine Aussage über die unterschiedliche Beeinflussung der Übergänge $^6P_{5/2}-^8S_{7/2}$ (306 nm) und $^6P_{7/2}-^8S_{7/2}$ (312 nm) war nicht möglich. Die zur Unterscheidung dieser Banden erforderliche optische Auflösung konnte, wegen der geringen Intensitäten bei höherer Temperatur, nicht vorgenommen werden.

Das aufgezeigte Fluoreszenzverhalten des Gadoliniumions unterscheidet sich erheblich von den unter vergleichbaren Bedingungen gemessenen Terbium(III)- und Samarium(III)-Lösungen.^{2,8)} Bei diesen Lanthanoiden bringt eine Temperaturerhöhung auch bis zu 200 °C keine Verminderung der Fluoreszenz. Diese Untersuchungsergebnisse unterstreichen die Bedeutung des energetischen Abstandes zwischen den beiden ersten Fluoreszenzniveaus der Seltenen Erden für temperaturbedingtes Fluoreszenzquenching.^{1–6)}

Abschließend sei erwähnt, daß auch ein (für die Analytik oft unvorteilhaftes) Fluoreszenzquenching einer praktischen Nutzung zugeführt werden kann, und zwar in der Verwendung der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz als Temperatursensor.⁹⁾

Experimentelles

Meßlösungen. Die untersuchten Lösungen waren 0,01 molar an Gd^{3+} , 1 M an NaCl sowie 1 M an HCl (1 M = 1 mol dm⁻³).

Probenbehälter. Während der Messung befand sich die Lösung in einem Probenbehälter bestehend aus den Materialien Saphir und PTFE. Zur Temperatur- und Druckbeaufschlagung wurde diese Probekammer in eine mit Saphirfenstern ausgestattete Hochdrucksichtzelle gestellt. Der Stahlkörper dieses Druckbehälters (ohne Saphirfenster)

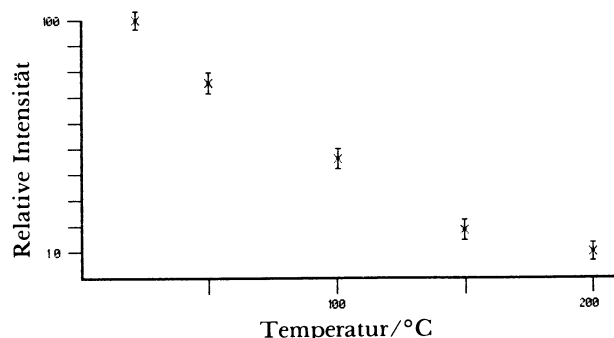


Abb. 1. Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Temperatur in System: Gd^{3+} 0.01 M, HCl 1 M, NaCl 1 M; Druckbelastung 100 (± 3) MPa bei allen Temperaturen.

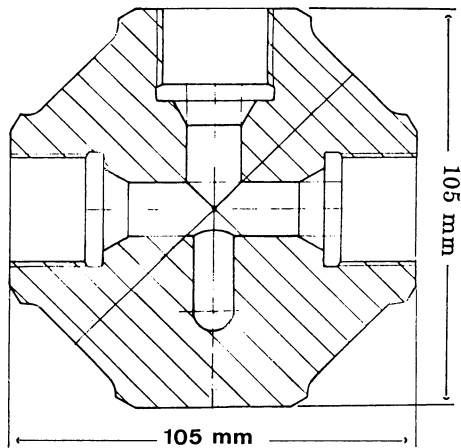


Abb. 2. Autoklavenkörper zur Druck- und Temperaturbeaufschlagung mit den Maßen: 105 mm (Höhe), 70 mm (Breite).

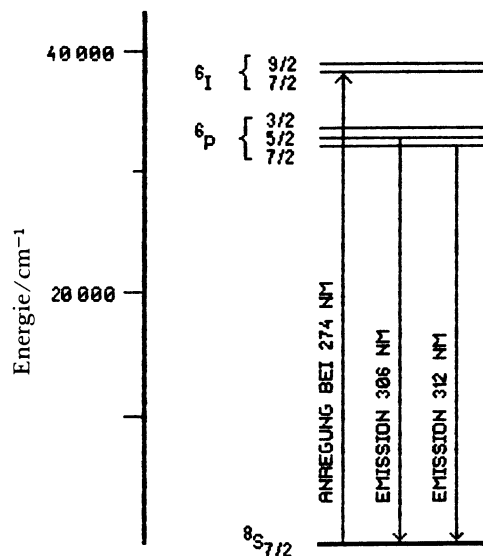


Abb. 3. Partielles Termschema von Gd^{3+} ; Energiewerte aus CARNALL et al. (1968).⁷⁾

ist in Abb. 2 widergegeben. In den Stahlkörper sind neben den Öffnungen für die optischen Fenster jeweils noch eine Bohrung zur Druckübertragung und zur Temperaturmessung eingelassen (nicht aus der Zeichnung ersichtlich). Zur Druckerzeugung diente ein Kompressor mit Argon als Druckmedium. Eine geregelte Widerstandsheizung (Heizdrähte in einen dem Stahlkörper angepaßten Kupfermantel eingebettet) sorgte für die Temperierung. Es sei noch angemerkt, daß eine Berechnung der maximalen Druckbelastung bei dem aufgezeigten Zellentyp schwierig ist. Es empfiehlt sich bei sehr hohen Drücken eine zylindrische Form für den Autoklavenkörper zu wählen.

Optische Auswertung. Die optische Verbindung zwischen Sichtzelle und Spektrometer erfolgte mit Quarzlichtleitern, da aus Sicherheitsgründen die Zelle in einem Stahlbehältnis untergebracht war. Die Messung der Fluoreszenzemission erfolgte mit einem Fluoreszenzspektrometer der Fa. SPEX, USA (Modell: Fluorolog II) bei einer Anregungswellenlänge von 274 nm. Zur Auswertung kam die Emission bei 312 nm, siehe auch partielles Termschema des Gd^{3+} in Abb. 3.

Die vorliegende Arbeit beruht auf experimentellen Ergebnissen des Verfassers während seines Aufenthaltes am Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung GmbH, Berlin. Die Hochdrucksichtzelle ist eine Konstruktion von A. Truong, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung GmbH, Berlin.

Literaturen

- 1) J. L. Kropp und W. R. Dawson, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2419 (1966).
- 2) M. Baumann und B. A. Bilal, *Z. Naturforsch.*, **41a**, 974 (1986).
- 3) Y. Haas, G. Stein, und E. Würzburg, *J. Chem. Phys.*, **58**, 2777 (1973),
- 4) Y. Haas, G. Stein, und E. Würzburg, *J. Chem. Phys.*, **60**, 258 (1974)
- 5) G. Stein und E. Würzburg, *J. Chem. Phys.*, **62**, 208 (1975).
- 6) V. S. Tachin, V. L. Ermolaev, und E. N. Bodunov, *Zhur. Neog. Khim.*, **20**, 189 (1975)
- 7) W. T. Carnall, P. R. Fields, und K. Rajnak *J. Chem. Phys.*, **49**, 4443 (1968).
- 8) M. Baumann, unveröffentlichte Messungen in Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung GmbH, Berlin (1984).
- 9) M. Baumann, D. B. P., 3600660 (1986).