

Катодная электрохемилюминесценция кадмия на алюминиевом электроде

Ягов В.В., Коротков А.С.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Катодная электрохемилюминесценция (КЭХЛ) возникает на электродах с нанометровыми диэлектрическими слоями вследствие туннелирования электронов через поверхностный барьер при наложении импульсов отрицательной полярности. КЭХЛ - чувствительный метод для определения наиболее токсичных тяжелых металлов: свинца, таллия и ртути. Давно хотелось дополнить список кадмием, однако, долгое время подобрать условия для возбуждения КЭХЛ этого элемента не удавалось. Основанием служили данные работы [1], в которой была описана КЭХЛ кадмия в нейтральном растворе и приведен (очень приблизительный) спектр на красной границе чувствительности ФЭУ. Однако эти данные не были подтверждены, люминесценция по мнению самих авторов [1] имела низкую интенсивность, ее наблюдали при относительно высокой концентрации Cd(II) (100 мкМ). В отсутствие каких бы то ни было индивидуальных черт (особенности кинетики, специфики реагентов, усиливающих или подавляющих сигнал) оставалось место для сомнения: что если эффект связан с примесными активаторами (например, In, Sn, Pb)?

Первые собственные результаты по КЭХЛ кадмия мы получили после того, как удалось подобрать потенциал, обеспечивающий стационарные условия возбуждения КЭХЛ в сильно разбавленной H₂SO₄. КЭХЛ ионов кадмия возникает в 20 мМ H₂SO₄, градуировочные зависимости линейны в диапазоне 40 нМ - 10 мкМ (см. рис. 1). При этом абсолютная интенсивность КЭХЛ кадмия невысока даже в области насыщения градуировки (C>20 мкМ), неплохая чувствительность определяется низким уровнем фоновой КЭХЛ в 20 мМ H₂SO₄.

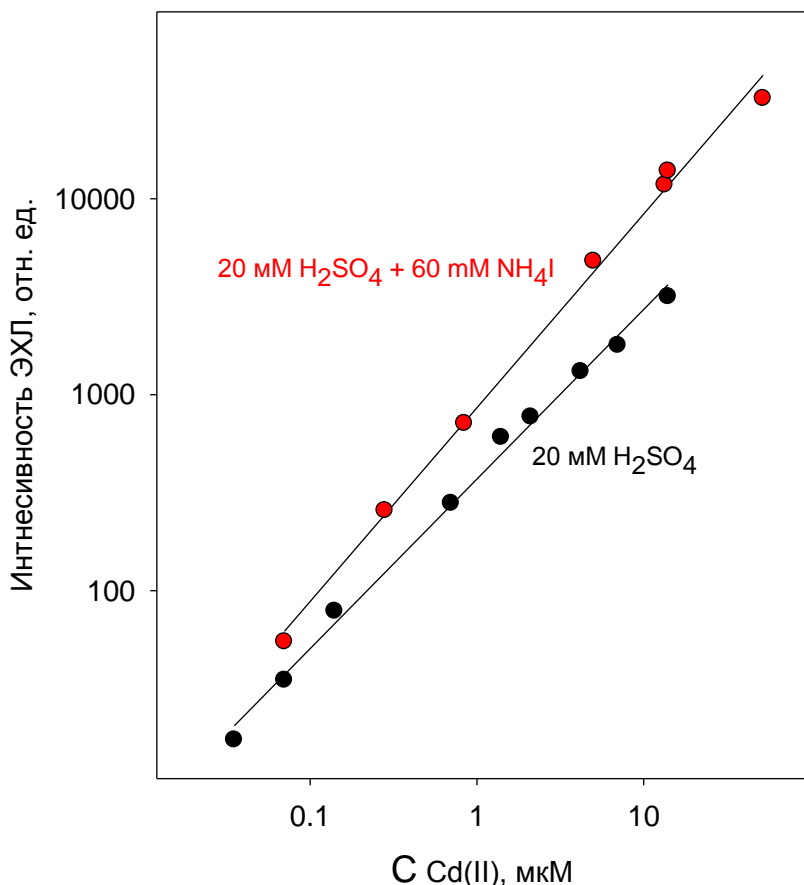


Рис. 1. Градуировочная зависимость для КЭХЛ ионов кадмия в $20 \text{ мМ H}_2\text{SO}_4$, $E_c = -8 \text{ В}$, $t_c = 50 \text{ мс}$.

Отметим, что для наиболее эффективного активатора, индия, интенсивность КЭХЛ в этих условиях в сотни раз выше. Однако Cd отличается характерной кинетикой — относительно ранний (30 мс) максимум на осциллограмме интенсивности в течение катодного импульса, тогда как для индия и марганца в тех же условиях максимум достигается при $t > 100 \text{ мс}$. Кроме того, КЭХЛ кадмия не чувствительна к присутствию полифосфатов в отличие от In и Sn, для которых интенсивность КЭХЛ усиливается пирофосфатом и трифосфатом в десятки и даже сотни раз. Кроме того, в отличие от ряда люминесцирующих на алюминии катионов (Pb(II), Ag(I), Tl(I), Tb(III), Ce(III)) КЭХЛ кадмия не усиливается окислителями и не тушится восстановителями (в частности, солями гидразиния).

Дополнительным свидетельством в пользу индивидуальности КЭХЛ кадмия оказалось впервые обнаруженное нами усиление КЭХЛ йодидом. Ни один из ранее известных катионов не проявлял таких свойств. Ион Cd^{2+} образует умеренно прочные йодидные комплексы ($\lg\beta_1= 2.28$, $\lg \beta_2= 3.92$, $\lg\beta_3=5.0$). Введение 60 мМ I помимо примерно четырехкратного повышения интенсивности (см. рис.1) приводит к батофлорному эффекту (см.рис.2).

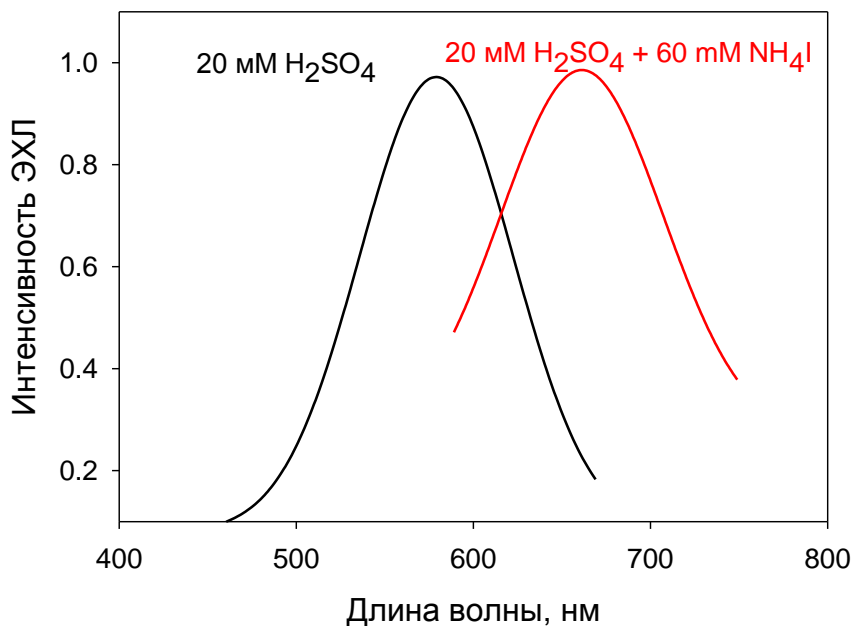


Рис. 2. Влияние йодида на спектры КЭХЛ ионов кадмия.

Наиболее яркую КЭХЛ Cd^{2+} наблюдали, используя катодные нанофосфоры. Наиболее эффективным оказался кальций-фосфатный нанофосфор (см. рис.3). В этом случае светосумма, излучаемая в течение одного катодного импульса, на порядки выше, чем в 20 мМ H_2SO_4 даже в случае йодидного усиления.

Природа КЭХЛ кадмия, как и всех ионов со структурой, представляется запутанной. Известно всего несколько аналогов из области фотолюминесценции кристаллофосфоров: при комнатной температуре люминесцируют активированные кадмием CaO и SrO [2], при 10 К наблюдали фотолюминесценцию ионов Cd^{2+} в CaF_2 и SrF_2 . [3]. По мнению автора [2],

природа центров свечения связана с переносом заряда в комплексе Cd-O. Данные о фотолюминесценции кадмия в йодидных матрицах нам не известны.

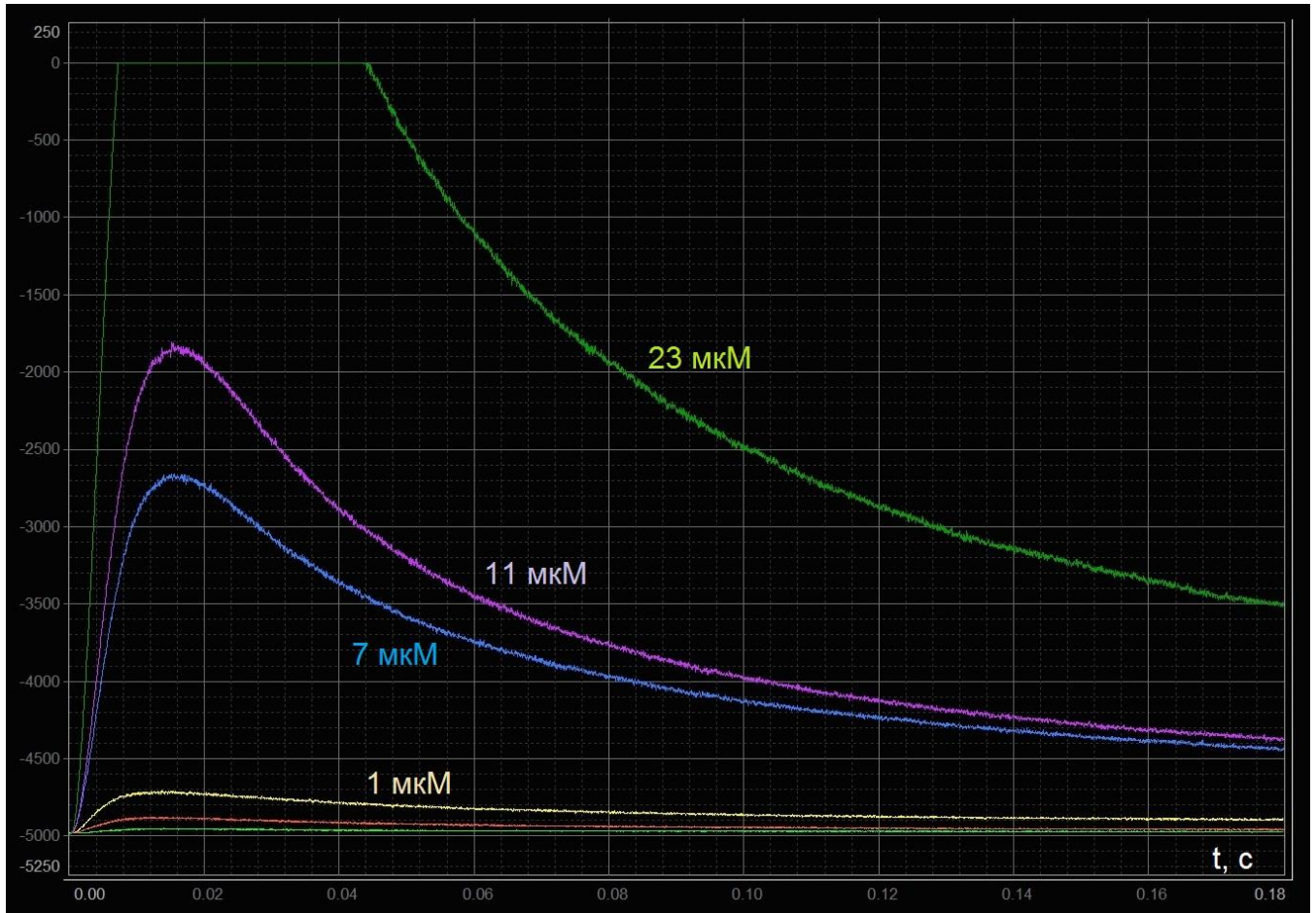


Рис. 3. Осциллограммы КЭХЛ в условиях образования кальцийфосфатного нанофосфора, активированного кадмием.

1. Meulenkamp E.A., Kelly J.J., Blasse G. // J. Electrochem. Soc. 1993. Vol.140. №1. P.84.
2. Blasse G. // Chem. Phys. Lett. 1990. Vol.175. №3. P.237.
3. Radzhabov E . , Kirm M . // J. Phys. Cond. Matter. 2005. V.17. P.5821.