

CEZARY PACYNIAK, JANUSZ SURMIŃSKI

ANALIZA LUMINESCENCYJNA I JEJ ZASTOSOWANIE DO BADAŃ DREWNA

Jedną z coraz częściej stosowanych metod badawczych jest jakościowa analiza luminescencyjna. Do jej rozpowszechnienia w różnych dziedzinach przyczynia się jej znaczna szybkość, czułość i łatwość wykonywania oznaczeń. Poza nią coraz częściej stosowana jest ilościowa analiza luminescencyjna i badania mikroskopowe w ultrafiolecie. Metody te jednak wymagają już droższej i bardziej skomplikowanej aparatury (Dankwrott 1940, Lalikow 1956, Taraschi 1956).

Dla przykładu wymienić można chociażby niektóre dziedziny, gdzie jakościowa analiza luminescencyjna jest obecnie stosowana. W chemii i farmakognozji stosuje się ją do wykrywania alkaloidów, różnych substancji fluoryzujących przy rozdziale chromatograficznym oraz niektórych pierwiastków chemicznych, jak np. berylu, w geologii do badań petrochemicznych bitumicznosci skał. W różnych dziedzinach przemysłu znajduje ona coraz większe zastosowanie jako szybka analiza kontrolna, pozwalająca określać rodzaje szkła, gatunki olejów smarowych, obecność witamin w produktach spożywczych, a nawet wykrywać usterki odlewów metalowych (Basiński i in., 1963, Lisowski 1956).

Analiza luminescencyjna opiera się głównie na zjawisku wykorzystania fluorescencji, dzięki czemu często również określana jest mianem analizy fluorescencyjnej.

Zjawisko luminescencji polega na promieniowaniu widzialnym lub emitowaniu świetlnych fal ultrakrótkich przez niektóre substancje pod wpływem pochłoniętej przez nie energii. W substancjach takich zwanych luminoforami pod wpływem czynnika wzbudzającego elektrony osiągają wyższe poziomy energetyczne w poszczególnych atomach. Przy powrocie z tych poziomów do poziomu pierwotnego uwalnia się częściowo energia w postaci promieniowania widzialnego lub niewidzialnego (Lisowski 1956).

Jednym z najczęściej spotykanych rodzajów luminiscencji jest fotoluminiscencja, będąca jak już wspomniano, promieniowaniem wysyłanym przez wzbudzone światłem atomy lub cząsteczki. Nie ma ona charakteru promieniowania temperaturowego od którego wysyłana jest niezależnie (Basiński i in., 1963).

Źródłem światła wzbudzającego w analizie luminiscencyjnej jest najczęściej lampa kwarcowa. W Polsce jest nią zwykle lampa typu L-6 produkcji Łódzkich Zakładów Wytwórczych Aparatury Elektrycznej, wyposażona w palnik Oryginal-Hanau Q 400 oraz filtr kwarcowy przepuszczający jedynie promienie ultrafioletowe.

Nadmienić należy, że długość fali wzbudzonego promieniowania fotoluminescencyjnego jest zgodnie z prawem Stockesa zawsze większa od długości fali światła wzbudzającego je lub w pewnych granicznych przypadkach odpowiadająca mu. Emitowane promieniowanie, którego długość fali równa jest długości fali wzbudzającej, nosi nazwę rezonansowego. Naświetlone substancje w tym przypadku często jedynie tylko absorbują promieniowanie wzbudzające, a wzbudzoną energię przekazują innym atomom lub cząsteczkom w kolejnych z nimi zderzeniach. Następuje wówczas proces wtórnego wzbudzenia energii i zjawisko fluorescencji sensybilizowanej, występującej często w przypadku par mieszanin organicznych. Tak np. wzbudzone cząsteczki par aniliny przekazują swą energię cząsteczkom indyga i te ostatnie dopiero fluoryzują (Basiński i in., 1963).

W zależności od czasu trwania świecenia jakiejś substancji charakterystycznym dla niej światłem, luminescencję dzielimy na wspomnianą już fluorescencję, której świecenie ustaje natychmiast po usunięciu źródła wzbudzającego, oraz fosforescencję, będącą świeceniem trwającym jeszcze przez pewien okres czasu po usunięciu źródła wzbudzenia. Istotną zatem różnicą między fluorescencją a fosforescencją polega na mechanizmie i czasie powrotu wzbudzonych elektronów w atomach z wyższych na niższe poziomy energetyczne. W pierwszym przypadku powrót następuje bezpośrednio z poziomu wyższego na pierwotny, przy czym czas jego jest bardzo krótki, wynoszący zaledwie od 10^{-9} do 10^{-8} sek. W drugim przypadku powrót następuje stopniowo i trwa o wiele dłużej (Lisowski, 1956).

Na luminescencję wywierają znaczny wpływ różne czynniki fizyczne i chemiczne. Tak więc niektóre substancje w stanie stałym nie wykazują jej, natomiast w roztworach fluoryzują. W pewnych wypadkach do pobudzenia fluorescencji przyczynić się również mogą ultradźwięki, wpływające na rozdrobnienie substancji, oraz drobne zanieczyszczenia tworzące nowe ośrodki krystalizacji. Duży wpływ na intensywność i barwę fluorescencji wywiera sam rozpuszczalnik i odczyn środowiska. Także temperatura wpływa na zjawisko luminescencji. Jej wzrost zwiększa ruchliwość cząsteczki i pobudzenie fluorescencji, natomiast silne oziębienie badanej substancji wpływa zmniejszająco na ruchliwość cząsteczki, w związku z czym może nawet wystąpić fosforescencja.

Na intensywność fluorescencji wpływa również chemiczna budowa samych cząsteczek substancji stanowiącej luminofor. Większą intensywnością odznaczają się cząsteczki tych substancji, które zawierają grupy: $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$. Mniejszą natomiast intensywność wykazują te substancje, w skład których wchodzi takie grupy jak np. $-\text{CO}$ oraz $-\text{COOH}$ (Lisowski, 1956).

Interesująca nas fluorescencja substancji organicznych związana jest z występowaniem wiązań podwójnych w cząsteczkach w układzie sprzężonym oraz usztywnie-

niem cząsteczek mostkami atomowymi uniemożliwiającymi swobodne obroty ich części (Basiński i in. 1963).

Warto przypomnieć, że świecenie luminescencyjne wzbudzić można nie tylko przy pomocy energii promienistej, lecz również innymi rodzajami energii. W zależności od źródła wzbudzającego luminescencję wyróżnia się chemiluminescencję, katodoluminescencję, triboluminescencję oraz bioluminescencję (Krach, 1960).

Przechodząc do zastosowania analizy luminescencyjnej do badań drewna trzeba przede wszystkim wspomnieć o substancjach powodujących jego świecenie. W przyrodzie spotyka się jedynie bioluminescencję drewna, która związana jest z procesami utleniania substancji drzewnej rozłożonej przez opieńkę miodową (*Armillaria mellea*) (Cartwright, Findlay, 1951). Zjawisko to znane jest od bardzo dawna. Wspominał nawet o nim już Arystoteles (Krach, 1960). Drewno takie naświetlone promieniami słonecznymi świeci przez dłuższy okres czasu. Luminescencja jego ma więc charakter fosforescencji, dzięki czemu drewno to używano nawet niegdyś do oświetlenia (Ramsbottom, 1923 cyt. wg Cartwrighta i Findlaya, 1951).

Bardziej interesującą jest luminescencja drewna zdrowego, którą po raz pierwszy zauważył Pelletier (Krach, 1960). Ma ona charakter fluorescencji, a najłatwiej ją wzbudzić przez naświetlenie drewna lampą kwarcową. Fluorescencja drewna zdrowego związana jest z występowaniem w nim przede wszystkim takich substancji jak olejków eterycznych, żywic, barwników, garbników, szeregu estrów wyższych kwasów tłuszczowych i alkoholi, spolimeryzowanych aldehydów oraz celulozy i pektyn. Większość gatunków drewna oznacza się wskutek tego na ogół jednak dość słabo widoczną fluorescencją barwy niebieskiej lub fioletowo-niebieskiej (Demichowska, 1962; Krach, 1960; Wanin, 1953; Wise, 1953). Mniej liczna grupa gatunków drewna charakteryzuje się natomiast fluorescencją, niekiedy nadzwyczaj intensywną barwy żółtozłocistej (*citrinus* — wg skali barw Bondarczewa, 1954). Substancje powodujące ten rodzaj fluorescencji to najczęściej alkaloidy, jak np. berberyna występująca w drewnie berberysu lub inne mało jeszcze dziś znane substancje znajdujące się przede wszystkim w drewnie grochodrzewu i innych gatunków z rodziny *Leguminosae* (Pacyniak, Surmiński, maszynopis).

Jak dotychczas w dostępnej literaturze prawie nie spotyka się większych prac dotyczących luminescencji drewna i wykorzystania omawianej metody do badań drewna (Wanin, 1946; Vodražka, 1930). Częściej natomiast spotyka się wzmianki dotyczące luminescencji określonego gatunku drewna lub prace mikroskopowe przy zastosowaniu ultrafioletu (Taraschi, 1956; Wanin, 1953; Wise, 1953; Yasue et al., 1959). Niestety, autorzy większości wspomnianych prac określali barwę luminescencji badanego drewna bez posługiwania się skalą barw lub też ograniczali się nawet do lapidarnego stwierdzenia o jej występowaniu.

Jak się okazuje, jakościowa analiza luminescencyjna w badaniach drewna może oddać znaczne usługi. Znajduje ona duże zastosowanie do wykrywania olejowych impregnatów w drewnie oraz badaniach skuteczności impregnacji drewna (Lutomski, 1962, 1963).

Jako analiza wstępna w badaniach składu chemicznego drewna przeprowadzanych według metod «klasycznych» (Wise, 1953), pozwala ona na szybkie zorientowanie się, czy w danym drewnie (zwłaszcza jeżeli chodzi o mało znane gatunki tropikalne) występują substancje łatwo rozpuszczalne w wodzie, alkaliach lub rozpuszczalnikach organicznych. Umożliwia ona także szybką ocenę składu samych wyciągów, a w połączeniu z analizą chromatograficzną obserwację chromatogramów w świetle ultrafioletowym.

Bardzo interesujące wyniki osiągnięto przy zastosowaniu omawianej analizy w badaniach nad procesem twarżelowania i tworzenia się substancji opornościowych w drewnie grochodrzewu. Analiza ta umożliwiła również w połączeniu z metodami mykologicznymi przeprowadzenie badań nad wpływem substancji opornościowych na naturalną trwałość drewna wspomnianego gatunku (Lutomski, Surmiński, 1964).

Ostatnio autorzy wykorzystali analizę luminiscencyjną do badań nad pokrewieństwem chemicznym gatunków drzewiastych z rodziny *Leguminosae* z gatunkami innych rodzin (Pacyniak, Surmiński — maszynopis). W wyniku tych badań nasunęło się przypuszczenie, że żółtozłociste zabarwienie fluorescencji drewna jest charakterystyczne nie tylko dla gatunków wymienionej rodziny, lecz dla wszystkich tych gatunków, które charakteryzują się specyficznymi procesami biochemicznymi w związku z wiązaniem azotu atmosferycznego.

Jakościowa analiza luminescencyjna drewna jako szybka i prosta może więc oddać duże usługi nie tylko jako metoda kontrolna w przemyśle drzewnym, lecz również może znaleźć zastosowanie jako jedna z nowoczesnych metod badawczych w cytologii i chemii drewna.

LITERATURA

- Basiński A., i inni, 1963. Chemia fizyczna. Warszawa PWN.
- Bondarczew A. S., 1954. Szkała cwiętów. Moskwa, Izd. Akad. Nauk SSSR.
- Cartwright K. St. G., Findlay W. P. K., 1953. Rozkład i konserwacja drewna. Warszawa, PWRiL.
- Demichowska S. Je., 1962. Ljuminiscencja kanifolii. Hidroliznaja i liesotiechniczieskaja promyszenost, Nr 2, 22.
- Dankwrott P. W., 1940. Luminiszenz-Analyse im filtr. uviol. Licht. Leipzig.
- Krach J., 1960. Chemiluminiscencja w fazie ciekłej. Societ. Scient. Lodzensis, Acta Chim. Łódź, t. V.
- Lalikow J. S., 1956. Fizykochemiczne metody analizy. Warszawa PWT.
- Lisowski Z., 1956. Fluorescencja i jej zastosowanie w analizie farmaceutycznej. Farmacja polska, Nr 5, 120—123.
- Lutomski K., 1962. Wykrywanie olejowych impregnatów w drewnie. Folia Forestalia Polonica, ser. B, zeszyt 4, 155—161.
- Lutomski K., 1963. Wykorzystanie zjawiska fluorescencji do wykrywania olejowych impregnatów w drewnie. Roczniki Wyższej Szkoły Rolniczej w Poznaniu, t. XVI, 19—23.
- Lutomski K., Surmiński J., 1964. Wpływ substancji luminiscencyjnej na trwałość drewna grochodrzewu. Rocznik Dendrologiczny, Warszawa, t. XVIII.

- Pacyniak C., Surmiński J., (maszynopis) Badania nad ustaleniem pokrewieństwa chemicznego gatunków drzewiastych z rodziny Leguminosae z gatunkami innych rodzin. (WSR w Poznaniu).
- Ramsbottom J., 1923. Handbook of the larger British Bungi, London.
- Taraschi B., 1956. Microscopia del legno nell'ultravioletto. Industria della Carta, Milano.
- Vodražka O., 1930. Die Fluoreszenz des Holzes. Sbornik Českoslov. Akad. Zemiedelske, t. V.
- Wanin S. J., Sukaczewa E. B., 1946. Issledowanije drierwiesiny pri pomoszczi ultrafiletowych luczej. Moskwa.
- Wanin S. J., 1953. Nauka o drewnie. Warszawa, PWRiL.
- Wise L. E., Jahn E. C., 1953. Wood Chemistry. New York, Reinhold Publ.
- Yasue M., et. al., 1959. Ultraviolet absorption spectra of resins coniferous trees. Journ. Jap. Wood Res. Soc. t. V.