

€UROPIUM BEVEILIGT DE

Onderzoekers uit Utrecht hebben het vijf Euro-biljet tegen het UV-licht gehouden en een aantal opvallende zaken ontdekt. De luminescentie bleek veroorzaakt door verbindingen die europium bevatten. Een stof die wel erg bekend voorkwam.

Freek Suyver en Andries Meijerink,
Faculteit Scheikunde, Debye Instituut,
Universiteit Utrecht

De euro is van ons allemaal! Het is vrijwel onmogelijk om niet op de hoogte te zijn van de grootste monetaire operatie ooit. Bij de introductie van de nieuwe biljetten is veel aandacht besteed aan de beveiliging. Vervalsen van de Euro-biljetten is niet eenvoudig onder andere door reliëfdruk, watermerk en hologrammen. De echtheid kan worden vastgesteld door: voel, kijk en kantel. Niet iedereen weet dat de Euro-biljetten als extra beveiliging ook luminescerende materialen be-

vatten. Onder UV-bestraling zien we direct dat een Euro-biljet oplicht in drie kleuren: rood, groen en blauw. Dit licht wordt opgewekt in vezeltjes in het papier. Daarnaast blijkt ook een deel van de 'gewone' drukinkt te luminesceren. Met behulp van luminescentiemetingen hebben wij geprobeerd te achterhalen welke luminescerende materialen (fosforen genaamd) verantwoordelijk zijn voor deze luminescentie.

BEKENDE FOSFOR. Het is niet mogelijk om alleen op basis van het emissiespectrum te bepalen welke verbinding verantwoordelijk moet zijn voor die emissie. Meestal is er meer dan één mogelijkheid. Daarom worden van een luminescerende stof niet alleen emissiespectra maar ook excitatiespectra opgenomen. Een excitatiespectrum toont de intensiteit van de emissie gemeten als functie van de golflengte van de exciterende straling. Het spectrum geeft informatie over de energie van verschillende aangeslagen toestanden die relaxeren naar de lichtemitterende (laagste) aangeslagen toestand. Verder is ook de luminescentielevensduur bepaald. Dit is de tijd waarin de intensiteit van de emissie terugvalt naar 1/e van de beginintensiteit na afloop van een excitatiepuls. Door de emissie- en excitatiespectra en de levens-

duur van een fosfor te vergelijken met die van bekende materialen, kan meestal een goed idee verkregen worden over de aard van de fosfor.

De emissiespectra van de drie verschillende vezels in een € 5,- biljet gaven direct aan dat er met het rode licht iets bijzonders aan de hand is. Deze emissie bestaat uit scherpe lijnen. Lijnemissie is karakteristiek voor overgangen binnen de 4f-schil van zeldzame aardionen. Uit de posities van de pieken is het voor een ingewijde direct duidelijk dat de emissie afkomstig is van drie-waardig europium (Eu^{3+}). Dezelfde rode europiumemissie wordt ook gebruikt in TL-buizen en kleurentelevisies. Op basis van de extra informatie uit het excitatiespectrum en de levensduur (0.36 ns) is het waarschijnlijk dat het hier een Eu^{3+} - β -diketon complex betreft, waarin het Eu^{3+} -ion gecoördineerd wordt door drie $\text{O}=\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}=\text{O}$ groepen.

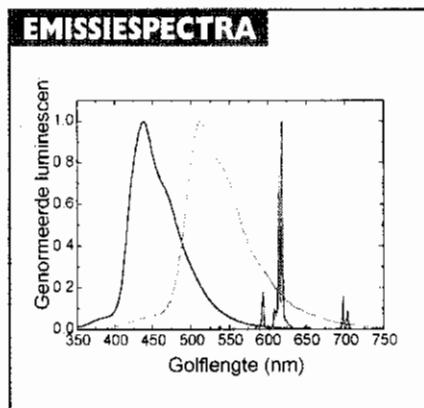
STABILITEIT. De groene en blauwe emissie zijn lastiger te identificeren omdat

Voor- en achterkant van een vijf Euro-biljet in daglicht (boven) en dezelfde voor- en achterkant onder bestraling met 254 nm UV-straling uit een kwiklamp.

VIER GEZICHTEN



€URO



Emissiespectra van de rood, groen en blauw luminescerende vezels in een biljet van 5 Euro. In een emissiespectrum wordt het aantal uitgezonden fotonen als functie van de golflengte weergegeven. De spectra in deze figuur zijn genormeerd op 1 voor het emissiemaximum.

het een (minder karakteristieke) brede-band-emissie betreft. De emissie zou van een organische kleurstof afkomstig kunnen zijn zoals die in de inkt van fluorescerende stiften gebruikt wordt. Een nadeel van luminescerende moleculen is echter de geringe stabiliteit. Omdat bankbiljetten lang mee moeten gaan is het waarschijnlijk dat ook de groene en blauwe emissie van een anorganische verbinding komen. Een goede mogelijkheid voor groen is SrGa_2S_4 gedoteerd met Eu^{2+} . In dit materiaal zorgt de overgang van een elektron uit de 5d- naar de 4f-schil van tweewaardig europium voor een brede emissieband. De fosfor $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ is bekend vanwege de toepassing in groene 'licht emitterende diodes' (LED's). De emissie- en excitatiespectra en luminescentielevensduur van deze fosfor komen goed overeen met de karakteristieken van de groene vezels. De 'dubbele piek' die in het emissiespectrum te zien is wordt veroorzaakt doordat er twee verschillende posities zijn voor Eu^{2+} in het SrGa_2S_4 -kristal. De golflengte van de emissie van Eu^{2+} is gevoelig voor de omgeving en daarom ontstaat er Eu^{2+} -emissie bij een iets verschillende golflengte.

Het lastigst is de blauwe vezel omdat er veel materialen zijn die blauw licht uitzenden (ook het papier zelf geeft een zwakke blauwpaarse emissie). We verdenken de Euro-beveiligers ervan dat ze het zeer toepasselijk vonden om europium te gebruiken voor de Euro en daarom ook voor de blauwe fosfor een europiumemis-

sie gebruikt hebben. Wederom zit er veel informatie in het excitatiespectrum en de levensduur. Een goede kandidaat voor de blauwe fosfor is $(\text{BaO})_x \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$. Bij de synthese van dit materiaal worden zowel een fase met $x = 0.83$ als één met $x = 1.29$ gevormd. De fasen met verschillende waarden voor x geven Eu^{2+} -emissies bij een iets verschillende golflengte, zoals in het emissiespectrum te zien is. Emissie- en excitatiespectra zoals die in de literatuur gepubliceerd zijn komen zeer goed overeen met de door ons gemeten spectra, evenals de korte (sub-microseconde) levensduur van de emissie. Deze blauwe fosfor is overigens nauw verwant aan de blauwe fosfor die in TL-buizen gebruikt wordt om samen met de rode en groene fosfor wit licht te maken.

NEDERLANDSE BANK. Op basis van de luminescentiemetingen hebben we een goed idee gekregen van de luminescerende materialen die de biljetten zo mooi doen oplichten onder een UV-lamp. Eigenlijk hadden we van tevoren wel kunnen bedenken dat een ion met een naam als europium hiervoor verantwoordelijk moest zijn. Om onze antwoorden op hun juistheid te controleren hebben we contact opgenomen met de Nederlandse Bank. Na enige telefoontjes belde een met beveiliging van bankbiljetten belaste onderzoeker op. Het bleek geen onbekende. Enige jaren geleden bezocht hij samen met een collega onze groep, waarbij wij hem zeer veel informatie over luminescerende materialen konden verstrekken. Niet geheel onverwacht kon hij ons niet veel informatie geven. Welke fosforen gebruikt worden voor de beveiliging van de Euro-biljetten is geheim en alleen de direct betrokken onderzoekers zullen weten of onze speurtocht tot een juiste identificatie van de fosforen heeft geleid. Voor een verdere analyse van de samenstelling van de fosforen zijn veelal destructieve technieken vereist en stukmaken van bankbiljetten is verboden, evenals namaken. ●



We willen Cees Ronda, Celso de Mello Donegá en Mariëke van Veen bedanken voor hun hulp en suggesties bij het schrijven van dit artikel.

Waters is 's werelds grootste fabrikant van HPLC apparatuur. Met haar Millennium³² product is zij bovendien één van de grootste spelers op de chromatografie-datamarkt.

Voor uitbreiding van de technische buitendienst van haar vestigingen in de BeNeLux (Etten-Leur en Brussel) is Waters op zoek naar een

Junior Service Engineer (M/V)

bij voorkeur woonachtig in of nabij de driehoek Tilburg/Den Bosch/Eindhoven.

Voor deze functie biedt Waters een grote mate van zelfstandigheid, een passend salaris, een auto van de zaak en gunstige onkostenregelingen.

U wordt bovendien voortdurend getraind (o.a. in de USA) om het kennisniveau zeer hoog te houden.

U hoeft niet per definitie een technische opleiding te hebben genoten. Een chemische opleiding op HogerBeroepsniveau en/of laboratoriumervaring met HPLC, samen met affiniteit voor techniek vormen dikwijls een goede basis.

Voor meer informatie belt u +31(0)76-508.72.00 en vraagt u naar Pim de Swart, hoofd Customer Assurance. En anders zien wij uw bericht -met CV-graag per post of e-mail tegemoet op het volgende adres:

Waters Chromatography B.V.
Postbus 379
NL - 4870 AJ Etten-Leur
waters_nederland@waters.com
T.a.v. Pim de Swart

De Customer Assurance groep biedt service en preventief onderhoud, verzorgt klantenopleidingen en helpt haar relaties een kwaliteitsomgeving te beheren.

Waters