


ТЕМА ЛЕКЦИИ.

Спектроскопические
методы анализа.

МЕТОДЫ АТОМНОЙ
И МОЛЕКУЛЯРНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ

ТЕМА ЛЕКЦИИ.
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
инструментальных
методов анализа
спектроскопические
МЕТОДЫ анализа

План лекции:

1. ВВЕДЕНИЕ. Особенности и области применения физико-химических методов анализа
 2. КЛАССИФИКАЦИЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
 3. Аналитический сигнал. Методы расчета концентраций
 4. Метрологические характеристики спектроскопического анализа
 5. Основной закон светопоглощения
- 


Физико-химические методы анализа

- ◆ Применение подходов физической химии для целей качественного и количественного химического анализа (аналитической химии) – физико-химические методы анализа;

Физико-химические методы анализа

- ◆ **Определение:** Методы, использующие для получения химической информации физические явления.

Инструментальные методы анализа

- ◆ Спектроскопические
 - ◆ Хроматографические
 - ◆ Электрохимические
 - ◆ *Радиометрические*
 - ◆ *Термические*
 - ◆ *Масс-спектрометрические*
- 

1. Особенности и области применения физико-химических методов анализа

Особенности и области применения физико-химических методов анализа

- ◆ 1. Очень низкий предел обнаружения.
- ◆ 2. Экспрессность, т.е. высокий темп получения результатов.
- ◆ 3. дистанционный анализ, т.е. анализ на расстоянии.
- ◆ 4. Недеструкционный анализ, т.е. без разрушения анализируемого образца.

А) Спектральные и другие оптические методы;

- ◆ Атомно-абсорбционная спектроскопия;
- ◆ Атомно-эмиссионная спектроскопия;
- ◆ Инфракрасная (ИК-) спектроскопия;
- ◆ Спектрофотометрия (в видимой и УФ-области);
- ◆ Люминесцентные методы (Флуоресцентные методы);

2. КЛАССИФИКАЦИЯ СПЕКТРОСКОПИ- ЧЕСКИХ МЕТОДОВ

СПЕКТРОСКОПИЯ

- ◆ Спектроскопия – (от лат. spectrum – образ, представление, skoreo – смотрю) – наука о спектрах электромагнитного излучения.

СПЕКТРОМЕТРИЯ

Спектрофотометрия – теория и практика измерения соответствующей интенсивности линии при определенной длине волны, более часто применяется в количественном анализе

ПО ТИПУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

- ◆ 1. С поглощением излучения (ААС, ИК, КР, УФ)
- ◆ 2. С испусканием излучения (АЭС, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ)
- ◆ 3. Без поглощения излучения

КЛАССИФИКАЦИЯ ПО ТИПУ ЧАСТИЦ

АТОМНАЯ

- ◆ АБСОРБЦИЯ – ААС;
- ◆ ЭМИССИЯ – АЭС

МОЛЕКУЛЯРНАЯ

- ◆ АБСОРБЦИЯ – ИК, КР, УФ+ВИД,
- ◆ ЭМИССИЯ – ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Спектроскопия с поглощением излучения

- ◆ Методы атомной спектроскопии - ААС, (ЯМР, ЭПР)
- ◆ Методы молекулярной спектроскопии:
 - ◆ УФ+вид- ИК- КР-

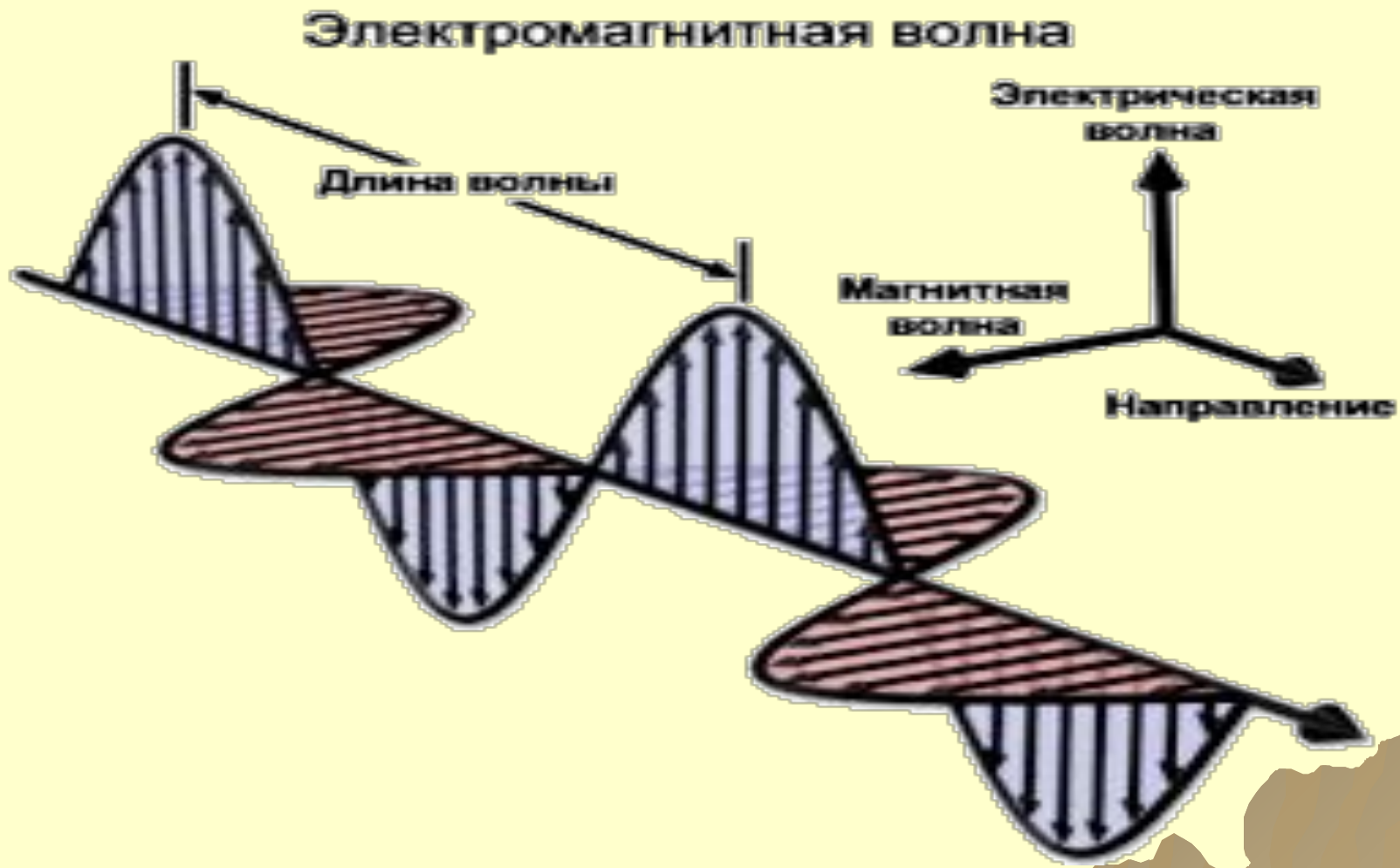


Природа электро-магнитного излучения

любой физический объект может быть описан как с использованием математического аппарата, основанного на волновых уравнениях, так и с помощью формализма, основанного на представлении об объекте как частице или системе частиц.

Принцип корпускулярно-волнового дуализма:

Электромагнитная волна



Основные параметры ЭМВ

- ◆ Длина волны (λ) – расстояние, которое проходит волна за один период ее колебаний; расстояние между двумя ближайшими максимумами.

$$\lambda = [\text{м}]$$

$$1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$$

$$1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$$

Основные параметры ЭМВ

- ◆ Частота (ν) – число колебаний в 1 секунду.

$$\nu = [\text{с}^{-1}] = [\text{Гц}]$$

$$1 \text{ МГц} = 10^6 \text{ Гц}$$

$$1 \text{ ГГц} = 10^9 \text{ Гц}$$

$$\lambda \cdot \nu = c$$

c – скорость распространения волны в данной среде.

$$\text{Для ЭМВ } c = \frac{c_0}{n}$$

c_0 – скорость распространения света в вакууме;

$$c_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

n – показатель преломления среды

Основные параметры ЭМВ

- ◆ Частота (ν) – число колебаний в 1 секунду.
 $\nu = [\text{с}^{-1}] = [\text{Гц}]$

$$1 \text{ МГц} = 10^6 \text{ Гц}$$

$$1 \text{ ГГц} = 10^9 \text{ Гц}$$

$$\lambda \cdot \nu = c$$

c – скорость распространения волны в данной среде.

$$\text{Для ЭМВ } c = \frac{c_0}{n}$$

c_0 – скорость распространения света в вакууме;

$$c_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

n – показатель преломления среды

Взаимосвязь между волновой и корпускулярной природой ЭМИ

◆ Частота (ν) – число колебаний в 1 секунду.

$$\nu = [\text{с}^{-1}] = [\text{Гц}]$$

$$1 \text{ МГц} = 10^6 \text{ Гц}$$

$$1 \text{ ГГц} = 10^9 \text{ Гц}$$

$$\lambda \cdot \nu = c$$

c – скорость распространения волны в данной среде.

$$\text{Для ЭМВ } c = \frac{c_0}{n}$$

c_0 – скорость распространения света в вакууме;

$$c_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

n – показатель преломления среды


Длина волны для волнового числа 3330 см^{-1}

$$\lambda = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{3,33 \times 10^3 \text{ см}^{-1}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ см} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м}$$

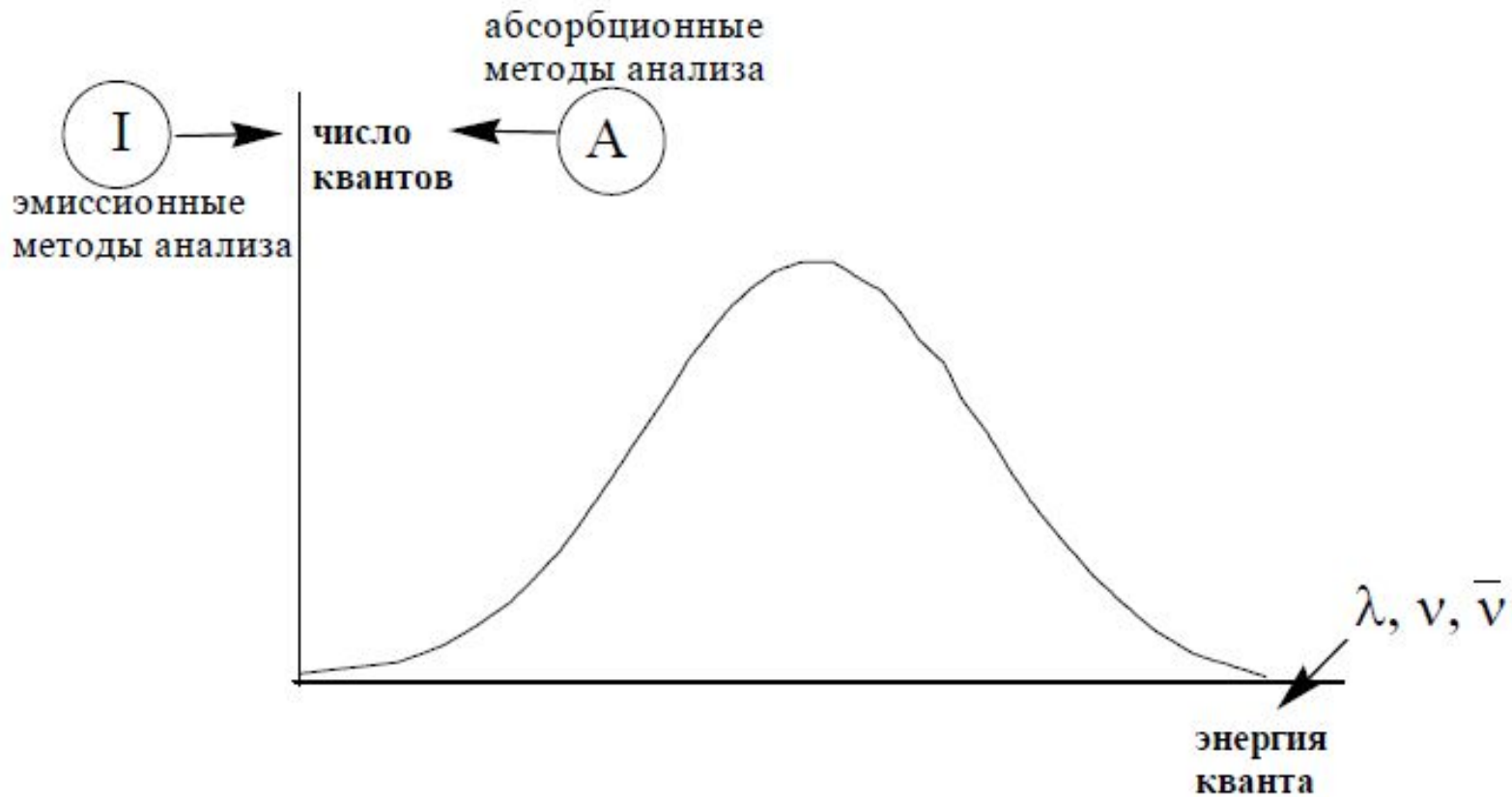
Частота такого излучения будет равна

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,0 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{3 \cdot 10^{-6} \text{ м}} = 10^{14} \text{ с}^{-1} = 10^{14} \text{ Гц}$$

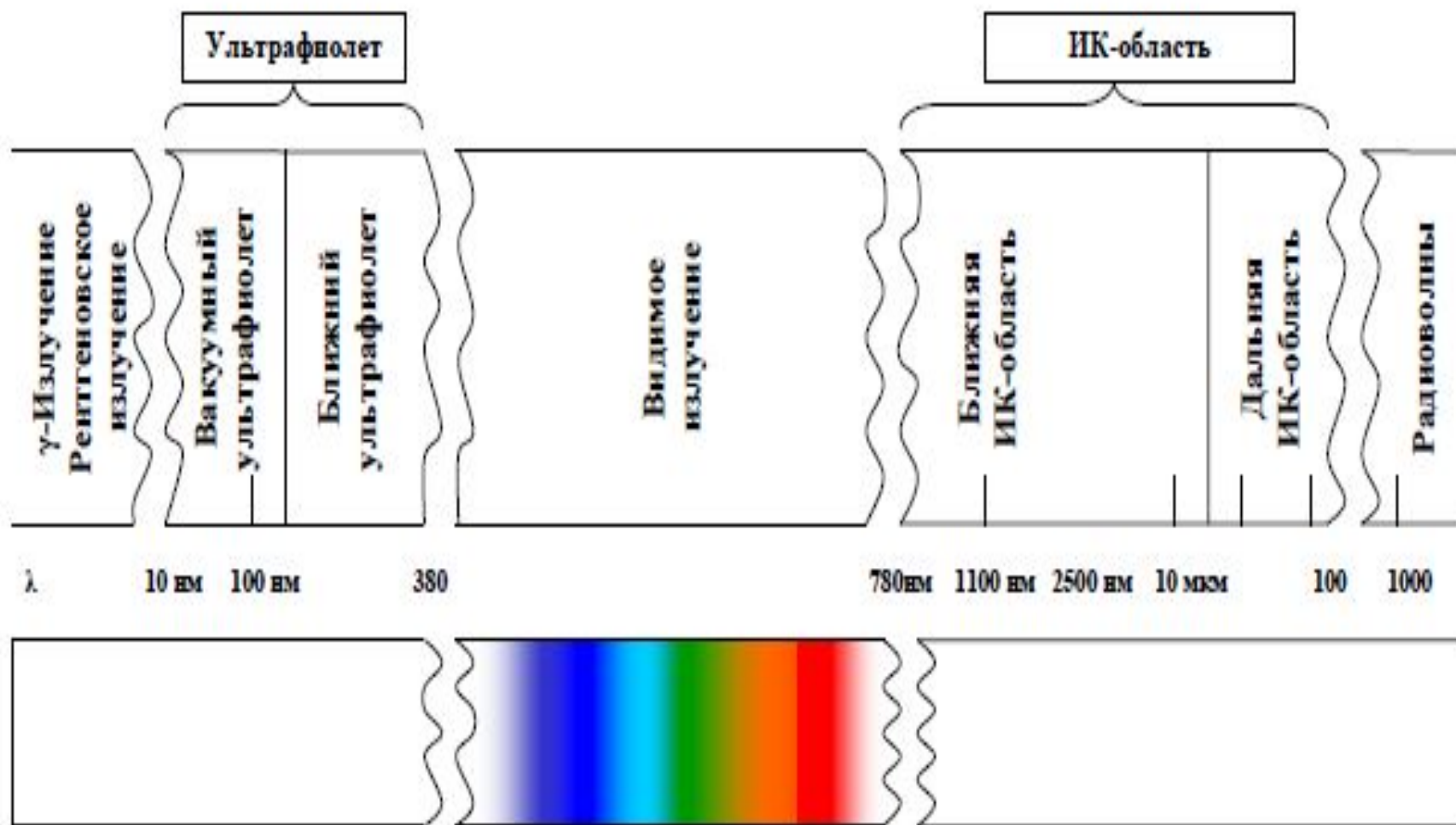
Спектр

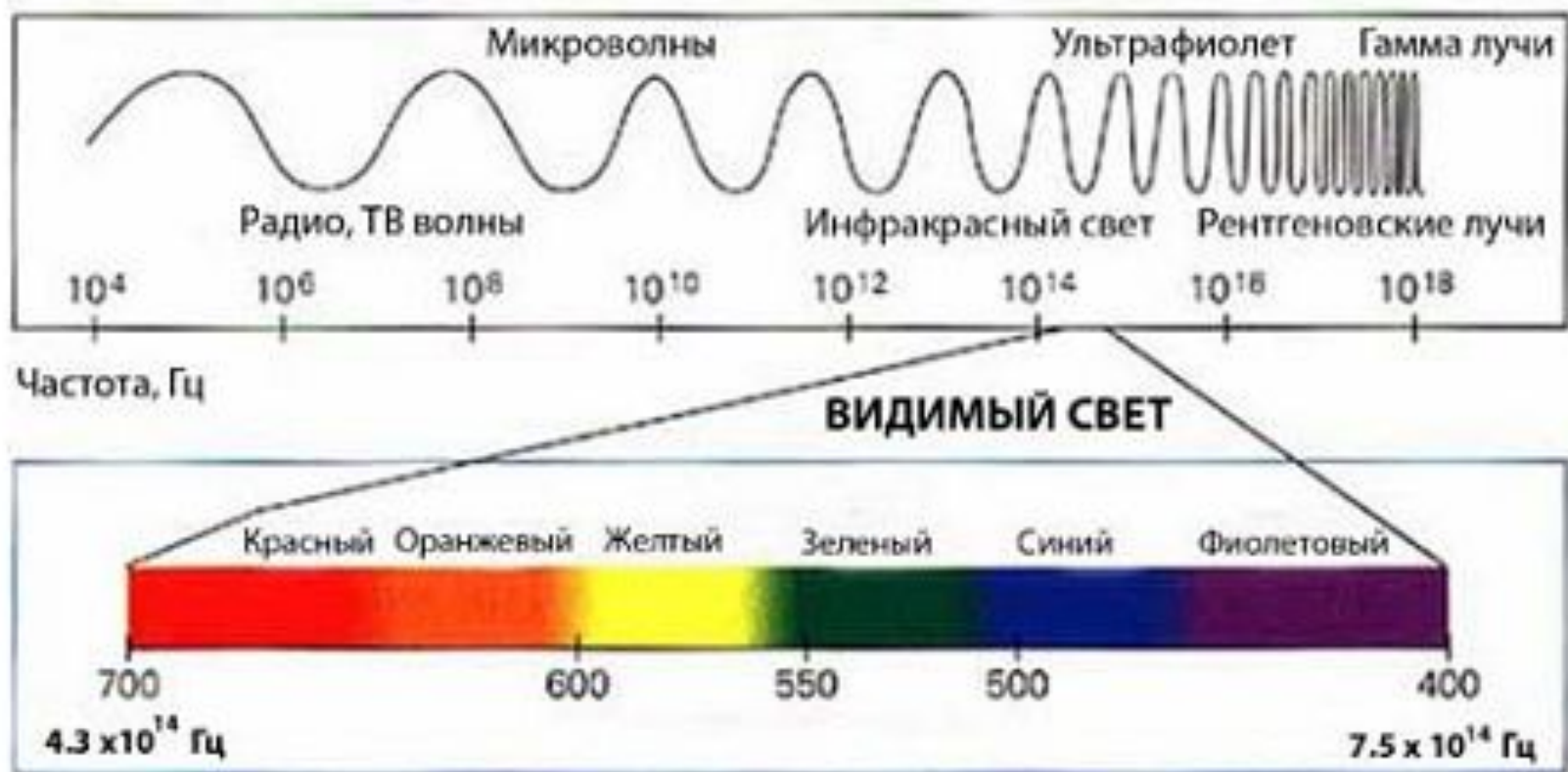
- ◆ Электромагнитный спектр – совокупность всех энергий ЭМИ.
 - ◆ Спектр (спектроскопические методы анализа) – зависимость между энергией кванта и числом квантов, обладающих данной энергией.
- 

Примерный вид спектра поглощения / испускания



Спектр ЭМИ






Общий спектр электромагнитного излучения .

Классификация по виду используемого излучения

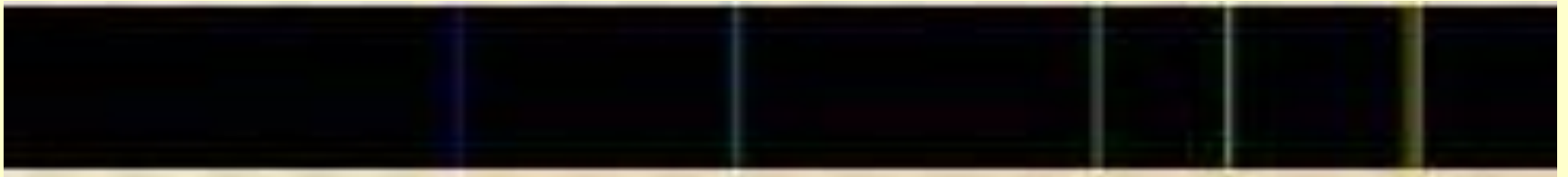
Используемая область ЭМИ	λ	Вызываемый процесс	Метод анализа
γ -излучение	10^{-4} -0,1 нм	ядерные реакции	нейтроно-активационный анализ
рентгеновское	0,1-10 нм	изменение энергии внутренних электронов	рентгеновская спектроскопия
УФ-излучение	200-400 нм	изменение энергии валентных электронов	УФ-спектроскопия
видимое	400-750 нм	то же	спектроскопия в видимой области
ИК-излучение	10^{-6} - 10^{-3} м	изменение колебательного состояния молекулы	ИК-спектроскопия
микроволновое	10^{-3} - 10^{-1} м	изменение вращательного состояния молекулы	микроволновая спектроскопия
радиоволны	10^{-1} - 10^1 м	электронно-спиновые переходы ядерно-спиновые переходы	спектроскопия ЭПР спектроскопия ЯМР

Классификация по виду частиц, взаимодействующих с ЭМИ.

- ◆ Атомные спектроскопические МА
 - ◆ Молекулярные
спектроскопические МА
- 

Виды спектров

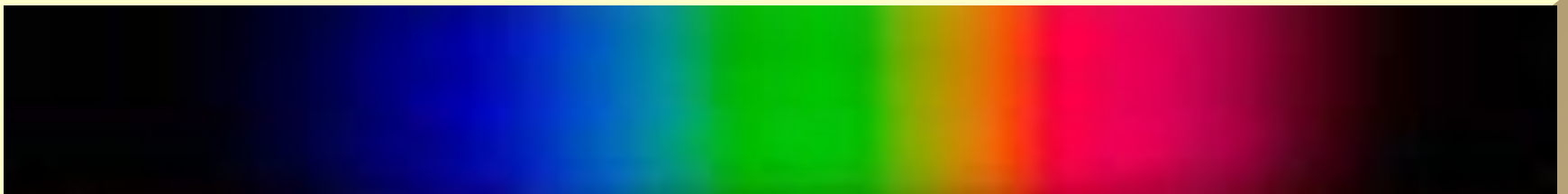
- ◆ Линейчатые



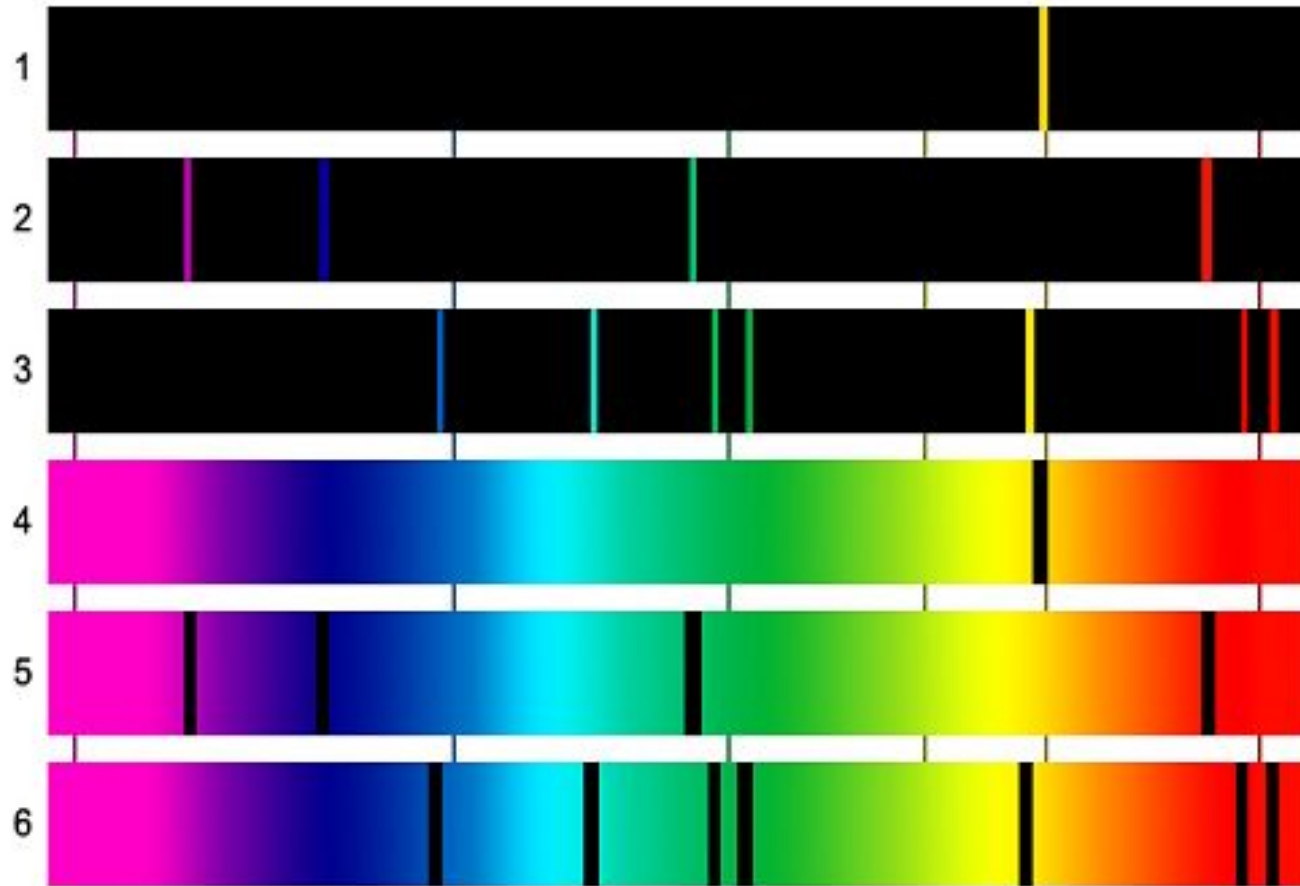
- ◆ Полосатые



- ◆ Непрерывные



ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ



Спектры испускания: 1 - натрия; 2 - водорода; 3 - гелия.

Спектры поглощения: 4 - натрия; 5 - водорода; 6 - гелия.

Методы атомной спектроскопии

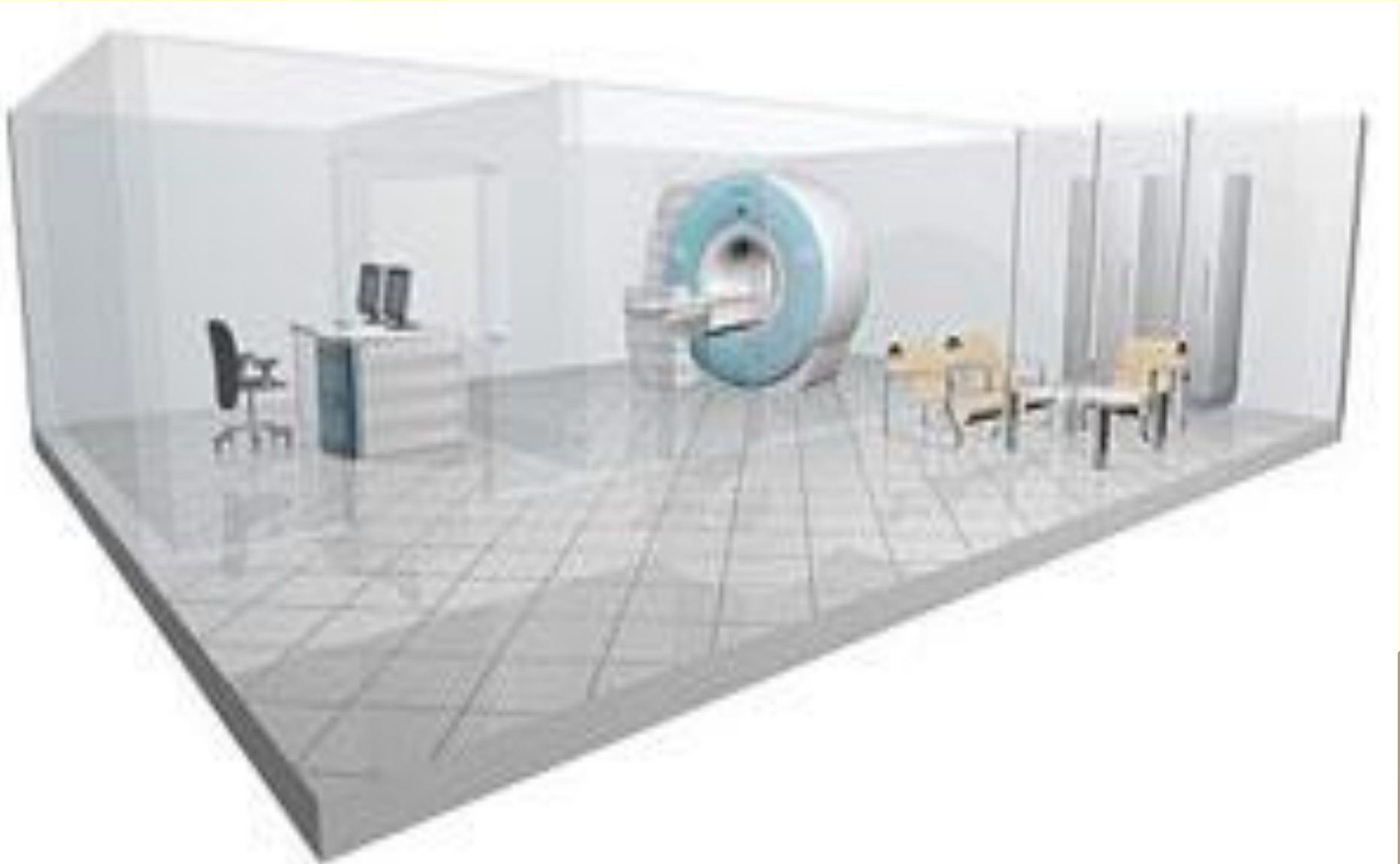
Поглощение
(абсорбция)
излучения -
ААС

◆ Эмиссия
излучения
АЭС

ЯМР - КРАТКО

- ◆ ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС, СПИН НЕЙТРОНА И ПРОТОНА КАК ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ = $1/2$, .
- ◆ СИГНАЛ ОТ ЯДЕР С НЕЧЕТНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ НЕЙТРОНОВ+ ПРОТОНОВ, Т.Е. ^1H (ПМР), ^{13}C , ^{15}P , ^{13}N .
- ◆ МРТ – ПМР ОТ БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ, РАЗНАЯ ПЛОТНОСТЬ ПРОТОНОВ

Томограф



Методы атомной спектроскопии

Методы атомной спектроскопии

Поглощение
(абсорбция)
излучения -
ААС

◆ Эмиссия
излучения
АЭС

ТЕМА ЛЕКЦИИ.
АТОМНО-
АБСОРБЦИОННАЯ
СПЕКТРОМЕТРИЯ
ПРИМЕНЕНИЕ В
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ
АНАЛИЗЕ

В. Н. Беляцкий

ОСНОВЫ МЕТОДОВ
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ
И АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ

АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

ПОГЛОЩЕНИЕ

(ААС)

ИЗЛУЧЕНИЕ

(АЭС)

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ

(АФС, РФЛА)

Соотношение числа атомов
в основном и возбужденном
состояниях –
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

$$\frac{N_c}{N_0} = \frac{g_0}{g_c} e^{-(E_c - E_0)/kT}$$

Значения N_e/N_0 для разных элементов и температур возбуждения

Таблица 2. Значения N_e/N_0 для разных элементов и температур возбуждения

Элемент	Длина волны испускания, нм	N_e/N_0		
		2000 К	3000 К	10000 К
Na	589,0	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$
Ca	422,7	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
Zn	213,8	$7,3 \cdot 10^{-15}$	$5,4 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$

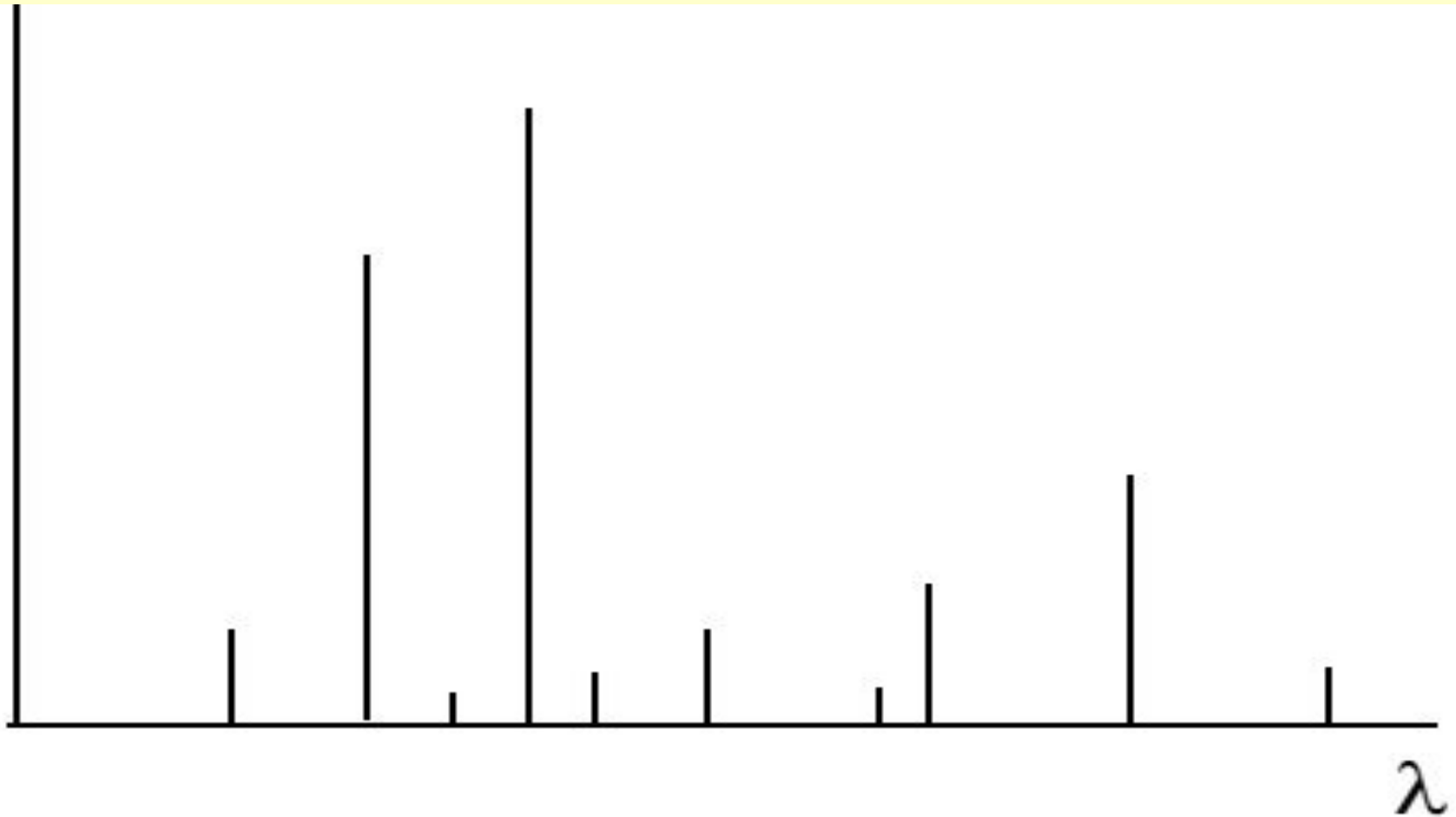
ВЫВОД

- ◆ ЛИШЬ ОЧЕНЬ
НЕБОЛЬШАЯ ЧАСТЬ
АТОМОВ НАХОДИТСЯ В
ВОЗБУЖДЕННОМ
СОСТОЯНИИ

РЕЗОНАНСНАЯ ЛИНИЯ

- ◆ НАИБОЛЕЕ ИНТЕНСИВНАЯ ЛИНИЯ В СПЕКТРЕ ИСПУСКАНИЯ НАЗЫВАЕТСЯ РЕЗОНАНСНОЙ, КАК ПРАВИЛО, ЭЛЕМЕНТ ИМЕЕТ НЕСКОЛЬКО ЛИНИЙ, В СПЕКТРОСКОПИИ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ РЕЗОНАНСНАЯ

СХЕМА СПЕКТРА



ААС И АЭС

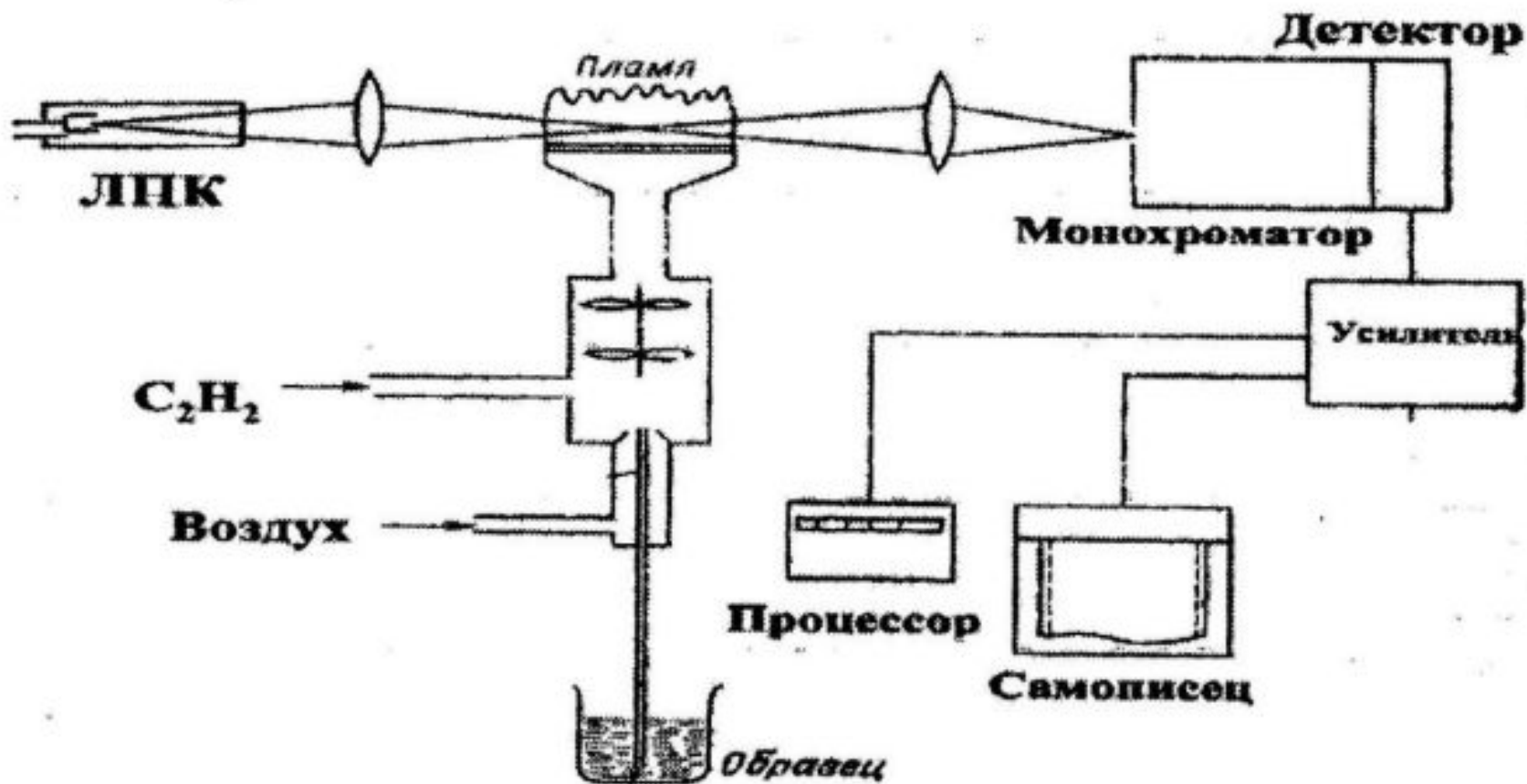
- ◆ ОБЩЕЕ – ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В АТОМЕ МЕЖДУ РАЗНЫМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ УРОВНЯМИ;
- ◆ РАЗЛИЧИЕ - В ААС ЭЛЕКТРОН ВОЗБУЖДАЕТСЯ И ПОГЛОЩАЕТ КВАНТ ИЗЛУЧЕНИЯ, В АЭС – ВОЗБУЖДАЕТСЯ ВНЕШНИМ ИСТОЧНИКОМ, РЕГИСТРИРУЕТСЯ ИЗЛУЧЕНИЕ КВАНТА;

Атомно-адсорбционный спектрометр включает следующие

обязательные составные части:

- источник излучения,
- устройство ввода пробы,
- атомизатор пробы,
- монохроматор излучения,
- детектор излучения,
- регистрирующее устройство и компьютер для обработки данных.

СХЕМА ААС-СПЕКТРОМЕТРА



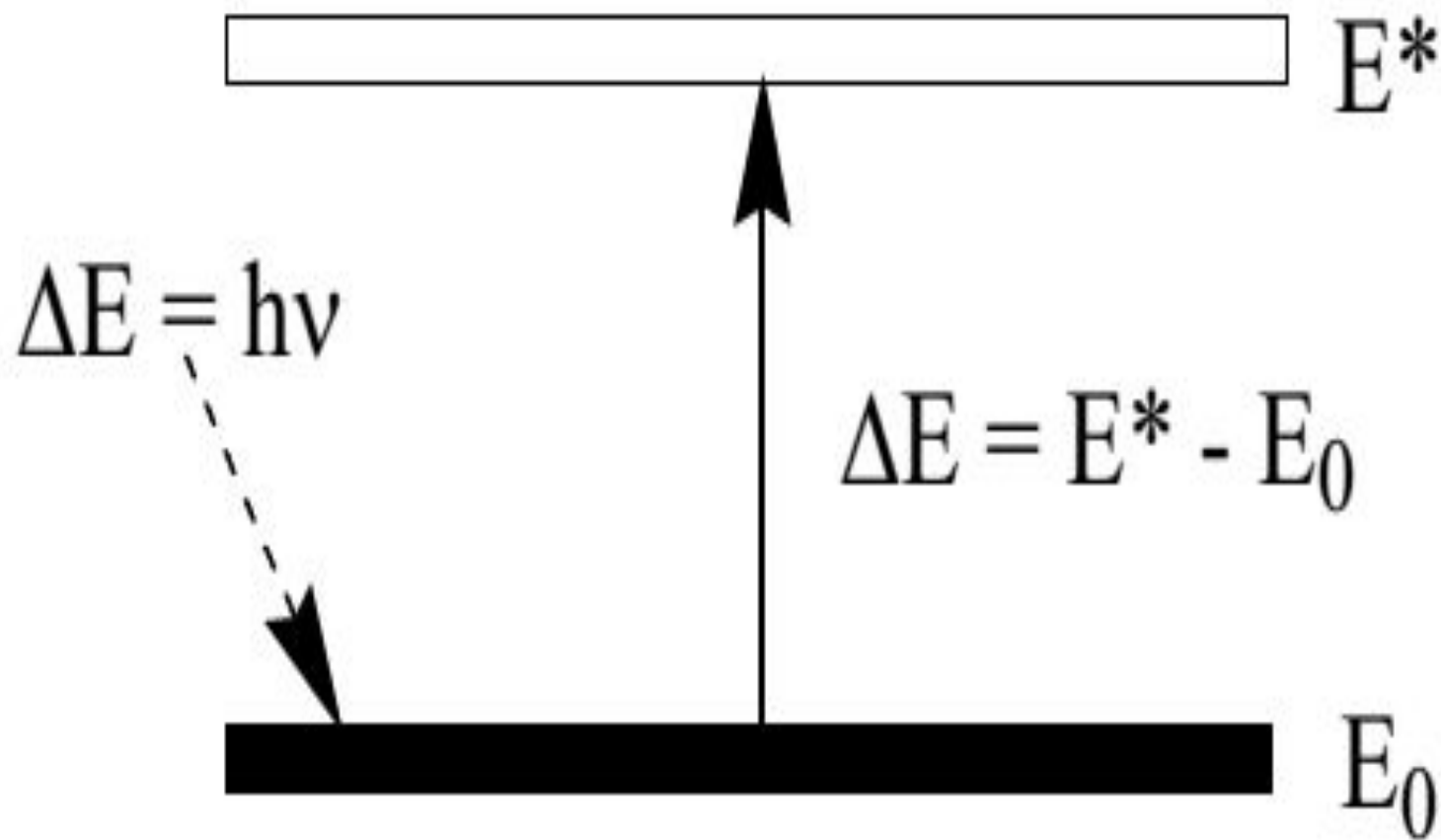


Схема процесса, лежащего в основе ААС

Атомизаторы



ПЛАМЕННЫЙ АТОМИЗАТОР

- ◆ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ПЛАМЯ, ДОСТАТОЧНОЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АТОМНОГО ПАРА ВЕЩЕСТВА, НО ТЕМПЕРАТУРА ПЛАМЕНИ НЕ ДОЛЖНА ВЫЗЫВАТЬ ИОНИЗАЦИЮ АТОМОВ (ЧАЩЕ ВСЕГО ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ)

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИЙ АТОМИЗАТОР

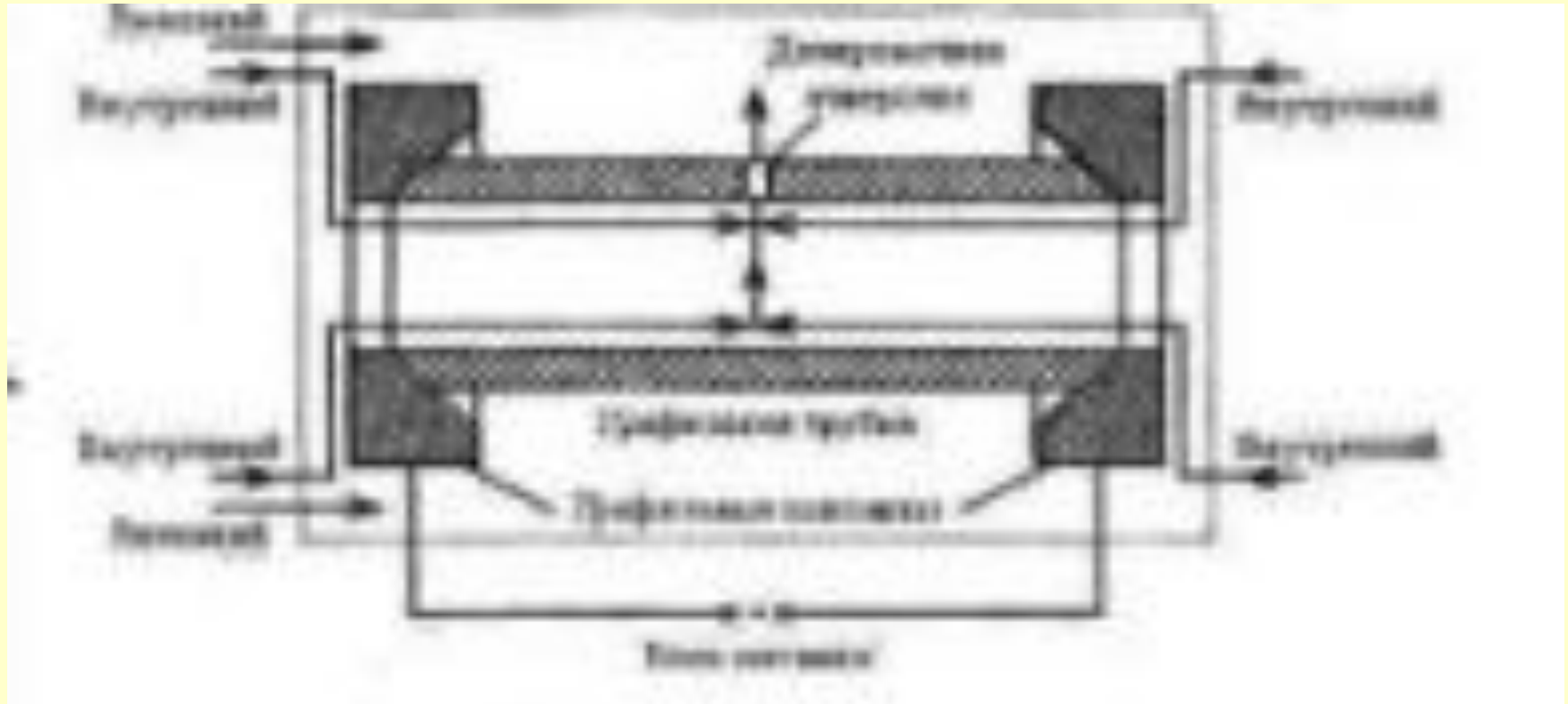


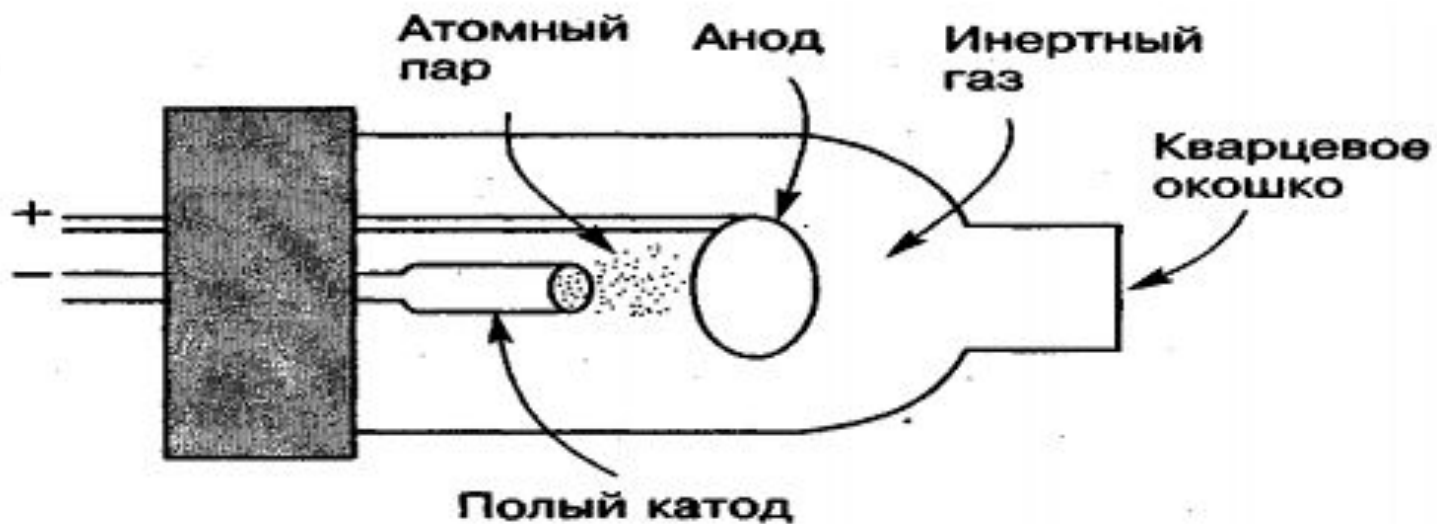
Схема печи Массмана с внешним и внутренним потоками защитного газа

ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ АТОМИЗАТОРЕ

- ◆ КАПЛЯ РАСТВОРА ИЛИ ТВЕРДЫЙ ОБРАЗЕЦ ПОДАЮТСЯ В ОТВЕРСТИЕ ГРАФИТОВОЙ ЛОДОЧКИ, ВЫСУШИВАЕТСЯ ПРИ НЕБОЛЬШОЙ СИЛЕ ТОКА, ЗАТЕМ ПОДАЕТСЯ СИЛЬНЫЙ ТОК И ПРОБА АТОМИЗИРУЕТСЯ

ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ

ЛАМПА С ПОЛЫМ КАТОДОМ



ВНЕШНИЙ ВИД ЛАМПЫ



Лампа с полым катодом представляет собой устройство в стеклянном корпусе или корпусе из кварцевого стекла, которое заполнено инертным газом, находящимся под низким давлением. Внутри него находятся катод и анод, к которым приложено высокое напряжение. Схематичное изображение лампы с полым катодом приведено на рис. 5.

Под действием высоковольтного разряда на аноде (обычно он изготавливается из W) атомы инертного газа (обычно Ar) превращаются в положительно заряженные ионы и устремляются к катоду с высокой

скоростью. Такие ионы выбивают атомы металла с поверхности катода, которые впоследствии возбуждаются и испускают излучение, характерное для свободных атомов данного металла. Данное излучение имеет характеристическую длину волны, энергия которого соответствует энергии перехода атомов аналита из основного в возбужденное состояние, поскольку эти процессы являются обратными по отношению друг к другу.

ВВОД ПРОБЫ

УСТРОЙСТВО ВВОДА ПРОБЫ ДЛЯ ПЛАМЕННОЙ ГОРЕЛКИ

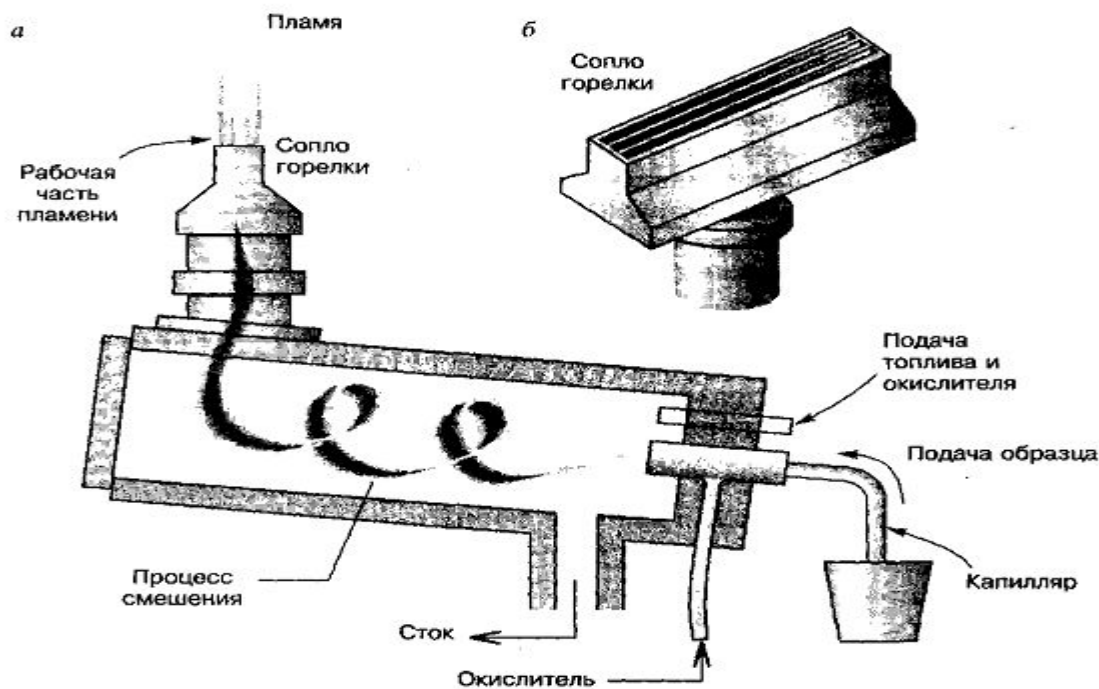


Рис 9. Горелка со смесительной камерой

ГОРЕЛКА БОЙЛИНГА

используется горелка **Бойлинга**, она представляет собой сопло с 3 щелями, что уменьшает искажение сигнала по краям пламени, поскольку исходное излучение пропускается через центральную часть пламени (рис. 9). Пламя в таком случае является ламинарным, т.е. стационарным и без турбулентности, что способствует стабильности аналитического сигнала.

ЭФФЕКТ ВЕНТУРИ

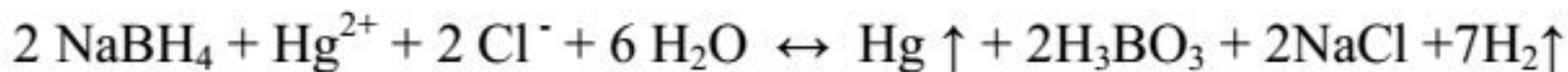
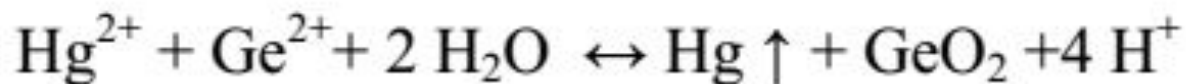
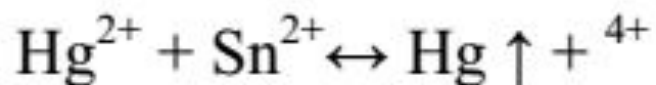
В случае анализа растворов проба засасывается через капилляр вместе с газом-носителем (обычно воздух). На выходе капилляра создается разрежение, за счет так называемого **эффекта Вентури**. Благодаря этому разрежению раствор продвигается по капилляру и превращается, т.е. распыляется, в аэрозоль. Более крупные капли конденсируются (до 90% от общего объема) и стекают из камеры. Оставшиеся мельчайшие капли (около 10%) попадают в пламя. Эффективность образования свободных атомов из мельчайших частиц раствора достаточна для работы прибора.

Таблица 3. Температуры и скорости горения для распространенных видов пламени

Состав	Максимальная температура, К	Максимальная скорость горения, см/с
Водород-кислород	2677	-
Водород-воздух	2045	-
Пропан-воздух	1725	-
Пропан-кислород	2900	-
Ацетилен-воздух	2250	160
Ацетилен-кислород	3060	1130
Ацетилен-N ₂ O	2955	180
Водород-аргон-воздух	1577	

МЕТОД «ХОЛОДНОГО ПАРА»

- ◆ СОЕДИНЕНИЯ РТУТИ ПРВРАЩАЮТ В МЕТАЛЛИЧЕСКУЮ РТУТЬ, ЗАТЕМ ЕЕ ОТГОНЯЮТ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ



При избытке восстановителя вышеуказанные реакции идут до конца. Хлорид олова (II) в кислой среде восстанавливает только ионные и связанные в неустойчивые неорганические комплексы формы растворенной ртути. Поэтому при определении общего содержания ртути необходимо разрушение прочных комплексов, например, с помощью NaBH_4 , который восстанавливает большинство ртутьорганических соединений, включая наиболее токсичные алкильные производные. Данное свойство различных форм Hg^{2+} по отношению к различным восстановителям, позволяет проводить раздельное определение свободных и связанных форм ртути.

ГЕНЕРАЦИЯ ГИДРИДОВ

Генерация гидридов. Метод определения элементов, которые способны образовывать летучие газообразные гидриды – мышьяка, фосфора, сурьмы, селена, теллура, германия, олова. Гидриды образуются при обработке пробы боргидридом натрия (NaBH_4) в кислой среде, после чего отгоняются током инертного газа в кварцевую ячейку, установленную на оптическом пути спектрометра. Далее они разлагаются при нагревании и образуют атомный пар, который и вызывает поглощение света.

ПОМЕХИ В МЕТОДЕ ААС

ПОМЕХИ В МЕТОДЕ ААС

- ◆ СПЕКТРАЛЬНЫЕ;
- ◆ ФИЗИЧЕСКИЕ;
ХИМИЧЕСКИЕ

КАЧЕСТВЕННЫЙ
И
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ
АНАЛИЗ В ААС

КАЧЕСТВЕННЫЙ В ААС

- ◆ ПОСКОЛЬКУ ОПРЕДЕЛЯЕМЫЙ ЭЛЕМЕНТ ЗАДАЕТСЯ ВЫБОРОМ ЛАМПЫ, МЕТОД ААС
- ◆ **НЕ** ЯВЛЯЕТСЯ МЕТОДОМ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ В ААС

- ◆ 1) МЕТОД ОДНОГО СТАНДАРТА;;
- ◆ 2) МЕТОД ДВУХ СТАНДАРТОВ;
- ◆ 3) МЕТОД ДОБАВОК.

ФАРМ. ПРИМЕНЕНИЕ

**МЕТОД ААС ИСПОЛЬЗУЕТСЯ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ
БОЛЕЕ 70 ЭЛЕМЕНТОВ, В
ТОМ ЧИСЛЕ И НЕКОТОРЫХ
НЕМЕТАЛЛОВ**

◆ Частота (ν) – число колебаний в 1 секунду.

$$\nu = [\text{с}^{-1}] = [\text{Гц}]$$

$$1 \text{ МГц} = 10^6 \text{ Гц}$$

$$1 \text{ ГГц} = 10^9 \text{ Гц}$$

$$\lambda \cdot \nu = c$$

c – скорость распространения волны в данной среде.

$$\text{Для ЭМВ } c = \frac{c_0}{n}$$

c_0 – скорость распространения света в вакууме;

$$c_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

n – показатель преломления среды

АТОМНО-

ЭМИССИОННАЯ

СПЕКТРОМЕТРИЯ



Значения N_e/N_0 для разных элементов и температур возбуждения

Элемент	Длина волны испускания, нм	N_e/N_0		
		2000 К	3000 К	10000 К
Na	589,0	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$
Ca	422,7	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
Zn	213,8	$7,3 \cdot 10^{-15}$	$5,4 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$

Атомно-эмиссионная спектрометрия

- ◆ Спектрометрический метод анализа, основанный на измерении электромагнитного излучения оптического диапазона, **испускаемого** термически возбужденными свободными атомами или одноатомными ионами.

ААС И АЭС

- ◆ ОБЩЕЕ – ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В АТОМЕ МЕЖДУ РАЗНЫМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ УРОВНЯМИ;
- ◆ РАЗЛИЧИЕ - В ААС ЭЛЕКТРОН ВОЗБУЖДАЕТСЯ И ПОГЛОЩАЕТ КВАНТ ИЗЛУЧЕНИЯ, В АЭС – ВОЗБУЖДАЕТСЯ ВНЕШНИМ ИСТОЧНИКОМ, РЕГИСТРИРУЕТСЯ ИЗЛУЧЕНИЕ КВАНТА;

Атомизаторы (источники возбуждения)



Виды атомизаторов в атомно-эмиссионной спектрометрии

- ◆ 1. Пламя, 2. электрическая дуга, 3. электрическая искра,
- ◆ 4. атомизатор с индуктивно связанной плазмой.

Пламенная фотометрия (фотометрия пламени)

- ◆ Вариант атомно-эмиссионной спектроскопии с пламенной атомизацией.

Температуры и скорости горения для распространенных видов пламени

Состав	Максимальная температура, К	Максимальная скорость горения, см/с
Водород-кислород	2677	-
Водород-воздух	2045	-
Пропан-воздух	1725	-
Пропан-кислород	2900	-
Ацетилен-воздух	2250	160
Ацетилен-кислород	3060	1130
Ацетилен-N ₂ O	2955	180
Водород-аргон-воздух	1577	

Длина волны (λ) и цвет линии в атомных эмиссионных спектрах (видимая область) для различных элементов

Элемент	Длина волны (нм),	Цвет линии (линий)
Li	670,8 610,4	Карминово-красная (интенсивная) Оранжевая
Na	589,6, 589,0	Желтые
K	625,0 404,4	Желтая (интенсивная) Фиолетовая (интенсивная)
Mg	518,4; 517,3; 516, 7	Сине-зеленые
Ba	553,6	Желто-зеленая
Cu	521,8; 515,3;	Зеленые

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ИСКРА

- ◆ При электрическом разряде развивается температура 7000°C - 10000°C , что приводит к возбуждению всех элементов. При необходимости температура искры может быть повышена до 12000°C и выше.

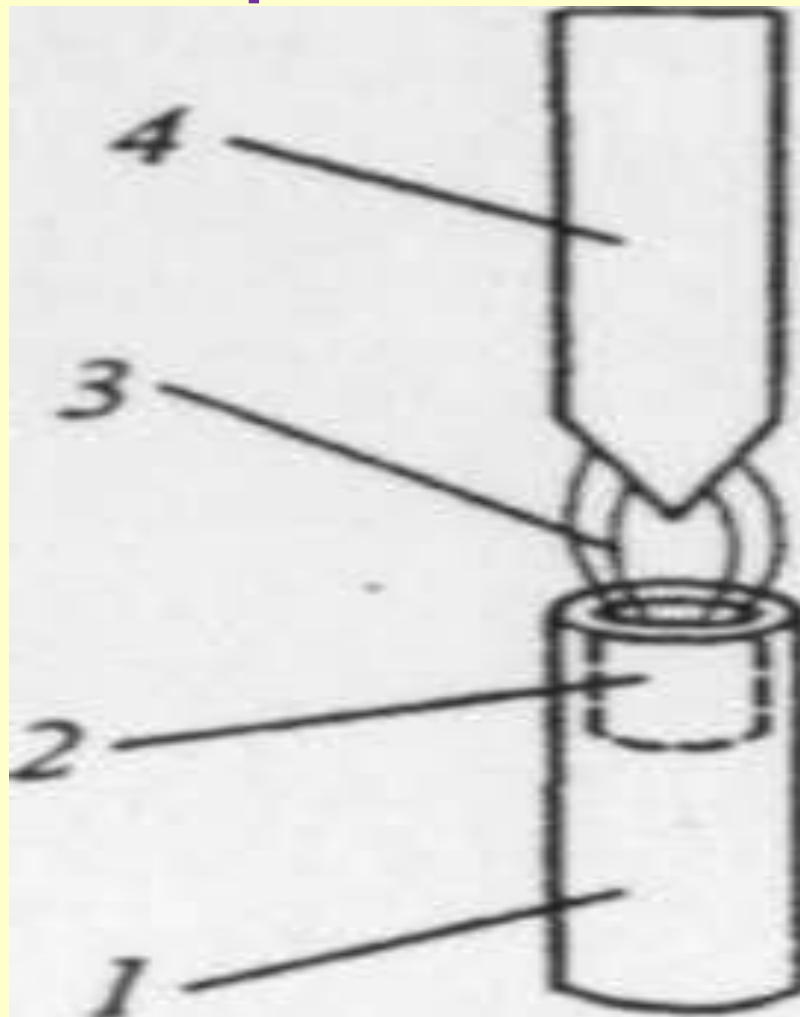
ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДУГА

Электрическая дуга


В 1802 году русский физик В.В. Петров (1761-1834) установил, что если присоединить к полюсам большой электрической батареи два кусочка древесного угля и, приведя угли в соприкосновение, слегка их раздвинуть, то между концами углей образуется яркое пламя, а сами концы углей раскалятся добела, испуская ослепительный свет.



Схема дугового атомизатора для атомно-эмиссионной спектроскопии



Составные части

- ◆ 1- нижний электрод
 - 2- углубление для пробы
 - 3- зона электрического разряда
 - 4- верхний электрод
- 

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАЗМЫ

- ◆ ПЛАЗМА – ОСОБОЕ АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА, ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ ЧАСТИЧНО ИЛИ ПОЛНОСТЬЮ ИОНИЗИРОВАННЫЙ ГАЗ, ИЗ НЕЙТРАЛЬНЫХ АТОМОВ И ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ – ЭЛЕКТРОНОВ И ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ИОНОВ

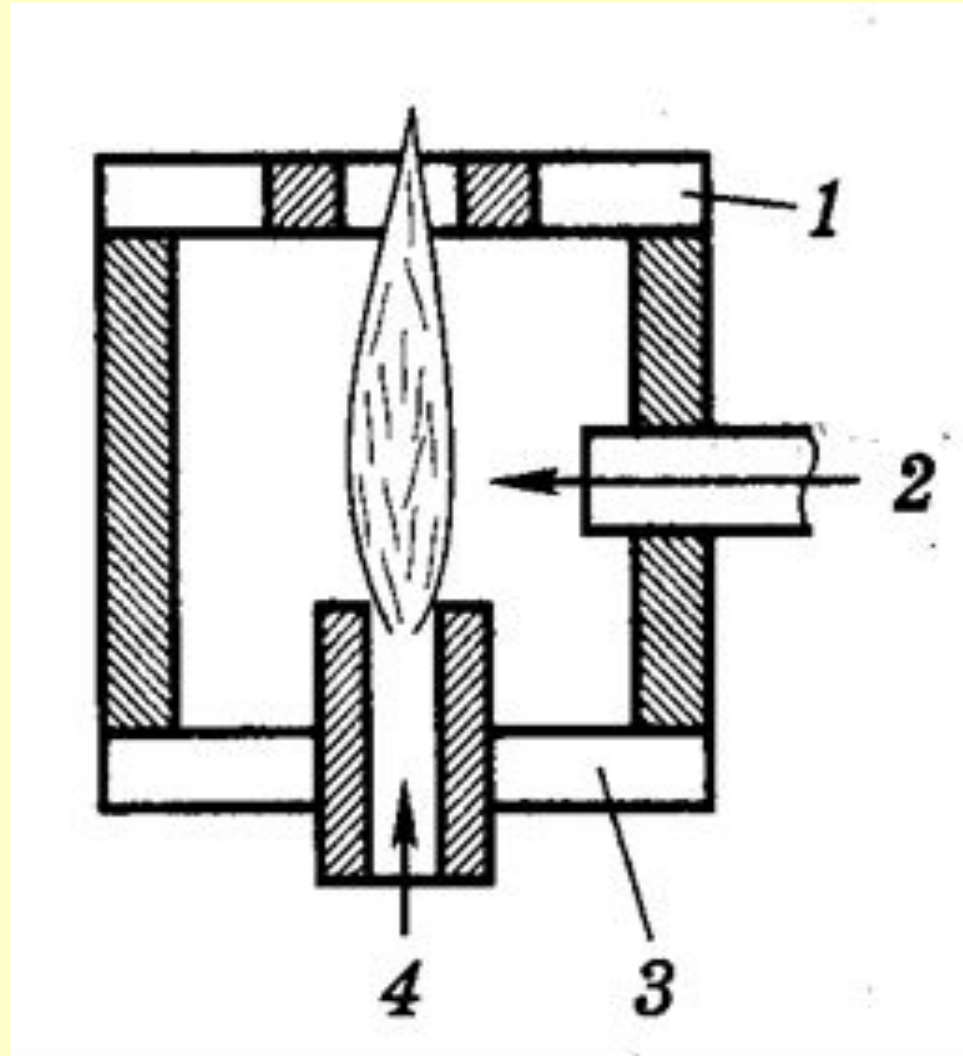
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАЗМЫ

▶ $E \sim kT$

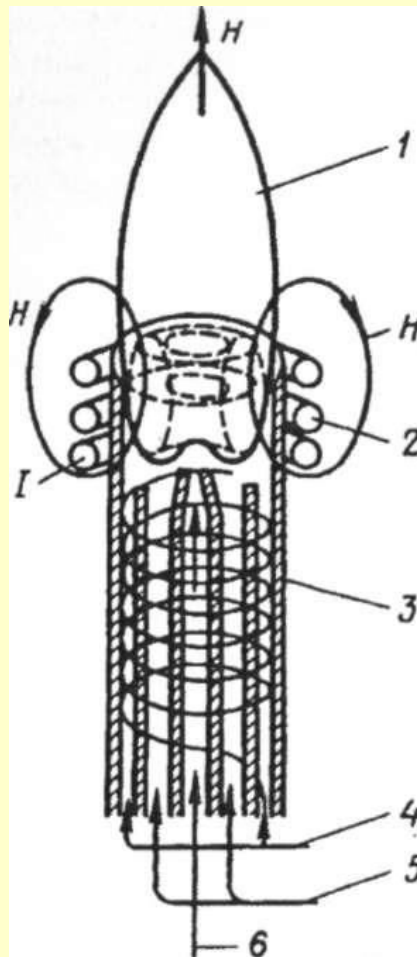
▶ В зависимости от
условий

возбуждения $\sim 10^4$ К

Схема плазмотрона. 1 – анод, 2 – подача инертного газа, 3 – катод, 4 – подача анализируемого раствора.



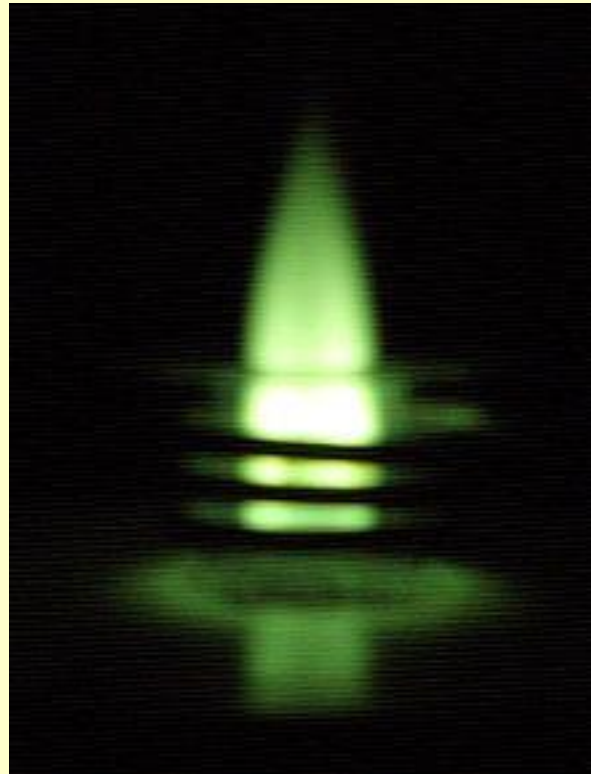
атомизатор с индуктивно связанной плазмой.



Составные части

- ◆ 1- зона наблюдения
- 2- индукционная катушка
- 3- кварцевая горелка
- 4 – поток охлаждающего газа
- 5- промежуточный поток
- 6 – внутренний поток

Внешний вид пламени в ИСР



ПРЕИМУЩЕСТВА АЭС ИСП

- ◆ -одновременный многоэлементный анализ
- ◆ - гибкость в выборе из нескольких различных длин волн эмиссии и возможность совместно измерять эмиссию нескольких различных элементов;
- ◆ -высокая чувствительность;
- ◆ -динамический диапазон метода до 12 порядков величины;-
- ◆ - повторяемость измерений;
- ◆ линейность градуировочных графиков – 4-6порядков, что позволяет определять содержание элементов в широком диапазоне концентраций – от ультрамалых до макросодержаний;
- ◆ -низкий уровень матричных влияний;
- ◆ -возможность анализа твердых проб;
- ◆ -возможность анализа растворов, в том числе содержащих HF, с высокой минерализацией, с высокой концентрацией щелочей.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ
АНАЛИЗ В АЭС
ОСНОВАН НА
УРАВНЕНИИ
ЛОМАКИНА - ШАЙБЕ

УРАВНЕНИЕ ЛОМАКИНА - ШАЙБЕ

$$I = a c^3$$

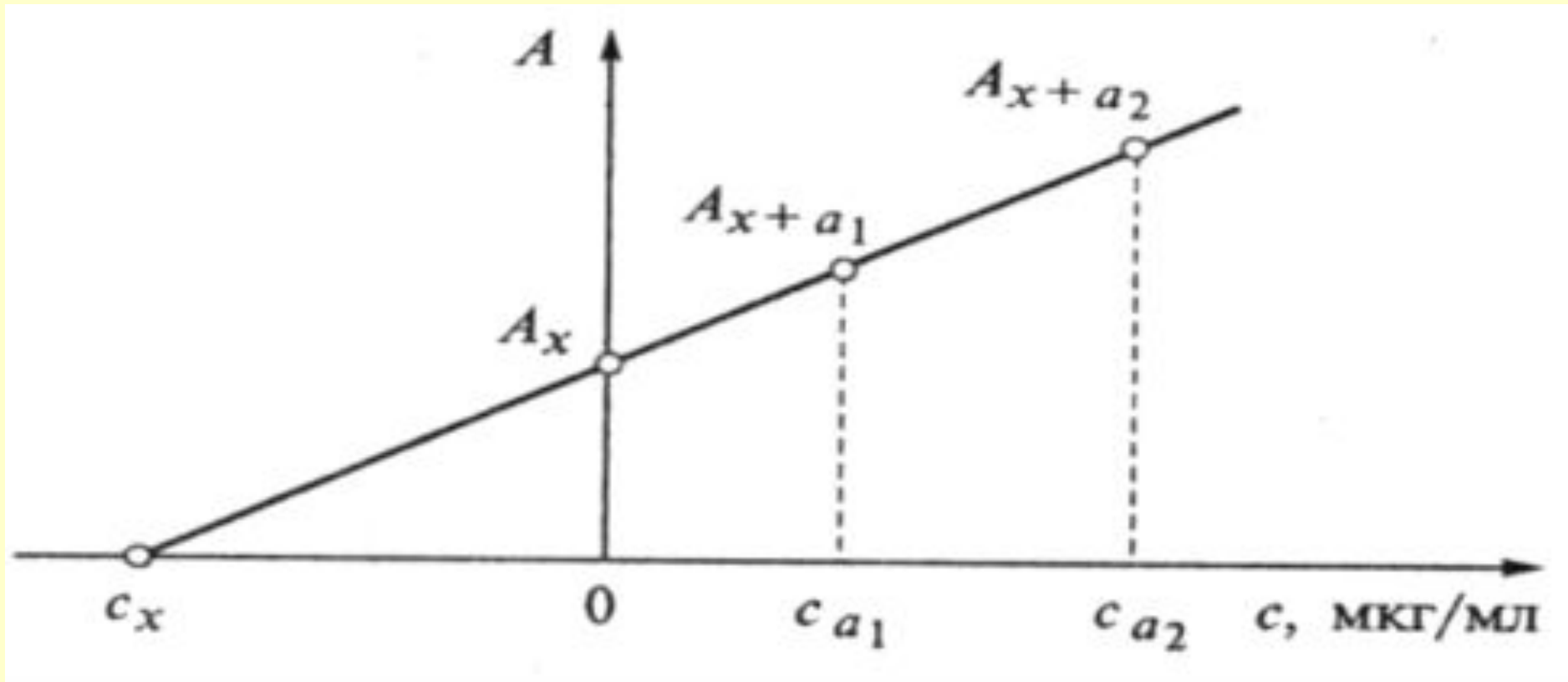
ЛОРАФМИЧЕСКАЯ ФОРМА

$$\lg I = b \lg C + \lg a$$

РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ДОБАВОК

$$C_x = C_{\text{доб}} \cdot \frac{A_x}{A_{\text{доб}} - A_x}$$

ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ДОБАВОК



СМЫСЛ ЭМПИРИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

- ◆ a и b - эмпирические константы, которые характеризуют процессы, происходящие на поверхности электродов (a) и самопоглощение излучения (b).

ПРЕДЕЛЫ ОБНАРУЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Длина волны, нм	Предел обнаружения, млн ⁻¹	
		ААС	ПЭС
Ag	328,1	0,001(В)	0,01
Al	309,3	0,1(N)	
	396,2		
Au	242,8	0,03(N)	
	267,7		3
Ca	422,7	0,003(В)	0,0003
Cu	324,8	0,006(В)	0,01
Eu	459,4	0,06(N)	0,0008
Hg	253,6	0,8(В)	15
K	766,5	0,004(В)	0,00008
Mg	285,2	0,004(В)	0,1
Na	589,0	0,001(В)	0,0008
Tl	276,8	0,03(В)	
	535,0		0,03
Zn	213,9	0,001(В)	15

Применение методов эмиссионной спектроскопии для фармацевтического анализа (УИРС-3)



МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРО - СКОПИЯ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ

Абсорбционная


спектроскопия

(УФ-ВИД (УВИ)


и ИК-спектроскопия).

Применение в фарм.
анализе

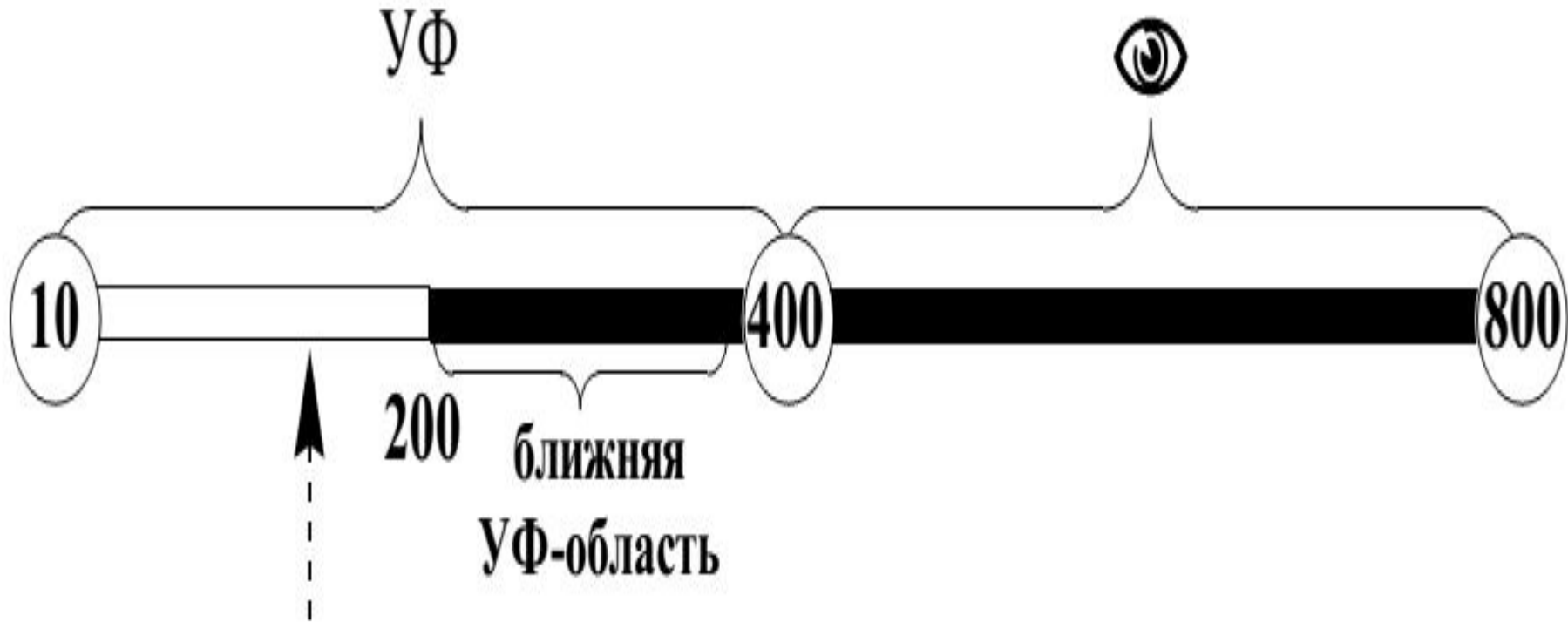
План лекции:

1. Электронная (УФ-видимая) спектроскопия
 - 1.1 УФ-сигнал, 1.2. Сдвиги и эффекты в спектрах, 1.3. полосы поглощения, 1.4. Приборы.
 1. 2. Фармацевтические приложения
 2. ИК-спектроскопия
 3. КР-спектроскопия
- 

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ОБЛАСТИ ЭМИ

- ◆ 1) СПЕКТРОСКОПИЯ (СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ) В УВИ ОБЛАСТИ СПЕКТРА: ближняя УФ – 200 – 400 нм, видимая область – 400 – 760 (390-760) нм;
 - ◆ 2) **Инфракрасная 0,76 – 1000 мкм;**
 - ◆ 3,4) рентгеновская и микроволновая спектроскопии используются реже
- 

ОБЛАСТИ УФ- И ВИДИМОЙ ЧАСТИ СПЕКТРА



< 180 нм поглощается O_2 ,

< 160 нм и O_2 , и N_2

УФ-спектроскопия (синонимы)

- ◆ Поскольку происходят электронные переходы в УФ- и видимой областях, ранее УФ-вид-спектроскопию называли также электронной спектроскопией, с появлением РФЭС, УФЭС, Оже-электронной спектроскопии и для простоты чаще используют термин
- ◆ **УФ-спектроскопия (УВИ)**

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ГИПОТЕТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЕ



ТАКИМ ОБРАЗОМ

- ◆ КАЖДОМУ
ЭЛЕКТРОННОМУ УРОВНЮ
СООТВЕСТВУЕТ
НЕСКОЛЬКО
КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ
УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ, ТЕ, В
СВОЮ ОЧЕРЕДЬ, ИМЕЕТ
ПО НЕСКОЛЬКО

ЭНЕРГИИ ПЕРЕХОДОВ

$$E_{\text{эл}} > E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вр}}$$

ДВА ВИДА СПЕКТРОСКОПИИ

◆ УВИ-
СПЕКТРО
-СКОПИЯ
(ЭЛЕКТРОНН
ЫЕ
ПЕРЕХОДЫ)

◆ ИК- -
СПЕКТР
О-
СКОПИЯ
(ВАЛЕНТН
ЫЕ

ДВА ВАРИАНТА ИЗМЕРЕНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭМИ

- ◆ 1) ВО ВСЕМ ДИАПАЗОНЕ УВИ; $I=f(\lambda)$ – СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ;
- ◆ 2) В ЗАДАННОЙ ПОЛОСЕ ПОГЛОЩЕНИЯ – ФОТОЭЛЕКТРОКОЛЛОРИМЕТРИЯ;

ОСНОВНЫЕ И ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЦВЕТА

- ◆ ЦВЕТ ПРОЗРАЧНОЙ ПОГЛОЩАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОБУСЛОВЛЕН ПОГЛОЩЕНИЕМ ЭМИ ОПРЕДЕЛЕННОЙ ДЛИНЫ ВОЛНЫ, ТОГДА ОКРАСКА ПОГЛОЩАЮЩЕЙ СРЕДЫ БУДЕТ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ (СРАВНИТЕЛЬНО С БЕЛЫМ) ПО ОТНОШЕНИЮ К ПОГЛОЩЕННОМУ СВЕТУ, КОТОРЫЙ СЧИТАЕТСЯ ОСНОВНЫМ.

ОСНОВНОЙ : ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ Б

Цвета и интервалы длин волн в спектре поглощения белого света (Г. Кристиан, том 1)

Поглощаемая длина волны, нм	Поглощаемый цвет	Пропускаемый цвет (дополнительный)
380–450	Фиолетовый	Желто-зеленый
450–495	Голубой	Желтый
495–570	Зеленый	Фиолетовый
570–590	Желтый	Голубой
590–620	Оранжевый	Зеленовато-голубой
620–750	Красный	Сине-зеленый

ОСНОВНОЙ
ЗАКОН СВЕТО-
ПОГЛОЩЕНИЯ –
БУГГЕРА-ЛАМБЕРТА-
БЕРА



В ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЙ ФОРМЕ

$$I = I_0 \cdot e^{-klc}$$

В ЛОГАРИФМИЧЕСКОЙ ФОРМЕ

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ

молярный

ε

удельный

$A_{1\text{cm}}^{1\%}$

МОЛЯРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ ε

концентрация
выражена в моль/л,
а толщина слоя в см

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

МОЛЯРНЫЙ

УДЕЛЬНЫЙ

концентрация

выражена в моль/л,

а толщина слоя в см

концентрация

выражена в г/100 мл,

а толщина слоя в см

ВЗАИМОСВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C = A_{\text{см}}^{1\%} \cdot l \cdot \omega$$

ПЕРЕВОД КОНЦЕНТРАЦИЙ

$$C(\text{моль/л}) = \frac{M}{1000}$$

ПЕРЕВОД КОНЦЕНТРАЦИЙ

$$C(\text{моль/л}) = \frac{M}{1000} \cdot \frac{1000}{100 \text{мл}} = \frac{0,1M}{1}$$

$$\varepsilon \cdot = A_{\text{см}}^{1\%} \cdot \cdot \omega$$

ВЗАИМОСВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ

$$\varepsilon = \frac{A_{1\text{см}}^{1\%} \cdot M}{10}$$

$$A_{1\text{см}}^{1\%} = \frac{10\varepsilon}{M}$$

ЗАКОН БУГЕРА-ЛАМБЕРТА- БЕРА

- ◆ УВИ (МАС) ЯВЛЯЕТСЯ БЕЗЭТАЛОННЫМ МЕТОДОМ, Т.Е. МОЖНО РАССЧИТЫВАТЬ КОНЦЕНТРАЦИИ БЕЗ СТАНДАРТА, А ПО ЗНАЧЕНИЯМ КОЭФФИЦИЕНТА

ПРИРОДА
ПОГЛОЩЕНИЯ
ЭМИ
ВЕЩЕСТВОМ

A stylized, dark brown silhouette of a mountain range is positioned at the bottom right of the slide, partially overlapping the text.

Интенсивность переходов ϵ

◆ Критерий – молярный

коэффициент поглощения ϵ

◆ $(\epsilon \cdot n \cdot d) = 1000 - 100000$

◆ $(\epsilon \cdot n \cdot d) < 1000$

Поглощение УФ-вид излучения

- ◆ Поглощающие **группы** – хромофоры.
- ◆ Поглощающие **молекулы** – хромогены.
- ◆ **Ауксохромы** – сами не поглощают излучения, но могут усиливать полосу поглощения хромофора или сдвигать его

Ауксохромы —

А - гидроксильные

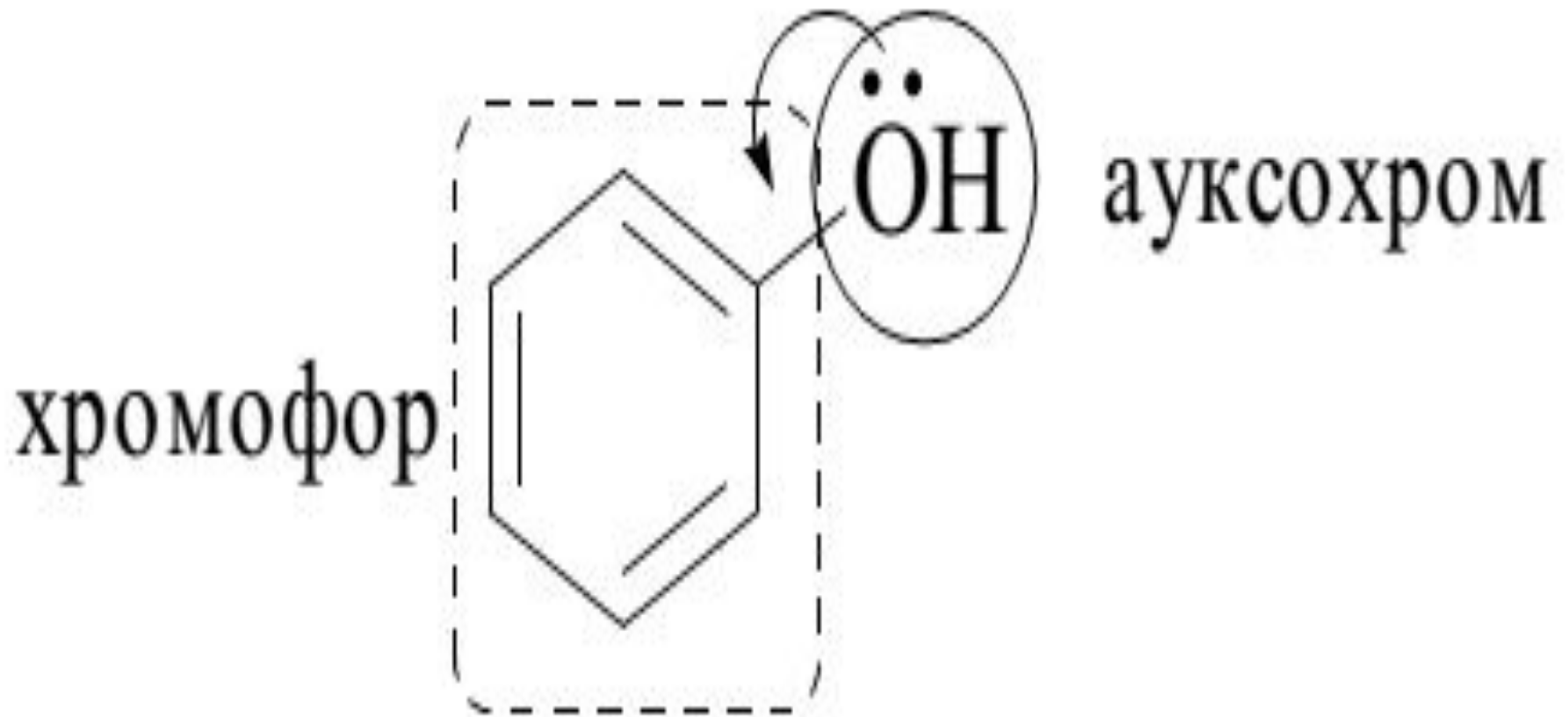
группы,

аминогруппы, атомы


галогенов

(n --- p- сопряжение)

ХРОМОФОРЫ И АУКСОХРОМЫ



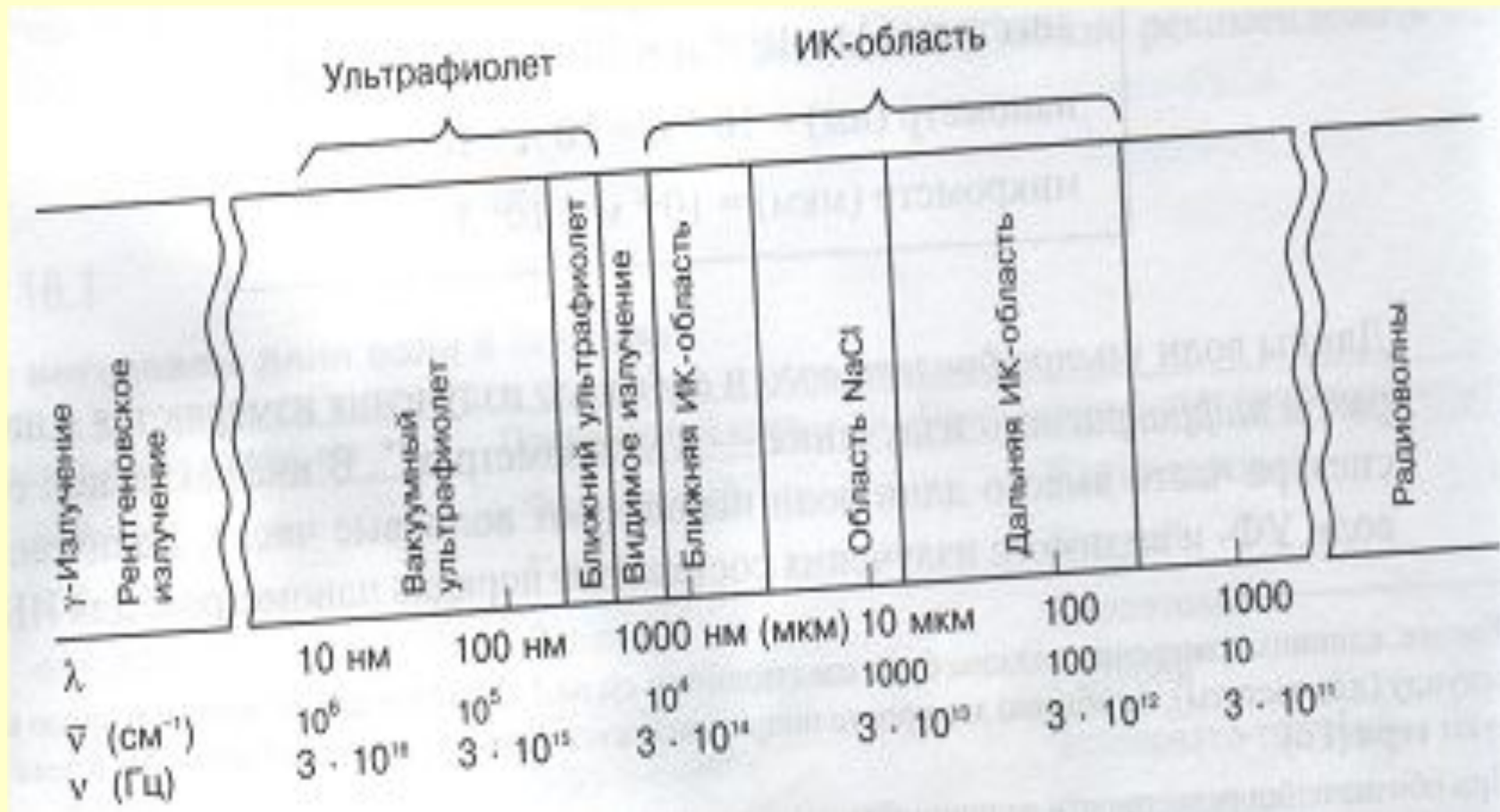
ЭФФКТЫ АУКСОХРОМОВ

- ◆ ГИПЕРХРОМНЫЙ – ГИПОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ
 - ◆ ГИПСОХРОМНЫЙ, БАТОХРОМНЫЙ СДВИГ
- 

Сдвиг максимума поглощения

- ◆ Батохромный сдвиг – в сторону более длинных волн (в красную область);
- ◆ Гипсохромный сдвиг – в сторону более коротких волн (в синюю область)

Спектр электромагнитного излучения



Эффекты ауксохромов

- ◆ Гиперхромный

эффект – ϵ

увеличивается

- ◆ Гипохромный эффект

- ϵ уменьшается

Поглощение изолированных хромофоров

- ◆ Если хромофоры разделены двумя (и более) одинарными связями – их поглощение независимо и аддитивно (т.е. суммируется арифметически)

Поглощение сопряженными
хромофорами (---)

◆ Батохромный
сдвиг

◆ Гиперхромный
эффект



Поглощение хромофорами

Хромофор		λ_{\max} , нм	ϵ_{\max}
Название	Формула		
Амин	—NH ₂	195	2800
Этилен	—C=C—	190	8000
Кетон	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \end{array}$	195	1000
		270–285	18–30
Альдегид	—CHO	210	Интенсивная
		280–300	11–18
Нитрогруппа	—NO ₂	210	Интенсивная
Нитритогруппа	—ONO	220–230	1000–2000
		300–400	10
Азогруппа	—N=N—	285–400	3–25
Бензол		184	46700
		202	6900
		255	170
Нафталин		220	112000
		275	5600
		312	175
Антрацен		252	199000
		375	7900

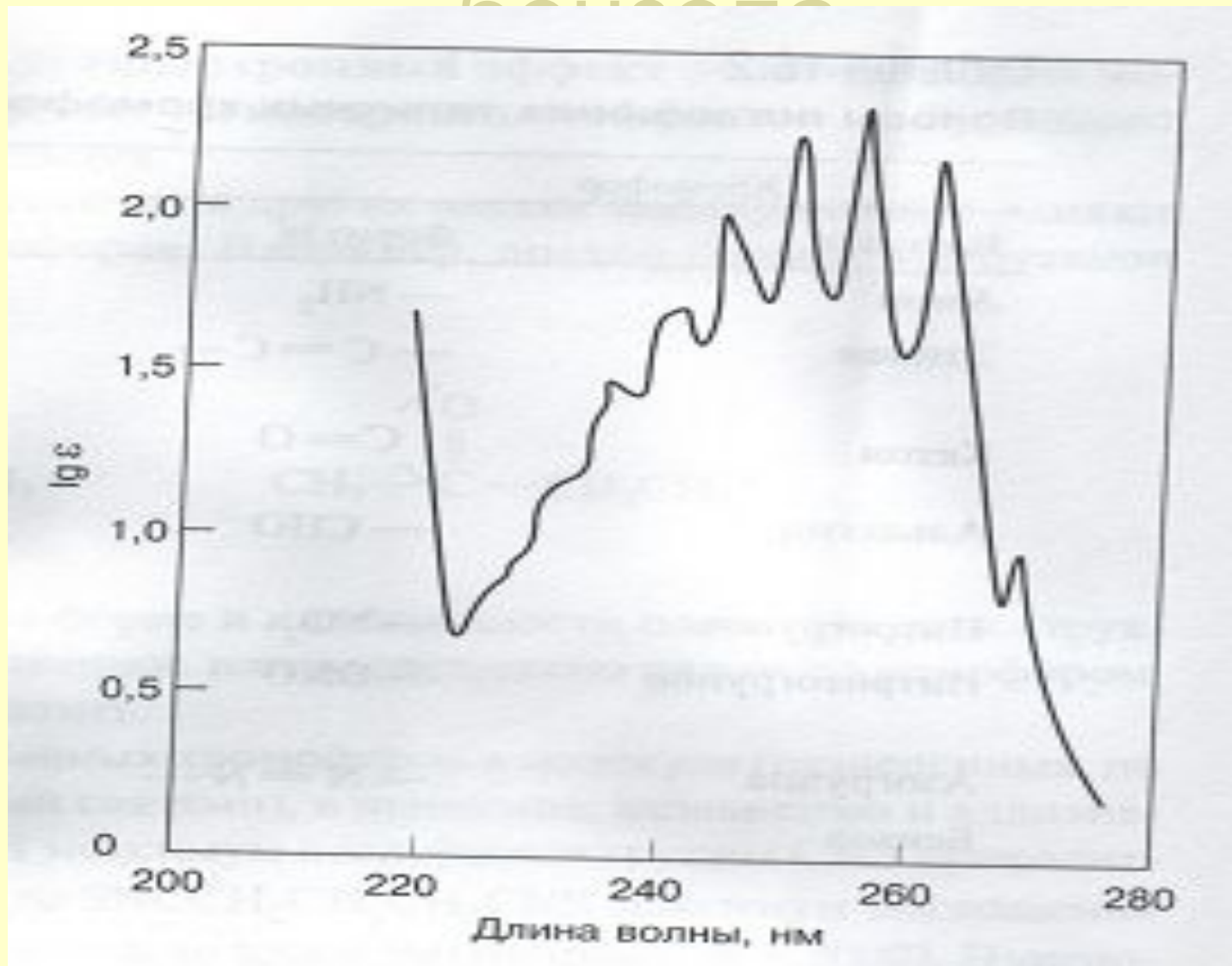
Поглощение ароматичес- кими системами



Поглощение бензола

- ◆ C_6H_6 – ($\lambda=200\text{нм}$, $\epsilon=69000$)
интенсивная +
+ ($\lambda=230-270\text{нм}$, $\epsilon=170$)
- ◆ слабая полоса с тонкой
структурой, обусловленная
разрешенными
колебательными
переходами

УФ-спектр поглощения бензоата



Поглощение ароматическими системами

(производными бензола, сопряженными системами)

- ◆ (-ОН) , (-ОСН₃), (-NH₂), (-NO₂)
(альдегидная -СНО) –
батохромный сдвиг и
увеличение поглощения в
10раз; π --- π- сопряжение
- ◆ Галогены, метил (СН₃) –

Поглощение индикаторов

- ◆ Сопряженная система – следовательно сдвиг в «красную сторону», т.е. поглощают в видимой области. Присоединение (или удаление) протона (электрона) $-/H^+ - OH^-$ или ОВР - индикаторы) – меняет сопряжение и резко изменяет окраску раствора с веществом.

Поглощение излучения неорганическими хелатами

Комплексы с переносом заряда

- ◆ Перенос электрона с лиганда на металл или наоборот, т.е. внутрикомплексная ОВР.
- ◆ Комплексы интенсивно окрашены ($\epsilon = 10000 - 100000$)
- ◆ Интенсивность полос (как в УФ- , так и в видимой области увеличивается при увеличении степени сопряжения в лиганде)

ФОТОМЕТРИЯ

◆ ПРЯМАЯ ◆ ФОТО – МЕТРИЧЕС- КИЕ РЕАКЦИИ



ТРЕБОВАНИЯ В ФОТОМЕТР.

ДЕЛИИИИИИИ

К фотометрическим реакциям предъявляются требования:

- **чувствительность** - реакция считается высокочувствительной, если величина кажущегося молярного коэффициента поглощения превышает $6 \cdot 10^4$
- **контрастность** - разность между длинами волн, соответствующим максимумам поглощения реагента и продукта реакции должна быть как можно больше; реакция считается высококонтрастной, если $\Delta\lambda > 80$ нм.
- **надёжность** - независимость протекания реакции от незначительных изменений условий её проведения, а также от присутствия в растворе других веществ
- **избирательность** - в реакцию должно вступать только определяемое вещество или, по крайней мере, незначительная группа веществ.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

◆ ФОТО-
МЕТРИЧЕС
-КИЕ
РЕАКЦИИ

◆ ЭКСТРАК-
ЦИОННАЯ
ФОТОМЕТРИ
Я –
РЕАКЦИЯ
+ЭКСТРАКЦИЯ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

- ◆ ОСНОВАН ЗА ЗАКОНЕ БУГЕРА-ЛАМБЕТРА-БЕРА
- ◆ МЕТОДО ОДНОГО СТАНДАРТА;
- ◆ МЕТОД ДОБАВОК;
- ◆ ИЗМЕРЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ

◆ Частота (ν) – число колебаний в 1 секунду.

$$\nu = [\text{с}^{-1}] = [\text{Гц}]$$

$$1 \text{ МГц} = 10^6 \text{ Гц}$$

$$1 \text{ ГГц} = 10^9 \text{ Гц}$$

$$\lambda \cdot \nu = c$$

c – скорость распространения волны в данной среде.

$$\text{Для ЭМВ } c = \frac{c_0}{n}$$

c_0 – скорость распространения света в вакууме;

$$c_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

n – показатель преломления среды

однолучевые

двухлучевые

**КОЛИЧЕСТВО ИСПОЛЬЗУЕМЫХ
СВЕТОВЫХ ПОТОКОВ**

**ПРИБОРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ
В ФОТОМЕТРИИ**

**способ и степень
монохроматизации излучения**

**способ регистрации
аналитического сигнала**

спектрофотометры

фотоэлектроколориметры

регистрирующие

нерегистрирующие

МЕТОД ФИРОРДТА

$$A^{\lambda_1} = (\varepsilon_1^{\lambda_1} C_1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} C_2) \cdot \ell$$

$$A^{\lambda_2} = (\varepsilon_1^{\lambda_2} C_1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} C_2) \cdot \ell$$

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (КОСВЕННЫЕ МЕТОДЫ)

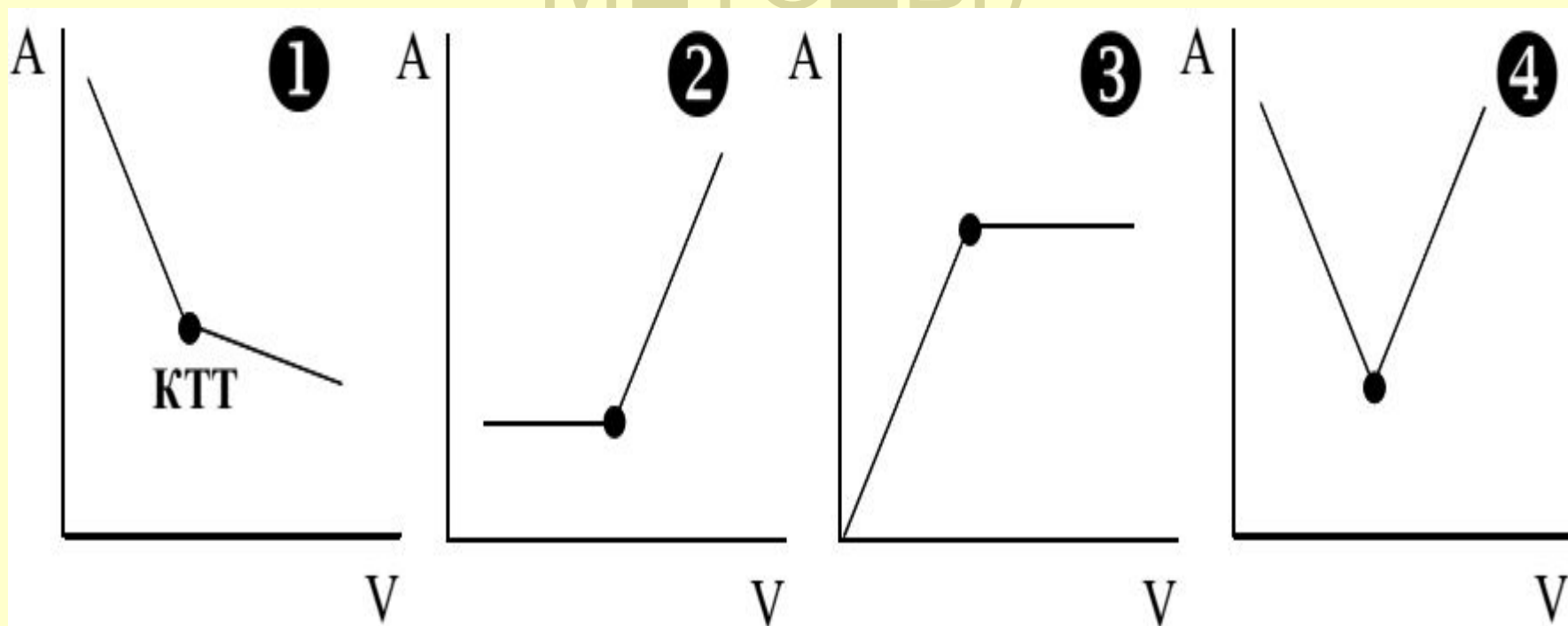


Рис. 20.15. *Различные варианты кривых фотометрического титрования*

1 - поглощает определяемое вещество, 2 - поглощает титрант,

3 - поглощает продукт реакции, 4 - поглощают и определяемое вещество и титрант

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ

$$A_{x, \text{отн}} = A_x - A_0 = \varepsilon l (C_x - C_0)$$

МЕТОДЫ РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИЙ

- ◆ 1) ГРАФИЧЕСКИЙ;
- ◆ 2) РАСЧЕТНЫЙ

Фармацевтический анализ (УФ- спектроскопия)




Применяется в клиническом анализе

- ◆ Барбитураты в щелочном растворе ($\lambda=252\text{нм}$)
- ◆ NADH ($\lambda=340\text{нм}$)
- ◆ Креатинин крови в щелочном растворе в пикрат ионом комплекс ($\lambda=490\text{нм}$)
- ◆ Мочевая кислота + фосфоровольфрамат продукт восстановления ($\lambda=680\text{нм}$)
- ◆ Молибденовая синь ($\lambda=660\text{нм}$) – реакция на фосфаты

Ограничения закона Бугера-Ламберта-Бера.

- ◆ 1. Справедлив для монохроматического света
- ◆ 2. Коэффициент ϵ зависит от показателя преломления среды
- ◆ 3. Зависит от температуры
- ◆ 4. Пучок света д.б. параллельным
- ◆ 5. Нет химической реакции
- ◆ 6. Интенсивность рассеянного света должна стремиться к минимуму

ЭМИССИОННАЯ
МОЛЕКУЛЯРНАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

A stylized, dark brown silhouette of a mountain range is positioned at the bottom right of the slide, partially overlapping the text.


Определение люминесценции

- ◆ Люминесценция – это излучение, превышающее тепловое при данной температуре и имеющее длительность послесвечения много

Люминесценция

- ◆ Испускание ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО излучения оптического диапазона, возникающие в результате электронного перехода при их возвращении из возбужденного состояния в основное.
- ◆ В отличие от других видов

Люминесцентная спектрометрия

- ◆ **Группа эмиссионных
спектроскометрических
методов анализа,
основанных на
явлении
люминесценции**
- 

Люминофоры

Кристаллофосфорами называют сложные неорганические кристаллы, способные люминесцировать.



Переходы при излучении
атомов

**ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ
ПЕРЕХОДЫ**



По длительности
послесвечения люминесценция

делится

Флуоресценция, т.е. затухание люминесценции происходит очень

♦ **Фосфоресценция, в этом случае затухание идет сравнительно медленно (наблюдается невооруженным глазом)**

Причина различий – механизм возбуждения атомов

- ◆ Квантовые числа электронов в атоме: n, l, m, s .
- ◆ S – спиновое квантовое число, $s = +/- 1/2$
- ◆ Антипараллельные спины (синглетное состояние, разрешенные переходы – флуоресценция),
- ◆ Параллельные спины (триплетное состояние, запрещенные переходы – фосфоресценция),

Флуоресценция

- ◆ Излучательный переход между состояниями, имеющими одинаковую мультиплетность.

Время жизни триплетного состояния

- ◆ **Время жизни триплетного состояния – 10^{-3} - 10^2 сек. Следовательно - можно наблюдать невооруженным глазом.**

Фосфоресценция

- ◆ Излучательный переход между состояниями, имеющими разную мультиплетность.

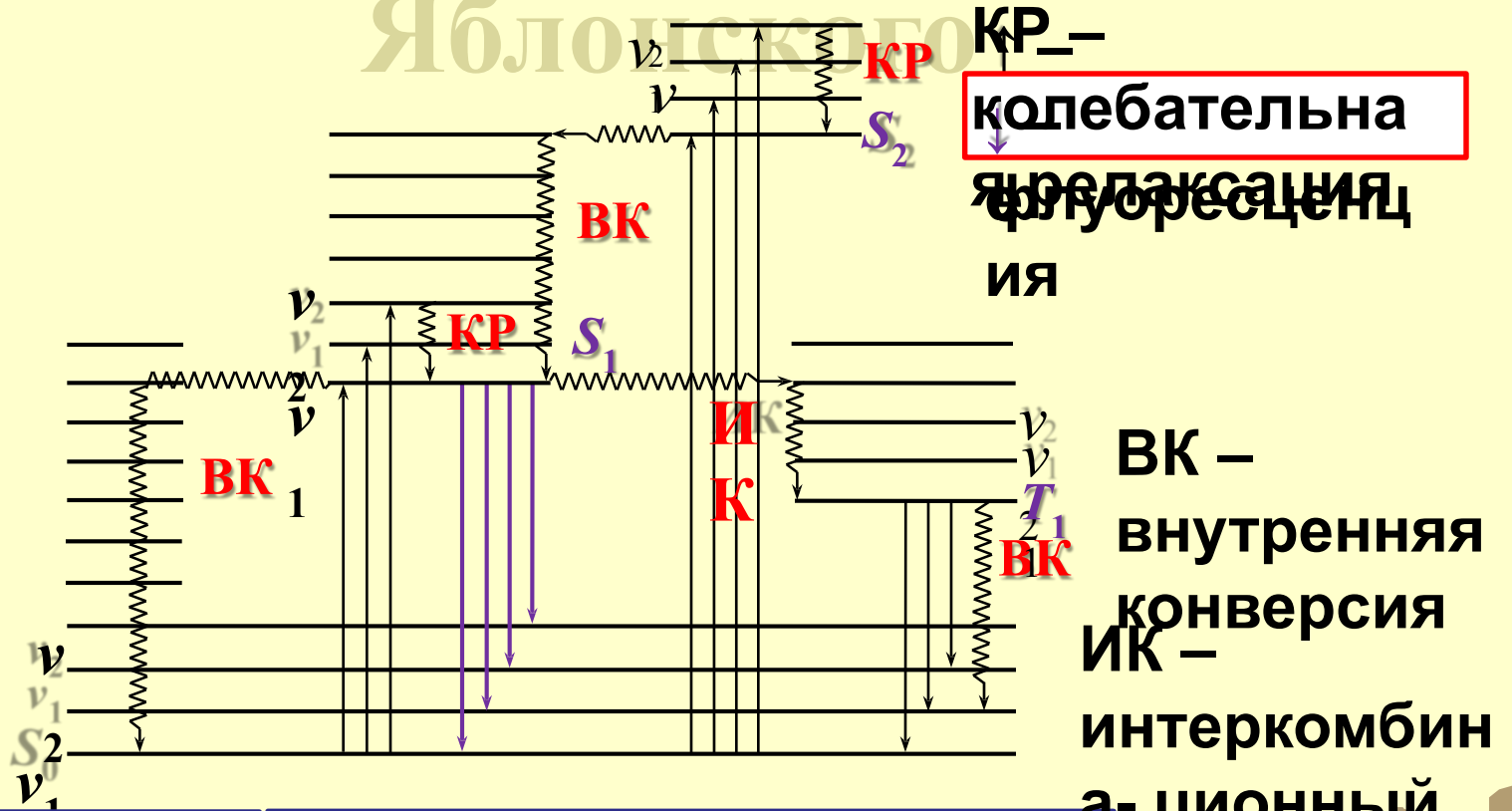
Переходы при излучении атомов

**БЕЗ-ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ
ПЕРЕХОДЫ**



Механизм люминесценции/Диаграмма

Яблочковского



колебательная релаксация

флуоресценция

ВК –
внутренняя
конверсия
ИК –
интеркомбин
ационный
переход

**Основное
колебательное
состояние ν_0 на**

**S_1 и T_1 – электронно-
возбужденные
синглетное и *триплетное***

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ПО СПОСОБУ
ВОЗБУЖДЕНИЯ
АТОМОВ



Фотолюминесценция

- ◆ возбуждение происходит в результате поглощения молекулами или атомами вещества электромагнитной энергии.

Катодолюминесценция –

- ▶ возбуждение производится электронным ударом по атомам или молекулам вещества (наблюдается в кинескопах, электронно-лучевых трубках и т.д.)

Электролюминесценция –

- ◆ возбуждение атомов и молекул производится электрическим полем.

Рентгенолюминесценция

- ◆ возбуждение производится рентгеновскими лучами

Хемилюминесценция

- ◆ в результате химической реакции между молекулами А и В образуется их соединение АВ* в возбужденном состоянии, при переходе из которого в основное состояние испускается квант люминесценции $h\nu$:
- ◆ $A + B \rightarrow AB^* \rightarrow AB + h\nu$

Биолюминесценция –

- ◆ возбуждение молекул происходит в результате биохимических реакций, протекающих в живом организме.

Тушение

флуоресценции –

ТЕМПЕРАТУРНОЕ И

КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ



Основные законы

люминесценции



Правило М.Каши

- ◆ Спектр люминесценции **не зависит** от длины волны возбуждающего света

Правило Стокса-Ломмеля

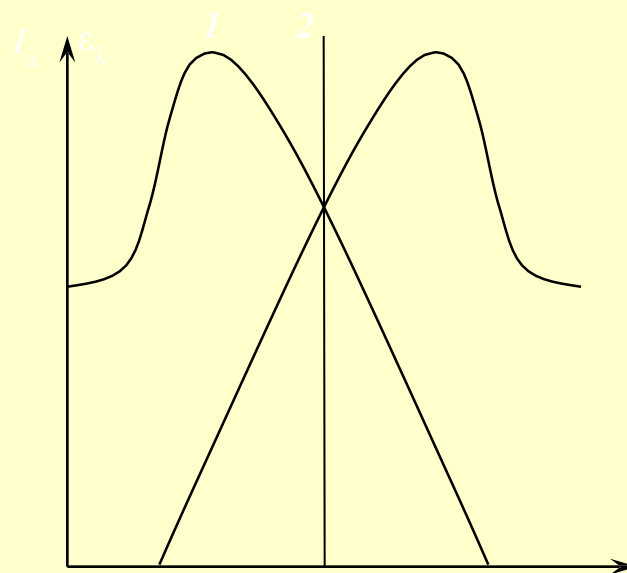
- ◆ Как правило, спектр люминесценции в целом и его максимум всегда сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону больших длин волн (**меньших энергий**)

Правило В.Л.Левшина

- ◆ Для многих веществ нормированные спектры поглощения (только самая длинноволновая полоса) и флуоресценции, изображенные в функции частот или волновых чисел, симметричны относительно прямой, проходящей перпендикулярной оси абсцисс через точку пересечения этих спектров.

Правило Левшина

Важной характеристикой спектров возбуждающего и люминесцирующего излучений является их зеркальная симметрия (правило Левшина). Положение оси симметрии показывает энергию чисто электронного перехода. Данным свойством обладают в основном жидкие люминофоры; исследования последних лет показали, что оно может быть справедливо и для сред в иных агрегатных состояниях.



Зеркальная симметрия спектров поглощения и люминесценции

раствора родамина 6Ж: 1 – спектр поглощения;

2 – спектр люминесценции

Уравнение Ломакина-Шайбе

- ◆ Зависимость между интенсивностью атомно-эмиссионных спектральных линий и концентрацией элемента в пробе:
- ◆ $I = aC^b$
- ◆ Где a и b – эмпирические константы, которые характеризуют процессы, происходящие на поверхности электродов (a) и самопоглощения излучения (b)

Эффект Шпольского

- ◆ Превращение спектра флуоресценции органического вещества в линейчатый при помещении флуоресцирующего вещества в специальную среду и охлаждении до температуры кипения жидкого азота или жидкого гелия.

Энергетически

е

характеристик

и **ЭМИССИИ**



Квантовый выход

- ◆ Отношение числа испускаемых фотонов к числу поглощаемых.

Энергетический выход

- ◆ Отношение энергии излучаемого света к энергии поглощаемого

Применение методов эмиссионной спектроскопии для фармацевтического анализа (УИРС-3)



Люминесцентное титрование

- ◆ Люминесцентное титрование как отдельный вид титрования не существует, он относится к одному из видов люминесцентного анализа. Достаточно часто применяется в исследовании биологически активных в-в (определение метадона в моче – криминалистика; исследование на содержание токсичных металлов в биотканях), для фарм. анализа лекарственных средств с особо

Достоинства метода

- ◆ Высокая специфичность по отношению к данной реакции. Высокая селективность
- ◆ Простота методик
- ◆ Относительная дешевизна реактивов и оборудования
- ◆ Высокая точность определения, относительная погрешность составляет около 0,001 % при динамическом тушении люминесценции .
- ◆ Возможность обнаружения в любых средах, если правильно и грамотно подобрать индикатор.
- ◆ Может быть использовано в тех случаях, в

Люминесцентное титрование

- ◆ *Хемилюминесцентные индикаторы* излучают собственный свет в процессе окислительно-восстановительных реакций, при реакциях нейтрализации. Удобны при титровании сильноокрашенных растворов. К ним относятся люминол, лофин, люцигенин (реагент для хемилюминесцентного определения микроколичеств Ag(I) , Pb(II) , Os(VIII) , Th(IV) , Mn(II) , Bi(III) , Cu(II) , Ni(II) , Fe(III) , Cr(III) , аскорбиновой к-ты и др.), силоксен.
- ◆ *Хемилюминесцентными индикаторами* являются разнообразные вещества (люминал, люцигенин, силоксен и др.), светящиеся в конечной точке титрования вследствие экзотермических химических процессов.
- ◆ *Преимущество хемилюминесцентных*

ПРИМЕР

- ◆ Хорошие результаты получены при титровании в присутствии *хемилюминесцентных индикаторов*. В щелочной среде люцигенин (диметилакридиния динитрат) флуоресцирует зеленым светом. Флуоресценция усиливается при введении флу-оресцеина. Смесь указанных индикаторов рекомендована для титрования оксалата гидроксидом натрия. Результаты улучшаются, если титрование начинать при 60 С (данные по Европейской фармакопее, версия 7 русская).

ПРИМЕР

- ◆ В аналитической практике хемилюминесцентные реакции используют: 1) для установления точки эквивалентности при титровании мутных или окрашенных растворов (применение *хемилюминесцентных индикаторов* в методах нейтрализации, окисления - восстановления, комплексообразования); 2) для определения основных компонентов хемилюминесцентных реакций (хемилюминесцентного реактива, окислителя или восстановителя), 3) для определения микроколичеств ионов металлов, которые являются катализаторами или ингибиторами хемилюминесцентных реакций;

Иодометрическое титрование сульфитов

- ◆ изучено наиболее полно и широко применяется. Кольтгоф рекомендует приливать раствор сульфита к раствору иода и избыток последнего оттитровывать тиосульфатом. Прямое иодометрическое определение сульфитов проводят в щелочной среде в темноте с *хемилюминесцентным индикатором* люминолом; титруют до возникновения яркого свечения во всем объеме раствора (данные по европейской фармакопее, версия 6.0 русская).
- ◆ ОЗОНИРОВАНИЕ ВОДЫ Фарм Анализ

- Хемилюминесцентные индикаторы могут быть использованы для определения содержания кислот в темноокрашенных жирах и маслах, для аргентометрич. определения I^- , для комплексонометрич. определения Cu^{2+} и др. металлов, при хроматометрич. определении Pb^{4+} . Смесь флуоресцеина и люминола в присутствии H_2O_2 используют для титрования сильных и слабых кислот и сильных оснований, не содержащих карбонаты. В реакциях люцигенина с биологическое восстановителями (глюкоза, фруктоза, аскорбиновая кислота) и H_2O_2 и люминола с H_2O_2 введение катионных ПАВ увеличивает интенсивность хемилюминесценции на порядок около 10^2 раз.

Недостатки метода

- ◆ Не многие в-ва способны люминесцировать
- ◆ Тонкий подбор индикатора к данной реакции
- ◆ ?????