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 СПЕКТРОСКОПИ-ЧЕСКИХ 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, skopeo – 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 – ЛЮМИНЕС-ЦЕНЦИЯ

Спектроскопия с поглощением излучения

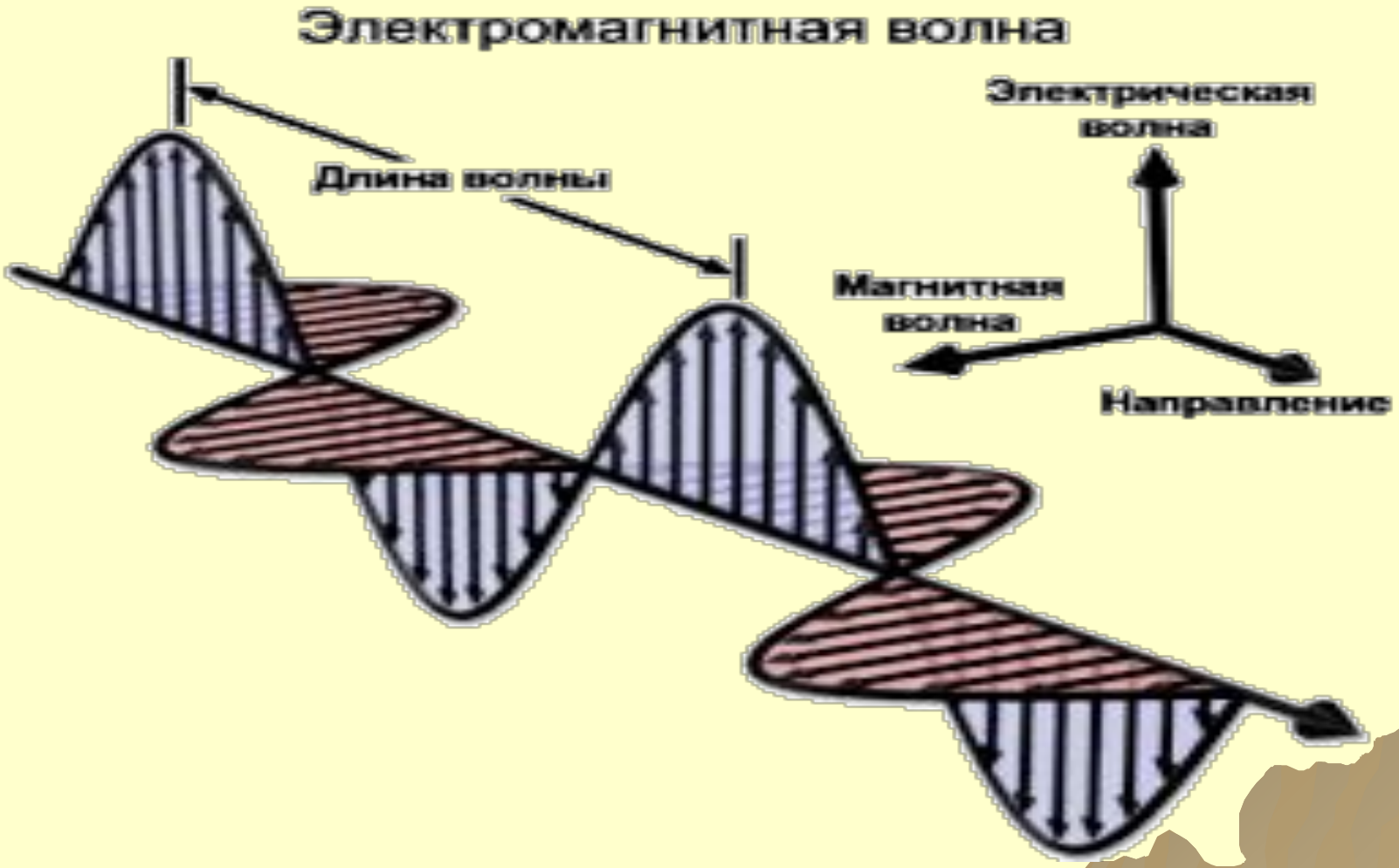
- Методы атомной спектроско-пии - ААС, (ЯМР, ЭПР)
-
- Методы молекуляр-ной спектроско-пии:
- УФ+вид- ИК-КР-

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.

$$\lambda = [м]$$

1 мкм = 10^{-6} м

1 нм = 10^{-9} м

1 Å = 10^{-10} м

Основные параметры ЭМВ

- Частота (υ) – число колебаний в 1 секунду.

$$\upsilon = [c^{-1}] = [Гц]$$

1 МГц = 10^6 Гц

1 ГГц = 10^9 Гц

$$\lambda \cdot \upsilon = c$$

c – скорость распространения волны в данной среде.

Для ЭМВ $c = \frac{c_0}{n}$

c_0 – скорость распространения света в вакууме;

$c_0 = 3 \cdot 10^8$ м/с

n – показатель преломления среды

Основные параметры ЭМВ

- Частота (υ) – число колебаний в 1 секунду.

$$\upsilon = [c^{-1}] = [Гц]$$

1 МГц = 10^6 Гц

1 ГГц = 10^9 Гц

$$\lambda \cdot \upsilon = c$$

c – скорость распространения волны в данной среде.

Для ЭМВ $c = \frac{c_0}{n}$

c_0 – скорость распространения света в вакууме;

$c_0 = 3 \cdot 10^8$ м/с

n – показатель преломления среды

Взаимосвязь между волновой и корпускулярной природой ЭМИ

- Частота (υ) – число колебаний в 1 секунду.

$$\upsilon = [c^{-1}] = [Гц]$$

1 МГц = 10^6 Гц

1 ГГц = 10^9 Гц

$$\lambda \cdot \upsilon = c$$

c – скорость распространения волны в данной среде.

Для ЭМВ $c = \frac{c_0}{n}$

c_0 – скорость распространения света в вакууме;

$c_0 = 3 \cdot 10^8$ м/с

n – показатель преломления среды

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

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

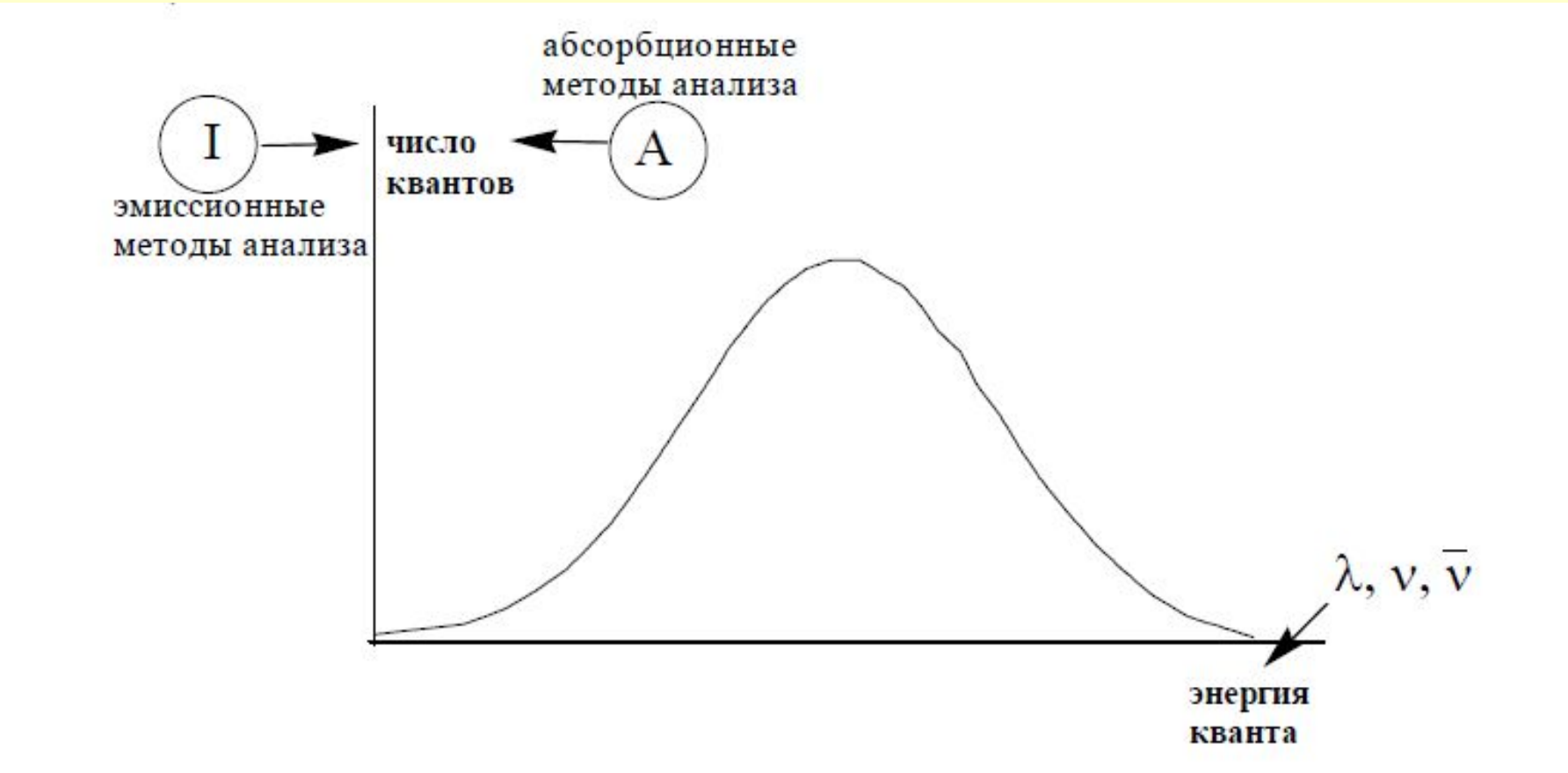
Частота такого излучения будет равна

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

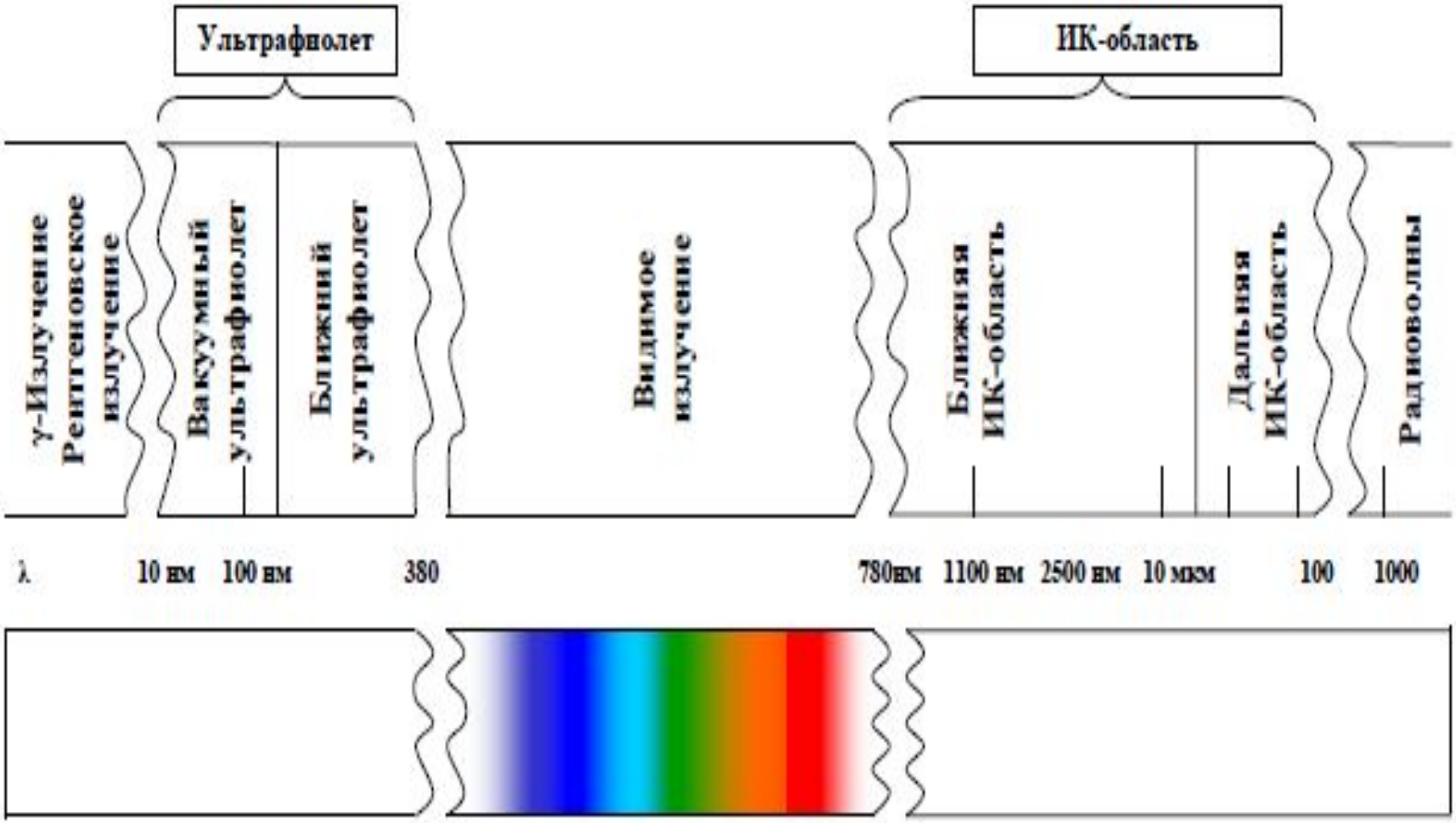
Спектр

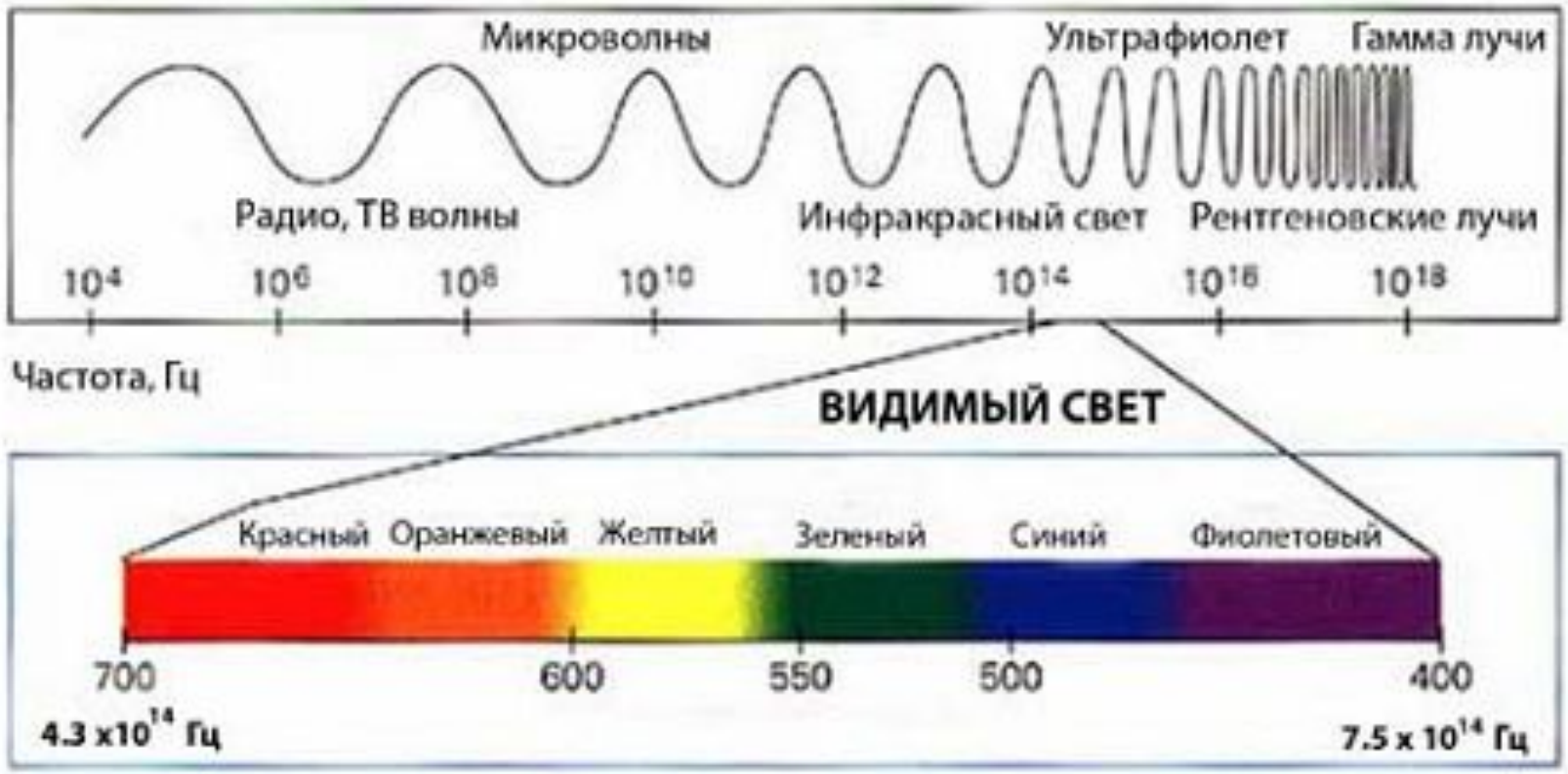
- Электромагнитный спектр – совокупность всех энергий ЭМИ.
- Спектр (спектроскопические методы анализа) – зависимость между энергией кванта и числом квантов, обладающих данной энергией.

Примерный вид спектра поглощения / испускания



Спектр ЭМИ


Ультрафиолет
ИК-область
γ-Излучение
Рентгеновское
излучение
Вакуумный
ультрафиолет
Ближний
ультрафиолет
Видимое
излучение
Ближняя
ИК-область
Дальняя
ИК-область
Радиоволны
λ
10 нм
100 нм
380
780нм
1100 нм
2500 нм
10 мкм
100
1000



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	электроно-спиновые переходы ядерно-спиновые переходы	спектроскопия ЭПР спектроскопия ЯМР

Классификация по виду частиц, взаимодействующих с ЭМИ.

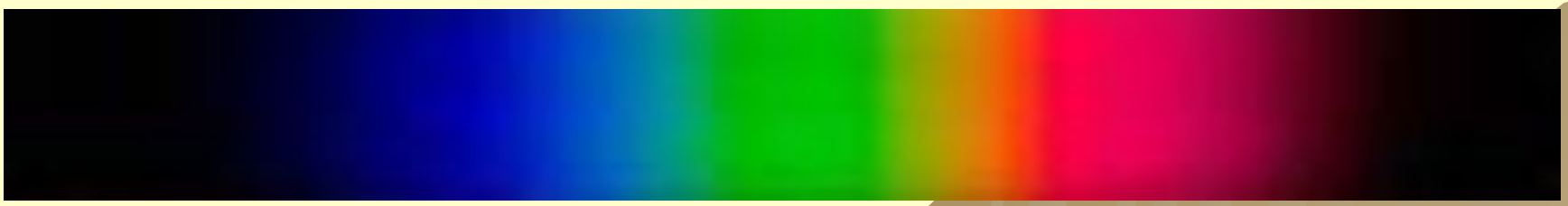
- Атомные спектроскопические МА
- Молекулярные спектроскопические МА

Виды спектров

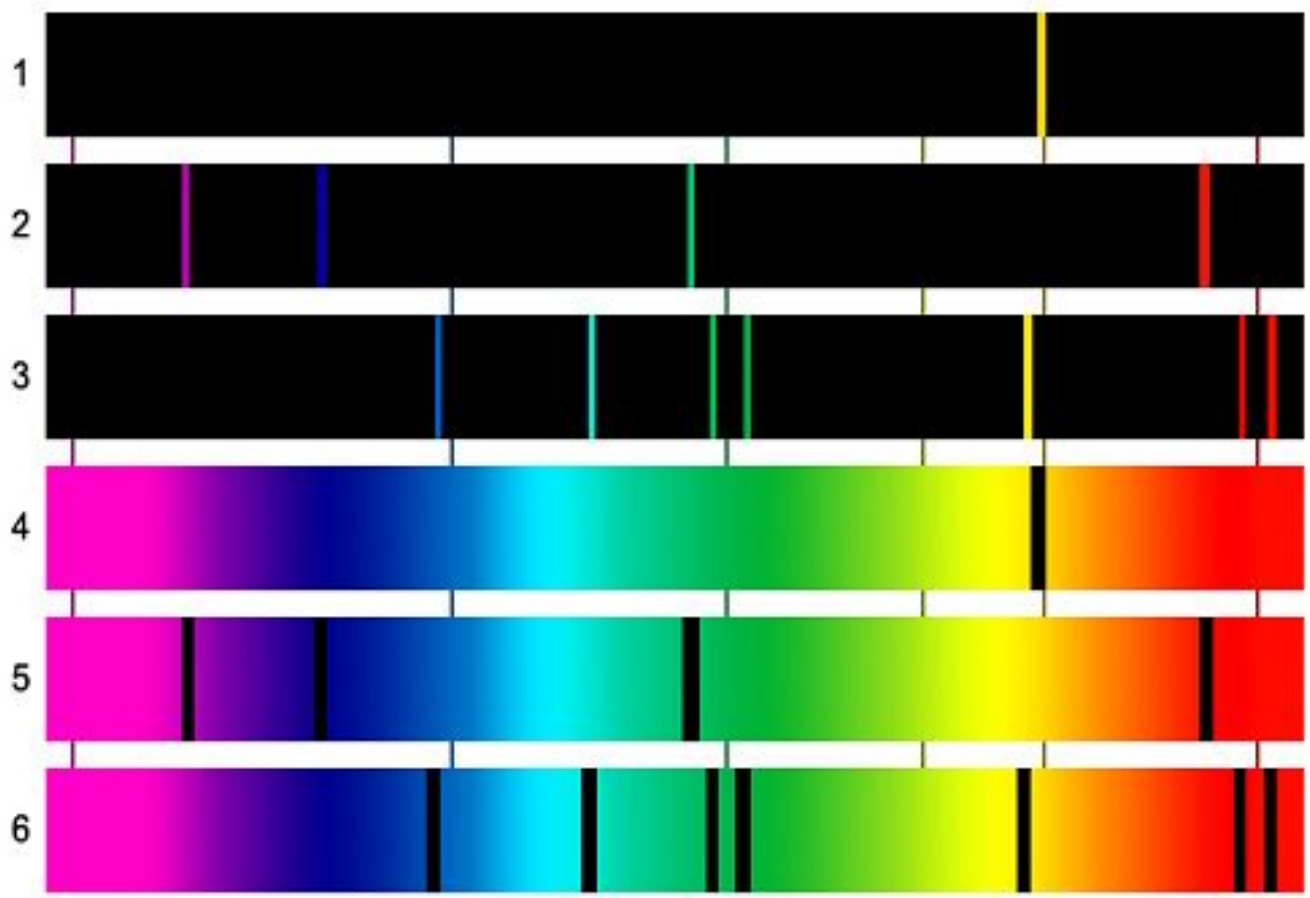
- Линейчатые

- 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

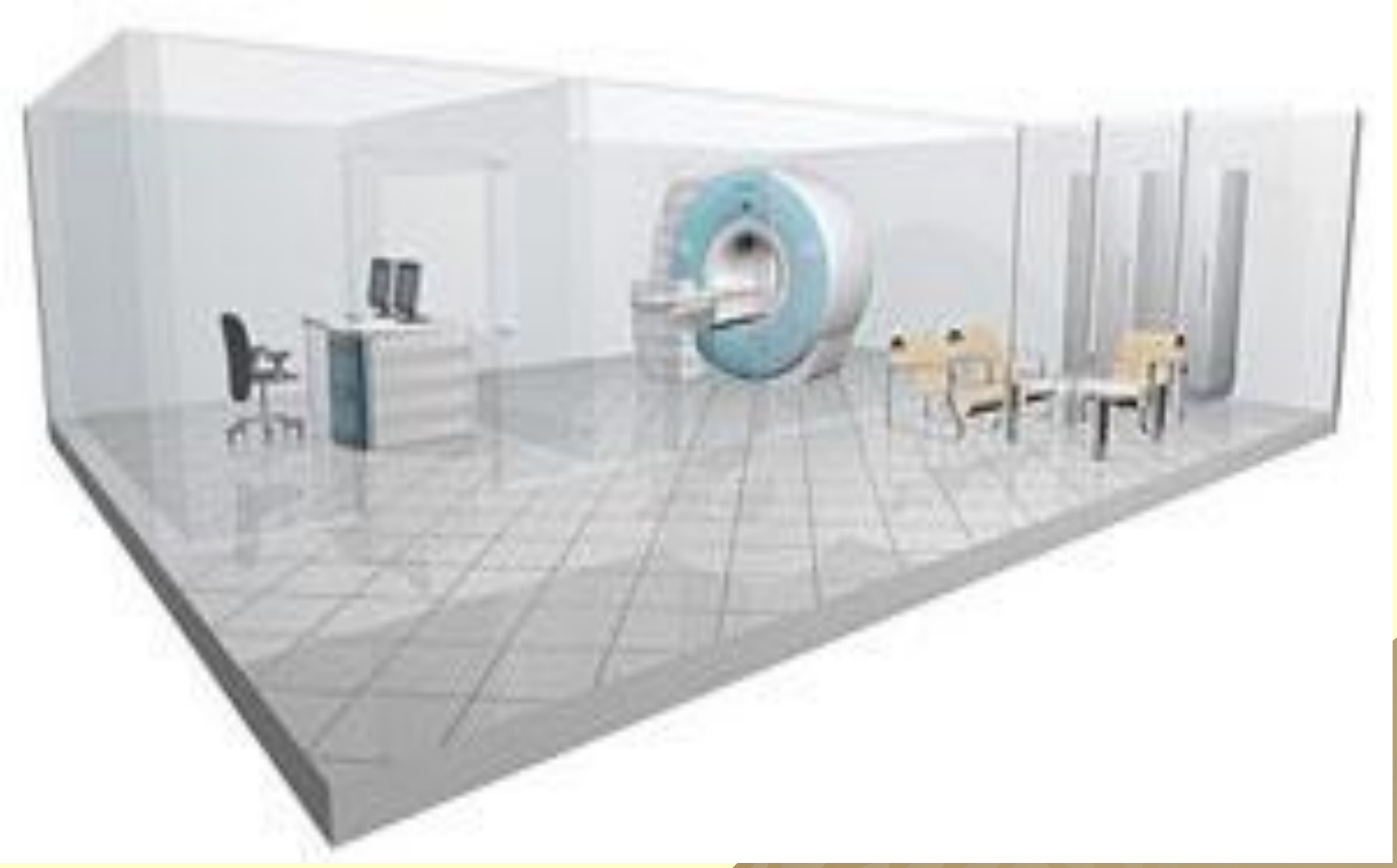
Поглощение (абсорбция) излучения - ААС

- 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. ^{1}H(ПМР), ^{13}C, ^{15}P, ^{13}N.
- МРТ – ПМР ОТ БИОЛОГИ-ЧЕС-КИХ 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	ИЗЛУЧЕНИЕ	ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ
(ААС)	(АЭС	(АФС, РФлА)

Соотношение числа атомов в основном и возбужденном состояниях –

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

$$\frac{N_e}{N_0} = \frac{g_0}{g_e} e^{-(E_e - E_0)/kT}$$

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	$9{,}9\cdot10^{-6}$	$5{,}9\cdot10^{-4}$	$2{,}6\cdot10^{-1}$
Ca	422,7	$1{,}2\cdot10^{-7}$	$3{,}7\cdot10^{-5}$	$1{,}0\cdot10^{-1}$
Zn	213,8	$7{,}3\cdot10^{-15}$	$5{,}4\cdot10^{-10}$	$3{,}6\cdot10^{-3}$

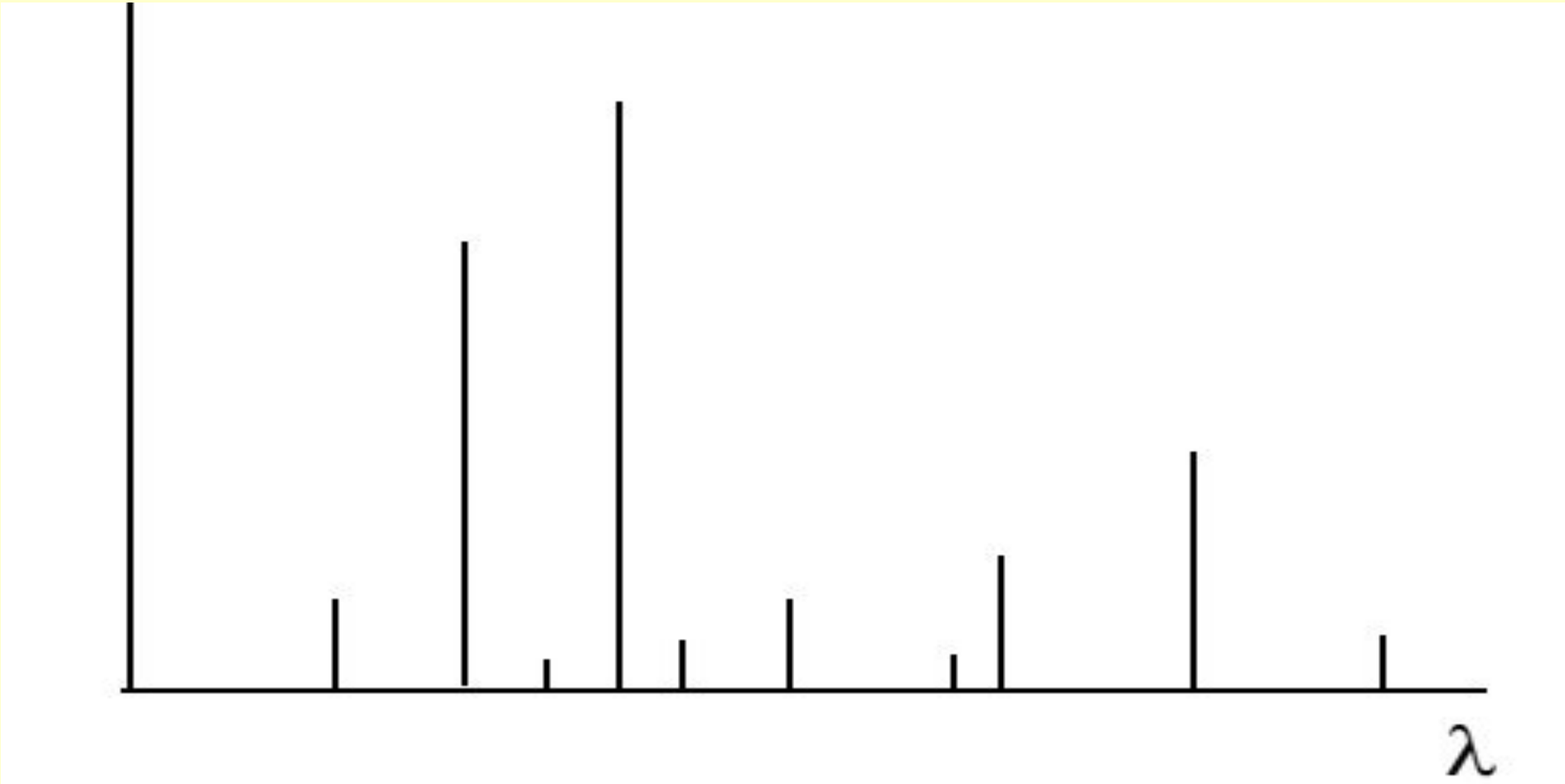
ВЫВОД

- ЛИШЬ ОЧЕНЬ НЕБОЛЬШАЯ ЧАСТЬ АТОМОВ НАХОДИТСЯ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

РЕЗОНАНСНАЯ ЛИНИЯ

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

СХЕМА СПЕКТРА



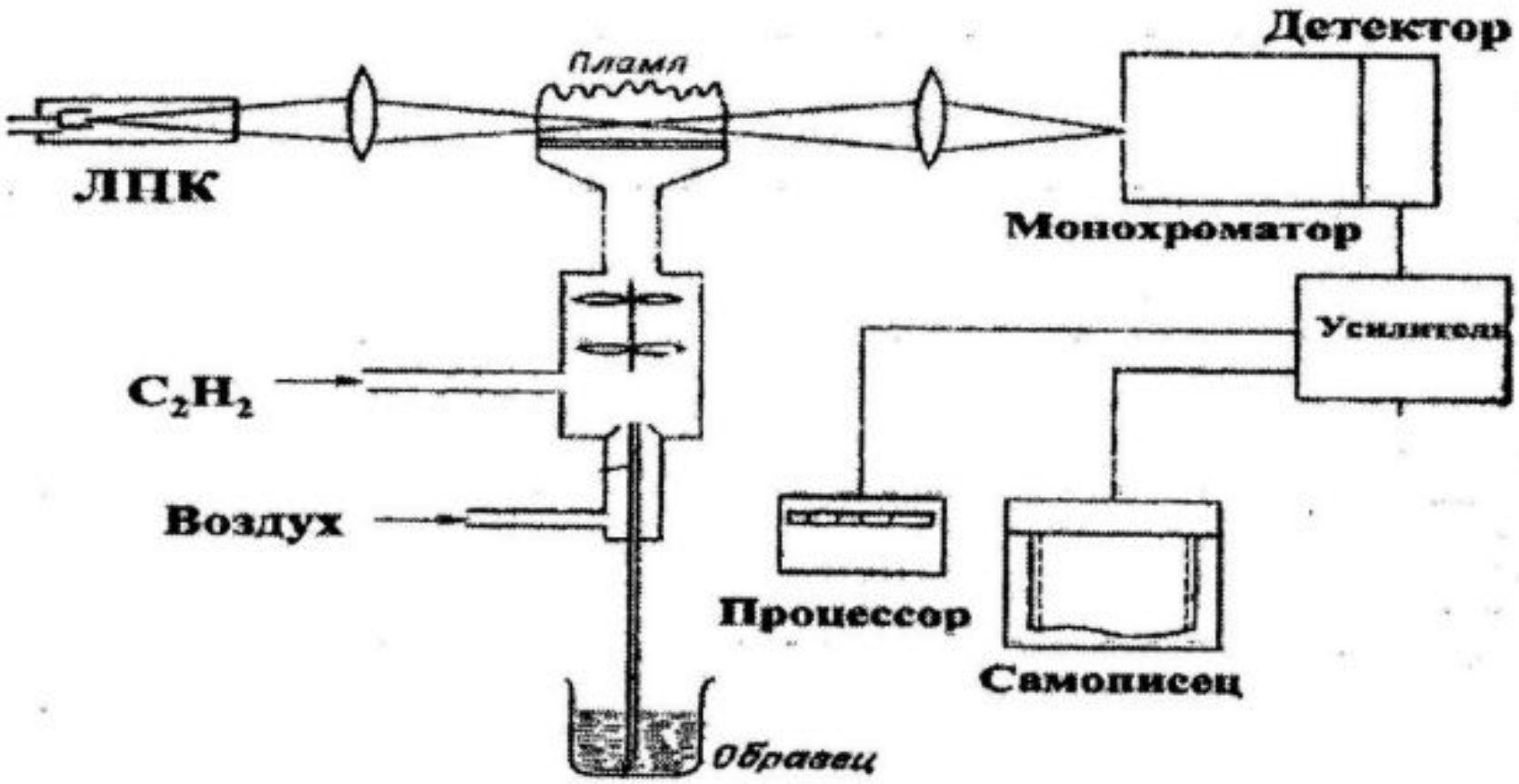
ААС И АЭС

- 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



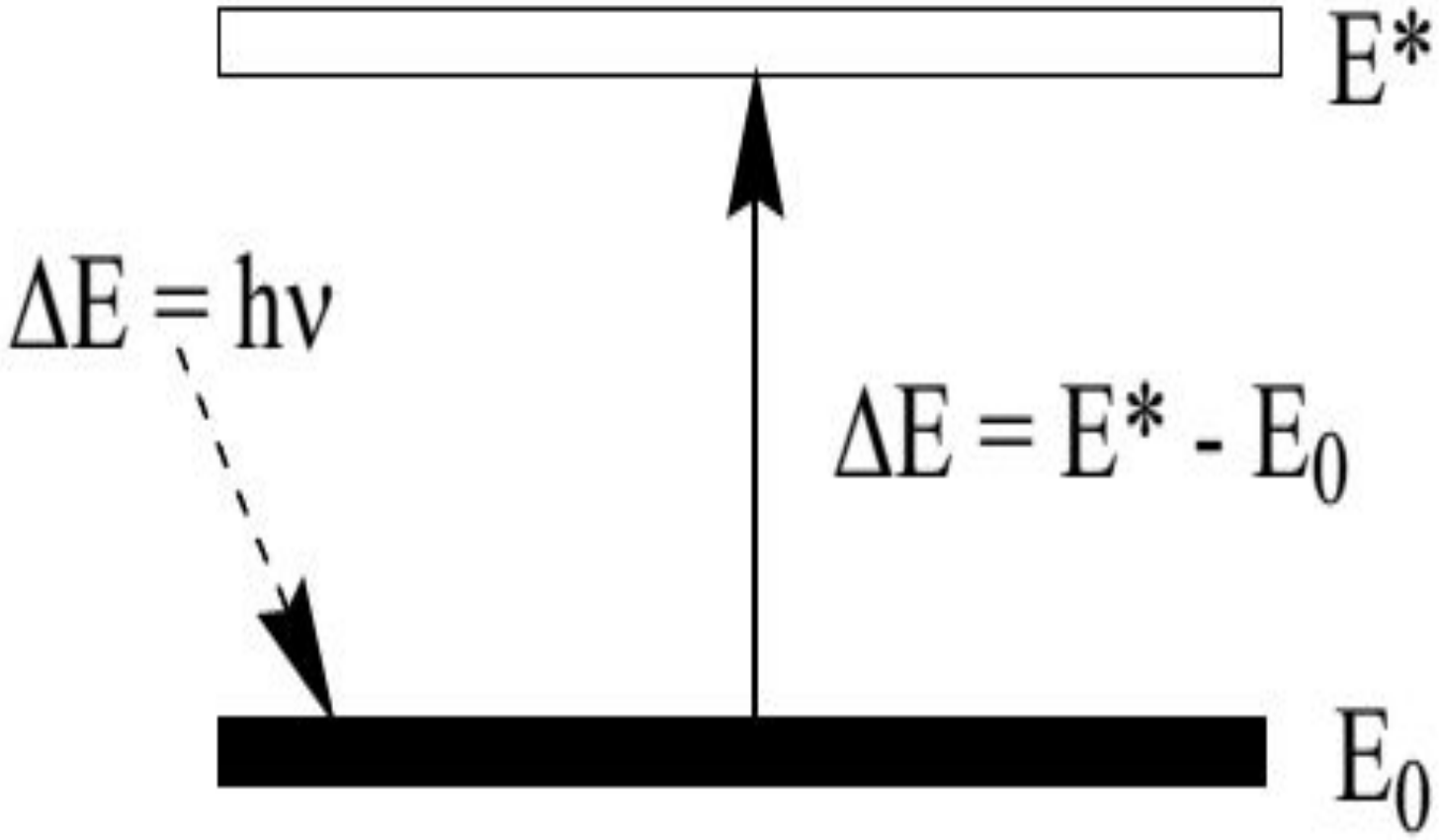


Схема процесса, лежащего в основе ААС

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

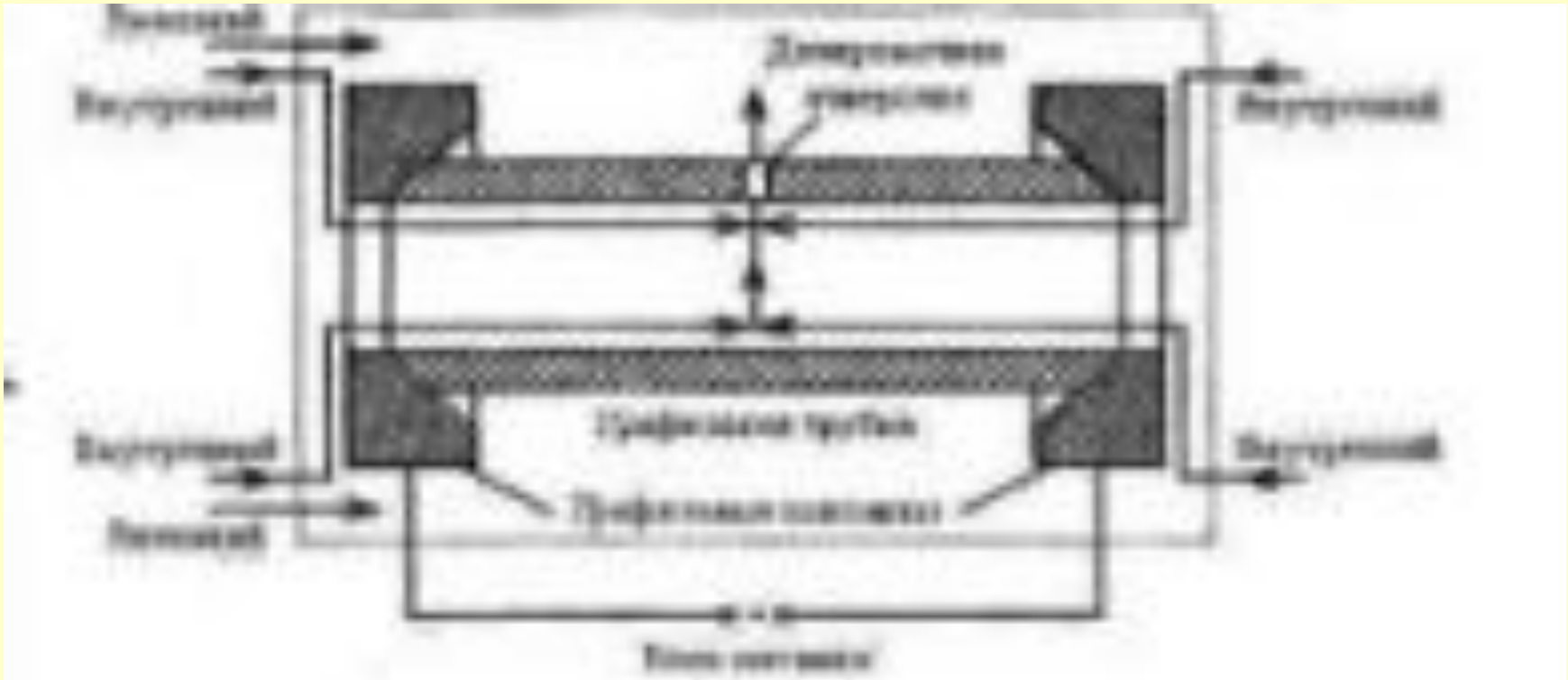


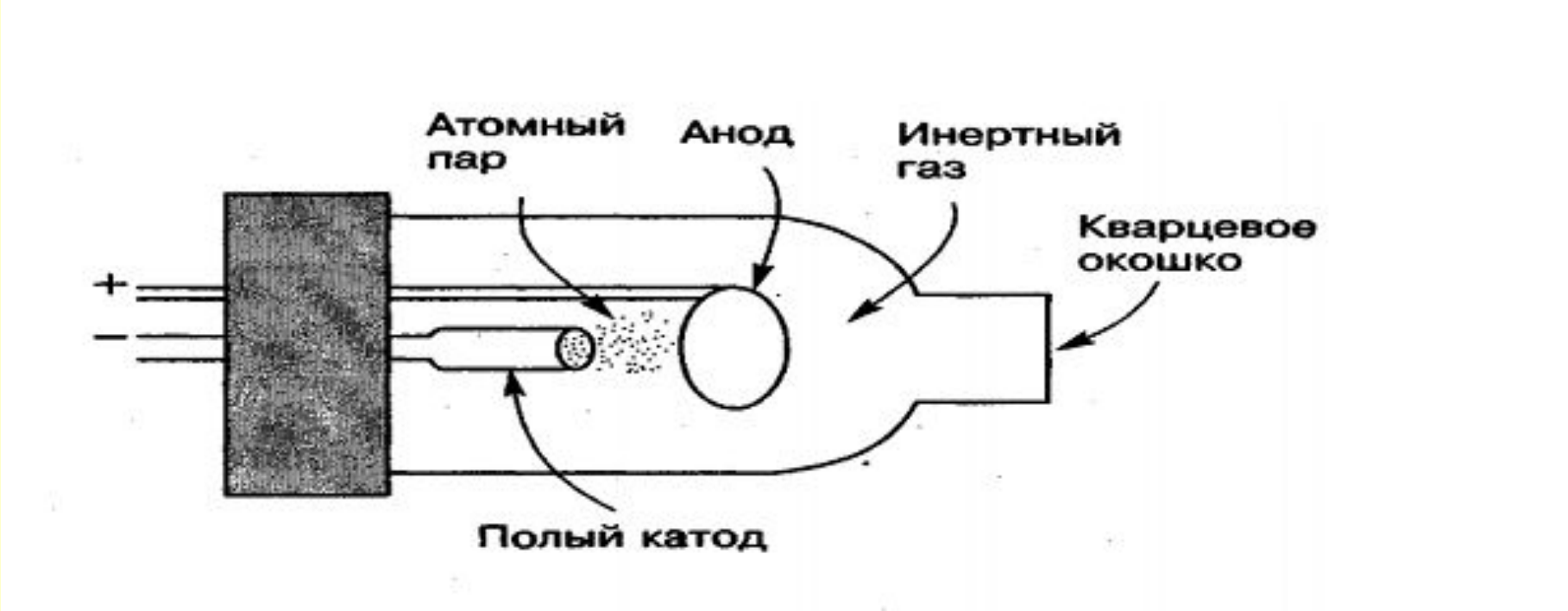
Схема печи Массмана с внешним и внутренним потоками защитного газа

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

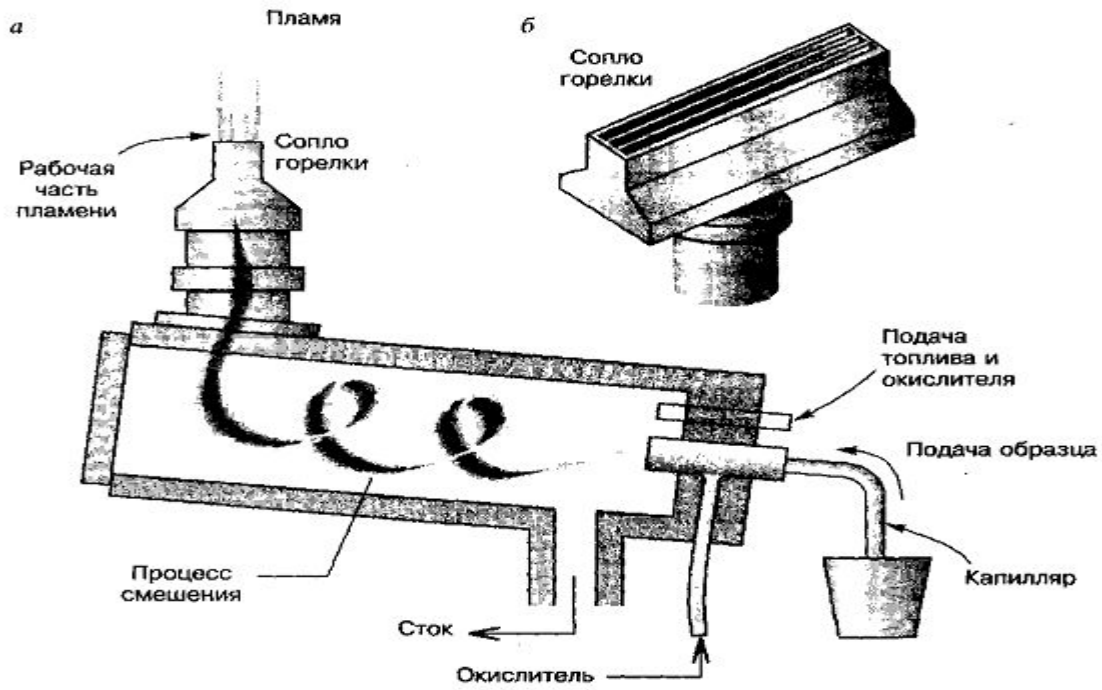


Рис 9. Горелка со смесительной камерой

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_2O	2955	180
Водород-аргон-воздух	1577	

МЕТОД «ХОЛОДНОГО ПАРА»

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

$$Hg^{2+} + Sn^{2+} \leftrightarrow Hg\uparrow + {}^{4+}$$

$$Hg^{2+} + Ge^{2+} + 2\,H_2O \leftrightarrow Hg\uparrow + GeO_2 + 4\,H^+$$

$$2\,NaBH_4 + Hg^{2+} + 2\,Cl^- + 6\,H_2O \leftrightarrow Hg\uparrow + 2H_3BO_3 + 2NaCl + 7H_2\uparrow$$

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 ОПРЕДЛЕНИЯ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ БОЛЕЕ 70 ЭЛЕМЕНТОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ И НЕКОТОРЫХ НЕМЕТАЛЛОВ

- Частота (υ) – число колебаний в 1 секунду.

$$\upsilon = [c^{-1}] = [Гц]$$

1 МГц = 10^6 Гц

1 ГГц = 10^9 Гц

$$\lambda \cdot \upsilon = c$$

c – скорость распространения волны в данной среде.

Для ЭМВ $c = \frac{c_0}{n}$

c_0 – скорость распространения света в вакууме;

$c_0 = 3 \cdot 10^8$ 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	$9{,}9\cdot10^{-6}$	$5{,}9\cdot10^{-4}$	$2{,}6\cdot10^{-1}$
Ca	422,7	$1{,}2\cdot10^{-7}$	$3{,}7\cdot10^{-5}$	$1{,}0\cdot10^{-1}$
Zn	213,8	$7{,}3\cdot10^{-15}$	$5{,}4\cdot10^{-10}$	$3{,}6\cdot10^{-3}$

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 ЭНЕРГЕИЧЕСКИМИ 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 спектрометрии 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_2O	2955	180
Водород-аргон-воздух	1577	

Длина волны (λ) и цвет линий 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°С-10000°С, что приводит к возбуждению всех элементов. При необходимости температура искры может быть повышена до 12000°С 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.

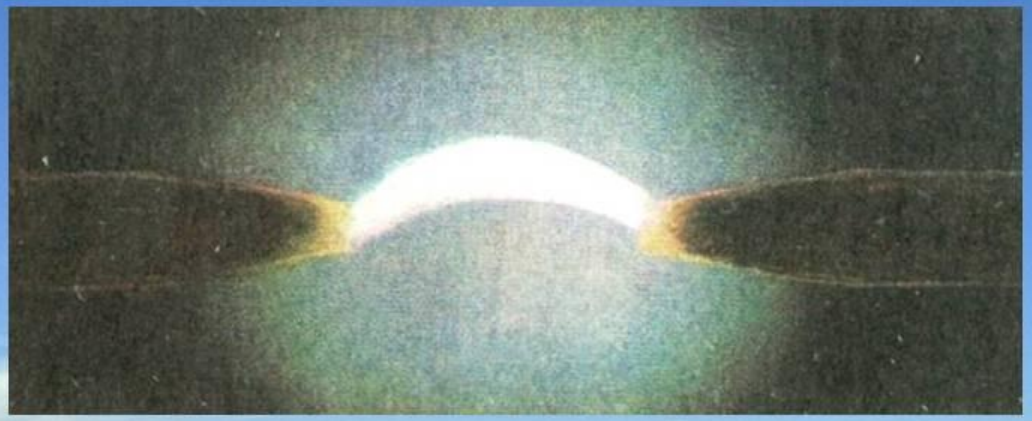
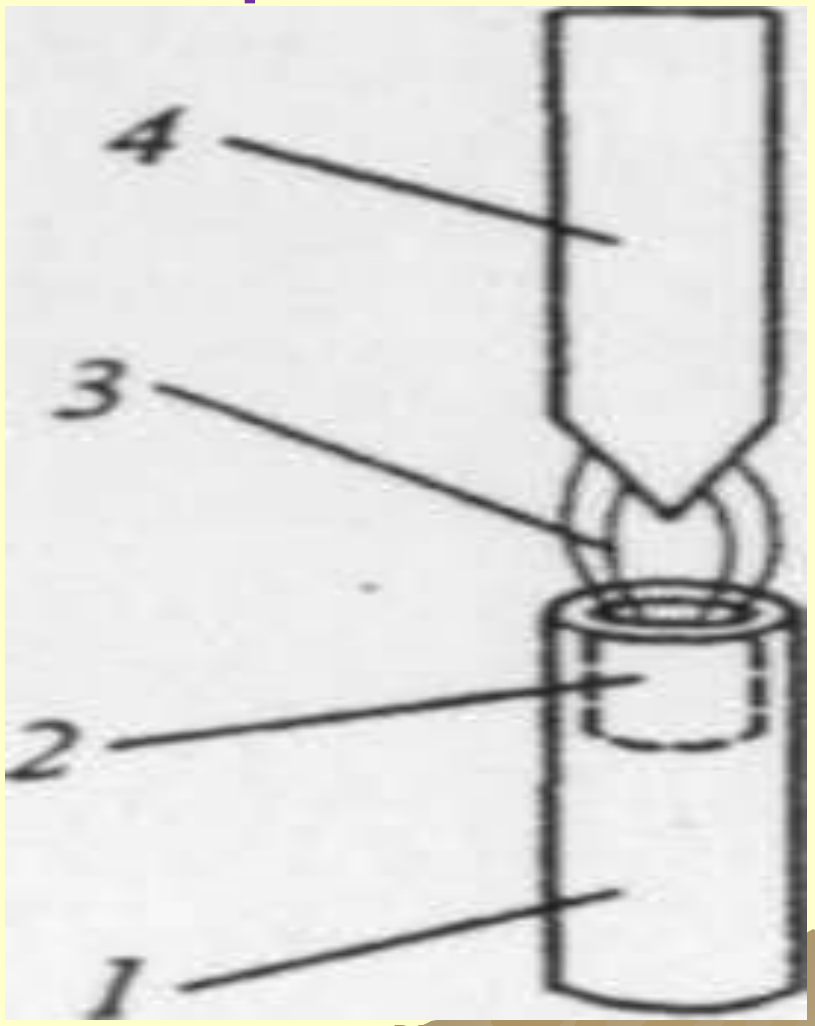


Схема дугового атомизатора для атомно-эмиссионной спектроскопии



Составные части

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

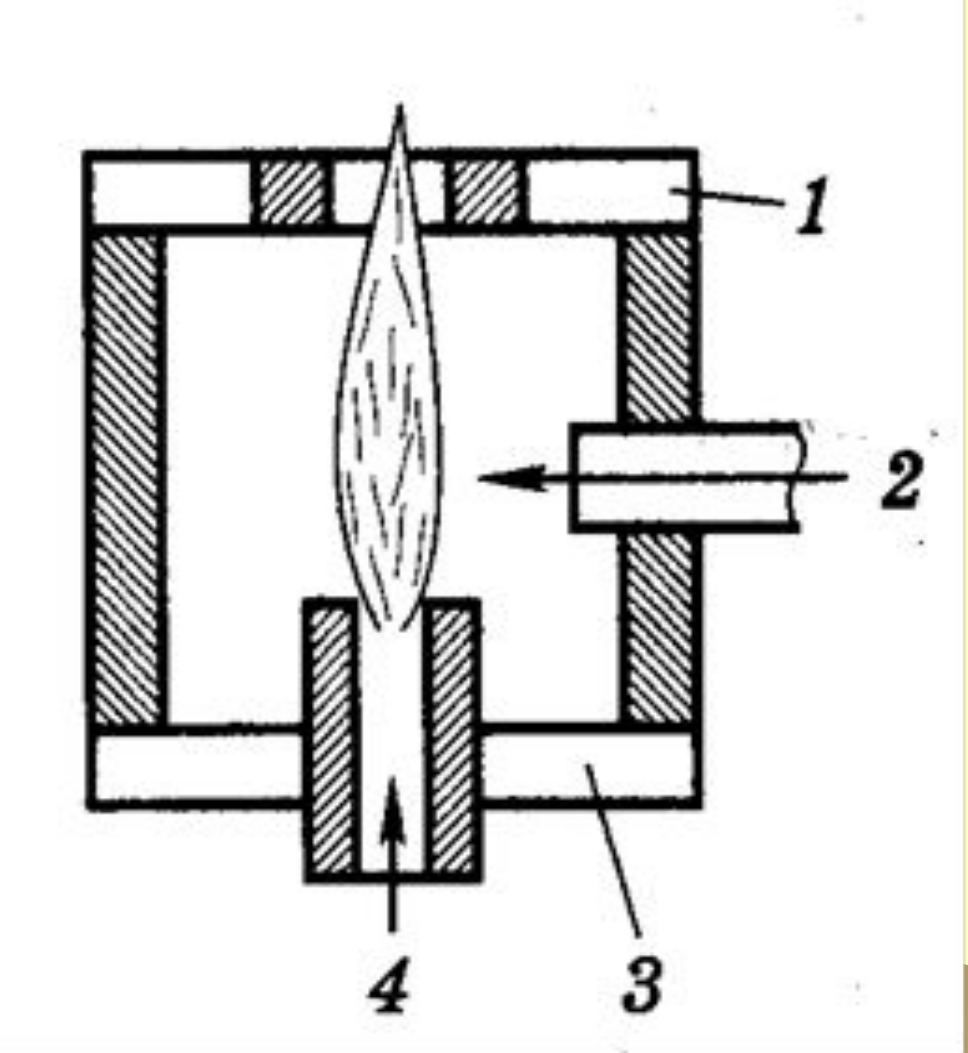
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАЗМЫ

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

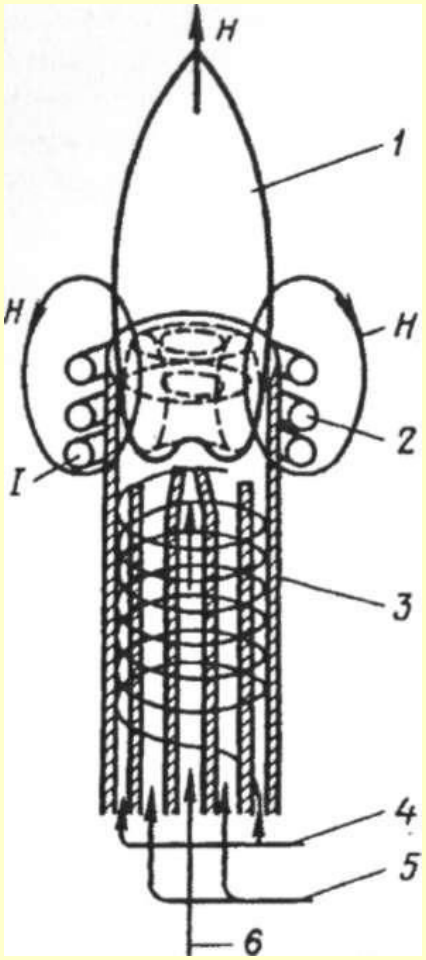
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАЗМЫ

- $E \sim kT$
- В зависимости от условий возбуждения $\sim 10^4$ К

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



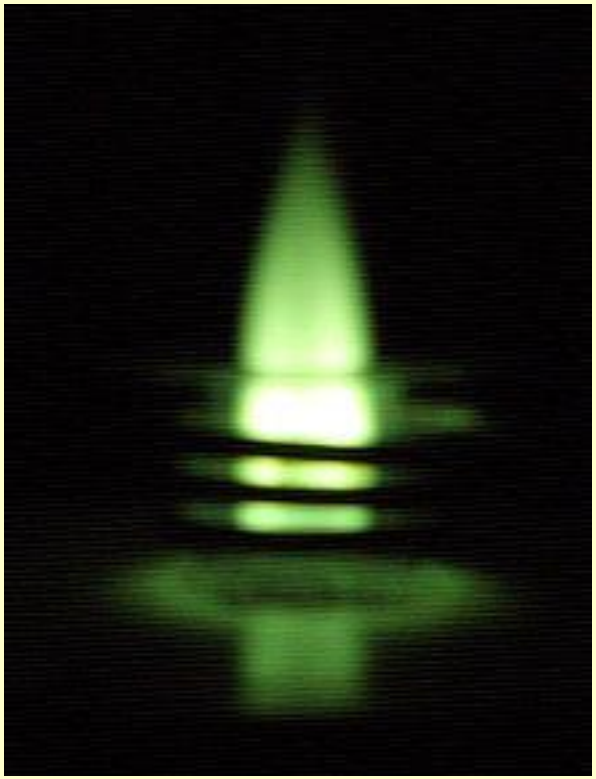
атомизатор с индуктивно связанной плазмой.



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 ICP



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

$$I = aC^{\beta}$$

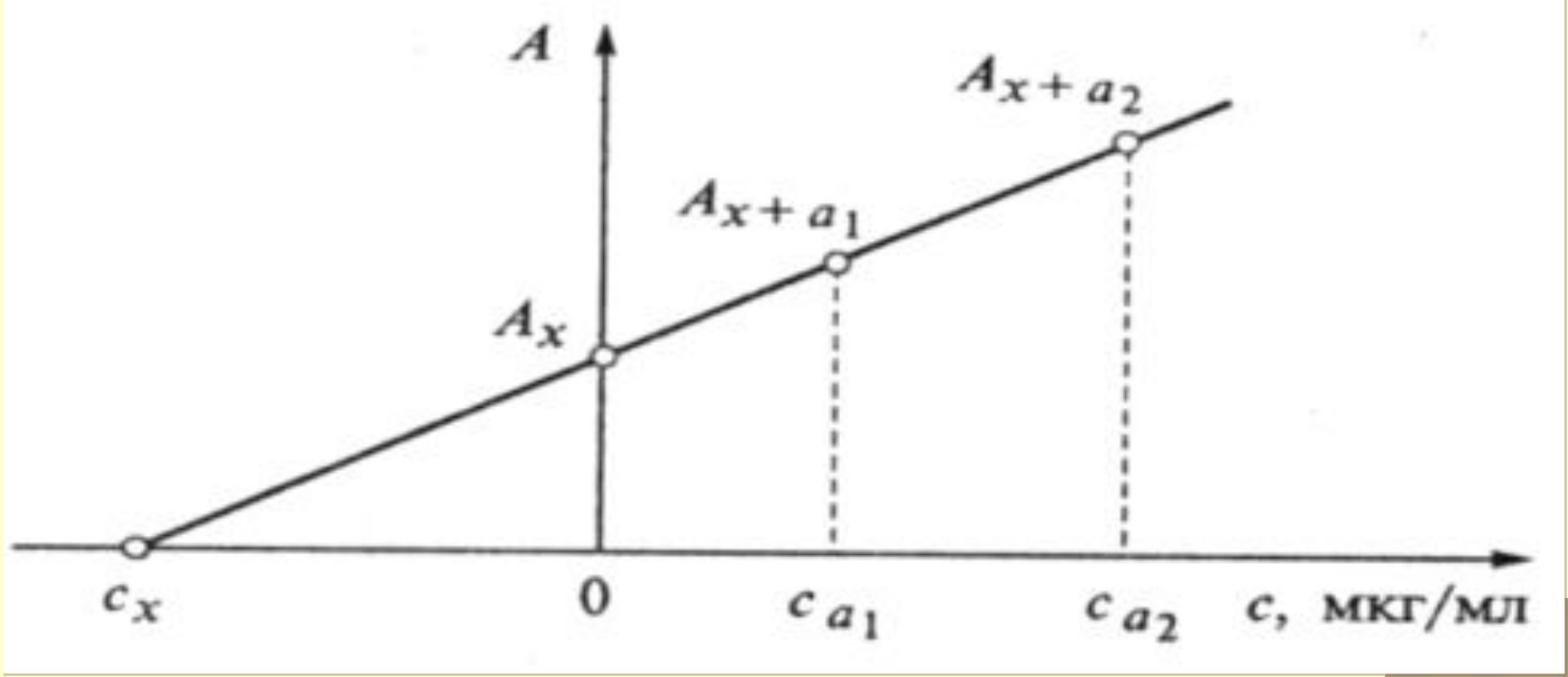
ЛОРАФМИЧЕСКАЯ ФОРМА

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

РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ДОБАВОК

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

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

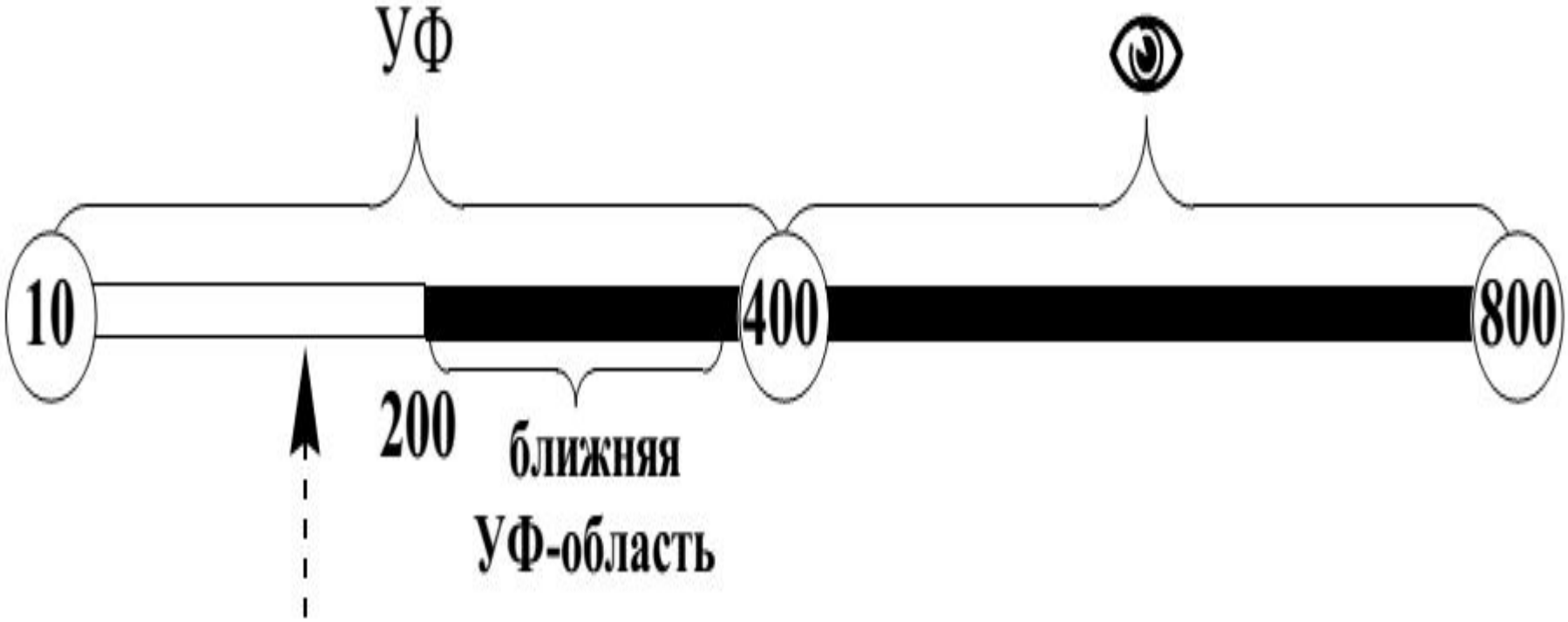
2. ИК-спектроскопия

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

$$E_{эл} > E_{кол} >> E_{вр}$$

ДВА ВИДА СПЕКТРОСКОПИИ

- УВИ-СПЕКТРО-СКОПИЯ (ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ)
- ИК- -СПЕКТРО-СКОПИЯ (ВАЛЕНТНЫЕ

ДВА ВАРИАНТА ИЗМЕРЕНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭМИ

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

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.
- ОСНОВНЫЕ: ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ: Б

Цвета и интервалы длин волн в спектре поглощения белого света (Г. Кристиан, том1)

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 – БУГЕРА-ЛАМБЕРТА-БЕРА

В ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЙ ФОРМЕ

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

В ЛОГАРИФМИЧЕСКОЙ ФОРМЕ

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot C$$

КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ

молярный

ε

удельный

$A_{1см}^{1\%}$

МОЛЯРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ ε

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

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

МОЛЯРНЫЙ

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

УДЕЛЬНЫЙ

концентрация выражена в г/100 мл, а толщина слоя в см

ВЗАИМОСВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

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

ПЕРЕВОД КОНЦЕНТРАЦИЙ

$$C(\text{моль/л}) = \frac{M}{M \cdot 1000}$$

ПЕРЕВОД КОНЦЕНТРАЦИЙ

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

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

ВЗАИМОСВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ

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

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

ЗАКОН БУГЕРА-ЛАМБЕРТА-БЕРА

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

ПРИРОДА ПОГЛОЩЕНИЯ ЭМИ ВЕЩЕСТВОМ

Интенсивность переходов ε

- Критерий – молярный коэффициент поглощения ε
- (ε п---п-*)=1000 - 100000
- (ε n --- п-*)<1000

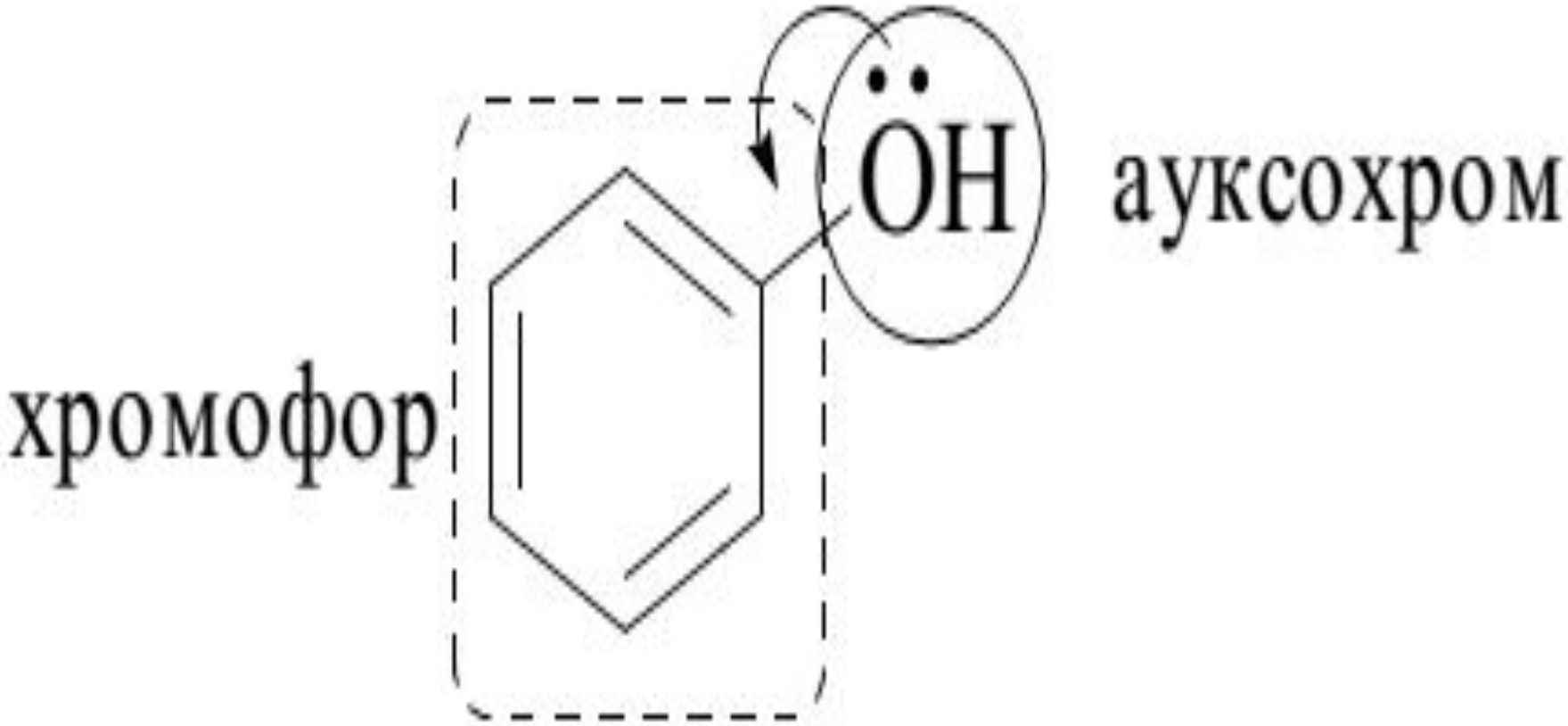
Поглощение УФ-вид излучения

- 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 --- п- сопряжение)

ХРОМОФОРЫ И АУКСОХРОМЫ



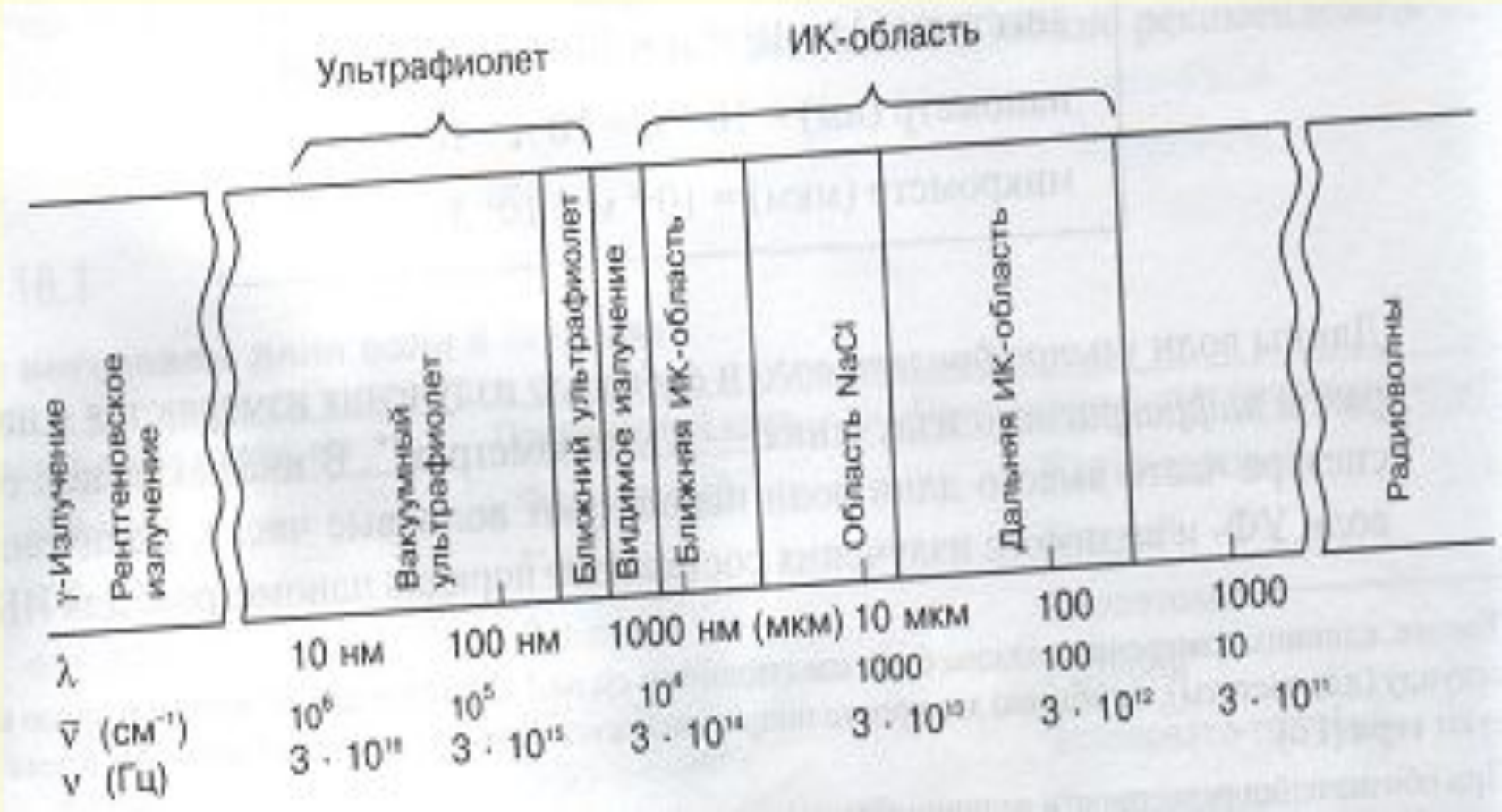
ЭФФКТЫ АУКСОХРОМОВ

- 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

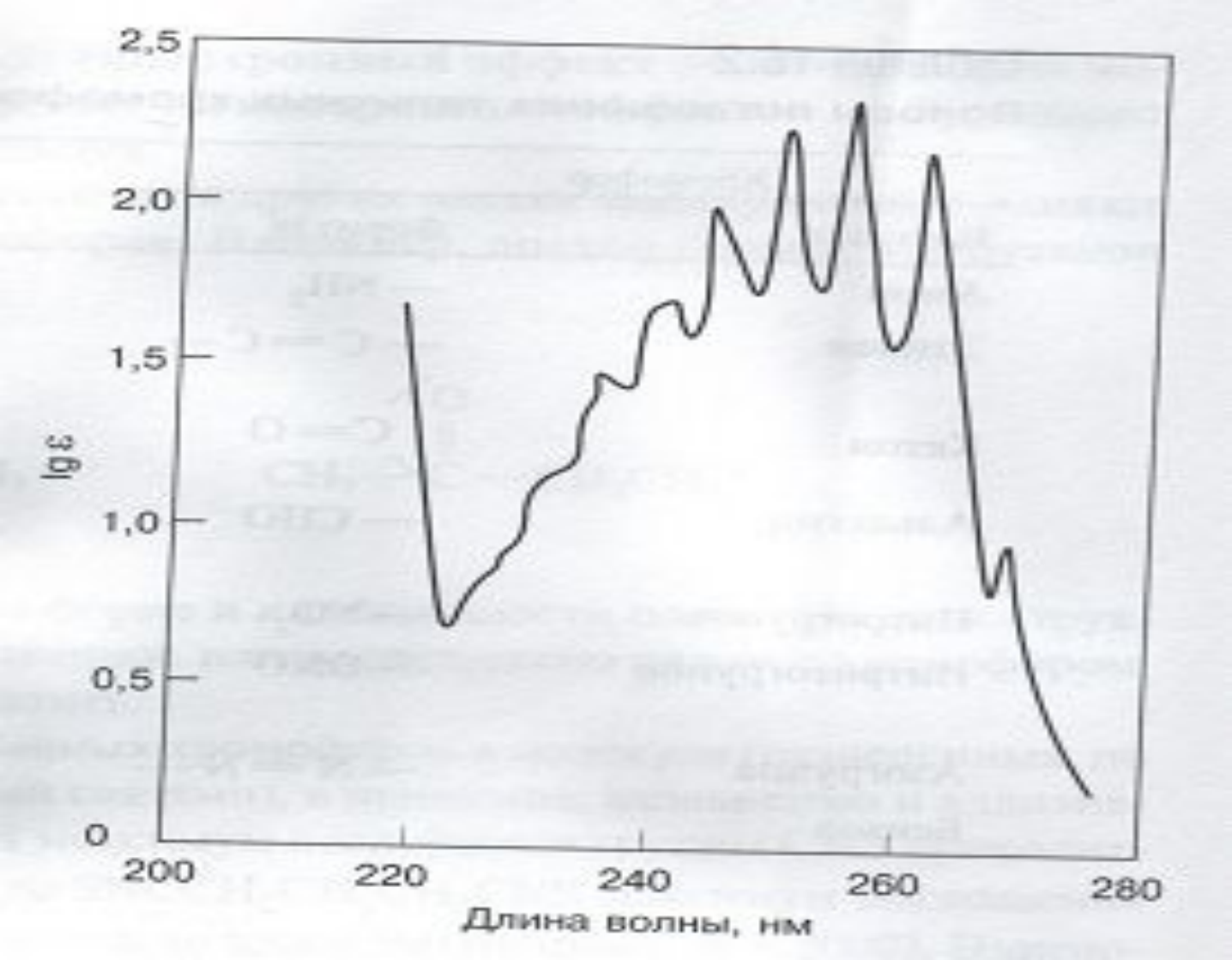
Хромофор			
Название	Формула	λ_{max}, нм	ε_{max}
Амин	$-NH_2$	195	2800
Этилен	$-C=C-$	190	8000
		195	1000
Кетон	$>C=O$	270–285	18–30
Альдегид	$-CHO$	210	Интенсивная
		280–300	11–18
Нитрогруппа	$-NO_2$	210	Интенсивная
Нитритогруппа	$-ONO$	220–230	1000–2000
		300–400	10
Азогруппа	$-N=N-$	285–400	3–25
Бензол		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 –(λ=200нм, ε=69000) интенсивная +
  +(λ=230-270нм, ε=170)
- слабая полоса с тонкой структурой, обусловленная разрешенными колебательными переходами

УФ-спектр поглощения бензола



Поглощение ароматическими системами (производными бензола, сопряженными системами)

- (-OH) , (-OCH_3), (-NH_2), (-NO_2) (альдегидная –CHO) – батохромный сдвиг и увеличение поглощения в 10раз; n --- π- сопряжение
- Галогены, метил (CH_3) -

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 (ε=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. РЕАКЦИЯМ

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 ФОТОМЕТРИЯ – РЕАКЦИЯ +ЭКСТРАКЦИЯ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

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

- Частота (υ) – число колебаний в 1 секунду.

$$\upsilon = [c^{-1}] = [Гц]$$

1 МГц = 10^6 Гц

1 ГГц = 10^9 Гц

$$\lambda \cdot \upsilon = c$$

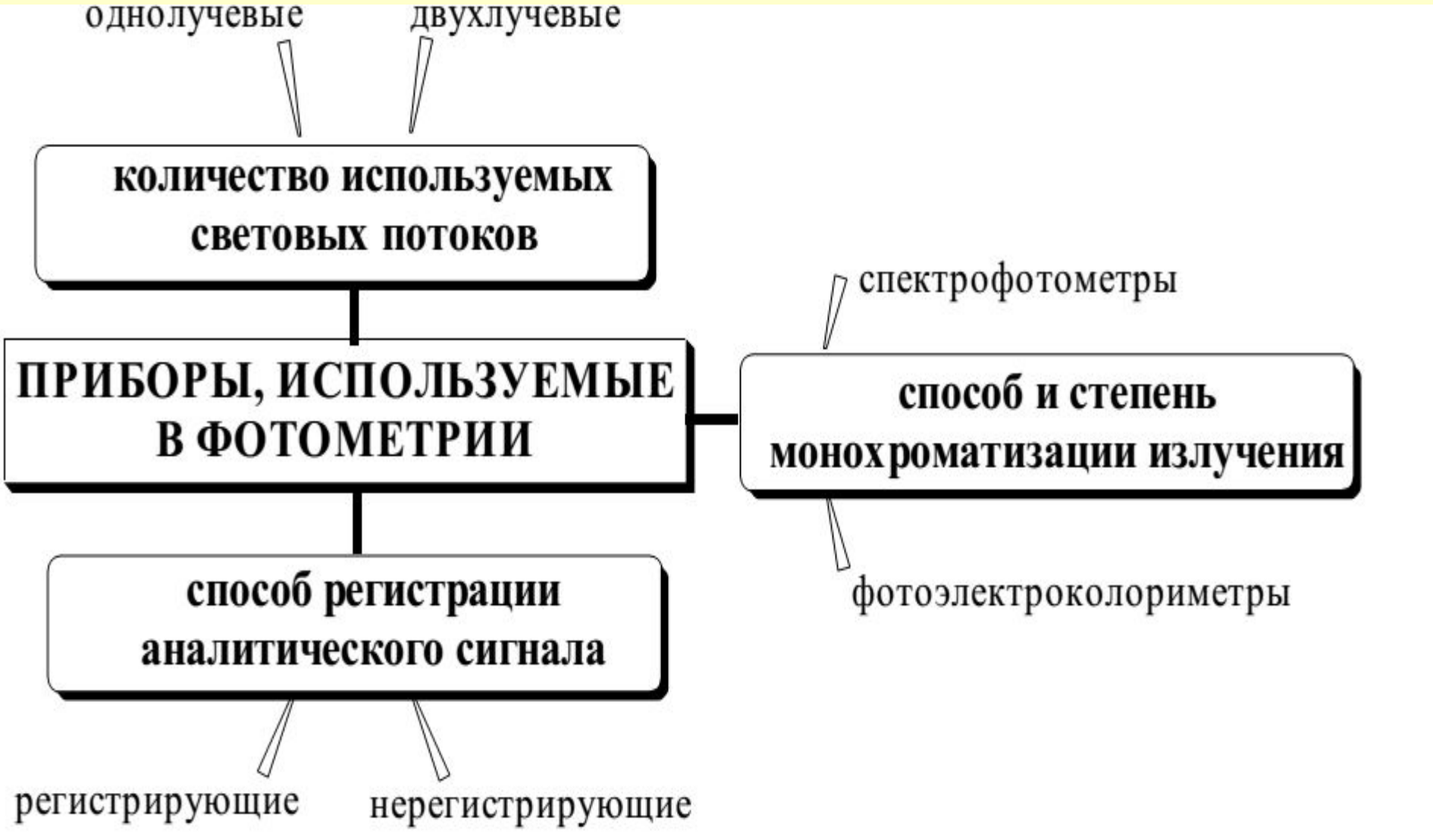
c – скорость распространения волны в данной среде.

Для ЭМВ $c = \frac{c_0}{n}$

c_0 – скорость распространения света в вакууме;

$c_0 = 3 \cdot 10^8$ м/с

n – показатель преломления среды


однолучевые
двухлучевые
количество используемых световых потоков
ПРИБОРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ФОТОМЕТРИИ
способ и степень монохроматизации излучения
спектрофотометры
фотоэлектроколориметры
способ регистрации аналитического сигнала
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)

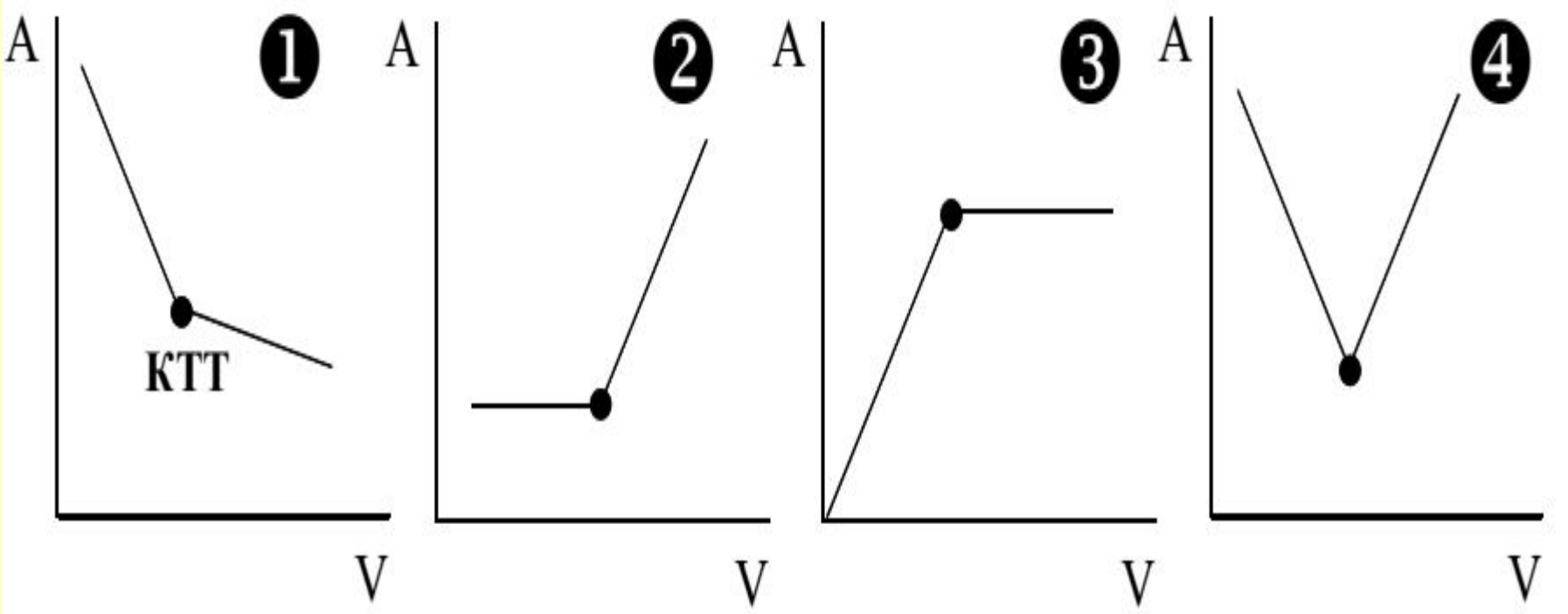


Рис. 20.15. *Различные варианты кривых фотометрического титрования*
1 - поглощает определяемое вещество, 2 - поглощает титрант,
3 – поглощает продукт реакции, 4 – поглощают и определяемое вещество и титрант

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ

$$A_{x,отн} = A_x - A_o = \varepsilon \ell (C_x - C_o)$$

МЕТОДЫ РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИЙ

- 1) ГРАФИЧЕСКИЙ;
- 2) РАСЧЕТНЫЙ

Фармацевтический анализ (УФ-спектроскопия)

Применяется в клиническом анализе

- Барбитураты в щелочном растворе (λ=252нм)
- NADH (λ=340нм)
- Креатитнин крови в щелочном растворе в пикрат ионом комплекс (λ=490нм)
- Мочевая кислота + фосфоровольфрамат продукт восстановления (λ=680нм)
- Молибденовая синь (λ=660нм) – 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

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 спектроскометрическ их методов анализа, основанных на явлении люминесценции

Люминофоры

Кристаллофосфорами называют сложные неорганические кристаллы, способные люминесцировать.

Переходы при излучении атомов

ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

По длительности послесвечения люминеценция 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=+/-½
- 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. Следова-тельно - можно наблюдать невооруженным глазом.

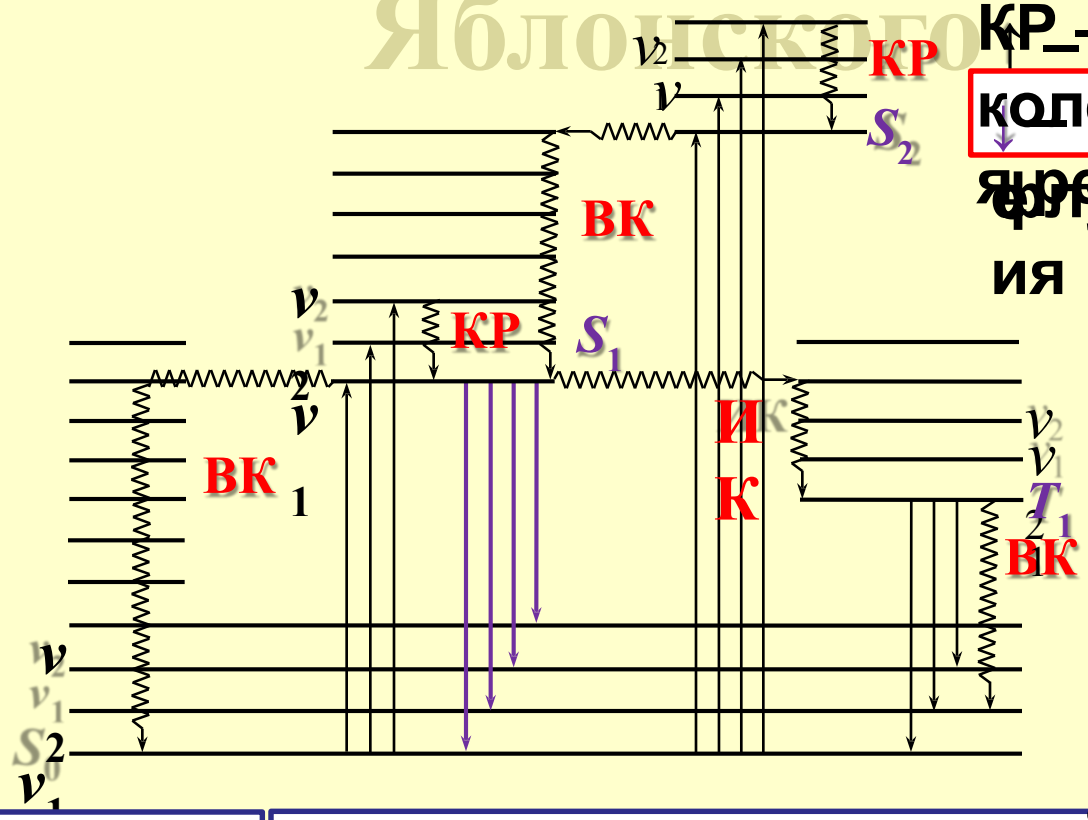
Фосфоресценция

- Излучательный переход между состояниями, имеющими разную мультиплетность.

Переходы при излучении атомов

БЕЗ-ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Механизм люминесценции/Диаграмма Яблонского



КР – колебательная релаксация

флуоресценция

ВК – внутренняя конверсия

ИК – интеркомбина- ционный 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 преходе из которого в основное состояние испускается квант люминесценции hv:
- $A + B \rightarrow AB^* \rightarrow AB + h\nu$

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

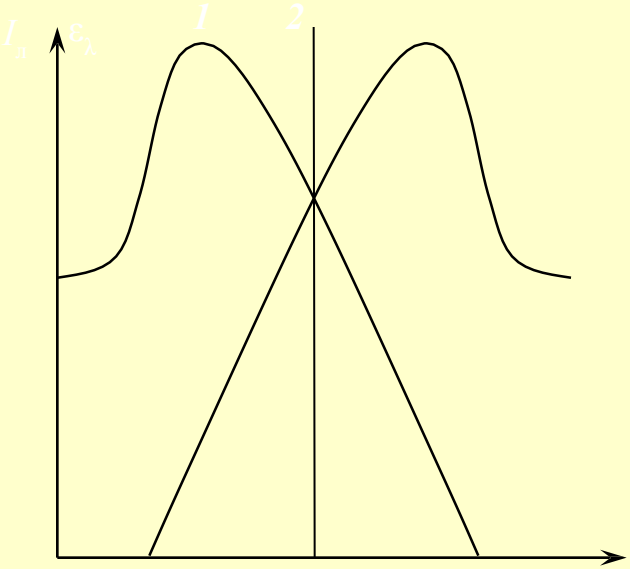
- Как правило, спектр люминесценции в целом и его максимум всегда сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону больших длин волн (меньших энергий)

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.

Энергетические характеристики 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 лекарственнных 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 хемилюминисцентных 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 с-реде 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

- 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
- ????