

# **Аналитическая химия ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ**

**Разработчики:**

**канд.хим.наук, доцент Л.А. Дрыгунова**

**канд.хим.наук, доцент И.А. Передерина**

**канд.хим.наук, доцент Л.А. Зейле**

# Люминесцентный анализ

- **Люминесценция** – это свечение вещества, возникающее в процессе электронного перехода при возвращении вещества из возбужденного состояния в основное (нормальное).

## Методы люминесцентного анализа

- **Фотолюминесцентный анализ.**  
основан на измерении интенсивности излучения, испускаемого в результате поглощения фотонов УФ- и видимого спектра. Различают *флуоресценцию* и *фосфоресценцию*.

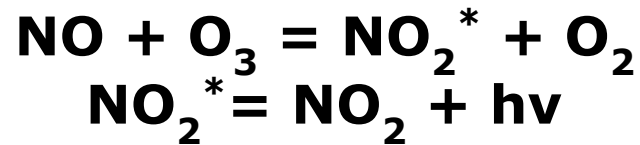
# Методы люминесцентного анализа

- **Хемилюминесценция.**

основана на испускании света молекулами, возбужденными в ходе химической реакции. Испускают свет продукты химической реакции.

Источник возбуждения – энергия химической реакции.

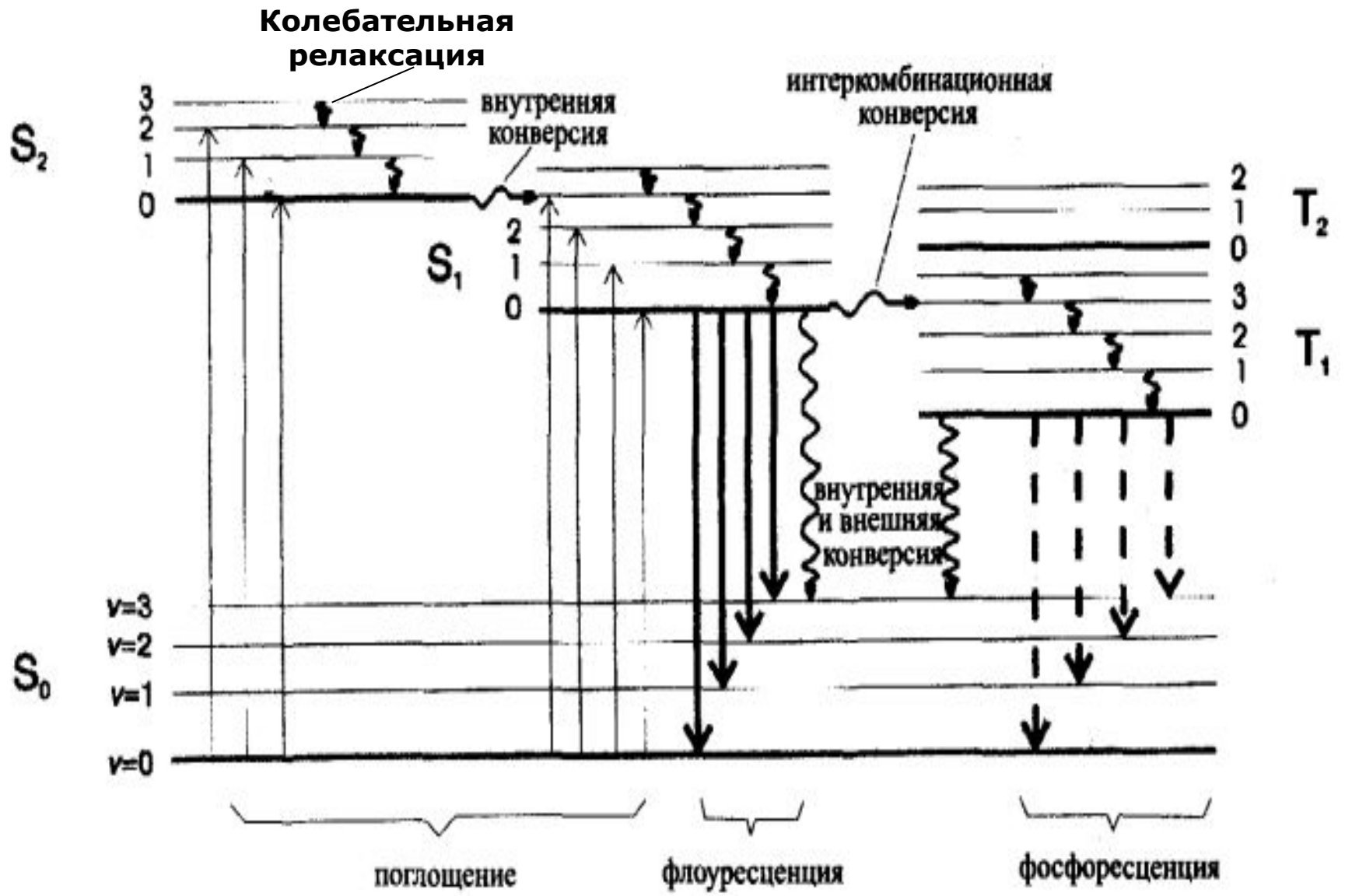
*Например, определение следовых количеств NO*



# Методы люминесцентного анализа

- **Рентгенолюминесция**  
источник возбуждения - рентгеновское излучение.
- **Термолюминесценция**  
источник возбуждения - нагревание.
- **Катодолюминесценция**  
источник возбуждения - поток электронов.
- **Радиолюминесценция**  
источник возбуждения - радиоактивное излучение.
- **Триболюминесценция**  
источник возбуждения - механическое воздействие.
- **Сонолюминесценция**  
источник возбуждения - ультразвук.
- **Ионолюминесценция**  
источник возбуждения - поток ионов щелочных металлов в вакууме.

# Основы фотолюминесцентного анализа



# Основы фотолюминесцентного анализа



# Механизмы возвращения молекулы из возбужденного состояния в основное

## Безызлучательная дезактивация

происходит без излучения света

1. *Внутренняя конверсия*-безызлучательный переход с изменением электронного состояния.
2. *Колебательная релаксация* - безызлучательный переход в пределах одного электронного состояния.
3. *Интеркомбинационная конверсия* - безызлучательный переход с изменением электронного состояния и спина.

# Механизмы возвращения молекулы из возбужденного состояния в основное

## Излучательная дезактивация

происходит с излучением света

1. *Флуоресценция* – излучательный переход с низшего возбужденного синглетного состояния в основное. Длительность-  $10^{-9} - 10^{-7}$ с.
2. *Фосфоресценция* - излучательный переход с низшего возбужденного триплетного состояния в основное. Длительность-  $10^{-3} - 10$  с. Вероятность данного перехода в  $10^6$  меньше, чем флуоресценции.



# Основные характеристики люминесценции

- **Спектр возбуждения** – зависимость интенсивности люминесценции (испускаемого света) от длины волны возбуждающего света. В разбавленных растворах спектр возбуждения совпадает со спектром поглощения данного вещества.
- **Спектр люминесценции** – зависимость интенсивности испускаемого света от его длины волны.
- **Энергетический выход люминесценции**

$$\phi_l = E_l / E_{\text{погл}}$$

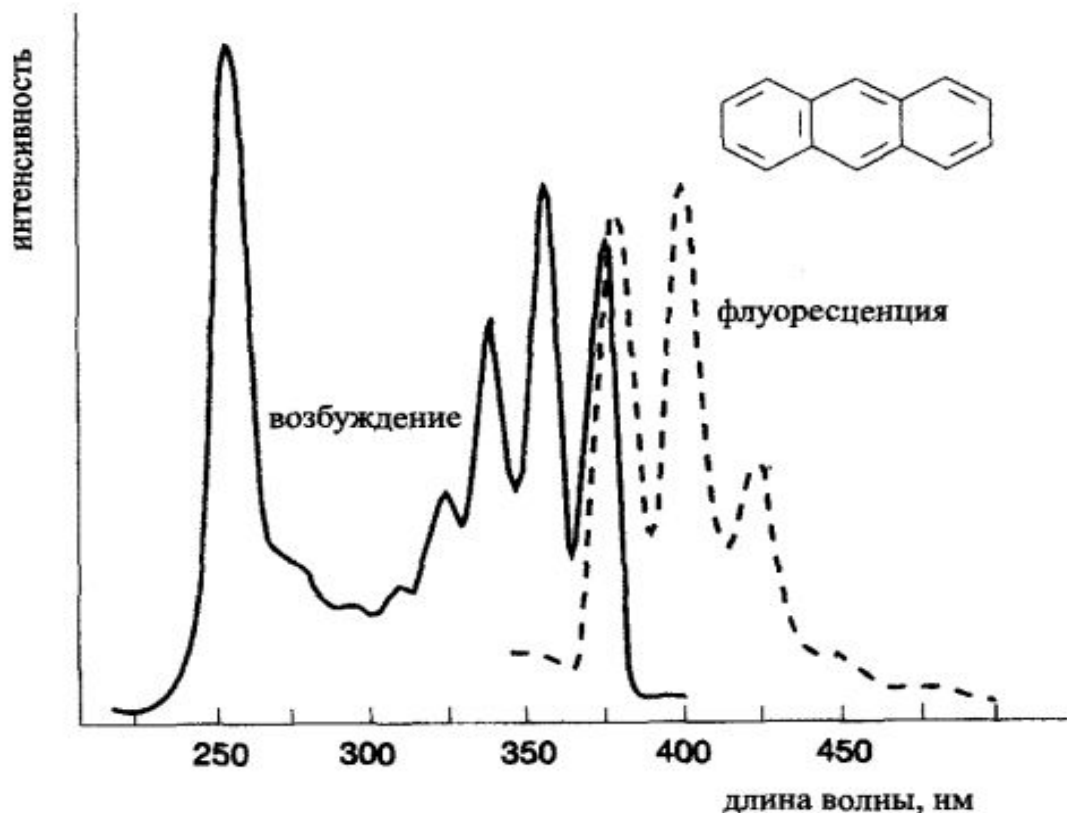
- **Квантовый выход люминесценции**

$$\phi_{\text{кв}} = N_l / N_{\text{погл}}$$

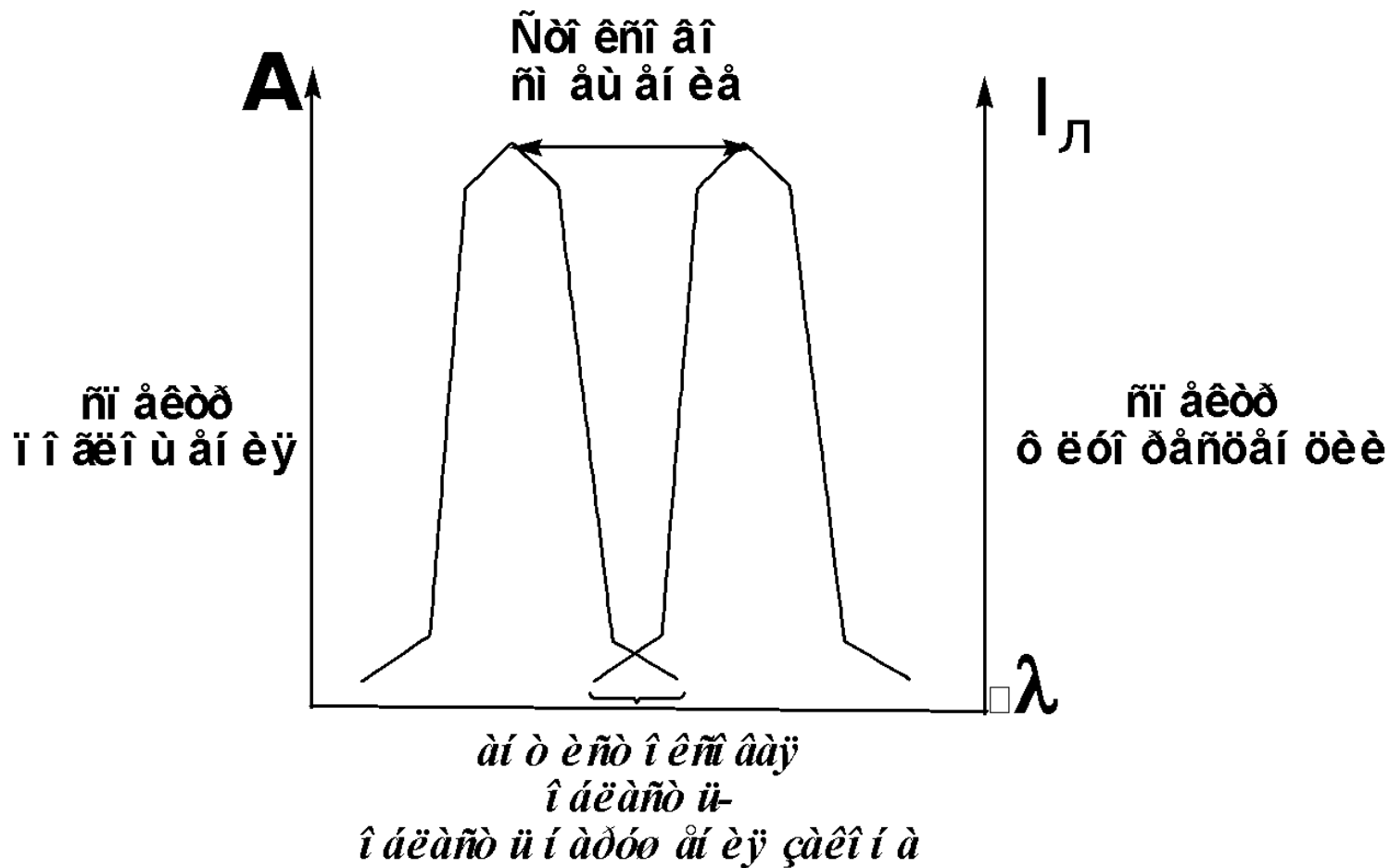
$N_l$ ,  $N_{\text{погл}}$  – число излучаемых и поглощаемых квантов, соответственно.

# Закон Стокса - Ломмеля

- Спектр люминесценции и его максимум в сравнении со спектром поглощения всегда смещены в сторону больших длин волн (меньших энергий).



# Закон Стокса - Ломмеля



# Правило М. Каши

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

## Закон С.И. Вавилова

- **Квантовый выход постоянен, если длина волны (в определенном интервале) возбуждающего света меньше длины волны люминесценции**  
 $\phi - \text{const, если } \lambda_{\text{погл}} < \lambda_{\text{л}}$
- ***Следствие из закона Вавилова:***  
при  $\lambda_{\text{погл}} < \lambda_{\text{л}}$ , то спектр люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего излучения.

## **Правило В.Л. Левшина (правило зеркальной симметрии)**

- **Спектр флуоресценции и спектр поглощения, представленные в функции частот, симметричны относительно прямой, проходящей перпендикулярно к оси частот через точку пересечения обоих спектров.**

# Факторы, влияющие на люминесценцию

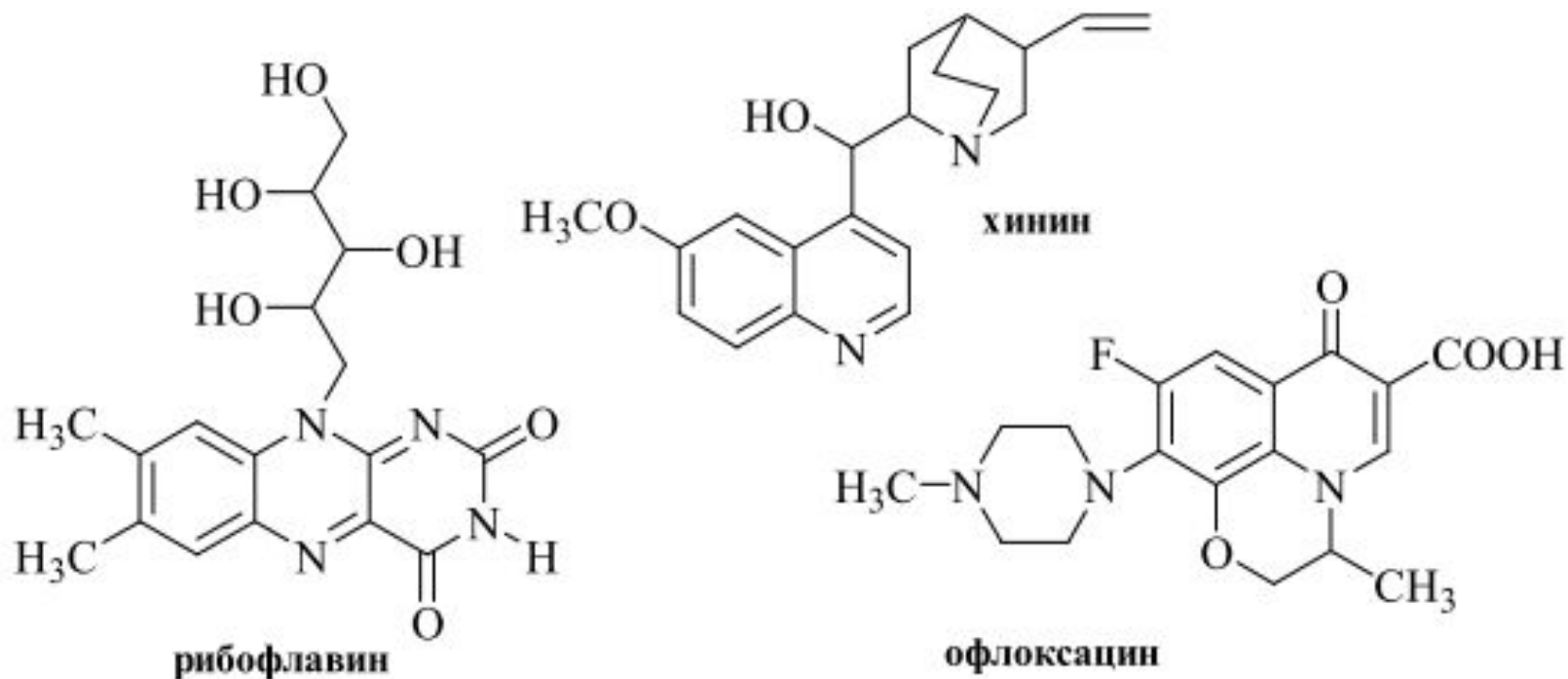
## 1. Концентрация вещества в растворе.

- При малых значениях оптической плотности зависимость интенсивности люминесценции от концентрации линейна.
- *Концентрационное тушение* («эффект внутреннего фильтра») – уменьшение интенсивности люминесценции в растворах с высокой концентрацией люминесцирующего вещества в результате:
  - a) увеличения вероятности столкновения возбужденной молекулы с другими молекулами, что вызывает безызлучательную дезактивацию;
  - b) самопоглощение – поглощение части испускаемого света слоем люминесцирующего вещества.

# Факторы, влияющие на люминесценцию

## 2. Природа вещества.

- Большинство неорганических соединений не способны к люминесценции (за исключением некоторых соединений урана и лантаноидов).
- Способностью к люминесценции, как правило, обладают органические соединения, содержащие протяженную систему сопряженных связей.





# Факторы, влияющие на люминесценцию

## 3. Температура.

*Температурное тушение* – уменьшение свечения при повышении температуры. Повышение температуры увеличивает вероятность безызлучательных переходов.

# Схема прибора для флуоресцентного анализа



# Количественный люминесцентный анализ

$$I_{\text{л}} = 2.3 \Phi I_0 \epsilon l C$$

$I_0$  – интенсивность источника излучения;

$\Phi$  - квантовый выход люминесценции;

$I_{\text{л}}$  – интенсивность люминесценции;

$\epsilon$  - молярный коэффициент поглощения;

$l$  – толщина слоя;

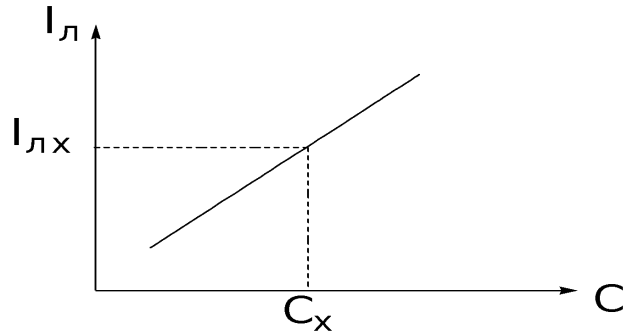
$C$  – концентрация.

# Условия проведения люминесцентного анализа

1.  $\lambda_{\text{погл}} < \lambda_{\text{л}}$   $\phi - \text{const}$ , используют интервал длин волн 250-800 нм.
2.  $C < 10^{-4}$  моль/л.
3. Отсутствие примесей.
4. Температура д.б. постоянной.
5. Проведение люминесцентной реакции, если определяемое вещество не обладает собственной люминесценцией.

# Методы определения концентраций

- **Метод градуировочного графика.**



- **Метод одного стандарта.**

Если концентрация стандарта и анализируемого раствора близки, выполняется следующая зависимость:

$$\frac{I_{ст}}{C_{ст}} = \frac{I_x}{C_x} \quad C_x = \frac{C_{ст} I_x}{I_{ст}}$$

# **Качественный люминесцентный анализ**

- 1. Структурный анализ на основе спектров люминесценции.**
- 2. Люминесцентные качественные реакции**