

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-

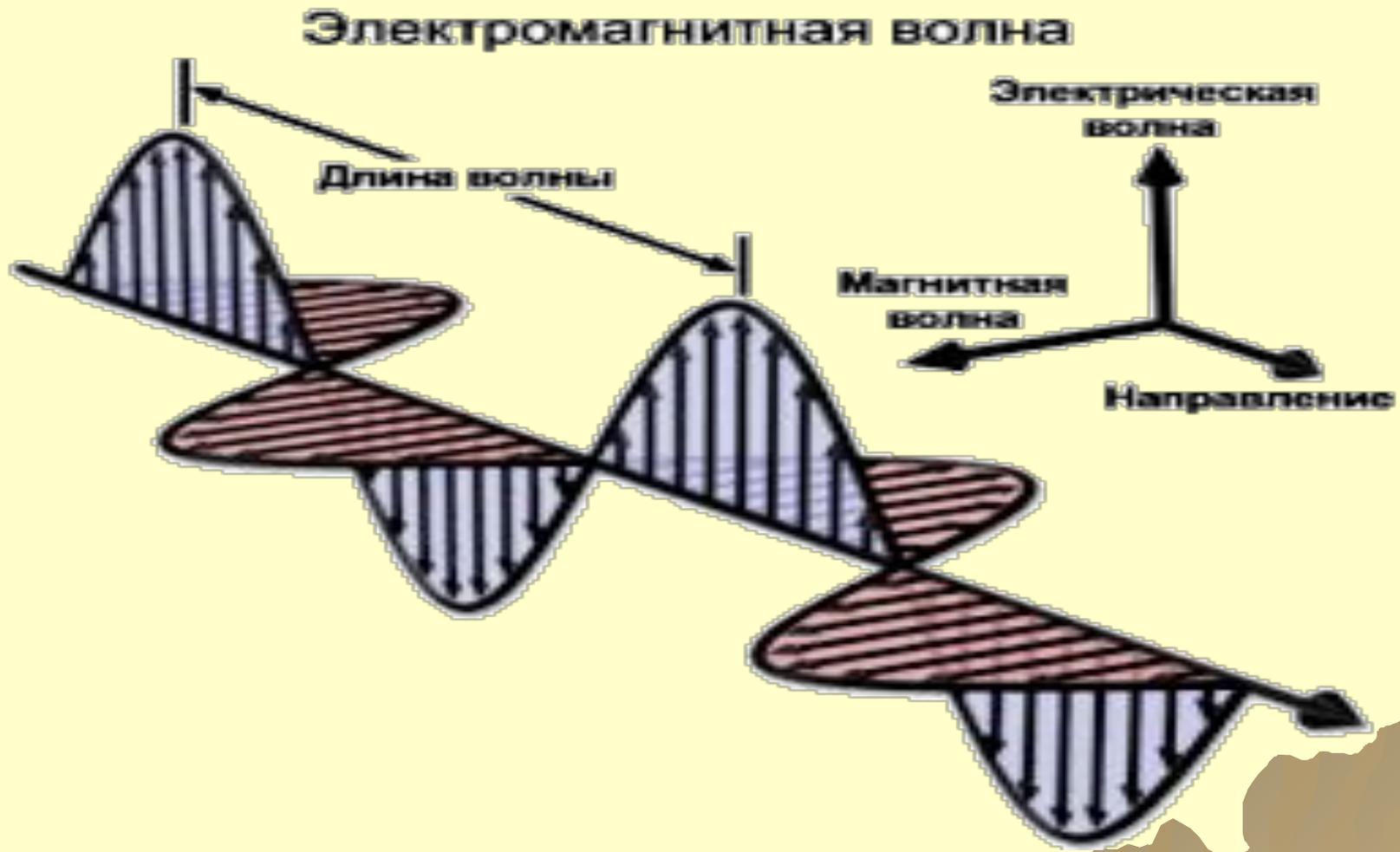


# Природа электро-магнитного излучения

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 ( $\lambda$ ) – 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 ( $\nu$ ) – 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 ( $\nu$ ) – 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 ( $\nu$ ) – 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 $3330 \text{ см}^{-1}$

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

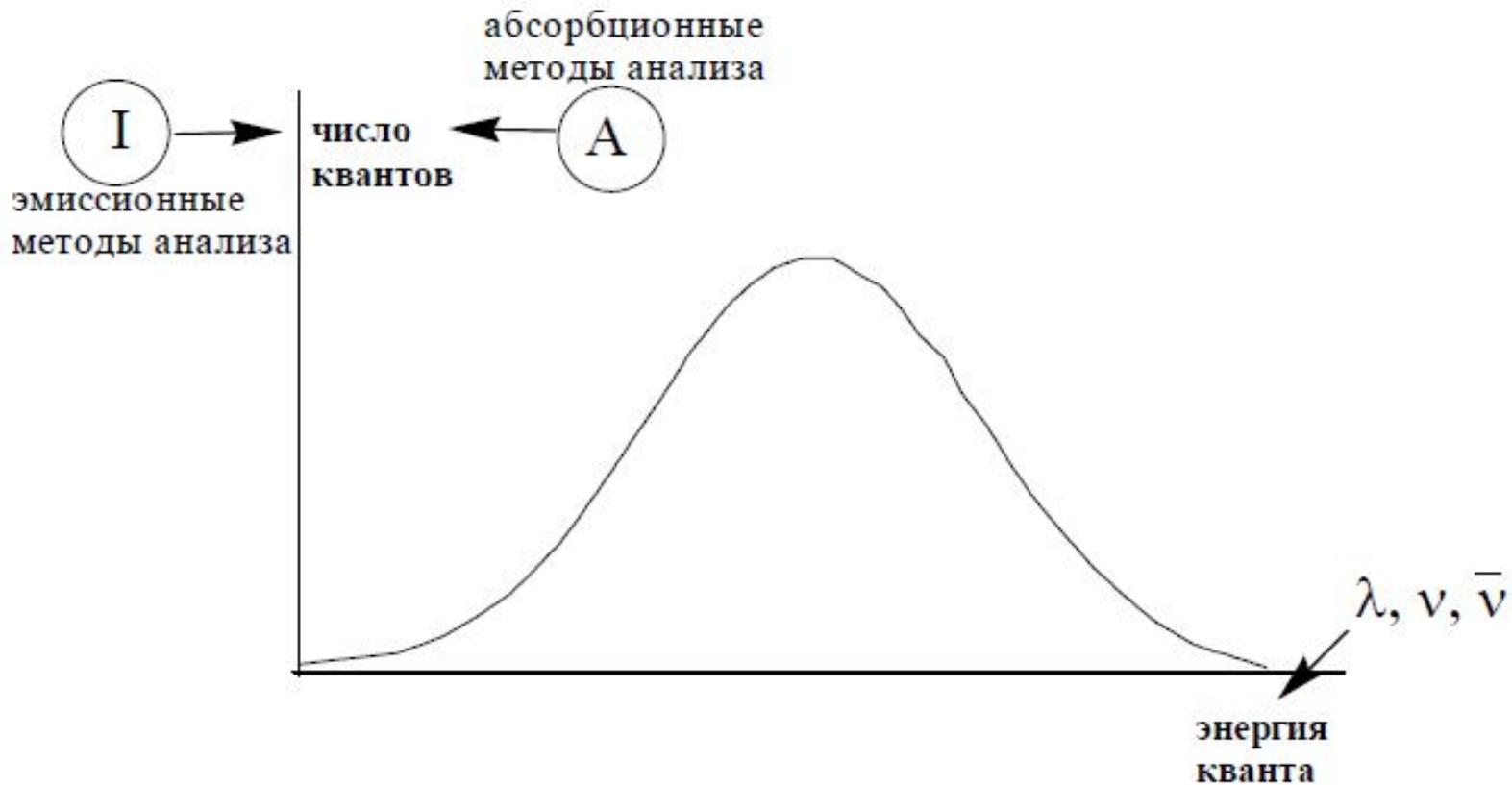
Частота такого излучения будет равна

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

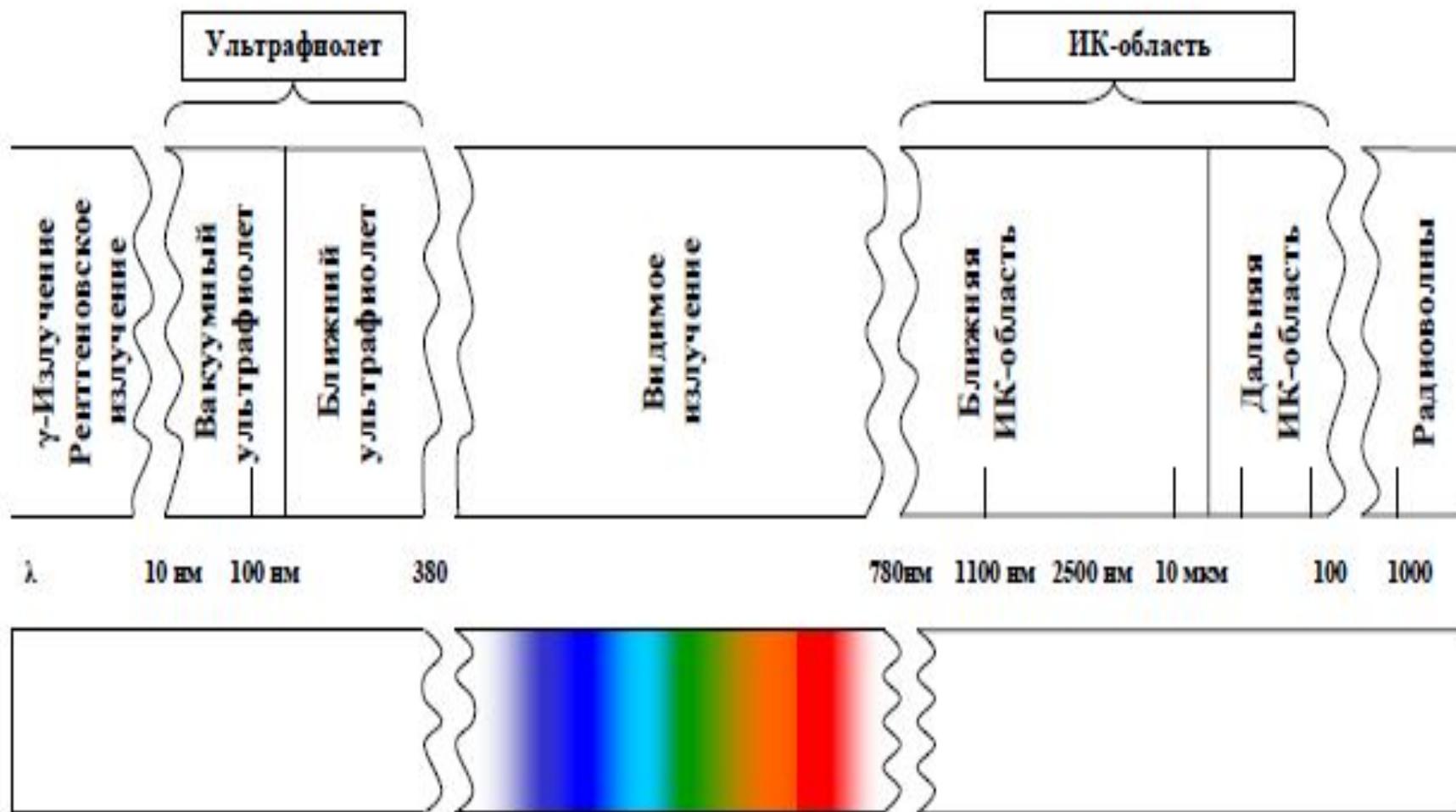
# Спектр

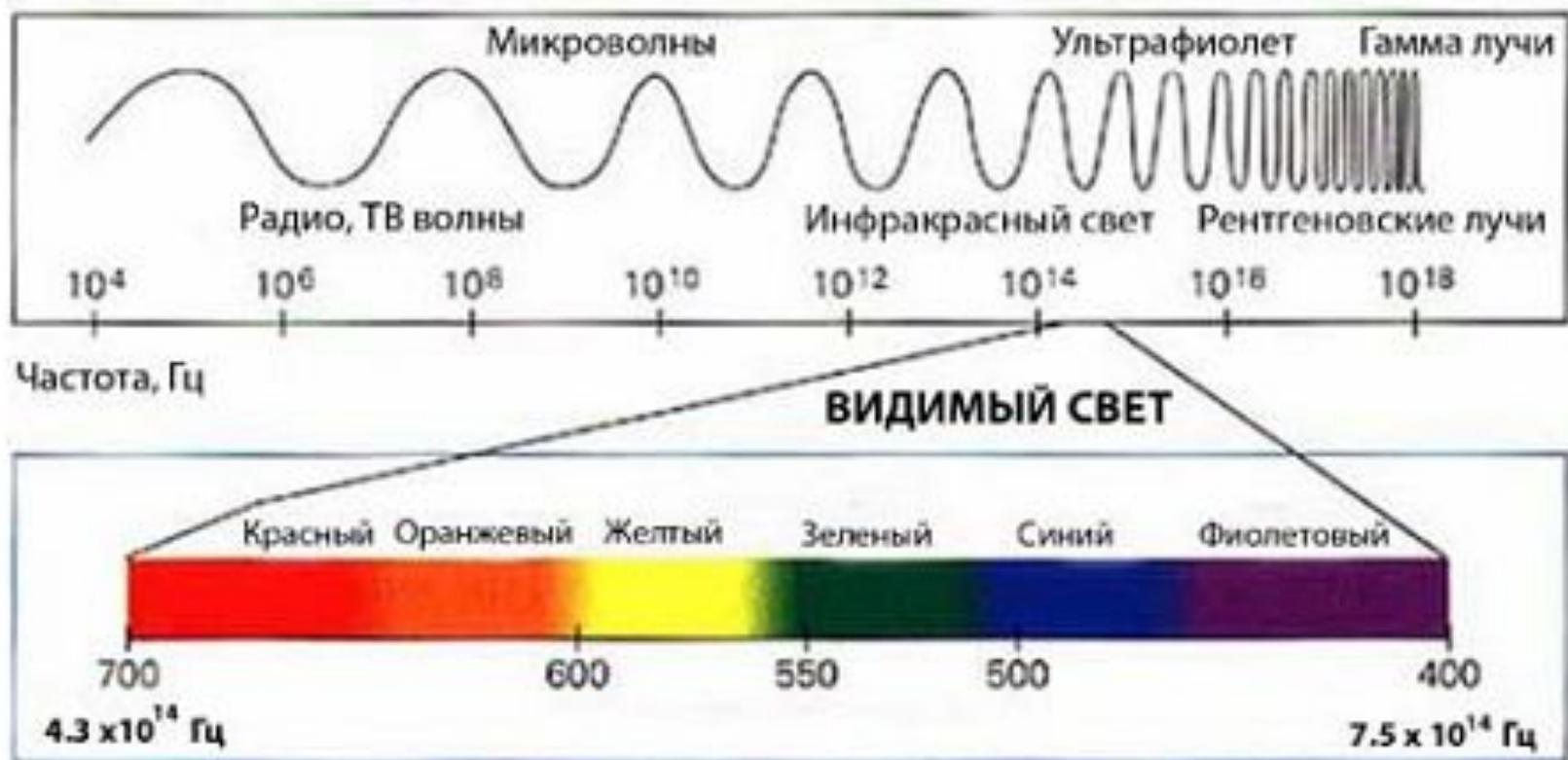
- ◆ Электромагнитный спектр – совокупность всех энергий ЭМИ.
  - ◆ Спектр (спектроскопические методы анализа) – зависимость между энергией кванта и числом квантов, обладающих данной энергией.
- 

# Примерный вид спектра поглощения / испускания



# Спектр ЭМИ





**Общий спектр электромагнитного излучения .**

# Классификация по виду ИСПОЛЬЗУЕМОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

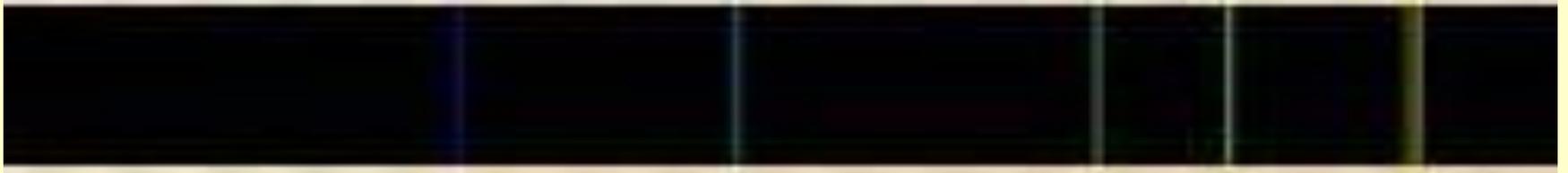
Используемая область ЭМИ	$\lambda$	Вызываемый процесс	Метод анализа
$\gamma$ -излучение	$10^{-4}$ -0,1 нм	ядерные реакции	нейтроно-активационный анализ
рентгеновское	0,1-10 нм	изменение энергии внутренних электронов	рентгеновская спектроскопия
УФ-излучение	200-400 нм	изменение энергии валентных электронов	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



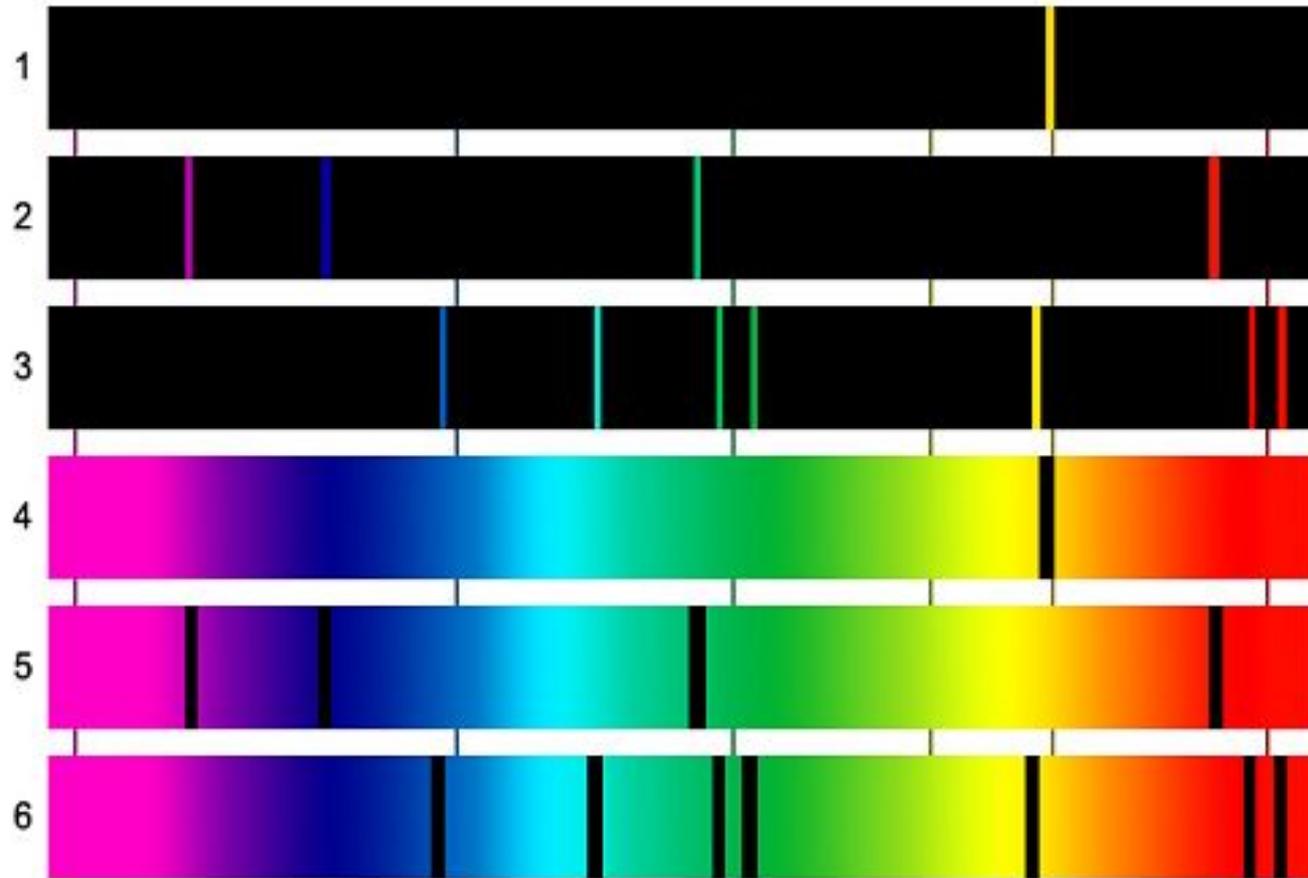
- ◆ Полосатые



- ◆ Непрерывные



# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ



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

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

# Методы атомной спектроскопии

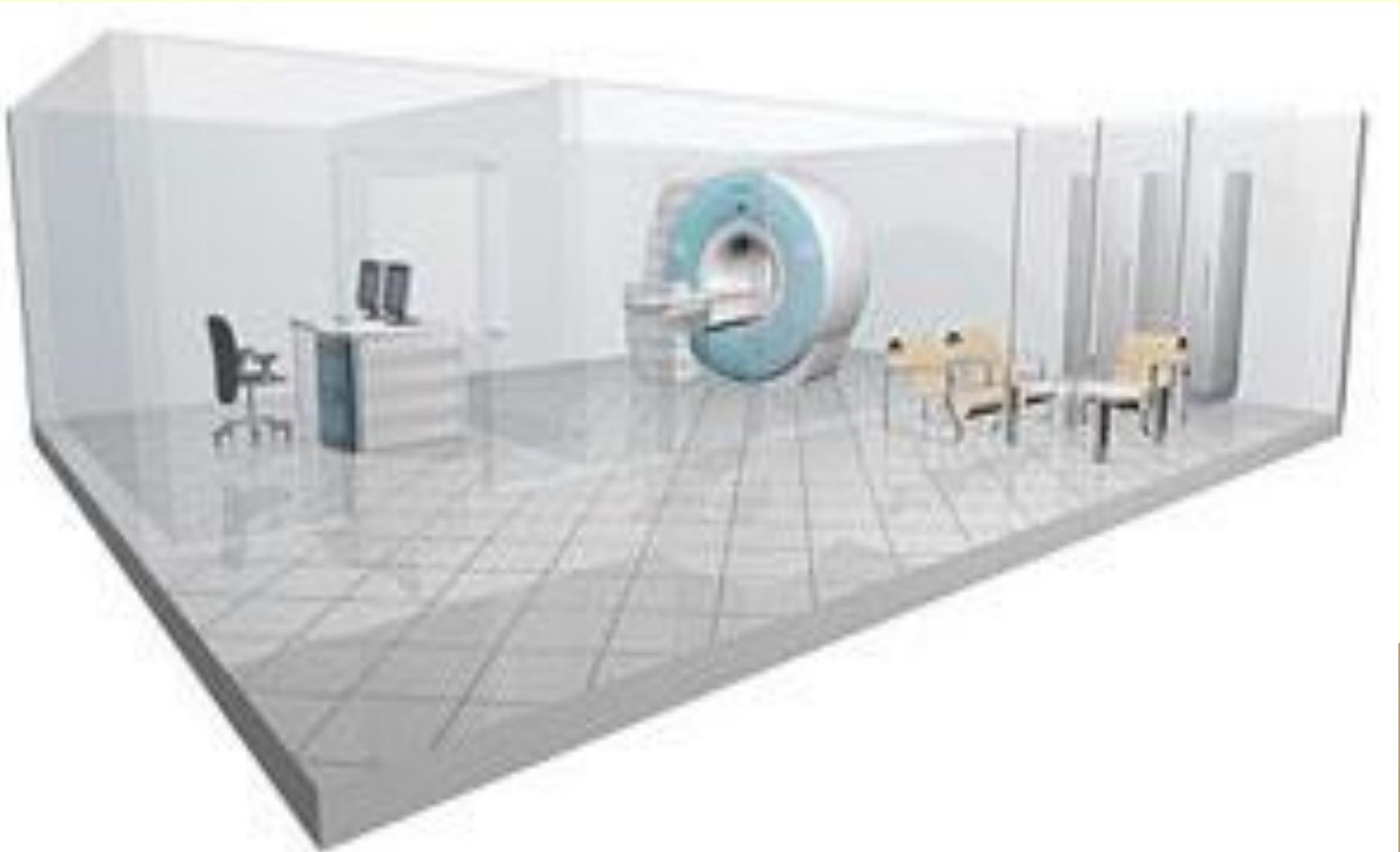
Поглощение  
(абсорбция)  
излучения -  
ААС

◆ 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.  $^1\text{H}$ (ПМР),  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{P}$ ,  $^{13}\text{N}$ .
- ◆ 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	$7,3 \cdot 10^{-15}$	$5,4 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$

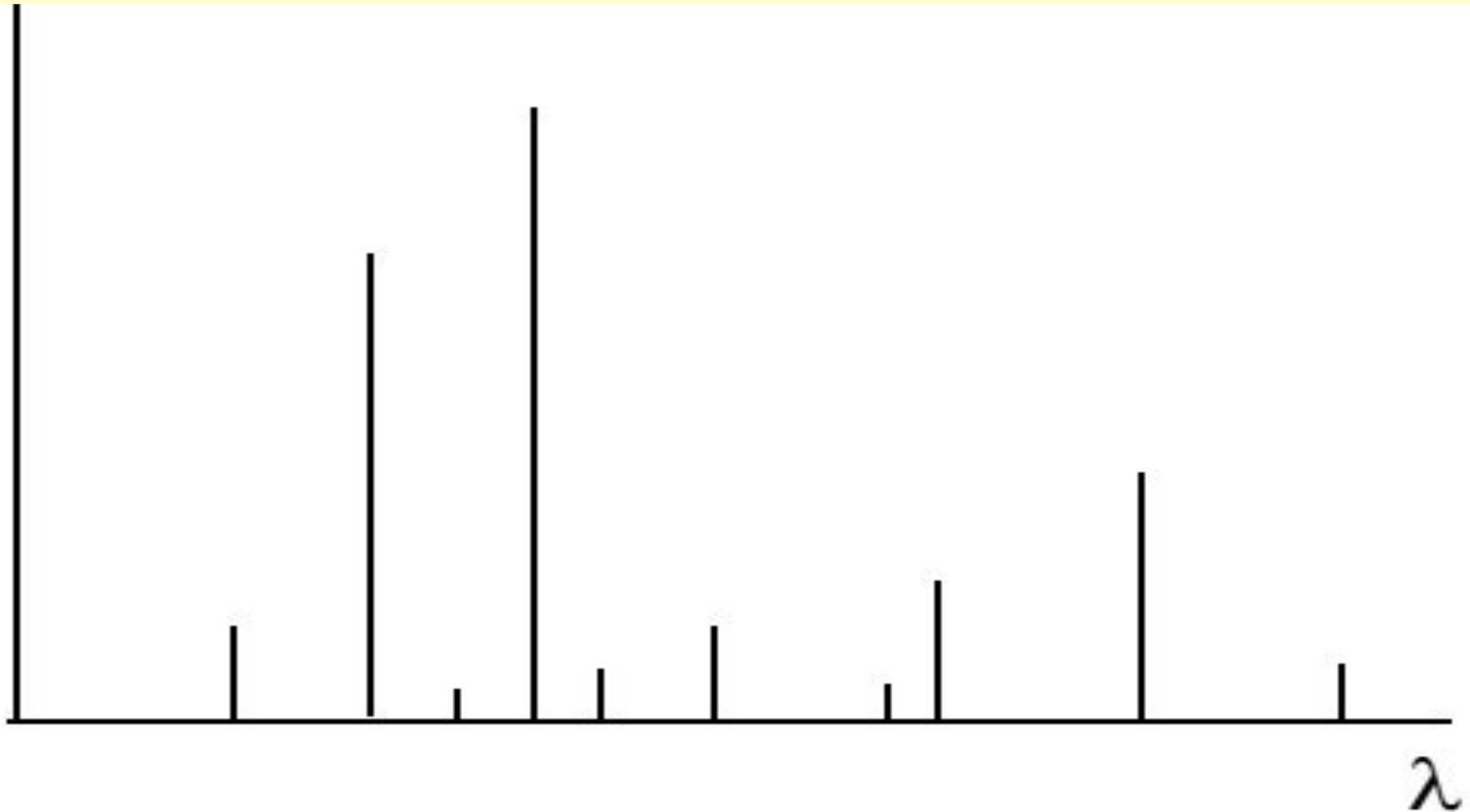
# ВЫВОД

- ◆ 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



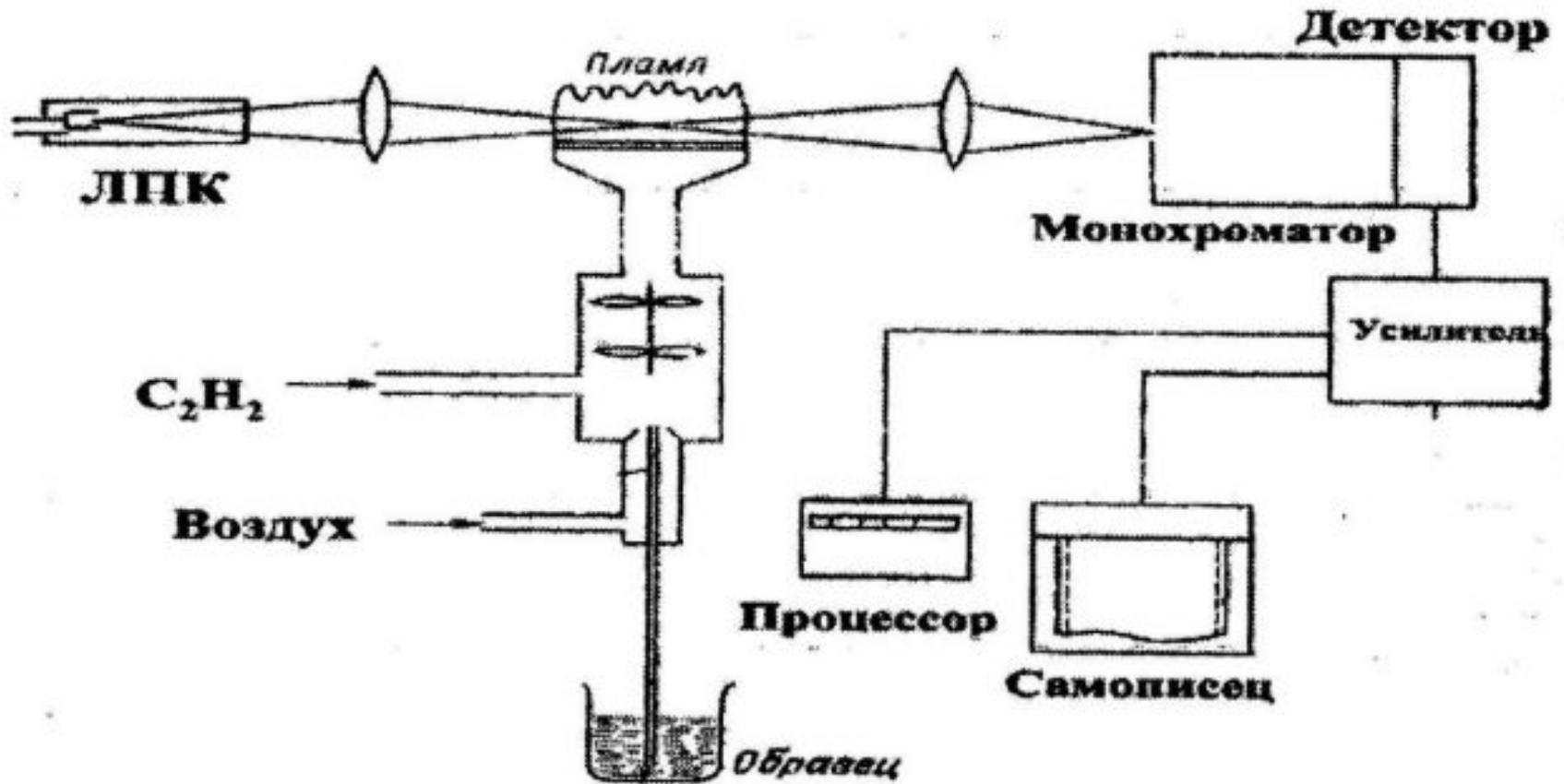
# ААС И АЭС

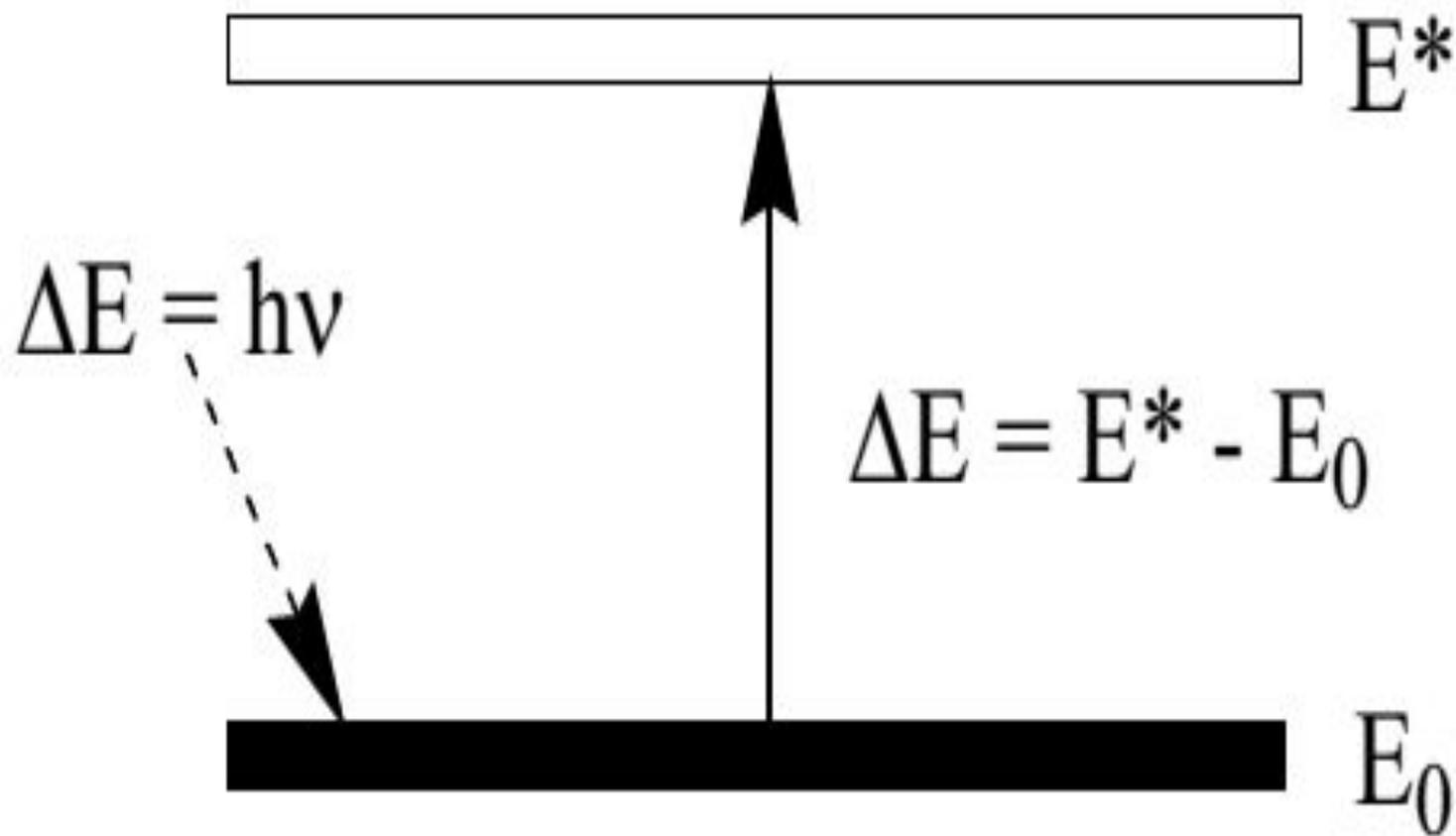
- ◆ ОБЩЕЕ – ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В АТОМЕ МЕЖДУ РАЗНЫМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ УРОВНЯМИ;
- ◆ РАЗЛИЧИЕ - В ААС ЭЛЕКТРОН ВОЗБУЖДАЕТСЯ И ПОГЛОЩАЕТ КВАНТ ИЗЛУЧЕНИЯ, В АЭС – ВОЗБУЖДАЕТСЯ ВНЕШНИМ ИСТОЧНИКОМ, РЕГИСТРИРУЕТСЯ ИЗЛУЧЕНИЕ КВАНТА;

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

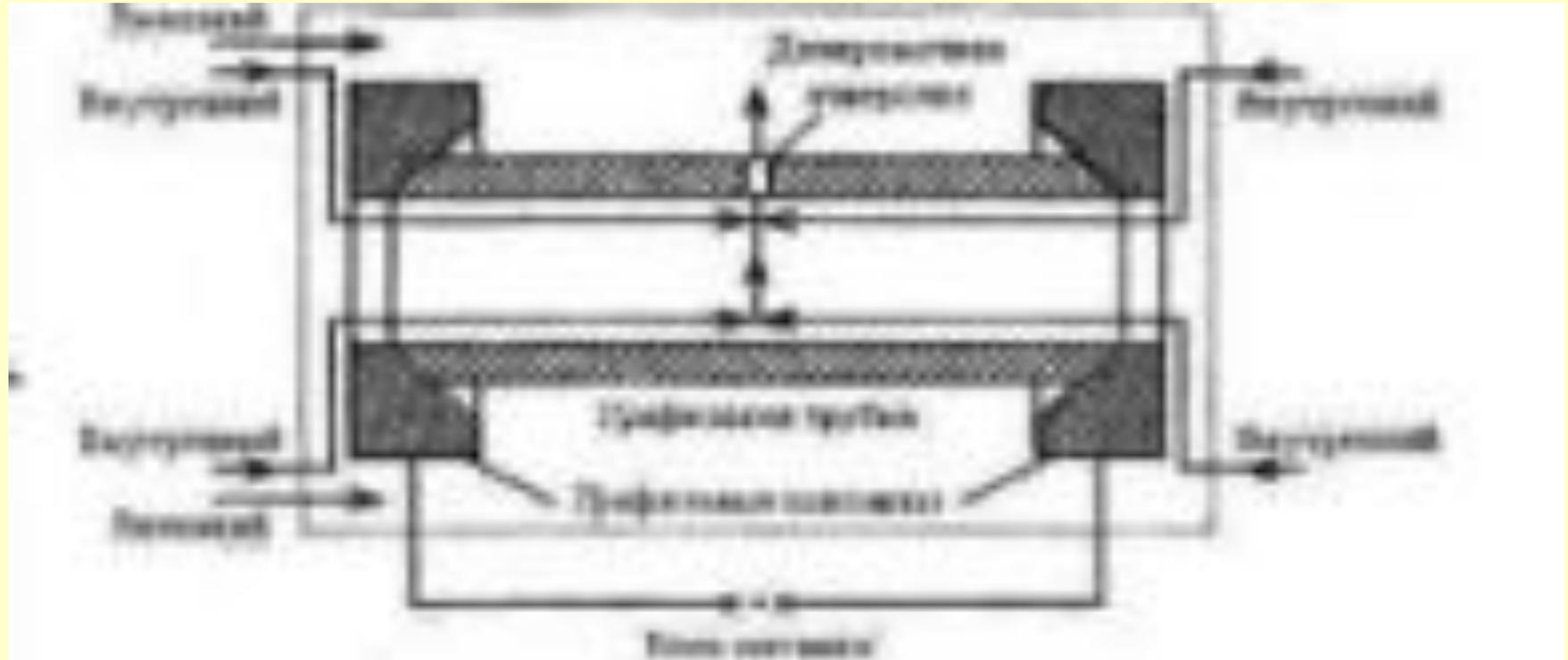


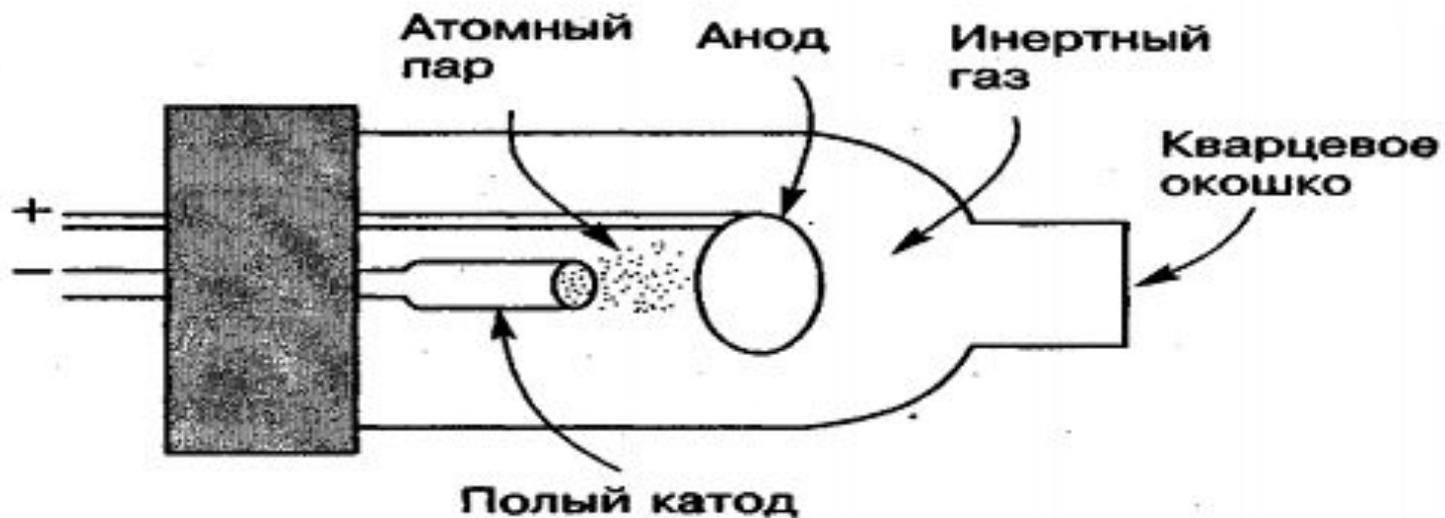
Схема печи Массмана с внешним и внутренним потоками защитного газа

# 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

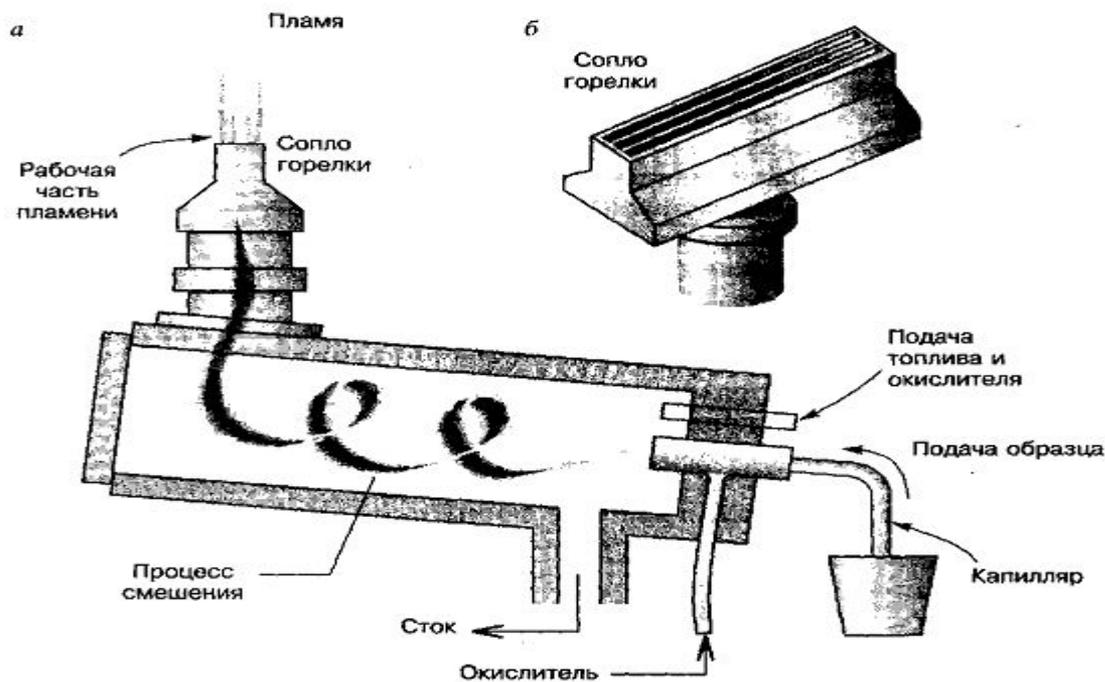


Рис 9. Горелка со смесительной камерой

# 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

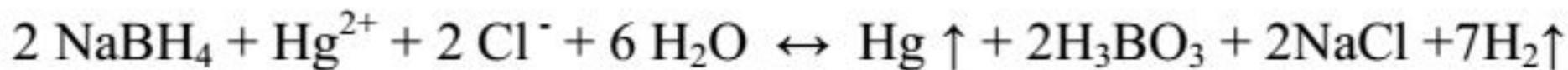
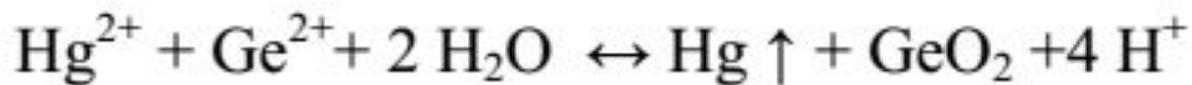
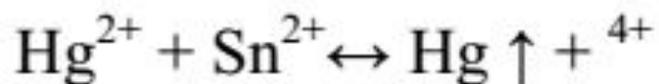
В случае анализа растворов проба засасывается через капилляр вместе с газом-носителем (обычно воздух). На выходе капилляра создается разрежение, за счет так называемого **эффекта Вентури**. Благодаря этому разрежению раствор продвигается по капилляру и превращается, т.е. распыляется, в аэрозоль. Более 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 <sub>2</sub> 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  $\text{NaBH}_4$ , который восстанавливает большинство ртутьорганических соединений, включая наиболее токсичные алкильные производные. Данное свойство различных форм  $\text{Hg}^{2+}$  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 ( $\text{NaBH}_4$ ) 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 ( $\nu$ ) – 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 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 <sub>2</sub> 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

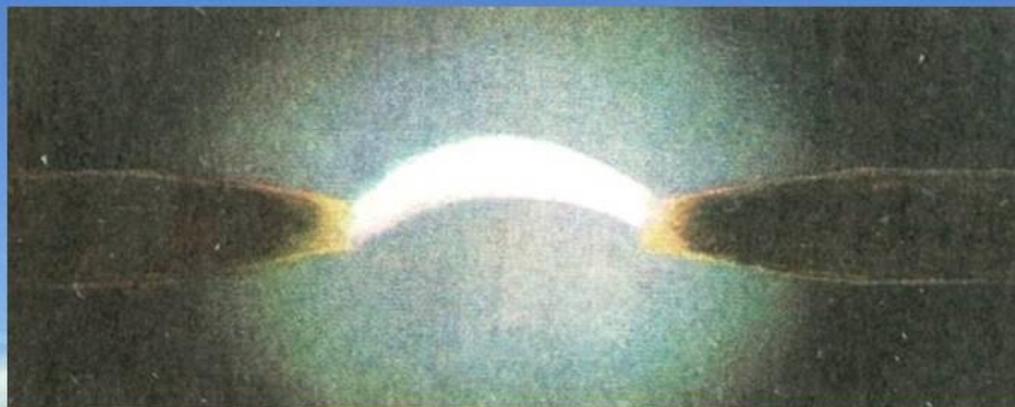
# ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ИСКРА

- ◆ При электрическом разряде развивается температура  $7000^{\circ}\text{C}$ - $10000^{\circ}\text{C}$ , что приводит к возбуждению всех элементов. При необходимости температура искры может быть повышена до  $12000^{\circ}\text{C}$  и выше.

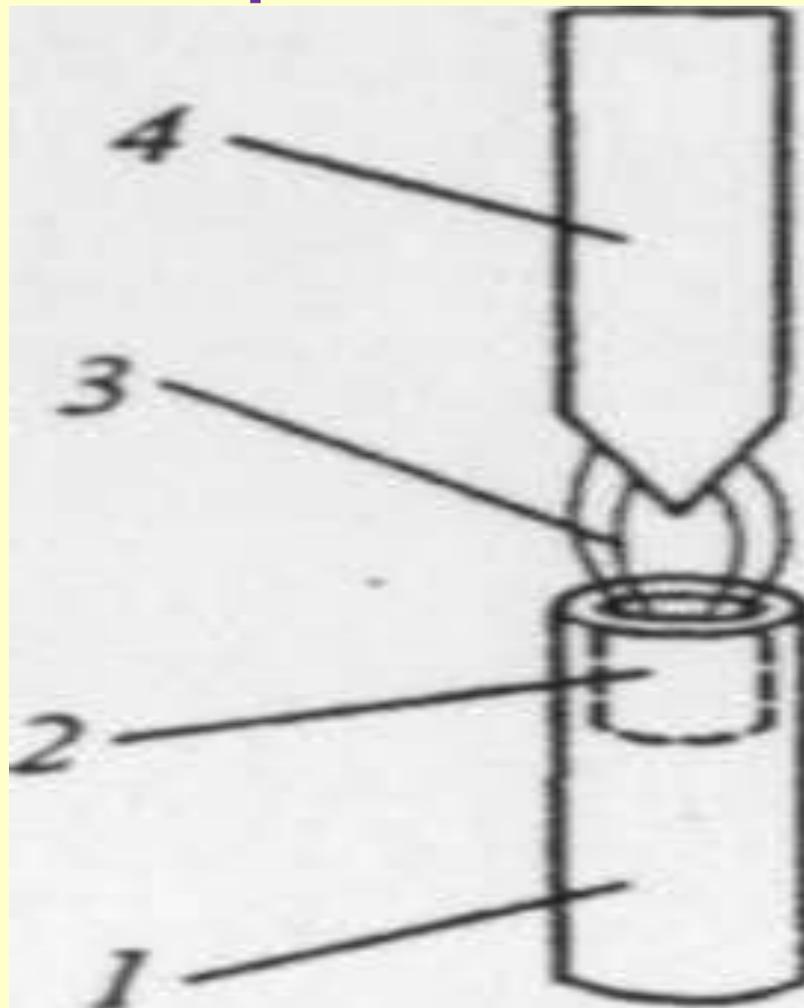
# ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДУГА

## 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

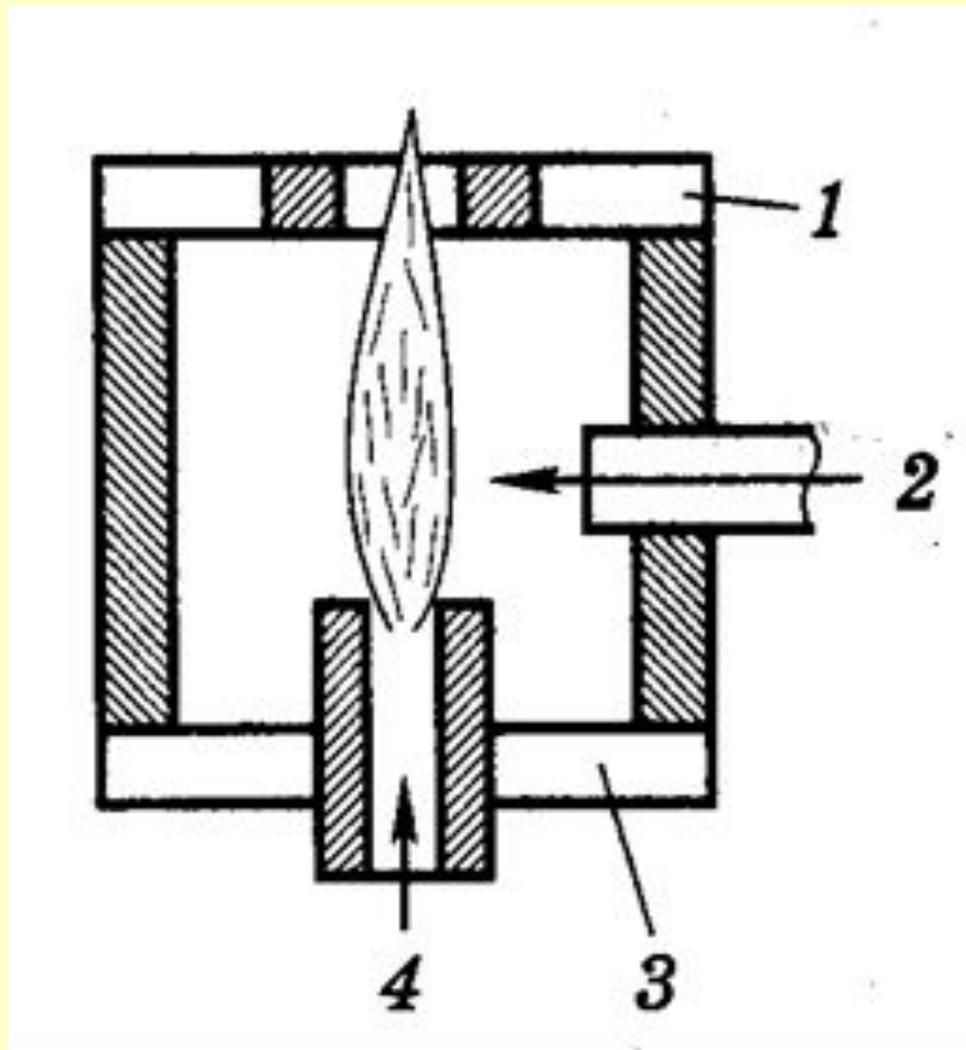
# ТЕМПЕРАТУРА ПЛАЗМЫ

▶  $E \sim kT$

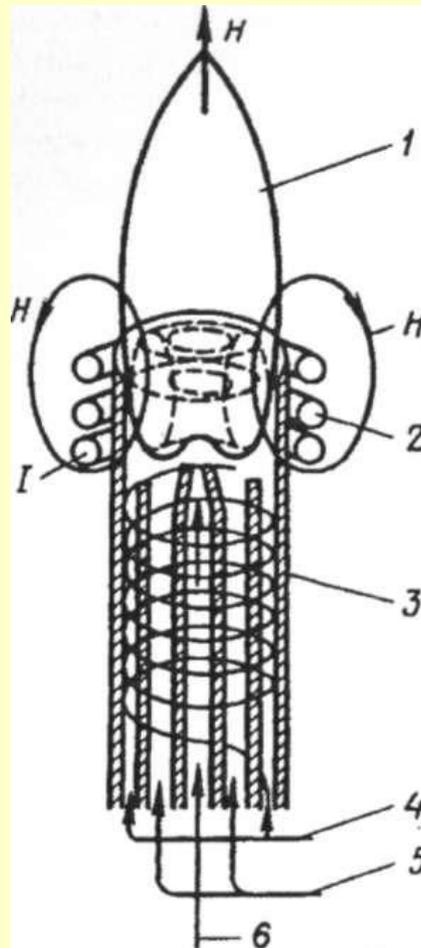
▶ В зависимости от  
условий

возбуждения  $\sim 10^4$  К

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



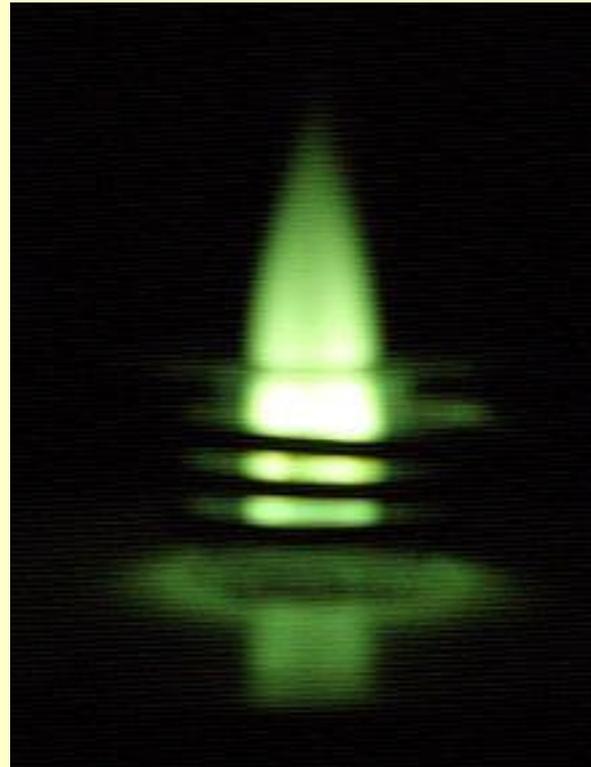
# атомизатор с индуктивно связанной плазмой.



# 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

$$I = a c^3$$

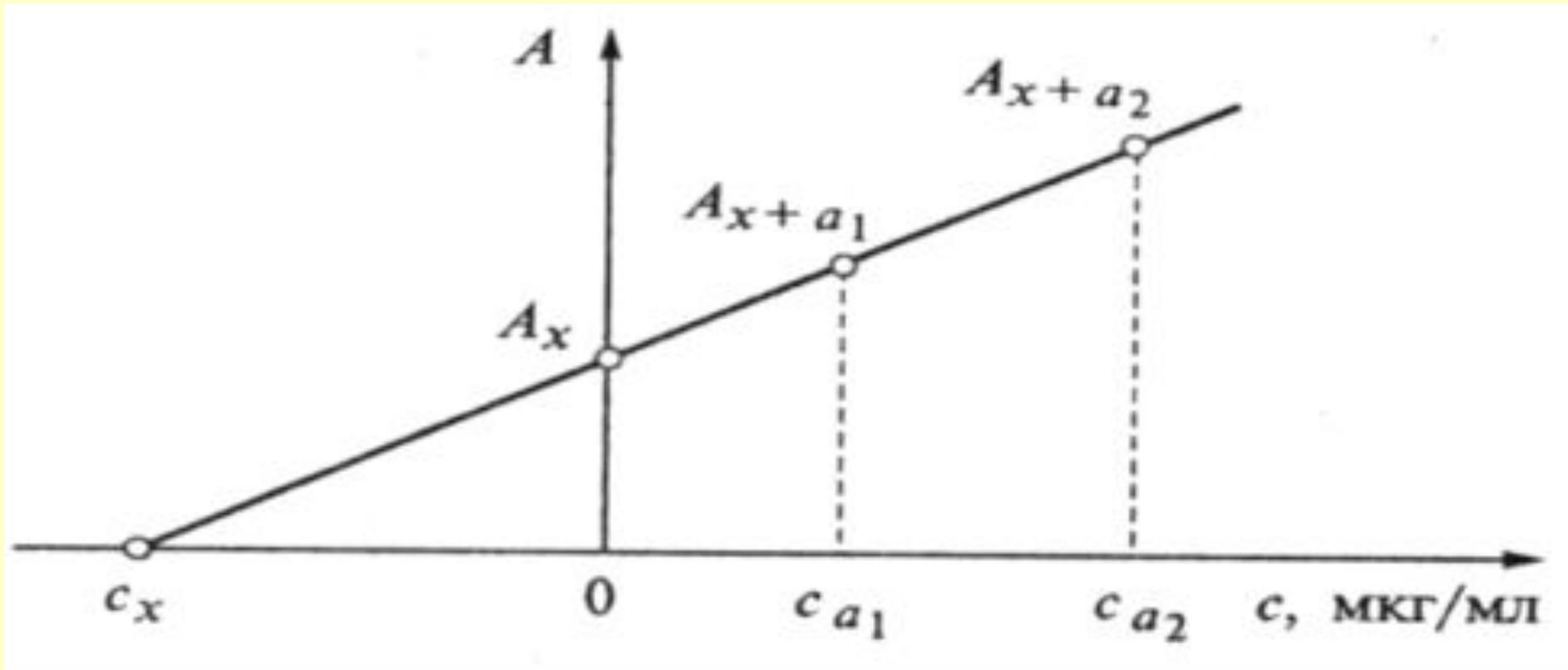
# ЛОРАФМИЧЕСКАЯ ФОРМА

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

# 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 <sup>-1</sup>	
		ААС	ПЭС
Ag	328,1	0,001(В)	<b>0,01</b>
Al	309,3	0,1(N)	
	396,2		
Au	242,8	0,03(N)	
	267,7		<b>3</b>
Ca	422,7	0,003(В)	<b>0,0003</b>
Cu	324,8	0,006(В)	<b>0,01</b>
Eu	459,4	0,06(N)	<b>0,0008</b>
Hg	253,6	0,8(В)	<b>15</b>
K	766,5	0,004(В)	<b>0,00008</b>
Mg	285,2	0,004(В)	<b>0,1</b>
Na	589,0	0,001(В)	<b>0,0008</b>
Tl	276,8	0,03(В)	
	535,0		<b>0,03</b>
Zn	<b>213,9</b>	<b>0,001(В)</b>	<b>15</b>

# 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

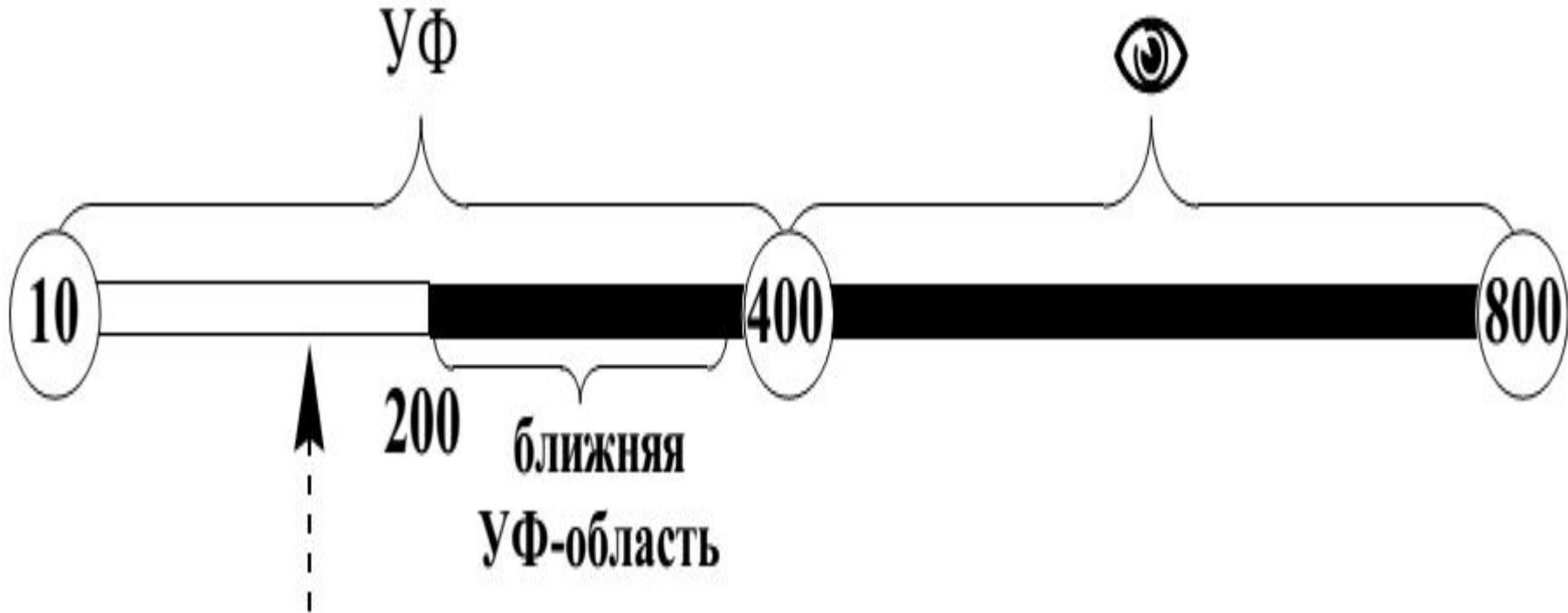
# План лекции:

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

$$A = \varepsilon \cdot \rho \cdot C$$

# КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ

молярный

$\varepsilon$

удельный

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

# МОЛЯРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ $\varepsilon$

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 $\epsilon$

- ◆ Критерий – молярный коэффициент поглощения  $\epsilon$
- ◆  $(\epsilon \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}) = 1000 - 100000$
- ◆  $(\epsilon \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}) < 1000$

# 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

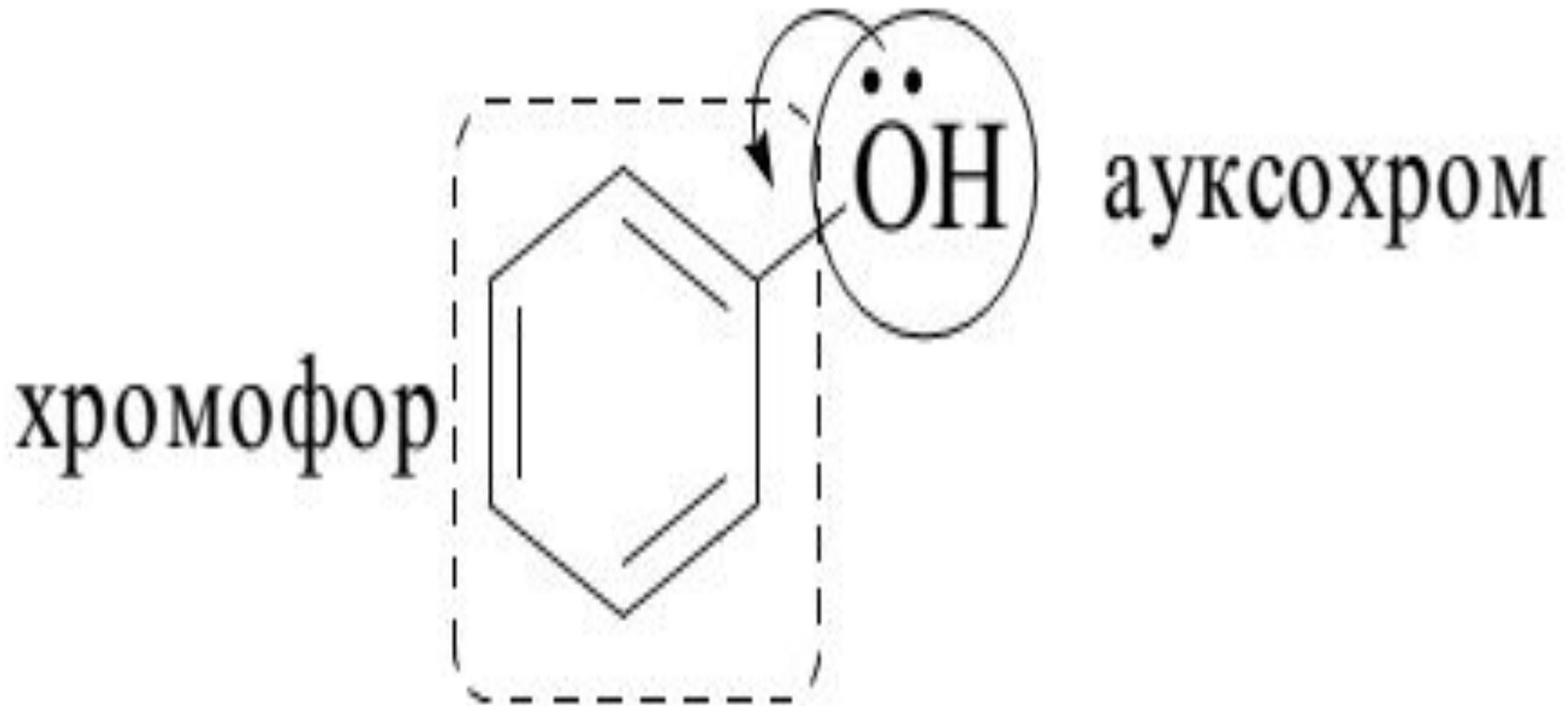
группы,

аминогруппы, атомы

галогенов

(n --- p- сопряжение)

# ХРОМОФОРЫ И АУКСОХРОМЫ



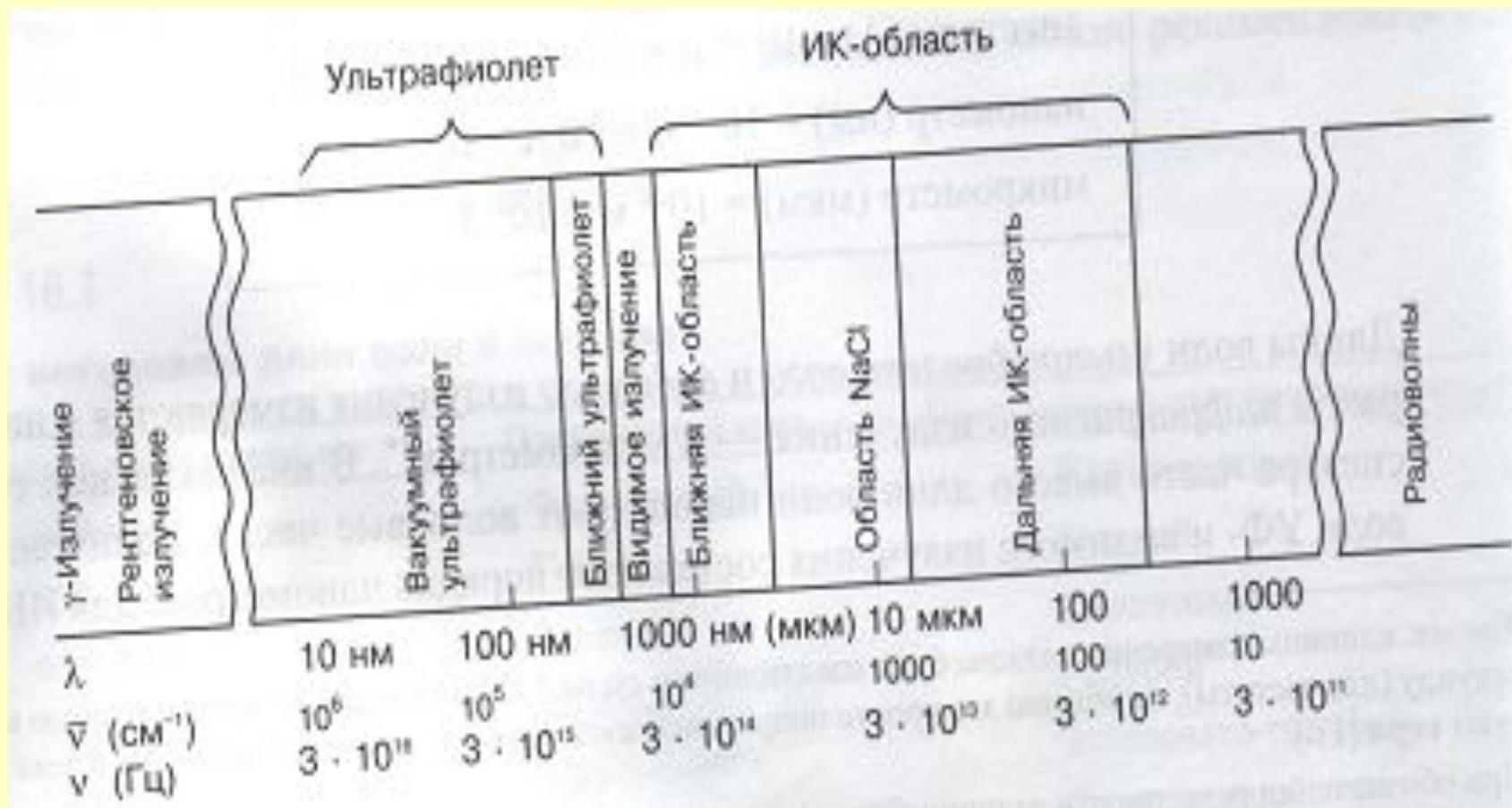
# ЭФФКТЫ АУКСОХРОМОВ

- ◆ 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 ауксоchromов

- ◆ Гиперхромный

эффект –  $\epsilon$

увеличивается

- ◆ Гипохромный эффект

-  $\epsilon$  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		$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon_{\max}$
Название	Формула		
Амин	—NH <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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

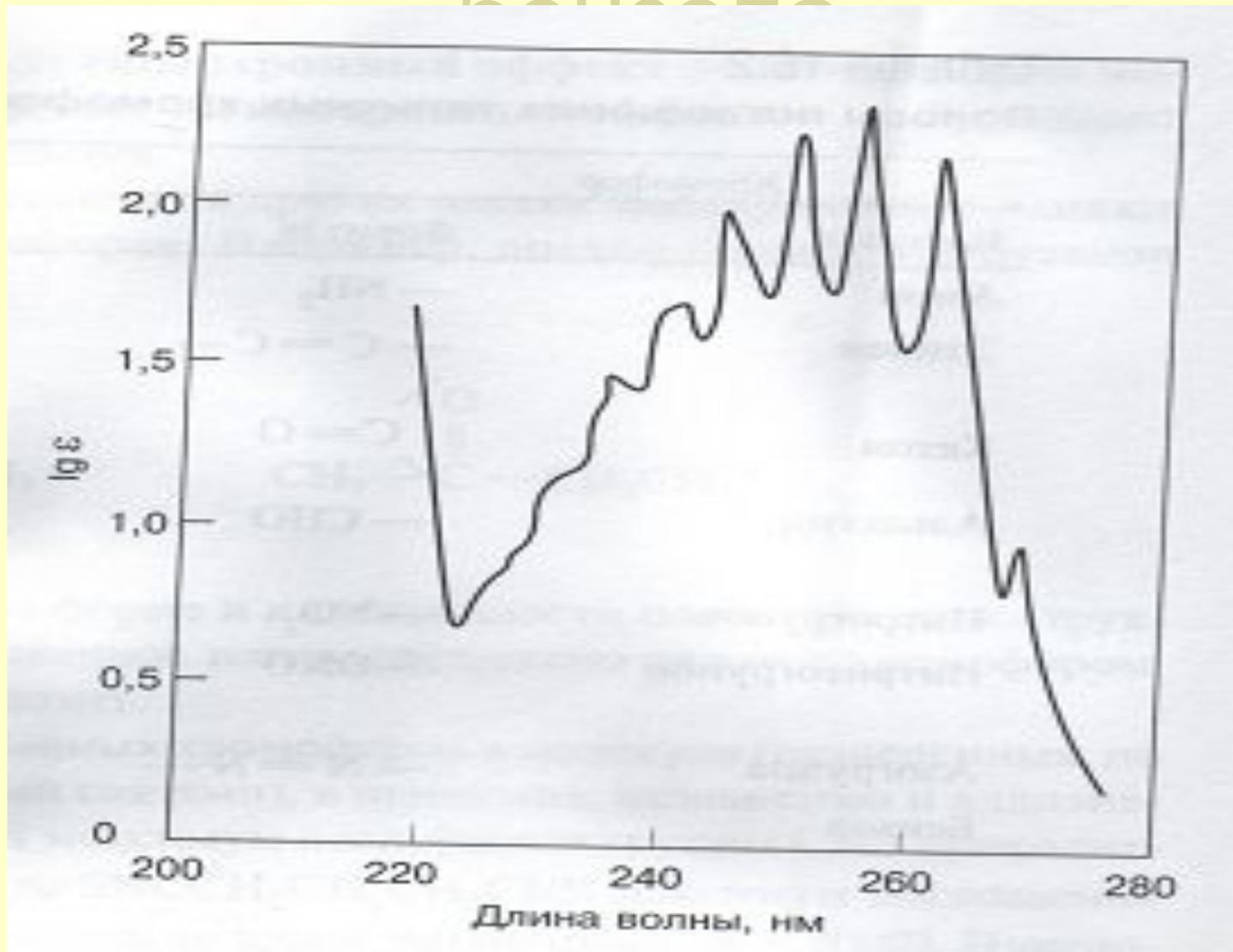
# Поглощение ароматичес- кими системами



# 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) , (-ОСН<sub>3</sub>), (-NH<sub>2</sub>), (-NO<sub>2</sub>)  
(альдегидная -СНО) –  
батохромный сдвиг и  
увеличение поглощения в  
10раз; π --- π- сопряжение
- ◆ Галогены, метил (СН<sub>3</sub>) –

# 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





# 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 ( $\nu$ ) – 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

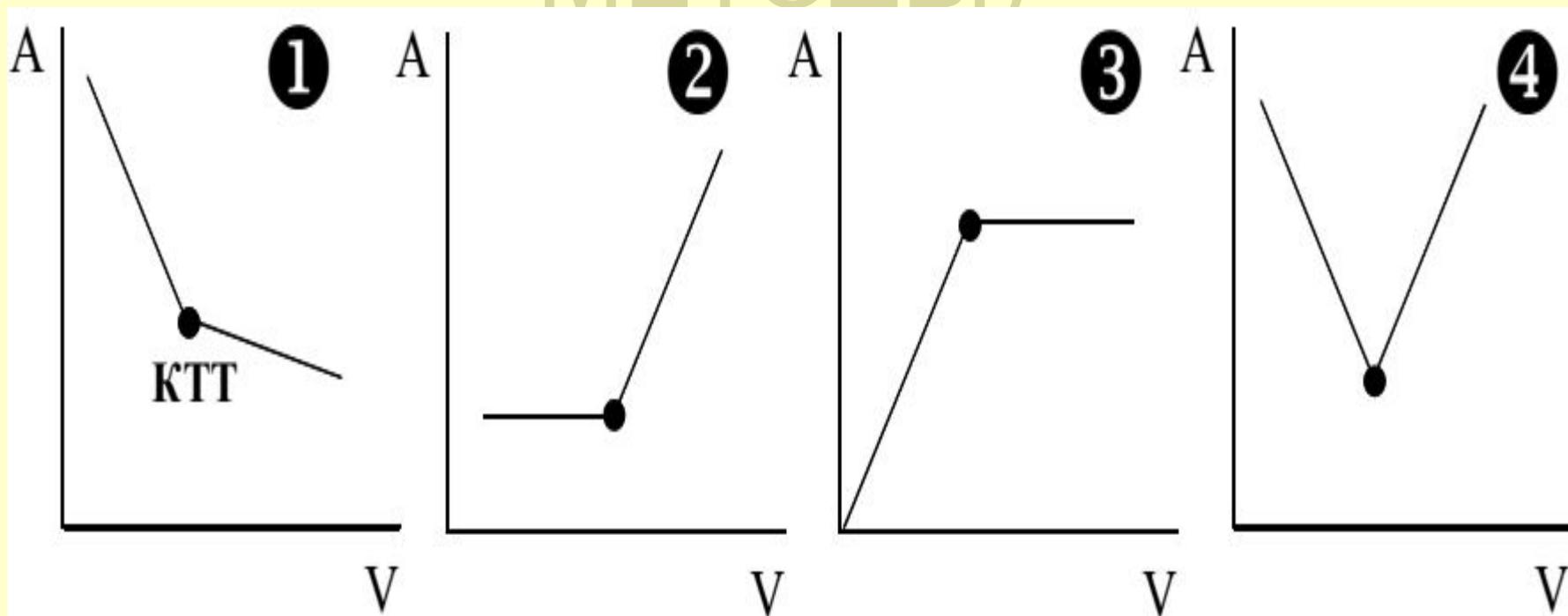
нерегистрирующие

# 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  $\epsilon$  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.

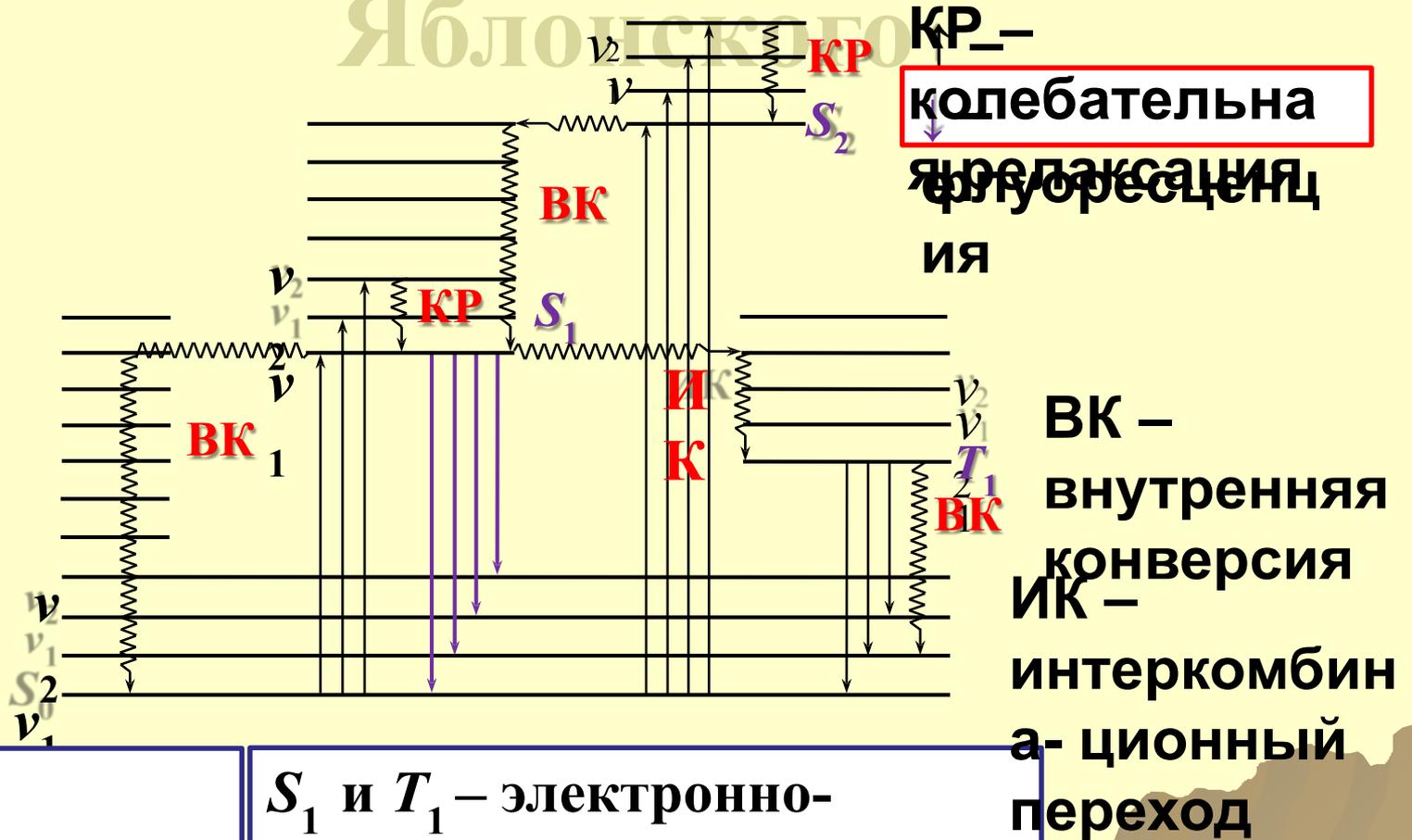
# Переходы при излучении атомов

**БЕЗ-ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ  
ПЕРЕХОДЫ**



# Механизм люминесценции/Диаграмма

## Яблочковского



**колебательная релаксация**

**флуоресценция**

**ВК – внутренняя конверсия**  
**ИК – интеркомбинативный переход**

**Основное колебательное состояние  $\nu_0$  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.Кaши

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

# Правило Стокса-Ломмеля

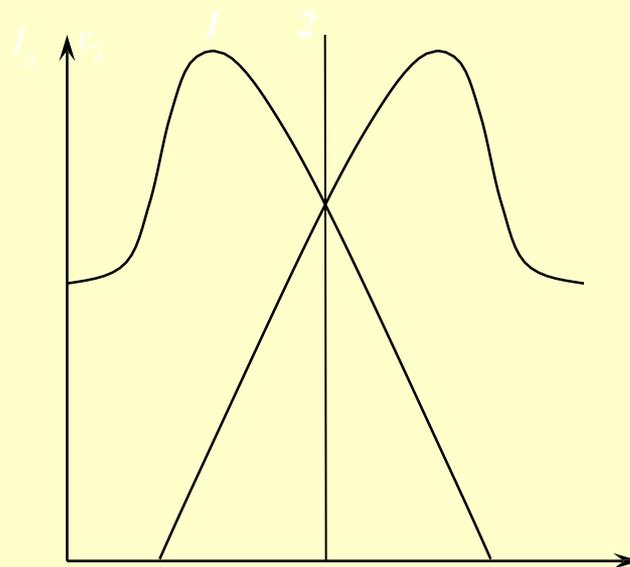
- ◆ Как правило, спектр люминесценции в целом и его максимум всегда сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону больших длин волн (**меньших энергий**)

# 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  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Os(VIII)}$ ,  $\text{Th(IV)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ , 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
- ◆ ?????