

**Дисциплина: Методы
геохимического
опробования и анализа**

**Тема:
СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ:
Инфракрасная спектроскопия.
Люминесцентный анализ.**

Инфракрасная спектроскопия.

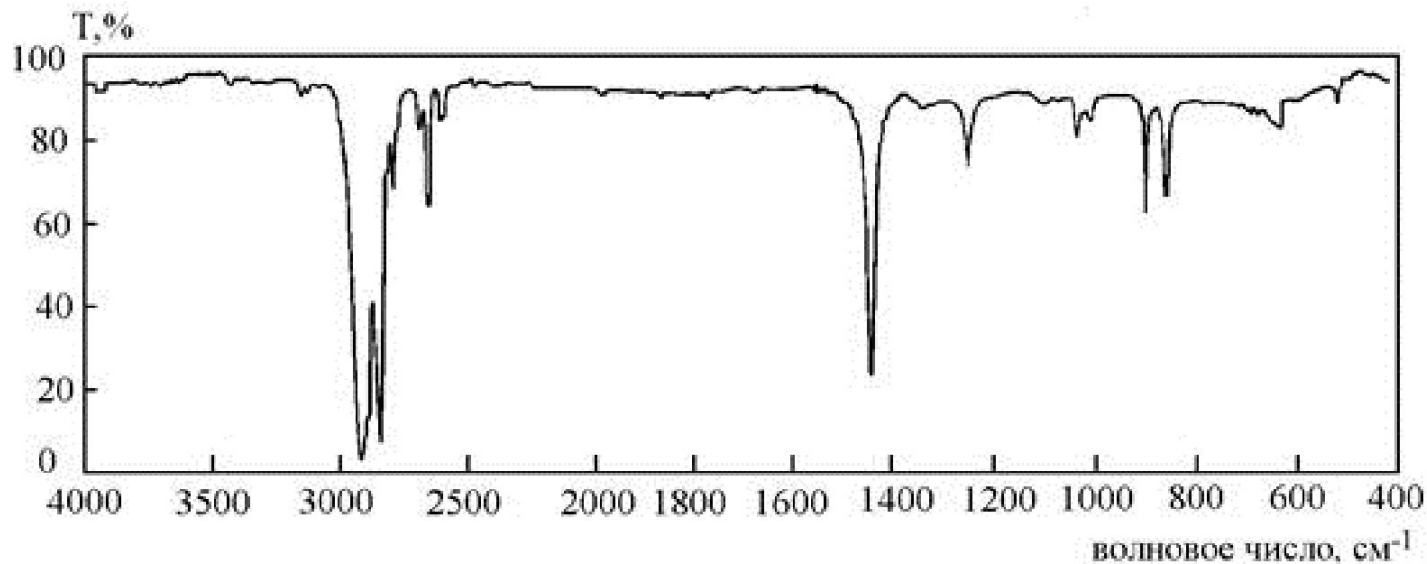
Основные понятия

Длины волн, соответствующие ИК-области 0,7 – 500 мкм

ИК спектр – зависимость процента пропускания $T = \frac{P}{P_0} 100\%$

от длины волны λ в мкм или от

волнового числа $\tilde{\nu}$ в см^{-1} $\tilde{\nu} = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda}$



Качественный анализ в ИК-спектроскопии

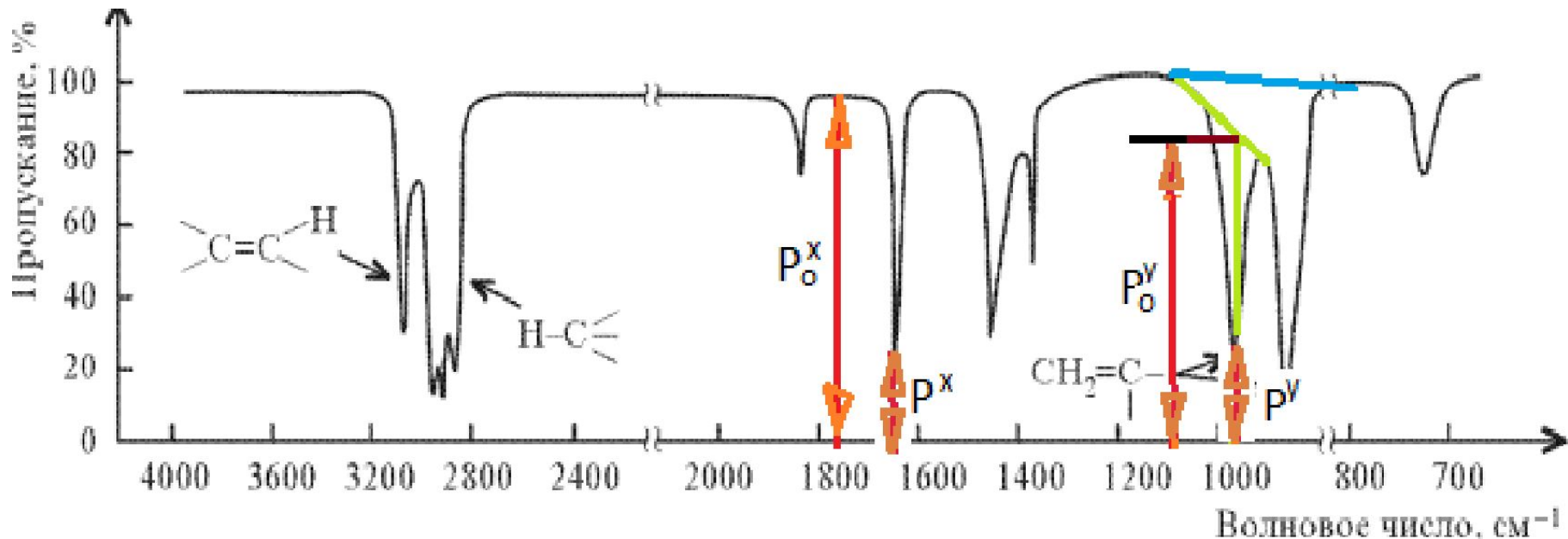
- Ближняя ИК область (0,7 – 4 мкм) соответствует валентным колебаниям между атомами водорода и более тяжелыми атомами. Используется для идентификации функциональных групп, содержащих водород.
- Фундаментальная область (2,5 – 50 мкм):
 - 4,0 -6,5 мкм – колебания двойной и тройной связей,
 - более длинные волны – деформационные колебания,
 - > 25 мкм – колебания связей с участием тяжелых атомов

C-P, C-Si, C-Me, O-Me
- Далекая ИК-область (50 – 500 мкм) – в ней происходят низкочастотные колебания и вращения. Эта область аналитического применения не находит.

Количественный анализ в ИК-спектроскопии

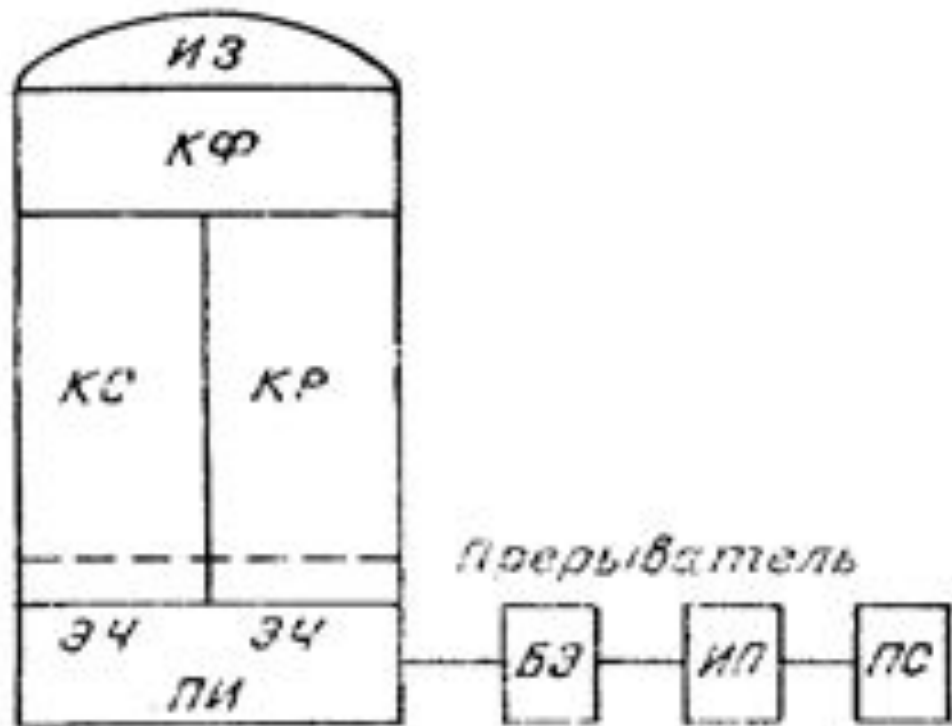
Закон БЛБ

$$A_{\text{ср}} = \lg \frac{P_0}{P} = \epsilon l C \quad (1)$$



$$A_x = \lg \frac{P_0^x}{P^x} \quad (2)$$

Опико-акустический газоанализатор ГИАМ

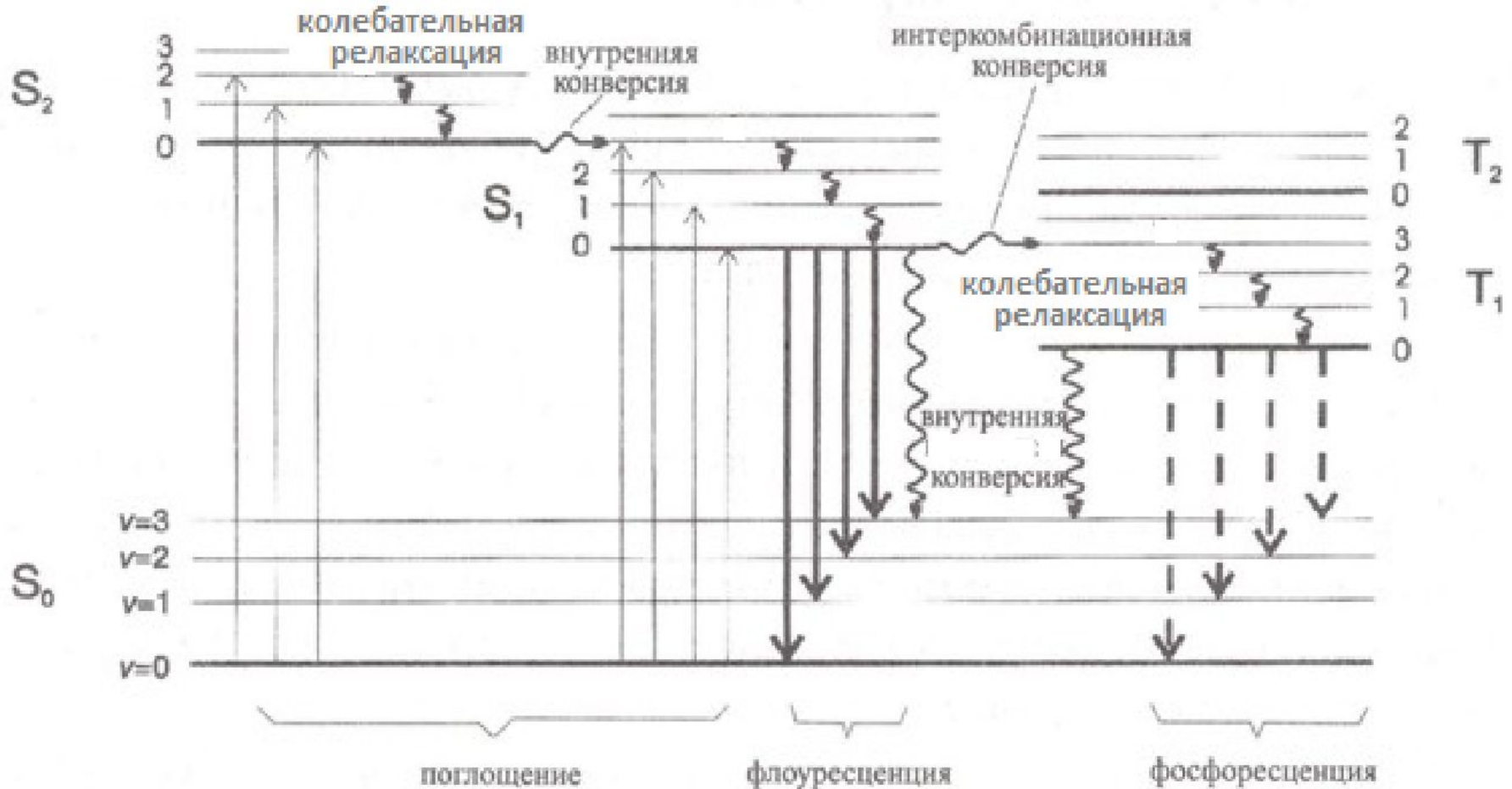


ИЗ – источник излучения,
КФ – фильтровая камера,
КР – рабочий канал,
КС – канал сравнения,
ПИ – приемник излучения,
ЭЧ – чувствительный элемент,
БЭ – блок электроники,
ИП – измерительный прибор,
ПС – самопишущий
потенциометр



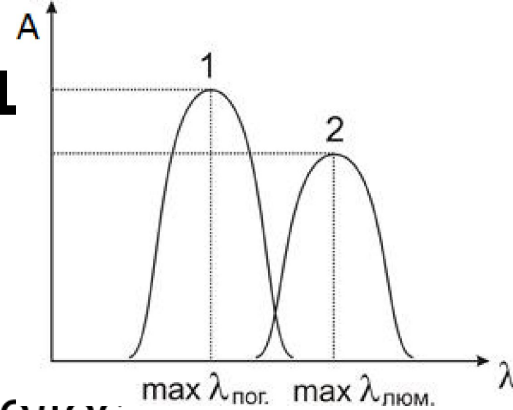
Люминесцентный анализ

Схема энергетических уровней молекулы



Характеристики флуоресценции

1. Время флуоресценции $10^{-9} - 10^{-7}$ с
2. λ флуоресценции $>$ чем λ поглощения
3. Спектр флуоресценции состоит из широких полос
4. Полнота преобразования возбуждающей энергии в энергию люминесценции характеризуется



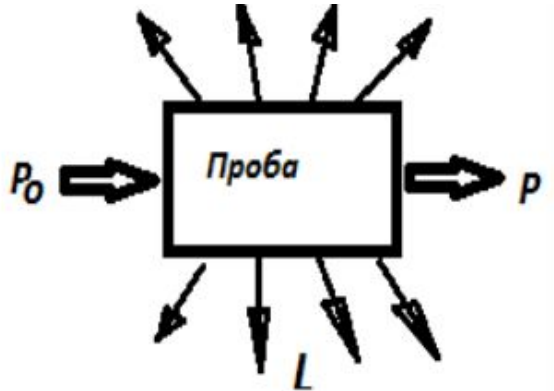
$V_{\text{э}}$ – энергетическим выходом и

$$V_{\text{к}} - \text{квантовым выходом} \quad V_{\text{э}} = \frac{\lambda_{\text{в}}}{\lambda_{\text{л}}} V_{\text{к}} \quad (3)$$

Характеристики фосфоресценции

1. Время фосфоресценции $10^{-6} - 10$ с
- 2,3,4 – такие же, как для флуоресценции

Количественный закон люминесценции



$$L = B_K (P_0 - P) \quad (4)$$

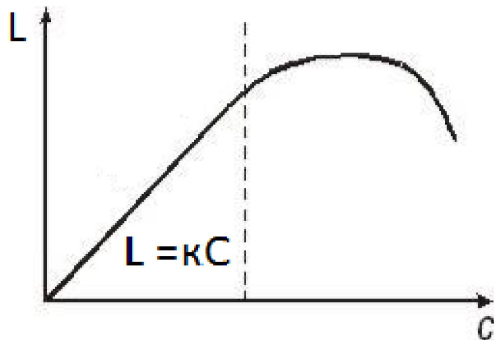
$$P = P_0 10^{-\varepsilon l C} \quad (5)$$

$$L = B_K P_0 (1 - 10^{-\varepsilon l C}) \quad (6)$$

$$10^{-\varepsilon l C} = e^{-2,3\varepsilon l C} = 1 - 2,3\varepsilon l C + \frac{(2,3\varepsilon l C)^2}{2!} - \frac{(2,3\varepsilon l C)^3}{3!} + \dots \quad (7)$$

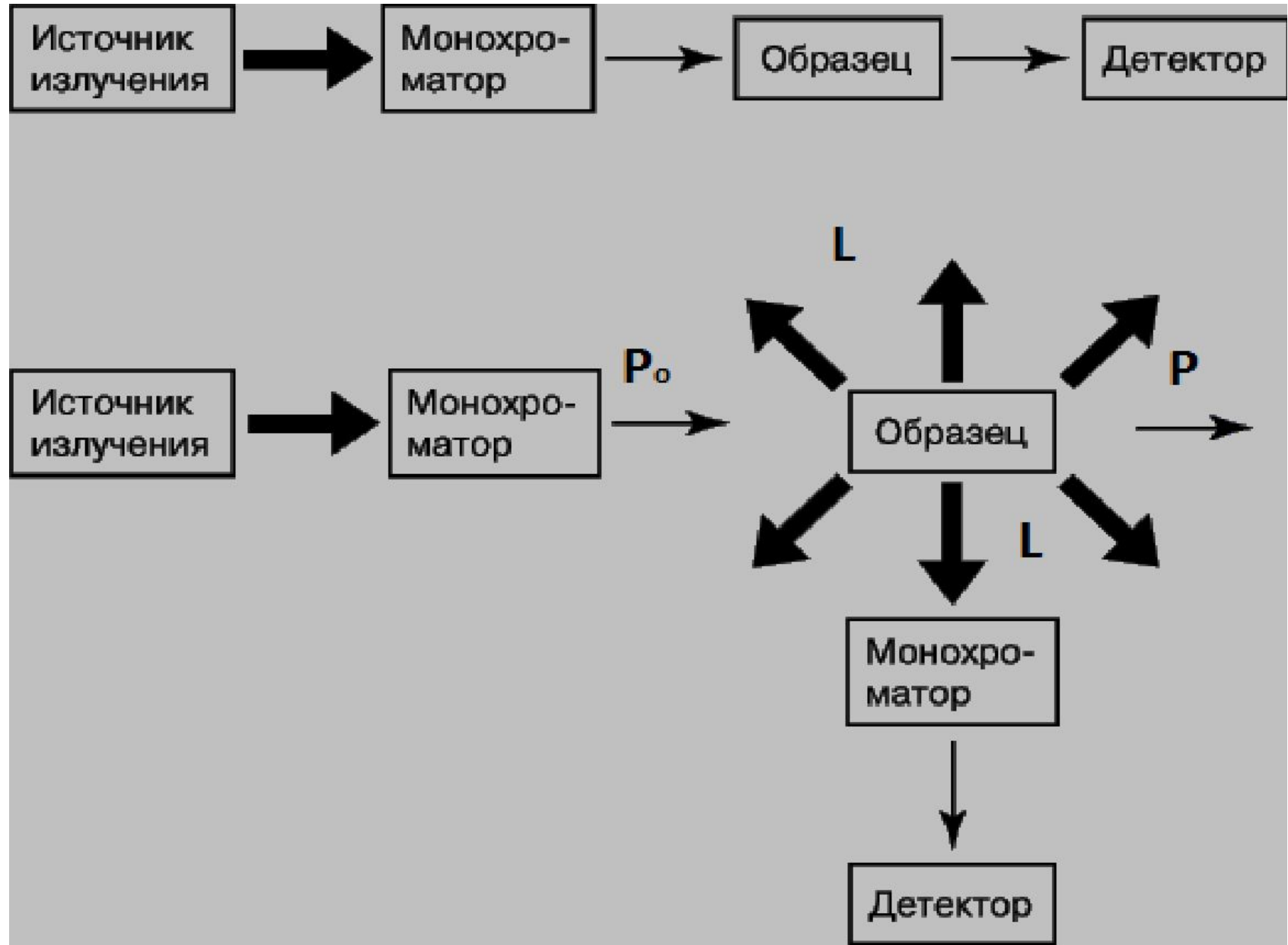
Если $\varepsilon l C < 0,01$, то $(\varepsilon l C)^2 < 1\%$ от $\varepsilon l C$, поэтому в ур. (6) подставим первые 2 слагаемых ряда Тейлора:

$$L = B_K P_0 2,3\varepsilon l C \quad (8)$$



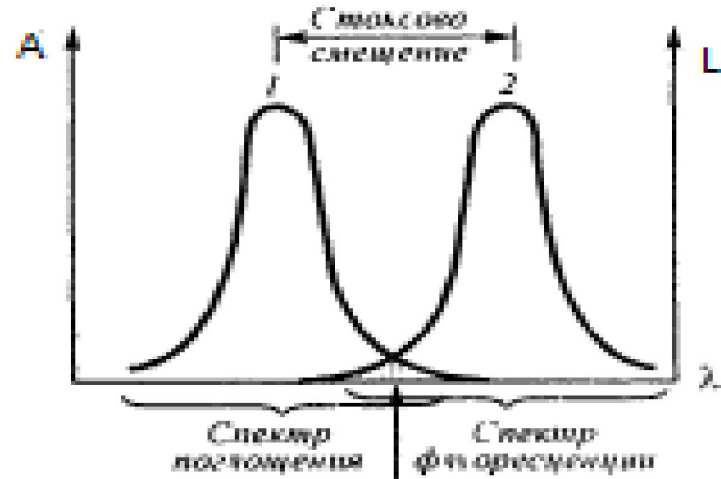
Тушение концентрационное
 Тушение температурное
 Тушение посторонними примесями

Измерение поглощения и люминесценции



Правила люминесценции

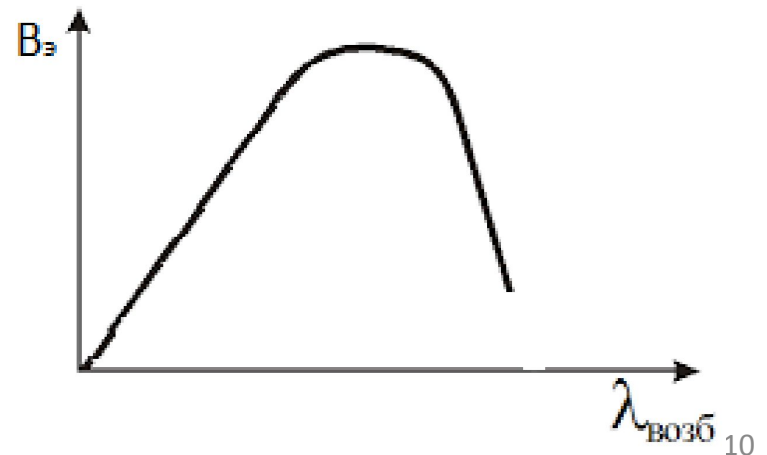
1. Правило симметрии



2. Независимость спектров люминесценции от

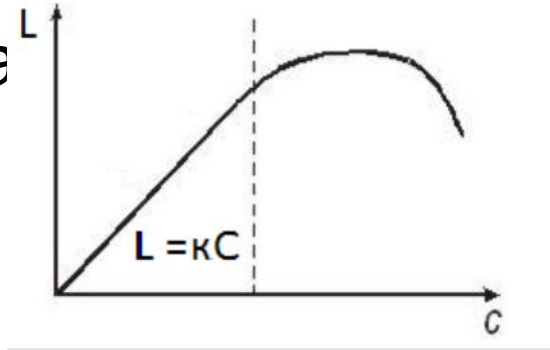
$\lambda_{\text{возб}}^{\text{возб}}$

3. Правило Вавилова



Количественные методы в люминесцентном анализе

1. Метод градуировочного графика



2. Метод добавок:

Пробу делим на 2 части, объем каждой V_x

В одной измеряем L_x

К другой добавляем A мкг определяемого вещества и измеряем $L_{x+ст}$

Измеряем L_0 в холостой пробе

$$L_x - L_0 = \kappa \frac{X}{V_x}$$

(9)

$$L_{x+ст} - L_0 = \kappa \frac{X+A}{V_x}$$

(10)

$$X = \frac{(L_x - L_0)A}{(L_{x+ст} - L_x)} \text{ мкг} \cdot V_x \text{ мл} \\ C_x \quad \quad \quad - \quad 1000 \text{ мл}$$

$$C_x = \frac{(L_x - L_0)A1000}{(L_{x+ст} - L_x)V_x} \text{ мкг/л} \quad (11)$$

X – количество определяемого вещества в объеме пробы V_x

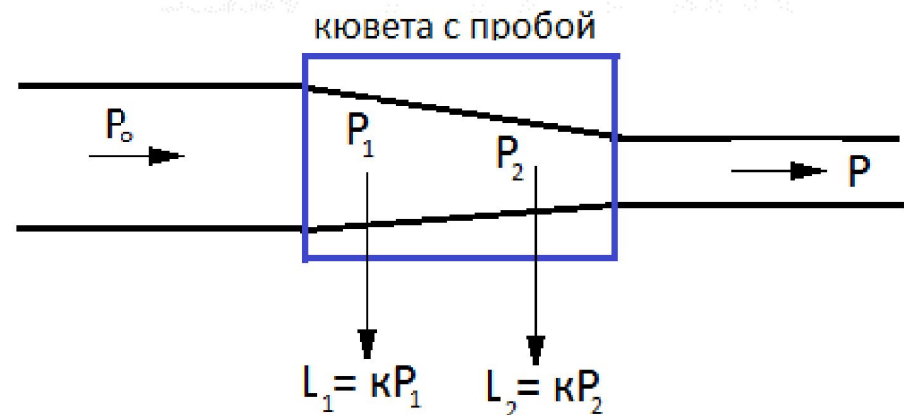
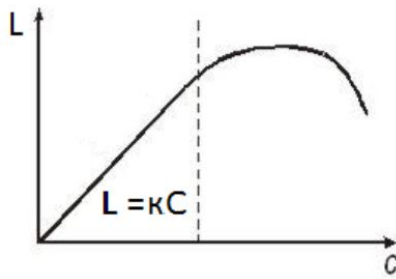
Преимущества люминесцентного метода

метода

1. Чувствительность в 100-10000 раз выше, чем в абсорбционных методах
2. Линейность графика в интервале 3-4 порядков
3. Более высокая селективность, чем в абсорбционных методах
4. Дополнительное преимущество фосфориметрии: временная разрешающая способность

Погрешности люминесцентного метода

1. Возможно тушение люминесценции и \downarrow Вк
2. Все источники погрешностей абсорбционной спектрофотометрии
3. Эффект внутреннего фильтра



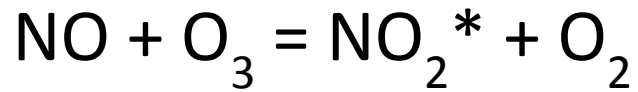
Область применения люминесцентного анализа

- Из органических веществ собственной люминесценцией обладают: битумы, смолы, смазочные масла, нефтепродукты, витамины, некоторые лекарственные препараты (хинин, адреналин), канцерогены (бензпирен);
- Из неорганических веществ в УФ-свете люминесцируют соли лантаноидов, уранила, некоторых ТМ: Tl^+ , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} ;
- В виде комплексов с органическими лигандами можно определять соли Al, Au, B, Be, Ca, Cd, Cu, Eu, Ga, Ge, Hf, Mg, Nb, Pd, Ru, S, Sb, Si, Sn, Te, W, Zn, Zr.

В качестве органических лигандов используются: 8-оксихинолин,

2,2-дигидроксиазобензол, дибензоилметан и др.

Хемилюминесцентный газоанализатор



$$\lambda_{\text{max}} = 1200 \text{ нм}$$

