

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*.

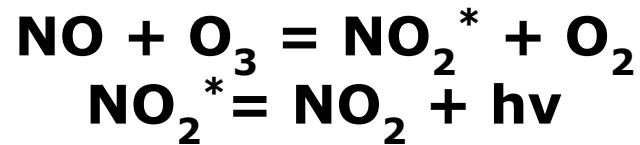
Методы люминесцентного анализа

- **Хемилюминесценция.**

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

Источник возбуждения – энергия химической реакции.

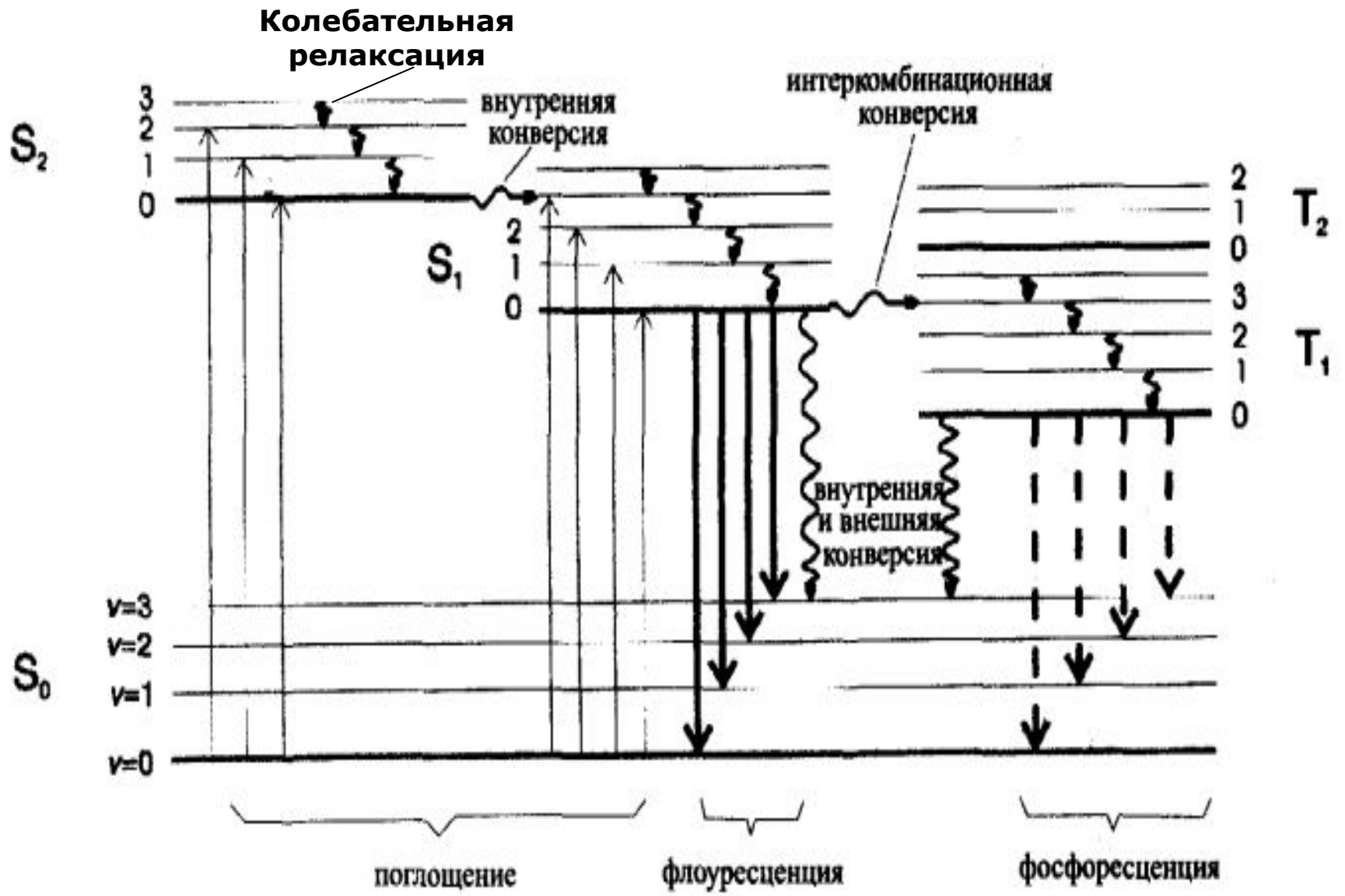
Например, определение следовых количеств NO



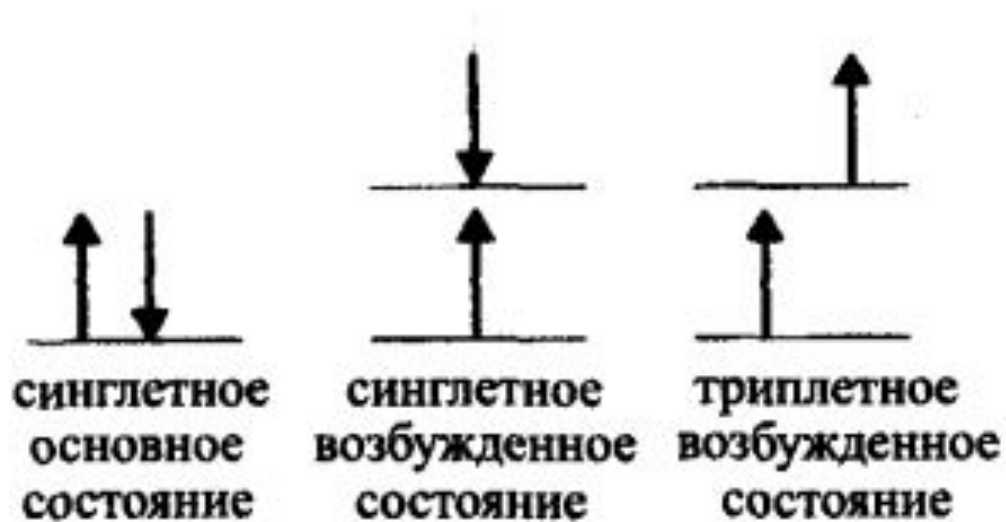
Методы люминесцентного анализа

- **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**

$$\phi_{\text{л}} = E_{\text{л}} / E_{\text{погл}}$$

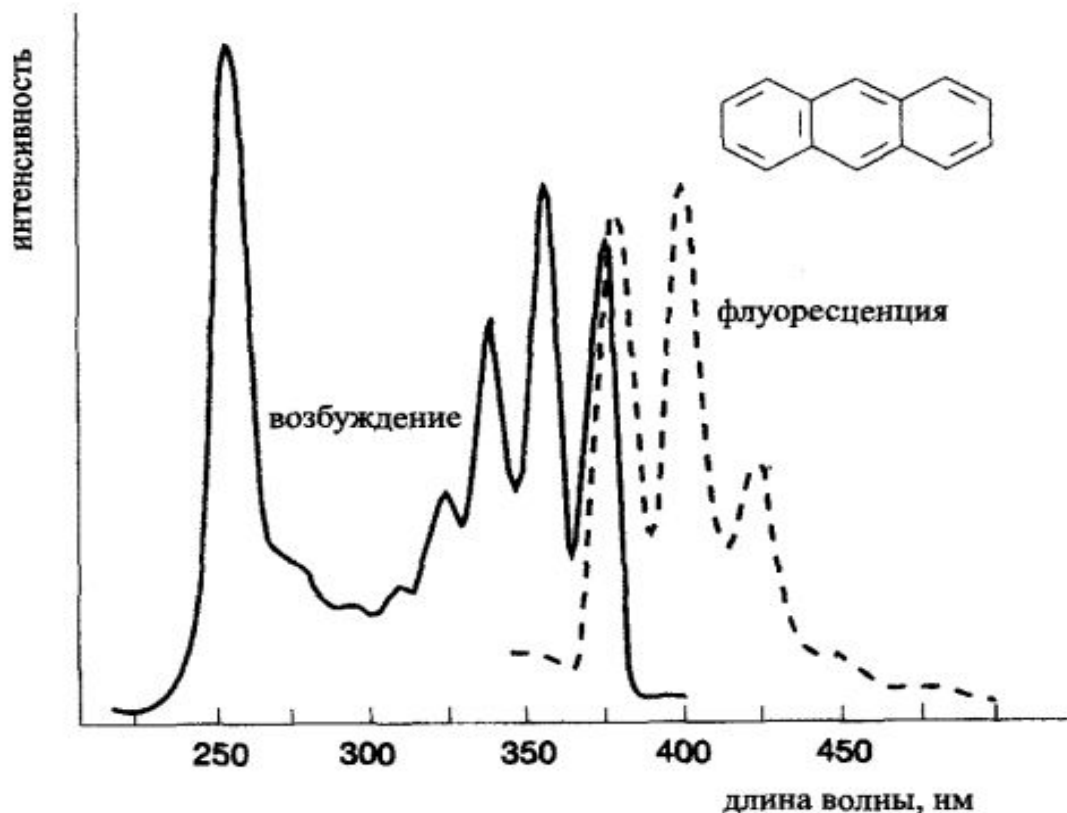
- **Квантовый выход люминесценции**

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

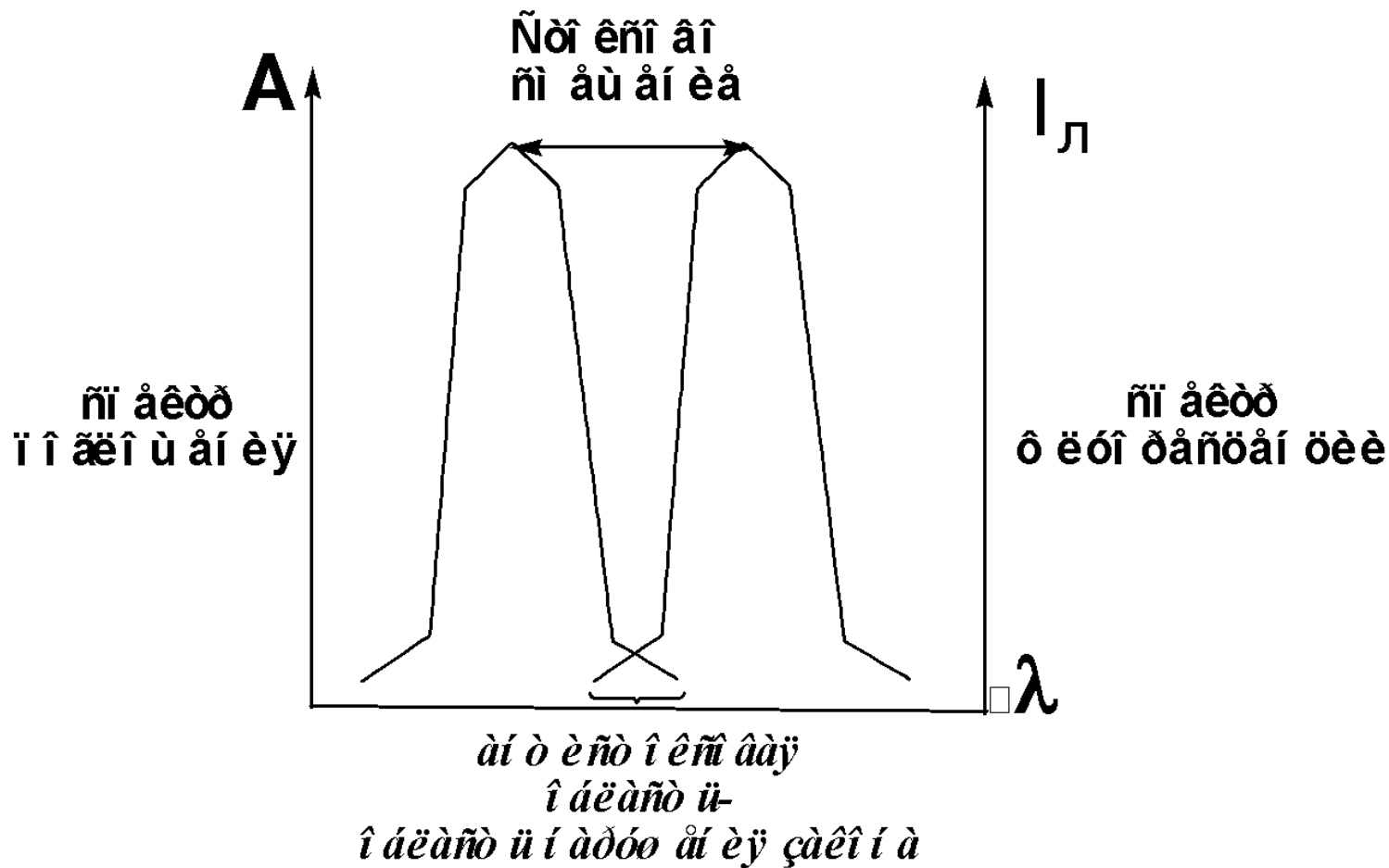
$N_{\text{л}}$, $N_{\text{погл}}$ – число излучаемых и поглощаемых квантов, соответственно.

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

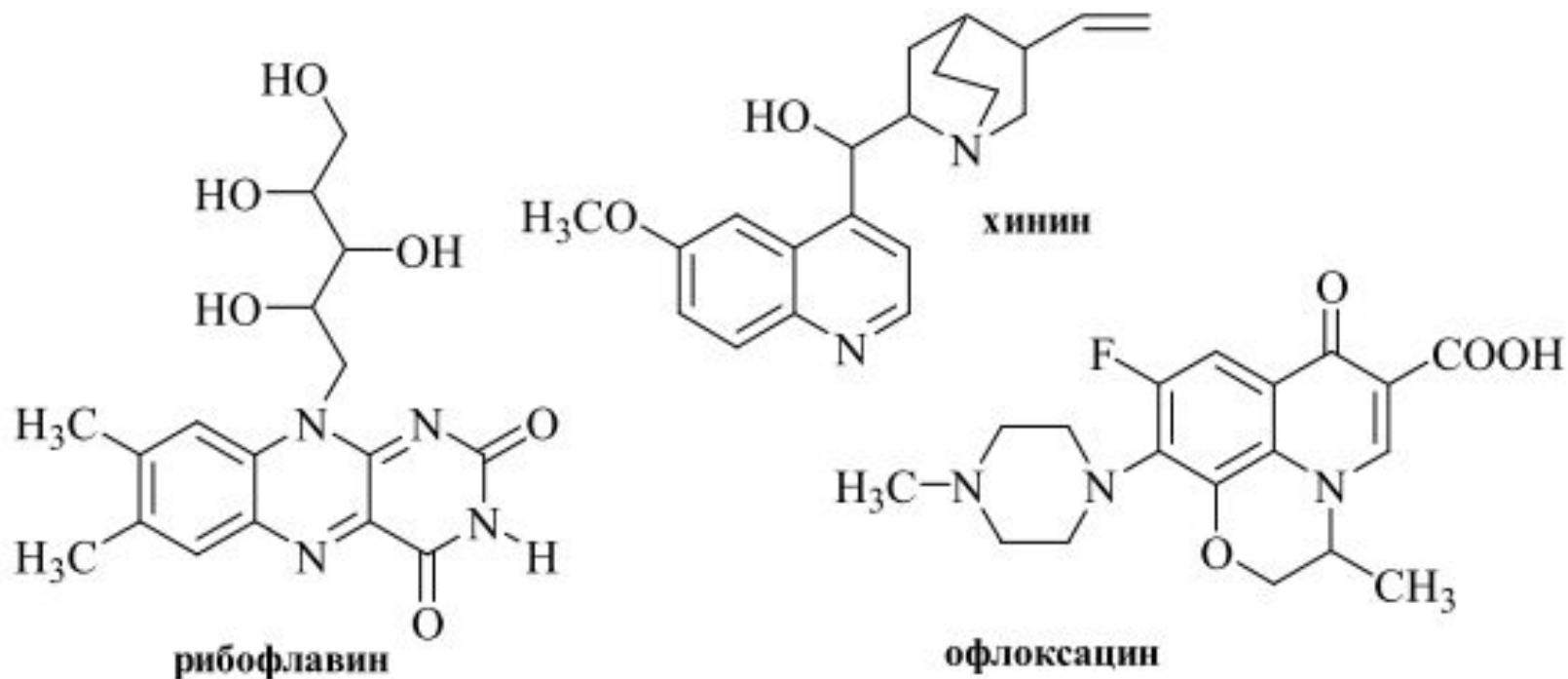
1. Концентрация вещества в растворе.

- 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;

Φ - квантовый выход люминесценции;

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

ϵ - молярный коэффициент поглощения;

l – толщина слоя;

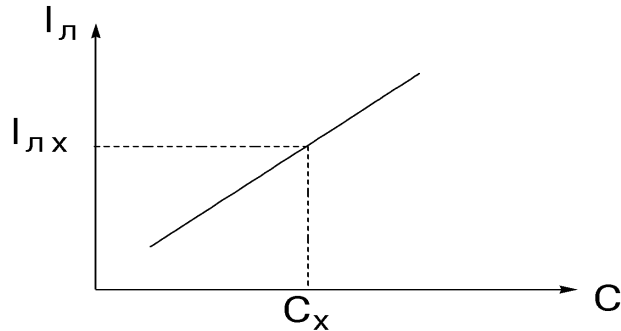
C – концентрация.

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**