

Люминесцентный анализ



История



ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Люминесценция – один из самых чувствительных методов анализа – применяется для определения следовых количеств элементов. В отличие от спектрофотометрии, где измеряют разность двух сигналов (I_0 и I), в люминесценции измеряют сам сигнал, и предел обнаружения зависит от интенсивности источника и чувствительности детектора. Метод люминесценции позволяет определять $10 \dots 10^{-4} \text{ мкг} \cdot \text{см}^3$ вещества.

Общая теория люминесценции

Возбужденные атомы или молекулы способны отдавать всю избыточную энергию или часть ее в виде света. Как правило, большинство твердых веществ, при сильном нагревании светятся. Такое свечение раскаленных тел называют температурным или тепловым излучением. Чем больше энергии при данной температуре поглощает тело, тем оно больше ее излучает.



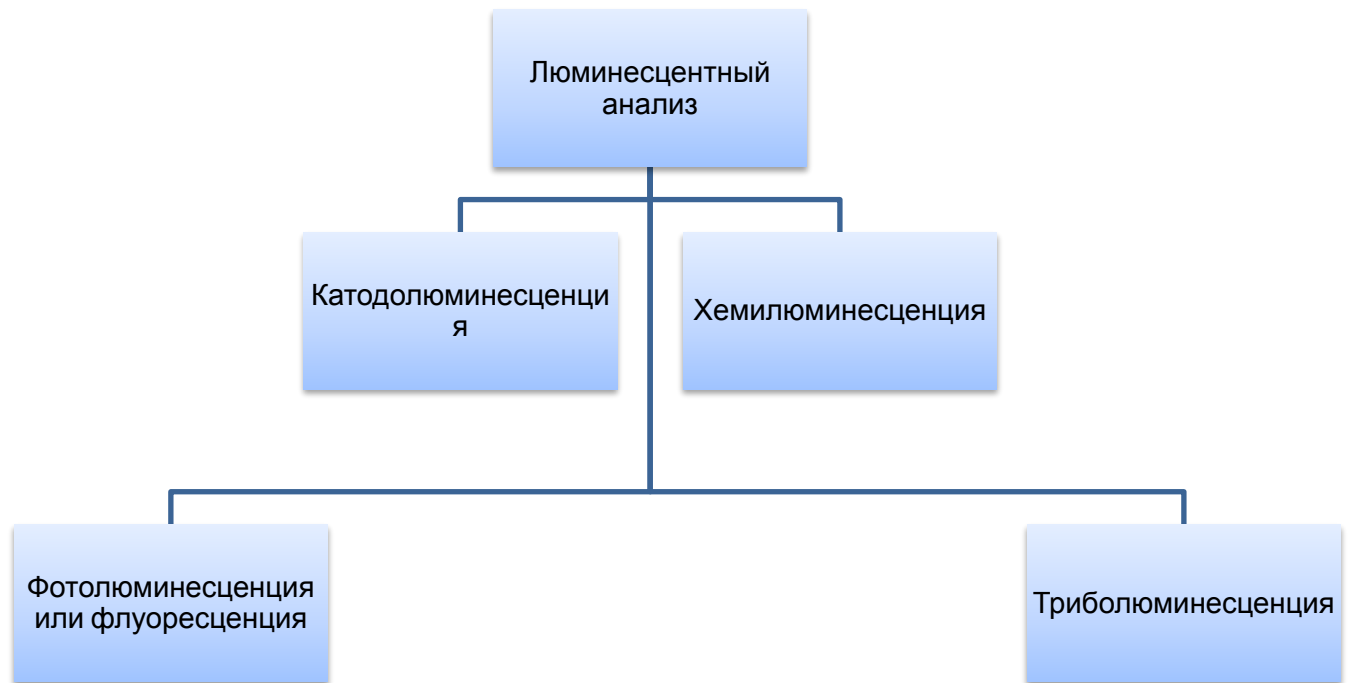
У некоторых веществ наблюдается свечение и без нагревания при комнатной температуре, которое называют холодным свечением или люминесценцией. В отличие от температурного люминесцентное излучение является неравновесным и продолжается относительно долгое время после прекращения действия внешнего фактора.

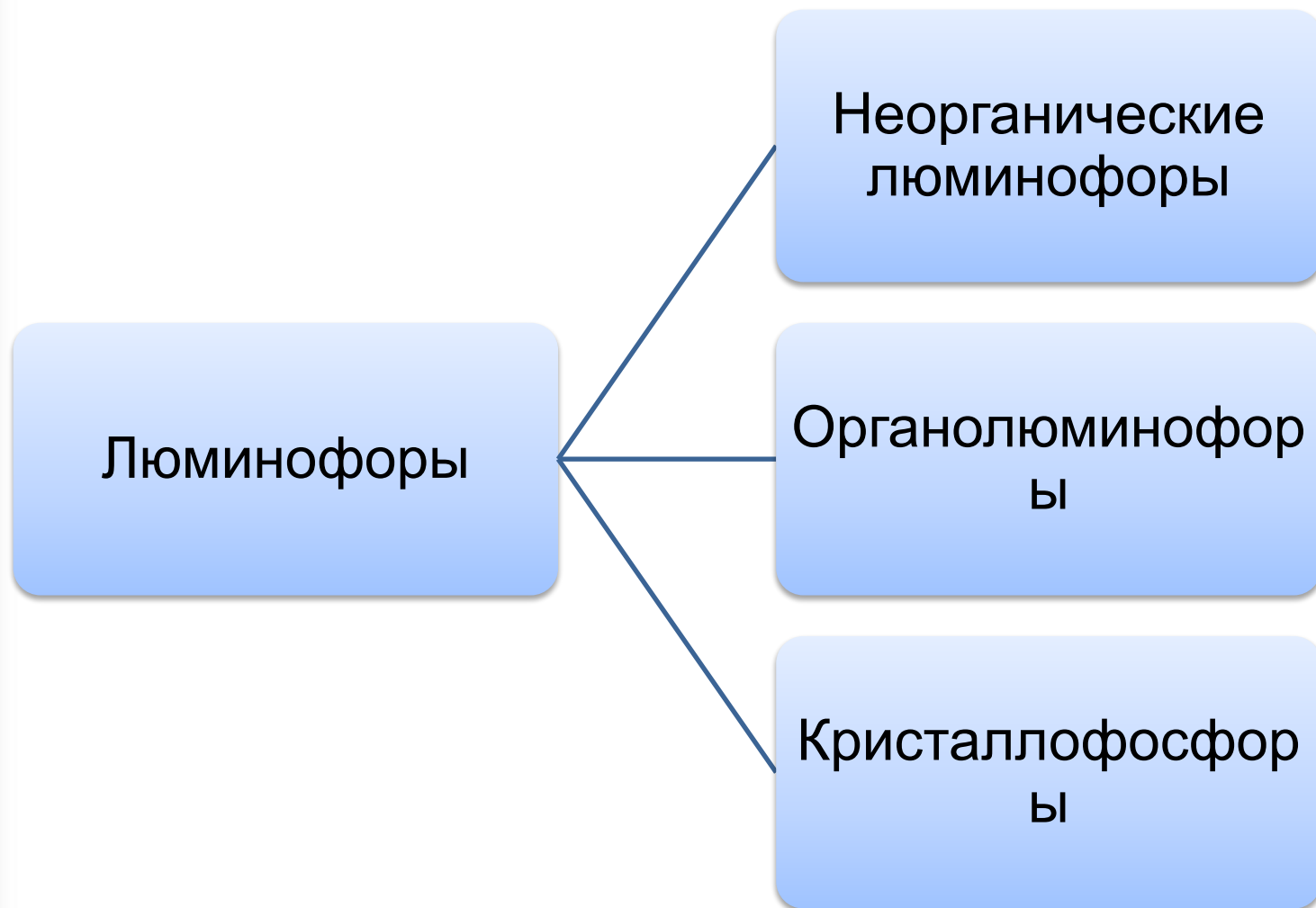




Таким образом, люминесценция –
свечение вещества после поглощения
им энергии возбуждения:








$$I_f = kc$$

I_f - интенсивность люминесценции;
 c - молярная концентрация, моль/л;
 k – коэффициент, зависящий от природы вещества.

Методы определения содержания веществ в люминесцентном анализе

Содержание
определяемого
вещества в
стандартном образце
должно быть точно
известно

Химический состав
основы стандартного
образца должен быть
идентичен матрице
пробы

Стандартный образец
и проба должны
обладать близкими
физическими
свойствами

A decorative vertical strip on the left side of the slide featuring a blue background with images of laboratory glassware, including a beaker and a flask containing liquids.

Метод градуировочного графика

- Измеряют интенсивность люминесценции серии стандартных образцов (обычно не менее пяти) и строят график зависимости интенсивности люминесценции от массовой доли определяемого вещества.

Метод добавок

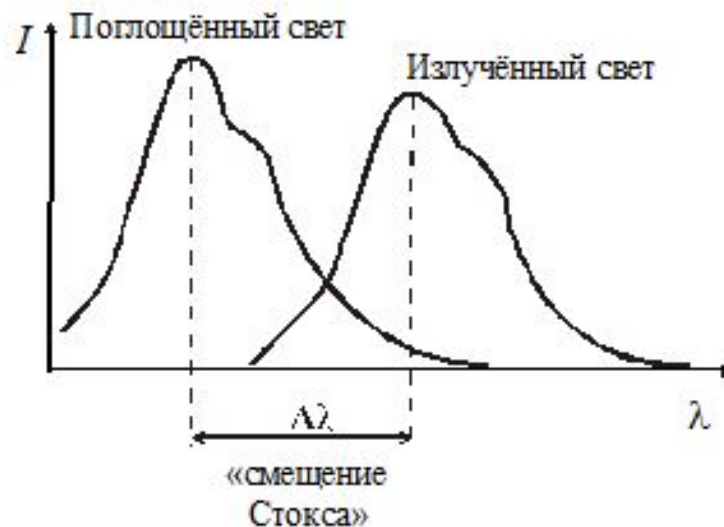
- Берут три одинаковых образца пробы. Ко второму и третьему образцам добавляют точное количество определяемого вещества. Размеры добавок подбираются с таким расчетом, чтобы содержание определяемого вещества во всех трех образцах пробы после указанной процедуры отвечало соотношению **C_x : $(C_x + D_{c1})$: $(C_x + D_{c2}) = 1:2:3$**

Флуориметрия



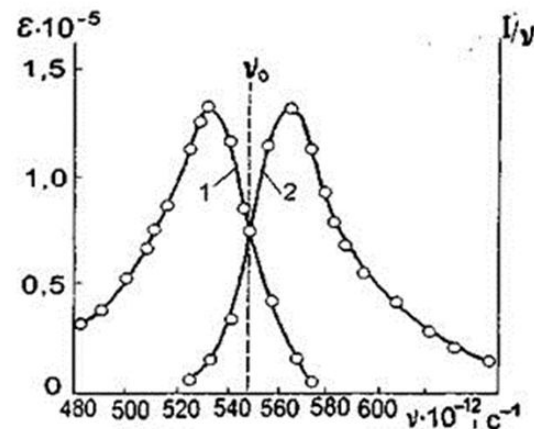
«Спектр излучения в целом и его максимум всегда сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону длинных волн» -

Закон Стокса-Ломмеля



Правило Зеркальной Симметрии

Нормированные (приведенные к одному максимуму) спектры поглощения и излучения, изображенные в функции частот, зеркально симметричны относительно прямой, проходящей перпендикулярно к оси частот через точку пересечения обоих спектров



Аппаратура для люминесцентного анализа

Источник
возбуждающего света

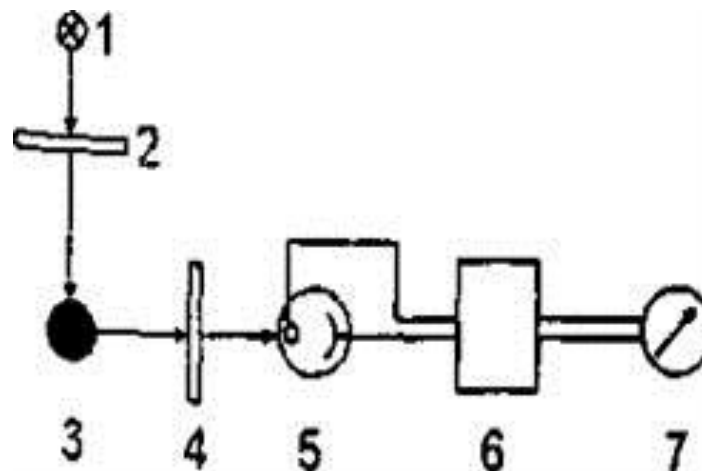
Селектор частоты
возбуждающего света и
частоты люминесценции

Кюветное отделение,
предназначенное для
размещения кюветы с
измеряемым образцом
(стандартным образцом
или пробой)

Фотоприемник
люминесценции
(фотоэлемент,
фотоумножитель,
фотодиод)

Усилитель сигнала

Миллиамперметр



- 1. TO
 - 2. • П
 - 3. • К
 - 4. • Ф
 - 5. • В
 - 6. • С
 - 7. • П
- ер
ме
тр

Современное состояние



Вывод

Перечисленные свойства люминесцентного анализа дают представление о его исключительных возможностях, в определенных отношениях значительно превосходящих возможности других видов анализа. Однако следует отметить, что необычайно высокая чувствительность люминесцентного анализа одновременно создает и серьезные трудности его проведения, существенно ограничивая области его применения. Присутствие в образце даже ничтожных количеств люминесцирующих примесей обуславливает появление нового свечения, которое накладывается на люминесценцию основного вещества, искажая как спектральный состав, так и интенсивность его излучения. Поэтому значительные успехи в применении люминесцентного анализа могли быть достигнуты лишь на основе всестороннего развития учения о люминесценции в целом, после того как были установлены общие законы свечения и накоплен большой материал о люминесцентных свойствах различных классов соединений.