

**Дисциплина: Методы  
геохимического  
опробования и анализа**

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

# Инфракрасная спектроскопия.

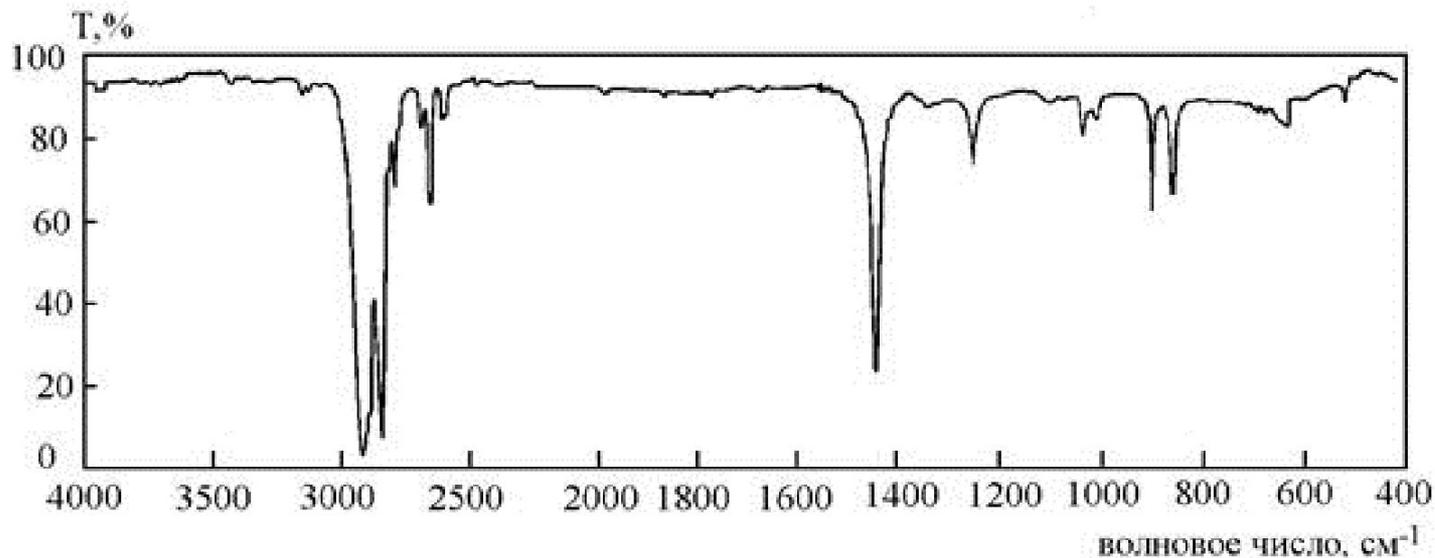
## Основные понятия

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

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

от длины волны  $\lambda$  в мкм или от

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



# Качественный анализ в ИК-спектроскопии

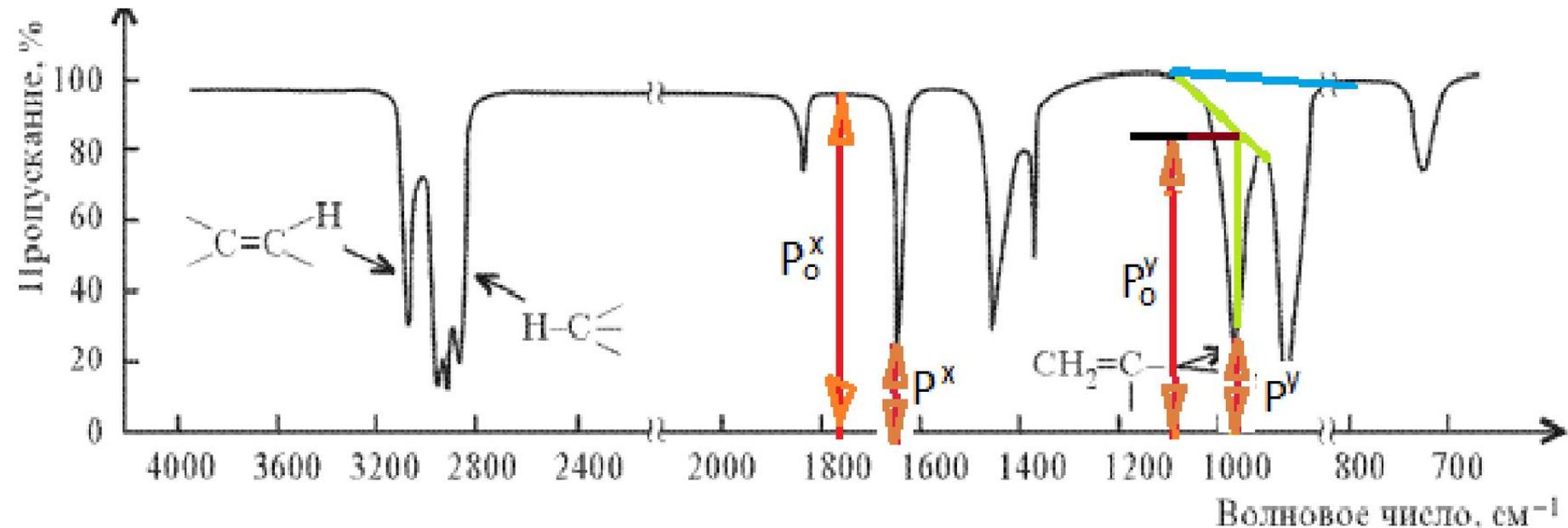
- Ближняя ИК область (0,7 – 4 мкм) соответствует валентным колебаниям между атомами водорода и более тяжелыми атомами. Используется для идентификации функциональных групп, содержащих водород.
- Фундаментальная область (2,5 – 50 мкм):
  - 4,0 -6,5 мкм –колебания двойной и тройной связей,
  - более длинные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

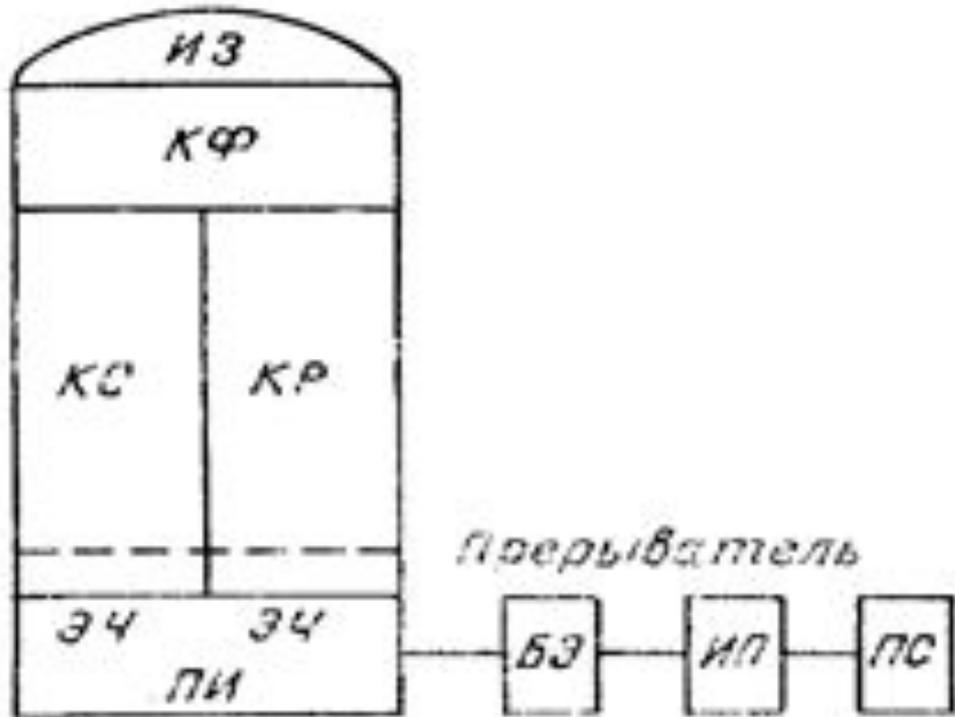
**Закон БЛБ**

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

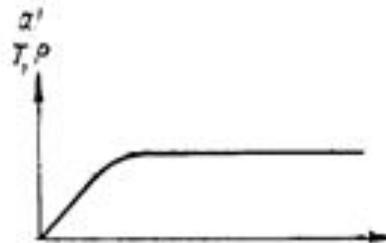


$$A_x = \lg \frac{P_0^x}{P^x} \quad (2)$$

# Опико-акустический газоанализатор ГИАМ

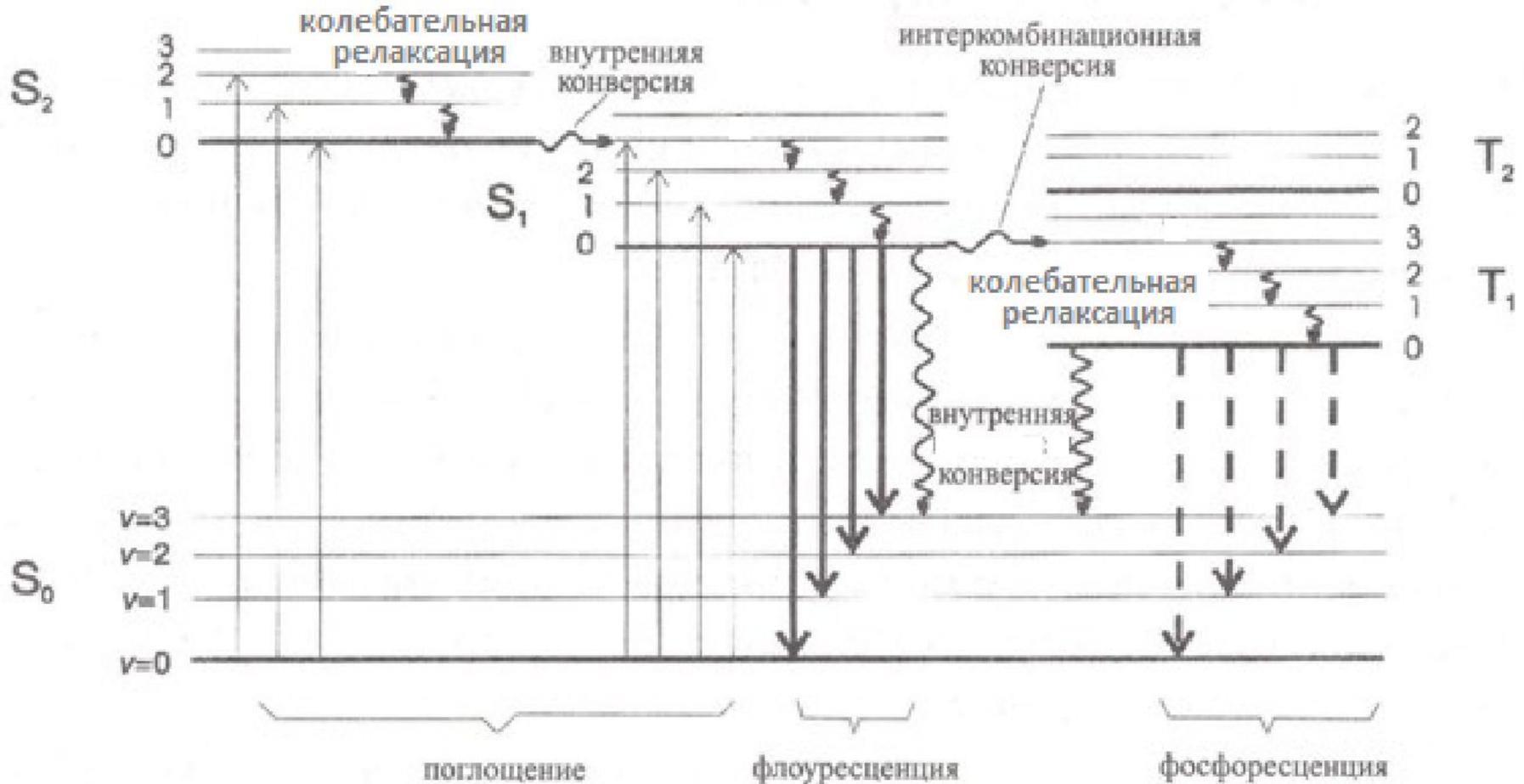


ИЗ – источник излучения,  
КФ – фильтровая камера,  
КР – рабочий канал,  
КС – канал сравнения,  
ПИ – приемник излучения,  
ЭЧ – чувствительный элемент,  
БЭ – блок электроники,  
ИП – измерительный прибор,  
ПС – самопишущий  
потенциометр



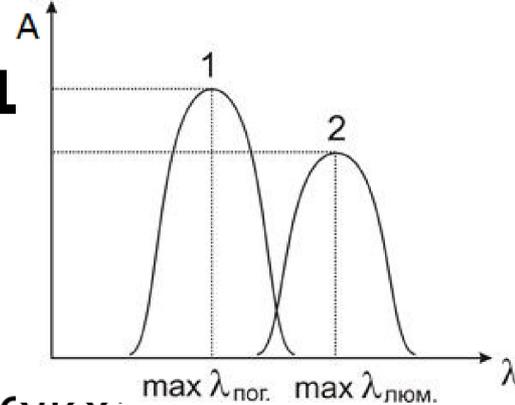
# Люминесцентный анализ

## Схема энергетических уровней молекулы



# Характеристики флуоресценции

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



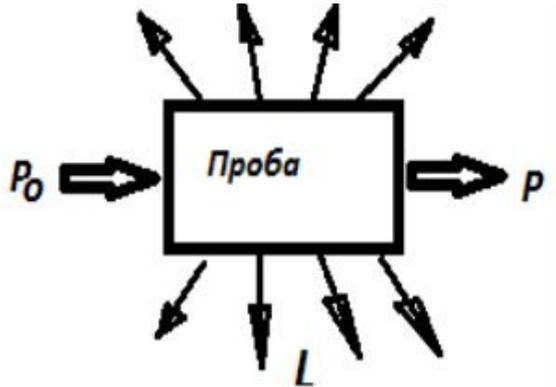
$V_{\text{Э}}$  – энергетическим выходом и

$$V_{\text{К}} - \text{квантовым выходом} \quad V_{\text{Э}} = \frac{\lambda_{\text{В}}}{\lambda_{\text{Л}}} V_{\text{К}} \quad (3)$$

## Характеристики фосфоресценции

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

# Количественный закон люминесценции



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

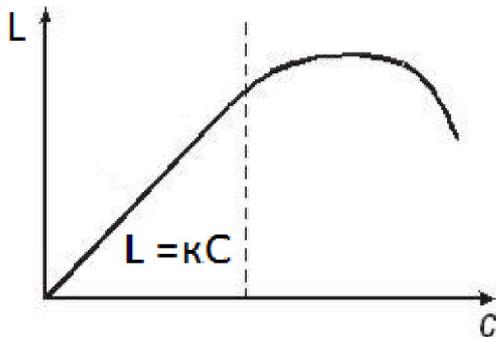
$$P = P_0 10^{-\varepsilon l C} \quad (5)$$

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

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

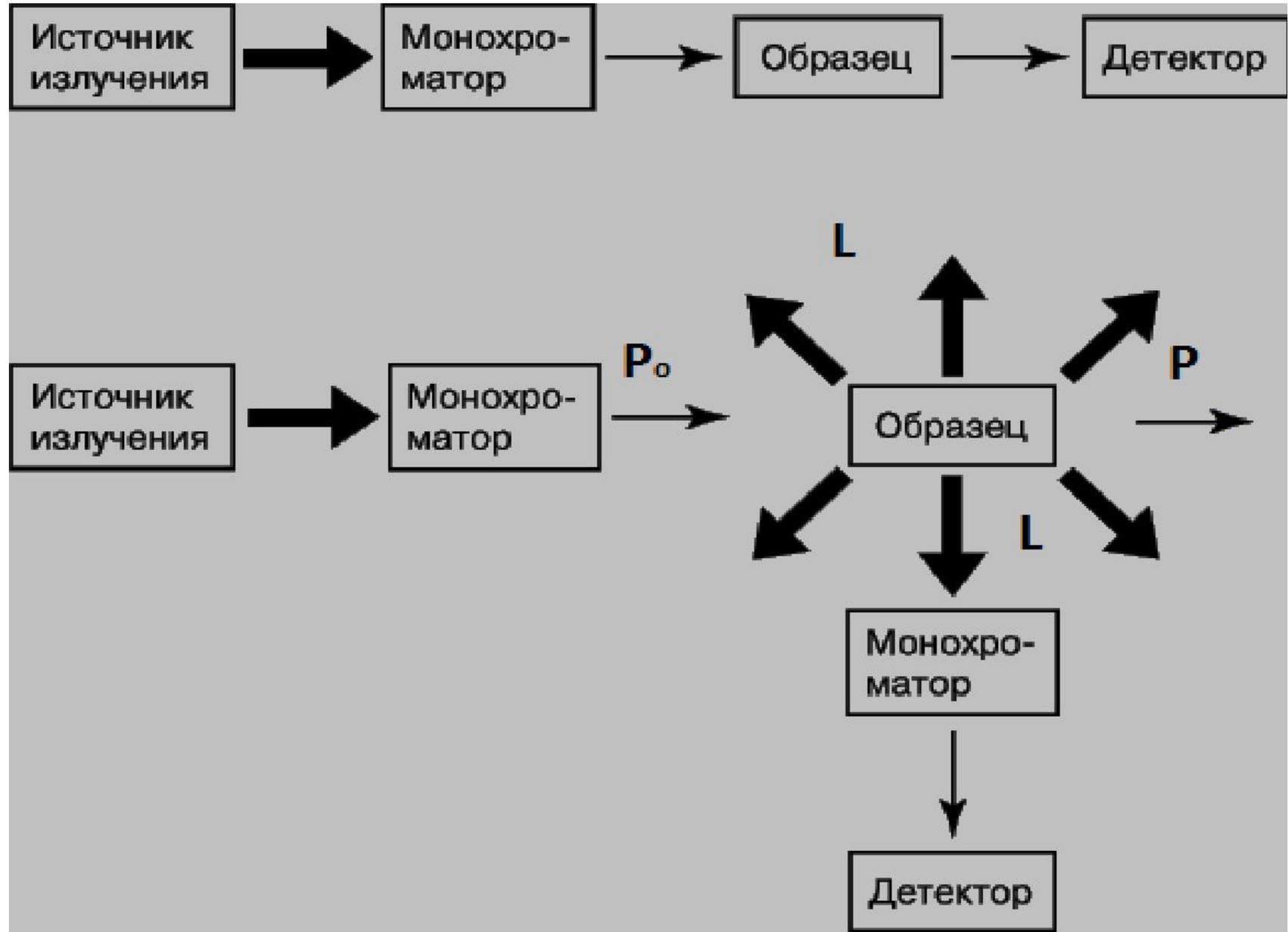
Если  $\varepsilon l C < 0,01$ , то  $(\varepsilon l C)^2 < 1\%$  от  $\varepsilon l C$ , поэтому в ур. (6) подставим первые 2 слагаемых ряда Тейлора:

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



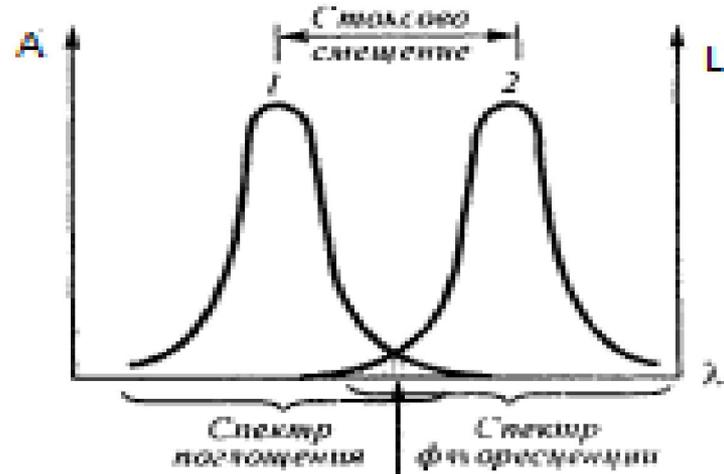
Тушение концентрационное  
 Тушение температурное  
 Тушение посторонними примесями

# Измерение поглощения и люминесценции



# Правила люминесценции

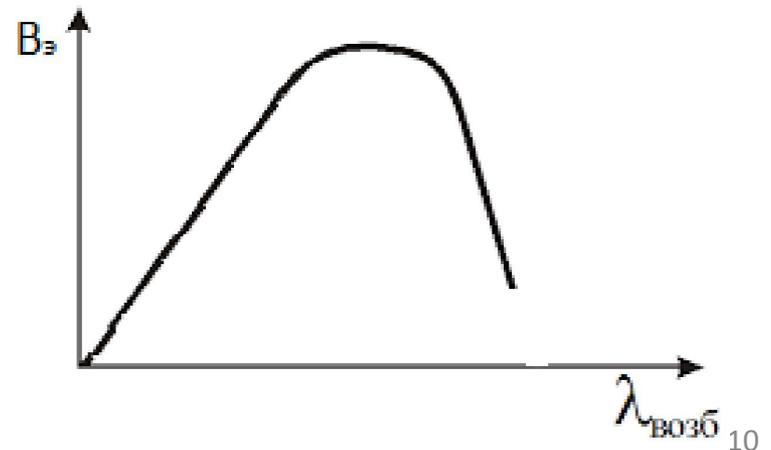
1. Правило симметрии



2. Независимость спектров люминесценции от

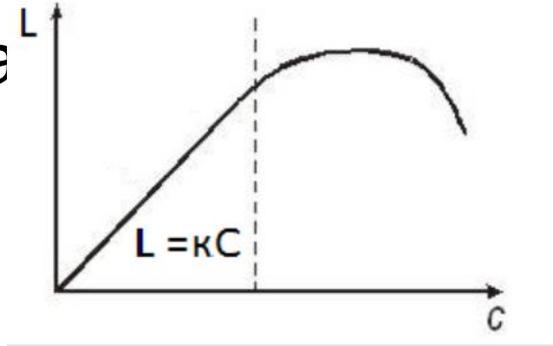
$\lambda_{\text{возб}}^{\text{возб}}$

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)

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

$$C_x \quad - \quad 1000 \text{ мл}$$

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

$X$  – количество определяемого вещества в объеме пробы

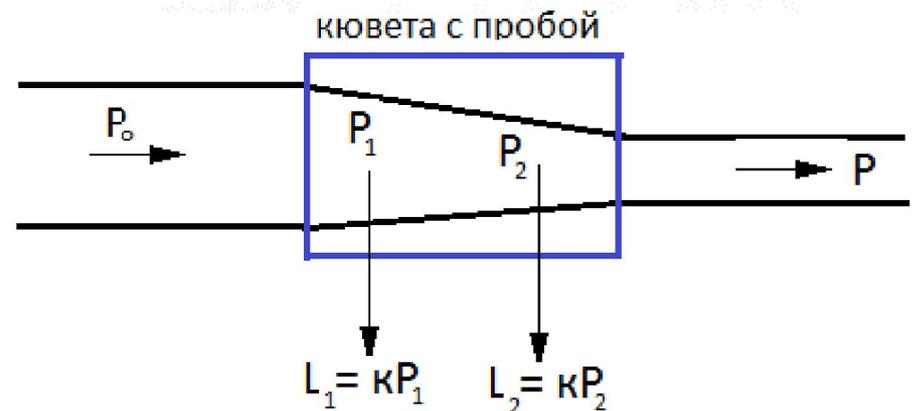
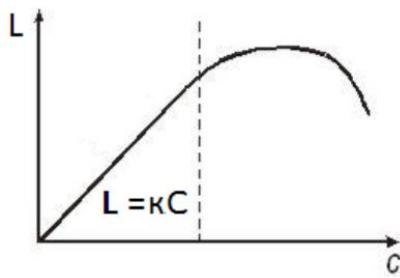
# Преимущества люминесцентного метода

## 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



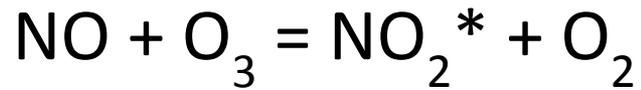
# Область применения люминесцентного анализа

- 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



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

