КУРСОВА РОБОТА

З хімії

НА ТЕМУ**:**

**Фізико-хімічні методи аналізу. рефрактометрія. спектральний аналіз**

## ПЛАН

## Інструментальні методи аналізу.

1. Оптичні методи аналізу.
2. Теоретичні основи рефрактометрії.
3. Технічні характеристики деяких типів рефрактометрів.
4. Спектрофотометричний аналіз.
5. Лазерний атомно- фотоіонізаційний спектральний аналіз.

## ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Інструментальні або фізико- хімічні методи аналізу засновані на вимірюванні за допомогою приладів певних фізичних властивостей системи, які є функцією кількості компоненту, який визначають, в пробі, що аналізують.

Інструментальні методи аналізу мають ряд переваг у порівнянні з класичними методами : значно вищу чутливість, селективність, експресність, обєктивність, можливість автоматизації і компютеризацій процесу аналізу.

Інструментальні методи аналізу можна поділити на декілька груп:

* оптичні методи
* електрохімічні методи
* хроматографічні методи

В даній курсовій роботі викладено теоретичні основи деяких оптичних методів аналізу, розглянуто методики проведення визначень та апаратуру, що використовується в даних методах.

# ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

До оптичного діапазону відносяться електромагнітні хвилі з довжиною від 100 до 10000 нм. Його розділяють на три області :

* ультрафіолетову (УФ) 100-380 нм;
* видиму 380-760 нм;
* інфрачервону (ІЧ) 760- 10000 нм.

В залежності від характеру взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням оптичні методи розділяють на :

* абсорбційні (засновані на вимірюванні поглинання речовиною світлового випромінювання). До них відносять колориметрію, фотоколориметрію, спектрофотометрію, атомно-адсорбційні методи;
* емісійні ( засновані на вимірюванні інтенсивності світла, випромінюваного речовиною). До них відносяться флюориметрія, емісійний спектральний аналіз та полумяна фотоменрія.

Методи, повязані із взаємодією світлового випромінювання з суспензіями, поділяють на:

* турбідиметрію ( заснована на вимірюванні інтенсивності світла, яке поглинається незабарвленою суспензією) ;
* нефелометрію ( заснована на вимірюванні інтенсивності світла, яке відбивається або розсіюється забарвленою або незабарвленою суспензією ).

Методи, засновані на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання ділять на :

* рефрактометрію( заснована на вимірюванні показника заломлення) ;
* поляриметрію (заснована на вимірюванні кута обертання плоскості поляризації поляризованого променя світла, що пройшов через оптично активне середовище) ;
* інтерферометрію ( заснована на вимірюванні зсуву інтерференції світлових променів при проходженні їх крізь кювети з розчином речовини, розчинником та крізь коліматор)

Оптичні методи аналізу нерозривно повязані з використанням сучасних приладів різної складності, що породжує вартість аналізу , але дає ряд переваг у порівнянні з класичними хімічними методами : експресність, нерушійність зразків, простоту методики, використання невеликої кількості речовини для аналізу, можливість аналізувати сполуки будь-якої природи проведення експрес аналізу багато компонентних сумішей. Крім того вони підвищують чутливість. Точність і відтворюваність результатів кількісних визначень.

|  |
| --- |
| Теоретичні основи рефрактометрії  Рефрактометрія є одним з найбільш широко використовуваних аналітичних методів, що дозволяють визначити речовину, що знаходиться в рідкому стані, чи концентрацію двухкомпонентних розчинів.   Рефрактометрія заснована на явищі заломлення світла при переході з одного середовища в інше, що називається рефракцією. Показником чи коефіцієнтом заломлення називають відношення синуса кута падіння лучами світла до синуса кута його заломлення |
| **n = sin a/sin b.** |
| Якщо промінь світла переходить з вакууму чи повітря в інше середовище, то кут падіння завжди більше кута заломлення. При збільшенні кута падіння, змінюється співвідношення між величиною світлової енергії, що проходить в інше середовище, і відбитої від границі розділу. При кутах падіння вище критичного, світло цілком відбивається від поверхні розділу. Цей кут називається кутом повного внутрішнього відбиття. Знаючи кут повного внутрішнього відбиття **а'**, можна визначити показник заломлення |
| **n = 1/sin а'.** |
| У зв'язку з тим, що показник заломлення залежить від довжини хвилі, існує безліч показників заломлення для тих самих речовин. Найбільш розповсюдженим є показник заломлення жовтої лінії натрію (589,3 нм), що позначається **n.**  Показник заломлення залежить від внутрішнього стану речовини, від її температури, тиску, концентрації, природи розчинника. Тому для систематизації отриманих результатів, приймається показник заломлення, визначений при температурі **20°С**, у спектрі натрію (589,3 нм). При вимірах в умовах іншої температури, вводять поправки на температуру по формулі: |
| **n' = n20 + k(20-t).** |

Залежність показника заломлення деяких розчинів від концентрації

Принцип дії промислових рефрактометрів

Принцип дії промислових рефрактометрів базується на використанні явища повного внутрішнього відображення світла в оптичній призмі, що знаходиться в контакті з рідиною.  
 Світло від джерела вводиться в оптичну призму і падає на її внутрішню поверхню, що контактує з досліджуваним розчином. Світлові промені попадають на границю роздільної призми і розчину під різними кутами. Частина променів, кут падіння яких більше критичного, цілком відбивається від внутрішньої поверхні призми і, виходячи з неї, формують світлу частину зображення на фотоприймачі. Частина променів, кут падіння яких менше критичного, частково переломлюється і проходять у розчин, а частково відбивається і формує темну частину зображення на фотоприймачі.  
 Положення границі розділу між світлом і тінню залежить від співвідношення коефіцієнтів заломлення матеріалу оптичної призми і досліджуваного розчину, а також довжини хвилі випромінювання джерела світла. Оскільки оптичні характеристики призми і довжина хвилі джерела постійні, то по положенню границі розділу світла і тіні на фотоприймачі можна однозначно визначити коефіцієнт заломлення чи оптичну щільність досліджуваного розчину.  
 Оскільки, оптична схема рефрактометрів побудована на використанні відображення і проходження світла тільки усередині призми, то ні прозорість розчину, ні наявність у ньому нерозчинних включень, що розсіюють світло, газових пухирців не впливають на результат виміру.  
 Для компенсації впливу температури досліджуваної рідини на результати виміру концентрації в промислових рефрактометрах використовуються теплові датчики.

**Деякі види рефрактометрів:**

На підприємстві ""КОМЗ" розроблені і виготовляються прилади для безпосереднього виміру показника переломлення n і середньої дисперсії неагресивних рідин і твердих тіл — рефрактометри серії ІРФ і Карат-мт.

Вони володіють рядом переваг:

1. швидкістю виміру;
2. простотою обслуговування;
3. мінімальною витратою досліджуваної речовини, що особливо важливо при роботі з дорогими матеріалами.

**Рефрактометри можуть застосовуватися:**

1. У МЕДИЧНИХ УСТАНОВАХ для визначення білка в сечі, сироватці крові, щільність сечі, аналіз мозкової і суглобної рідини, щільності субретинальной і інших рідин ока ( прилад значно скорочує час одержання аналізів по процентному вмісті білка в сироватці крові, , при використанні таблиць Рейса, і не вимагає ніяких хімічних реактивів для пробопідготовки. Використання цих приладів дозволяє значно скоротити витрати часу при масових обстеженнях пацієнтів.

2. У ФАРМАЦЕВТИЧНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ може застосовуватися для дослідження водяних розчинів різних лікарських препаратів:

? кальцію хлориду (10% і 20%);

? новокаїну (0,5%, 1%, 2%, 10%, 20%, 40%);

? ефедрину (5% ); глюкози (5%, 25%, 40%);

? магнію сульфату (25%);

? натрію хлориду (10%);

? кордіаміну і т.д.

3. У ХАРЧОВІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ:

· на цукрових і хлібних заводах, кондитерських фабриках для аналізу продуктів і сировини, напівфабрикатів, кулінарних і борошняних виробів

· визначає вологість меду ( до 20 %)

· для визначення частки сухих речовин у різних суслах (ДСТ 5900-73), "промочке", цукровоагаровому сиропі, сиропі для мармеладу, зефіру, кремів і пряників, "тиражки" для пряників;

· для визначення масової частки розчинних сухих речовин по сахарозі ( BRIX )у продуктах переробки плодів і овочів,

· для визначення процентного вмісту жиру у твердих продуктах харчування (пряники, вафлі чи хлібобулочних виробів)

· концентрації солей.

Рефрактометри можуть використовуватися в кожній лабораторії санітарно-епідеміологічного контролю, ветеринарній лікарні, лабораторії медичної установи, а також метрологічного контролю.

4. ПРИ ОБСЛУГОВУВАННІ ТЕХНІКИ для визначення з більшою точністю об'ємної концентрації протикристаллізаційнной рідини "ЇМ", що додається в авіаційне паливо в кількості від 0,1 до 0,3%. Подальша обробка результатів ведеться згідно "Методичним рекомендаціям з аналізу якості ГСМ у цивільній авіації" Ч. II стор. 159.

Досвід використання рефрактометрів цих типів в аеропорті "Казан", "Сибірської авіаційної палив-енергетичної компанії" і ін. показав, що дані прилади значно скорочуються час і підвищують вірогідність одержання аналізів по процентному вмісті рідини "ЇМ" в авіаційному паливі.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Технічні характеристики | **ІРФ-454Б2М** | **Карат-МТ** |
| Показник переломлення, n | 1,2 — 1,7 | 1,3 — 1,5 |
| Brix, % | 0 — 85 % | - |
| Погрішність | ± 0,0001 nD  ± 0,05 % Brix | ± 0,0003 nD |
| Маса, кг | 3,1 | 0,7 |
| Номер у Гос. реєстрі | 7308-94 | 5110-75 |

Рефрактометр Карат-мт призначався для робіт у польових умовах (має герметичний футляр і малу масу). При роботі футляр використовується як робочий стіл.

**Рефрактометр ІРФ-464**

На цьому ж підприємстві розроблені і виготовляються прилади для безпосереднього виміру показника n у будь-якій рідкій пробі і процентному вмісті білка в молоці відповідно до ДСТ 25179 — рефрактометр ІРФ-464.

ІРФ-464 дозволяє швидко і надійно визначити зміст білка і сухих речовин у молоці (СОМО) і його продуктах, не застосовуючи дорогих хімічних реактивів, що дозволяє широко використовувати прилад для паспортизації молочних продуктів, а також у сироварінні.

Рефрактометр може бути використаний у пивоварстві відповідно ДО ДЕРЖСТАНДАРТУ 12787-81 стор. 5 п. 2 для "визначення спирту і дійсного екстракту рефрактометричним методом". По цим двох параметрах відповідно до формули п. 3 стор. 5 розраховують сухі речовини в початковому суслі без процесу перегонки.

|  |  |
| --- | --- |
| Показник переломлення, n | 1,333 — 1,360 |
| Шкала БІЛОК , % | 0 — 15 % |
| Погрішність | ± 0,00025 n  ± 0,1 % (БІЛОК) |
| Маса, кг | 1,5 |
| Номер у Гос. реєстрі | 10462-86 |

**Ручний рефрактометр ІРФ — 470**

Також на підприємстві розроблений і виготовляється прилад для безпосереднього виміру показника переломлення (n) неагресивних рідин — ручний рефрактометр ІРФ — 47

ІРФ-470 призначений для експрес аналізу сполук, чи якості стану різних продуктів, сировини, плодів, ягід.

За допомогою прикладеного до апарату довідкового пристрою можна в лічені секунди по одній краплі розчину визначати

1. СОМО молока, що можна використовувати для визначення вмісту білка в молоці і його продуктах, а також можна на ранній стадії розпізнати захворювання вимені в корів;
2. вміст білка в молоці;
3. концентрацію солей у розчинах ;
4. концентрацію ліків, отрутохімікатів;
5. зміст білка в сироватці крові; щільність сечі;
6. щільність електроліту; концентрацію етиленгліколю в антифризах;
7. ступінь забруднення води;

Ці якості рефрактометра ІРФ-470 дозволяють використовувати його на підприємствах харчової, хімічної, фармацевтичної і нафтохімічної промисловості, а також у контролюючих органах (МВС, санепідемстанції, служби екологічного і метрологічного контролю й ін.), у сільському господарстві і військовій справі.

ТЕХНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Діапазон виміру показника переломлення, n | 1,3...1…1,52 | Ціна розподілу шкали, n | 5 ·10-4 |
| Погрішність виміру, n | 2 ·10-4 | Діоптрійне настроювання, дптр | ±5 |
| Маса, кг | 0,8 | Габаритні розміри, мм | 40х40х240 |

**Рефрактометр ІРФ – 471А**

Ручний рефрактометр ІРФ – 471А призначений для визначення концентрації сахарози в різних соках, напоях, сиропах, джемах, цукровому буряку.

Рефрактометр ІРФ-471А дозволяє проводити експрес аналіз сполуки, якість стану різних продуктів, сировини, плодів, ягід.

Рефрактометр ІРФ – 471А також призначений для безпосереднього виміру показника переломлення (n) неагресивних прозорих рідин і розчинів.

За допомогою рефрактометрів можна в лічені секунди по одній краплі розчину визначати концентрацію сахарози в різних соках, напоях, сиропах, джемах, цукровому буряку.

Ці якості рефрактометра ІРФ-471А дозволяють використовувати його на підприємствах харчової, хімічної, фармацевтичної і нафтохімічної промисловості, а також у контролюючих органах (МВС, санепидемстанції, службах екологічного і метрологічного контролю й ін.), у сільському господарстві і військовій справі.

ТЕХНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

|  |  |
| --- | --- |
| **ІРФ-471А** | |
| Діапазон виміру процентного вмісту сухих речовин по сахарозі, % | 0...32…32 |
| Діапазон виміру показника переломлення, n | 1,3...1…1,385 |
| Ціна розподілу шкали, n | 5 10-4 |
| Межа припустимої основної погрішності, n | ±2,5 10-4 |
| Габаритні розміри, мм | 43х35х170 |
| Маса, кг | 0,4 |

Рефрактометри призначені для роботи при температурі навколишнього повітря від 10 до 35°С, відносної вологості до 80% при температурі 25°С і атмосферному тиску від 84 до 106 кПа.

# СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Однією із задач спектрофотометричного метода є кількісне визначення величин, які характеризують поглинання даною речовиною монохроматичного випромінювання різних довжин хвиль. Ці величини можуть бути використані як для якісної характеристики речовини, так і для кількісного визначення в розчині чи в суміші з іншими речовинами. В зв’язку з поділом електромагнітного спектра по довжині хвилі на певні області можна говорити про спектрофотометрію в інфрачервоній, видимій і ультрафіолетовій області. В ультрафіолетовій і видимій області проявляються електронні спектри молекул, в інфрачервоній області – коливальні спектри.

В сучасних хімічних дослідженнях широко застосовують спектральні методи. Ці методи все більше застосовують в технічному аналізі хіміко-фармацевтичних препаратів, в аптечній практиці. Серед оптичних методів найбільш доступною, а тому і самою поширеною є видима і ультрафіолетова (УФ) спектрофотометрія, яка дозволяє на відносно нескладному обладнанні швидко і точно проводити кількісний аналіз речовин.

Спектрофотометрія у видимій області і УФ-областях дозволяє оцінювати ступінь чистоти речовини, ідентифікувати по спектру різні сполуки, визначити константи дисоціації кислот і основ, досліджувати процеси комплексоноутворення.

Інфрачервоні (ІЧ) спектри дають характеристику речовин. Наявність в ІЧ-спектрах тих чи інших полос поглинання дозволяє розшифровувати структуру речовини.

УФ-спектрофотометричне вимірювання проводять в розчинах. Як розчинники використовують очищену воду, кислоти, луги, спирти (метанол, етанол), деякі інші органічні розчинники. Розчинник не повинен поглинатися в тій чи іншій області спектра, що й аналізуюча речовина. Характер спектра (структура і положення полос поглинання) може змінюватися в різних розчинниках, а також при зміні рН середовища.

Методом УФ-спектрофотометрії використовують для визначення ідентичності, чистоти і кількісного вмісту лікарських препаратів.

Вивчення спектрів поглинання хімічних речовин з різною структурою дало можливість установити, що основними факторами, які обумовлюють поглинання світла, є наявність так званих хромофорів, т.б. ненасиченість (подвійні чи потрійні зв’язки), наявність карбонільної, карбоксильної, амідної, азо-, нітрозо-, нітро- та інших функціональних груп. Кожна функціональна група характеризується поглинанням в певній області спектра. Але є ряд факторів (присутність декількох хромофорних груп, вплив розчинника та ін.) приводять до зміщення смуг поглинання в сторону більших довжин хвиль (багатохромне зміщення) або в сторону коротких довжин хвиль (гіпсохромне зміщення). Крім зміщення може спостерігатися ефект збільшення (гіперхромний) чи зменшення (гіпохромний) інтенсивності поглинання.

В зв’язку з цим для ідентифікації речовин по її УФ-спектру застосовують метод порівняння із спектром відомої речовини, одержаний в тих же умовах. Характеристикою спектра поглинання речовини є положення максимумів (мінімумів) поглинання, а також інтенсивність поглинання, що характеризується величиною густини чи питомого показника поглинання при даній довжині хвилі.

Інфрачервоні (коливальні) спектри використовуються для ідентифікації лікарських препаратів. ІЧ-спектри більшості органічних сполук на відміну від УФ-спектрів характеризуються наявністю великою кількістю ліків поглинання. Метод ІЧ-спектроскопії дає можливість одержати найбільш повну інформацію про будову і склад аналізуємої речовини, яка дозволяє ідентифікувати дуже близькі по структурі сполуки. Метод інфрачервоної спектроскопії прийнятий для ідентифікації органічних лікарських речовин з полі функціональними групами шляхом порівняння із спектрами стандартних зразків, які зняті в однакових умовах.

У зв’язку з підвищеними вимогами до якості лікарських речовин ІЧ-спектроскопія, як один із найбільш надійних методів ідентифікації, набуває все більшого значення. Спектрофотометричне визначення проводять спектрофотометром як забарвлених, так і безбарвних сполук по вибірковому поглинання світла у видимій, ультрафіолетовій чи інфрачервоній областях спектра.

Спектрофотометричний метод аналіза ґрунтується на загальному принципі – пропорціональній залежності між світло поглинанням речовини, її концентрації і товщини поглинаючого шару. Для визначення концентрації розчинів спектрофотометричним методом використовують закон Бугра-Ламберта-Беєра:

 (1)

де С –концентрація досліджуваної речовини у відсотках;

в – товщина шара речовини в сантиметрах;

х – показник поглинання розчину, концентрація якого дорівнює одиниці;

Д – оптична густина.

Визначення оптичної густини проводять на фотоелектричних спектрофотометрах.

Показник поглинання х визначають на основі визначення оптичної густини Д для розчинів з відомою концентрацією по формулі:

 (2)

При цьому, якщо концентрація С виражена в молях на 1 л, то величина х називається молярним показником поглинення а позначається символом ; якщо концентрація виражена в грамах на 100 мл розчину, то ця величина називається питомим показником поглинання і позначається символом .

Таким чином, молярний показник поглинання  представляє собою оптичну густину одномолярного розчину речовини при товщині шару 2см; питомий показник поглинання  - оптичну густину розчину, що містить 1г речовини в 100 мл розчину при тій же товщині шару.

Якщо відоме значення х (у формі , чи ) визначають концентрацію досліджуваних розчинів по величині оптичної густини Д, користуючись формулою (1). Спектрофотометричне визначення проводиться з використанням еталонів (стандартних розчинів). Питомий показник поглинання вичисляють на основі визначень величини оптичної густини розчину по формулі:

 (3)

Вимірювання оптичної густини розчину необхідно проводити при довжині хвилі Хмах, яка відповідає максимальному поглинанню світла досліджуваним розчином. При цьому досягається найбільша чутливість і точність визначення (Хмах знаходиться експериментально). Значення Хмах вказується в методиках.

Для визначення питомого показника поглинання готують ряд стандартних розчинів з відомою концентрацією досліджуваної речовини в даному розчиннику і для кожного вимірюють оптичну густину, потім розраховуються значення питомого показника поглинання. Знаючи величину питомого показника поглинання і на основі визначеної оптичної густини розчину аналізуємої речовини невідомої концентрації, можна розрахувати її вміст по формулі:

 (4)

При виборі розчинника важливо, щоб він не поглинав в тій же області спектра, що і розчинена речовина.

Спектрофотометрія – визначення кількості речовини в забарвленому або в незабарвленому розчині по вимірюванні світопоглинання хвиль певної довжини. Світопоглинання вимірюють з допомогою фотоелемента по зміні сили фото потоку, який виникає в ньому, при падінні на фотоелемент світлового потоку, який пройшов через контрольний, а потім досліджуваний розчин. Вимірювання світопоглинання проводять в приладі спектрофотометрі, кварцева призма якого виявляє монохроматичні пучки спектра, які відповідають забарвленню розчину досліджуваної речовини.

Прилад має 3 джерела світла; лампа накалювання, воднева і ртутна лампа. Світло від джерела падає на дзеркальній конденсор , який збирає його і направляє на плоске дзеркало . Дзеркало відхиляє пучок променів на 900 і направляє його через лінзу у вхідну щілину , через яку світло проникає на дзеркальний об’єктив .я кий являє собою сферичне дзеркало.

Від дзеркального об’єктива паралельний пучок променів попадає на кварцеву призму , яка розкладає його в спектр (диспергує). Диспергований пучок направляється знову на об’єктив і фокусується ним на вихідній щілині , яка розміщена під вхідною щілиною. Обертаючи кварцеву призму, можна одержувати на виході світла різних довжин хвиль. Довжина хвилі залежить від кута повороту призми.

Монохроматичні промені, пройшовши щілину , кварцеву лінзу і світлофільтр, який поглинає розсіяне світло , попадають в кювету з контрольним чи досліджуваним розчином . Тут частина світла поглинається, а промені, які пройшли через розчин попадають на фотоелемент .

**Методика визначення спектрофотометрії.**

Включення приладу у сітку проводиться згідно інструкцію.

Після включення освітлювача (Л) лампи накалювання чи водневої лампи, які встановлюються переключателем, який знаходиться на задній частині кожуха, і підсилювача в електричну сітку слід:

1. встановити в кюветодержачі кювети з контрольним і досліджуваним розчином, помістити кюветодержач в кюветний відділ таким чином, щоб на шляху потоку випромінювання знаходився контрольний розчин (кюветодержач повинен бути повернутий білою точкою до працюючого), закріпити його пружинячи зажимом, закрити кришку кюветного відділу.
2. Поворотом рукоятки шкали довжини хвиль встановити на шкалі значення необхідної довжини хвилі;
3. Рукояткою установити в робоче положення фотоелемент;
4. Поставити переключатель в положення „викл.” І закрити фотоелемент, поставити шторку в положення „закр.”;
5. Рукоятку держача світофільтрів установити на вказівник відповідного світофільтра;
6. Поставити рукоятку в одне із положень – 1, 2, 3 чи 4. Потрібно мати на увазі, що якщо потрібно вимірювати з великою чутливістю і можна знехтувати зниженням монохроматичності і працювати з широкою цілиною, то необхідно поставити рукоятку в положення 1; якщо, навпаки, необхідно працювати з вузькою щілиною, то проводяться вимірювання при положенні 4.
7. Скомпенсувати темновий потік рукояткою грубо і плавно регулювання, підводячи стрілку міліамперметра до нуля;
8. Відкрити фотоелемент, поставити рукоятку в положення „відкр.”;
9. Змінюючи ширину щілини обертання рукоятки , установити стрілку міліамперметра на нульове значення, більш плавно це може бути зроблено поворотом рукоятки потенціометра чутливості ;
10. Установити на шляху випромінювання досліджуваний зразок, переміщаючи каретку з кюветодержачем рукояткою ;

Поставити переключатель в положення І поворотом рукоятки відлікового потенціометра, відновити нульове положення стрілки міліамперметра. По шкалі цього потенціометра зняти відлік оптичної густини (верхня шкала) або проценту пропускання (нижня шкала). Відлік потрібно зробити 3-4 рази; за значення береться середній результат.

Лазерний атомно- фотоіонізаційний спектральний аналіз

На сьогодні актуальною для фармації є розробка нових аналітичних методів визначення ультранизьких вмістів елементів в різних речовинах . Це зумовлено тим, що сьогодні для вирішення великої кількості задач фармації, технології високочистих матеріалів, геології та геохімії, токсикології, екології та ін. потрібний контроль вмісту деяких елементів в речовині на рівні 10-8 – 10-11%. В деяких випадках таку чутливість аналіза можуть забезпечити традиційні аналітичні методи або їх модифікації: атомно- абсорбційна і атомно- флуорисцентна спектрометрія, нейтронно- активаційний аналіз, іскрова масс- спектроскопія та інші. Проте в більшості випадків чутливість обмежена рівнем 10-7 %.

Очевидний інтерес для аналітичного застосування являють собою лазерні методи детектування одиничних атомів. Вони засновані на методі лазерного збудження флуорисценції атомів і методі лазерної ступінчатої резонансної фотоіонізації атомів. Проте для прямого використання цих методів в аналітичних задачах необхідно вирішити ряд супутніх проблем. Оскільки задача визначення ультранизьких слідів елементів в аналізованій речовині складається з трьох послідовних етапів:

1. Отримання вільних атомів елемента;
2. Транспортування цих атомів в область лазерного променя;
3. Детектування атомів з допомогою лазерного випромінювання;

**СХЕМИ СТУПІНЧАТОЇ ФОТОІОНІЗАЦІЇ.**

В методі лазерної багатоступінчатої фотоіонізації атоми збуджуються лазерним випромінюванням в проміжний високолежачий стан в одну або декілька ступенів, а потім здійснюється фотоіонізація тільки збуджених атомів. За шляхом іонізації атома з проміжного стану в методі ступінчатої фотоіонізації можна виділити умовно три підхода:

1. Нерезонансна фотоіонізація збудженого атома в контініум.
2. Іонізація атома з рідберговського стану електричним полем в результаті зіткнення з частинками буферного газу та інше.
3. Резонансна фотоіонізація збудженого атома шляхом збудження в вузький автоіонізаційний стан.
4. **Іонізація на переходах в континіум.**

При такому способі збуджений атом іонізується допоміжним лазерним випромінюванням або випромінюванням, що використовується на одному з ступенів резонансного збудження. Для ефективного збудження і подальшої фотоіонізації збуджених атомів густини енергії імпульсів повинні задовольнятися наступні вимоги, що є частими випадками загальних умов:

Фзбуд≳ Ф нас збуд=Ћɷзбуд /2σзбуд, Фіон≳ Ф нас збуд=Ћɷіон /2σіон,

Для іонізуючого імпульса густини енергії насичення Ф нас збуд лежить в межах 0,01-1 Дж/см2 (для збуджуючих імпульсів відповідні значення Ф нас збуд в 2σзбуд /σіон, разів менше). Такі параметри лазерного випромінювання досягаються існуючими лазерами, коли потрібна частота повторення імпульсів не перевищує декількох десятків герц.

1. **Іонізація через рідберговський стан.**

В цьму методі, атом з проміжного стану збудження підходить під границю іонізації в рідберговський стан і потім іонізується імпульсом електричного поля. Дослідження продемонстрували, що рідберговські атоми мають унікальну властивість порівняно легко іонізуватись в електричному полі незалежно від виду атома. Причому кожний рідберговський стан характеризується своїм значенням критичного електричного поля, поблизу якого іонізація має пороговий характер. При напруженості електричного поля, критичної для даного рідберговського стану, збуджені в такий стан атоми іонізуються з виходом іонів, близьким до одиниці. При цьому зріз іонізіції атома з проміжного стану визначається зрізом його резонансного збудження в рідбергівський стан. Цей зріз на декілька порядків перевищує зріз нерезонансної іонізації в континіум. Збудження атома в рідбергівський стан можна здійснювати в дві або три ступені випромінюванням імпульсних лазерів на барвниках, що синхронізовані один з одним. Обрання схеми збудження залежить від конкретного атома.

**3.Іонізація через автоіонізаційний стан.**

Ще однією можливістю підвищення зрізу фотоіонізації атома є збудження на останній стадії в автоіонізаційний стан. Автоіонізаційний стан (АС)- це стани дискретного спектра, зумовлені збудженням внутрішніх електронів атома і що лежать вище границі іонізації атома, тобто в континіумі. Для багатоелектронних атомів такі стани можуть бути достатньо вузькими, і зріз такого автоіонізаційного перехода може на декілька порядків перевищувати зріз нерезонансної фотоіонізації. З іншого боку, навіть при досить малій ширині автоіонізаційного стану, близько ≈0,01 см-1 , час його життя по відношенню до розпаду в контініум складає наносекунди. Відповідно, при збудженні такого стану лазерним імпульсом з типової тривалості 10-8  секунд буде проходити його ефективне спустошення на протязі лазерного імпульсу. Це забезпечує досягнення граничного абсолютного виходу іонізації ηіон =1.

**Аналіз біологічних об’єктів.**

Виявлення “слідових” кількостей металів в біологічних об’єктах є на сьогодні однією з актуальних аналітичних задач, важливих як для фармації так і медицини.

Біологічні об’єкти являють собою предмет особливого інтересу для застосування фотоіонізуючого метода, так як дозволяють виявити його важливу якість – нечутливість до інших елементів, крім того що аналізується. Це означає, що не треба ніякого попереднього розділення проб. Це було доведено експерементами по фотоіонізаційному виявленню залишків Al в крові. Обрання алюмінію пов’язано не лише легкістю його детектування, але й з тим, що він є одним з елементів, що цікавить токсикологію. До цього часу залишається не з’ясованою роль цого елемента в метаболізмі живих організмів.

Аналітича процедура прямого виявлення Al в крові полягала в наступному: кров в звичайному стані об’ємом 40 мкл вносили до тигелю, що являв собою танталовий стаканчик, та висушували на повітрі пи температурі 90-100ºС на протязі 3-5 хвилин. Процес озоленння і атомізації сухого залишка проводилось в вакуумній камері. При проведенні цих процесів важливо вибрати такий режим нагрівання тигля, щоб озолення не призводило до суттєвого погіршення вакуума до 10-4 Тор. Водночас цей процес повинен проходити достатньо швидко, щоб не призвести до термічного випарення залишку без атомізації. При досліді температура тигля при озоленні підвищувалась до 1500ºС в п’ять етапів на протязі 10 хвилин.

Повний сигнал алюмінія для досліджуваної проби визначався сумарною “селективною” площею (різниця між повним та фоновим сигналом) під кривою сигнала . Відповідаючі такому сигналу значення концентрації алюмінія визначали по градуювальній характеристиці, побудованій для водяних розчинів AlCl3 . Правомірність такої калібровки була перевірена шляхом добавок. При цьму в тигель вводилося 40 мкл крові і 40 мкл розчину AlCl3 з вмістом Al 100 мкг/л . Отриманий від такої суміші сигнал алюмінія в межах похибки вимірів (близько 10%) виявився рівним сумі сигналів від компонентів при незалежному їх аналізі. Цим було доведено відвутність впливу матриці крові на вихід алюмінія при термічній атомізації в вакуумі. Результати вимірів вмісту алюмінія в пяти зразках крові лежать в межах 230+\_50мкг/л.

ТАБЛИЦЯ 1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Елемент | Матриця | Концентрація елемента в матриці % | Межа виявлення, в ат.% |
| Yb | Водний розчин YbCl3 | 5 ×10-7 | 2 ×10-9 |
| Na | Кристал CdS | 2 × 10-6 | 2 × 10-10 |
|  | Кристал Ge | 2 × 10-8 | 5 × 10-9 |
| Al | Кристал Ge | 2 × 10-7 | 10-9 |
|  | Водний розчин AlCl3 | 2 × 10-7 | 2 × 10-10 |
|  | Морська вода | 2 × 10-7 | 10-7 |
|  | Кров | 3 × 10-5 | 2 × 10-7 |
| B | Кристал Ge | 2 × 10-7 | 5 × 10-9 |
| Ru | Морська вода | (1-3)× 10-10 | 3 × 10-12 |
|  | Тверда порода | 10-4 – 10-9 | 10-10 |  |

В таблиці 1 приведені результати прямого виявлення методом лазерної фотоіонізаційної спектроскопії в вакуумі ряду елементів в різних речовинах. В неоптимізованих експерементальних умовах досягнуті результати, що є граничними для найбільш чутливих аналітичних методів.

Таблиця 2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Метод | Межа визначення елемента, в %(водні розч.) | Експерементальна межа визначення в матриці, в % | Селективність по елементам |
| Атомно-абсорбційна спектрометрія | 10-4 –10-9 | 10-4 –10-7 | Середня |
| Іскрова мас-спектрометрія | 10-5 – 10-8 | 10-5 – 10-7 | Висока |
| Нейтронно-активаційний аналіз | 10-5 – 10-9 | 10-5 – 10-9 | Середня |
| Лазерна флуорисцентна спектрометрія | 10-6 – 10-11 | 10-5 – 10-8 | Висока |
| Лазерна ступінчата фотометрія | 10-11 – 10-14 | 10-8 – 10-12 | Дуже висока |

Для метода лазерної фотоіонізаційної спектроскопії є також резерви досягнення меж визначення на один- два порядка шляхом вдосконалення конструкції атомізатора, підвищення ефективності та селективності лазерної фотоіонізації, позбавлення від неселективного іонного фону та інше.

Тобто знайдено новий універсальний характер метода фотоіонізаційної спектроскопії в поєднанні з вакуумною термічною атомізацією речовини, що відкрив широкі перспективи використання його як нового аналітичного метода. Крім того, лазерна ступінчата фотоіонізація атомів в вакуумі має перспективи комбінації з іншими способами атомізації, припускається пряме поєднання з масс-спектрометром і різними способоми виділення селективних іонів.

Переваги розглянутого метода – чутливість реєстрації на рівні одиничних атомів в об’ємі взаємодії з лазерним випромінюванням, можливість прямого аналіза об’єктів в їх звичайному стані, винятковість неконтрольованих домішок шляхом атомізації речовини в вакуумі, можливість виділення селективного корисного сигналу на рівні фона в одному вимірі і роздільної реєстрації поверхневих і об’ємних домішок в твердих зразках- дозволяють використовувати його для аналіза слідів більшості елементів практично в якій завгодно пробі, що дожволить визначати наявність речовин в лікарських формах в максимально низьких кількостях.

**ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА**:

1. Е.Т. Оганесян. «Посібник з хімії поступающим у вузи». Москва. 1992 р. .
2. Л.С. Гузей, В.Н. Кузнєцов. «Новий довідник по хімії». Москва. 1998 р. .
3. Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. «Біоорганічна хімія». Москва. 1985 р. .
4. Б.Н. Степаненко. «Органічна хімія». Москва. 1980р. З-253.
5. П.Л. Сенов “Руководство к лабораторным занятиям по фармацевтической химии”.
6. Н.П Максютіна , Ф.Е. Каган “Методи ідентифікації лікарських препаратів.”
7. Дані інтернету.