

Современные физико- химические методы анализа различных объектов: ВОЗМОЖНОСТИ И ЗАДАЧИ

3 лекции

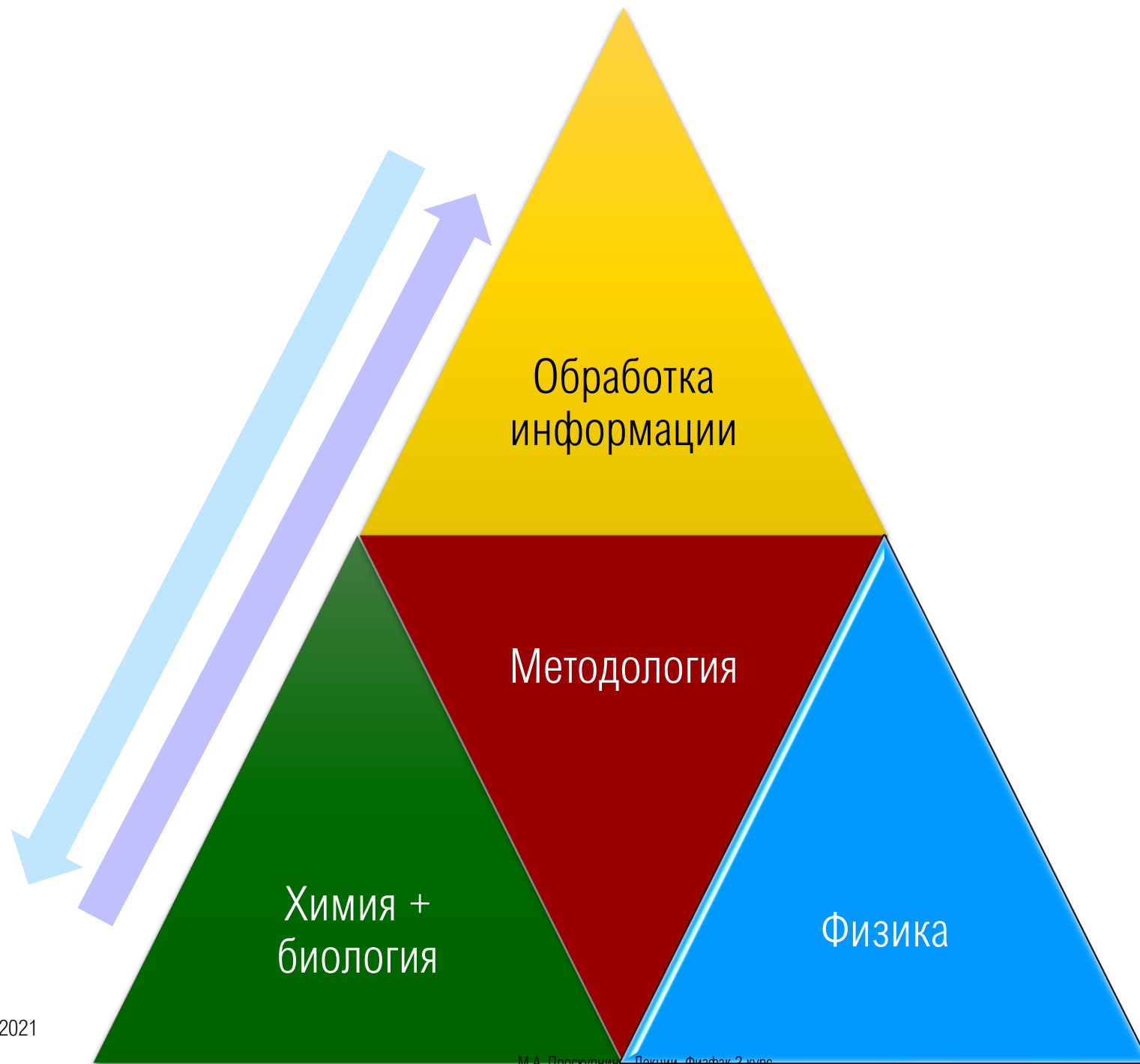
Проф. Михаил Алексеевич Проскурнин
Химический факультет МГУ

Курс: «Прикладные аспекты современной химии»
физического факультета МГУ - 2021

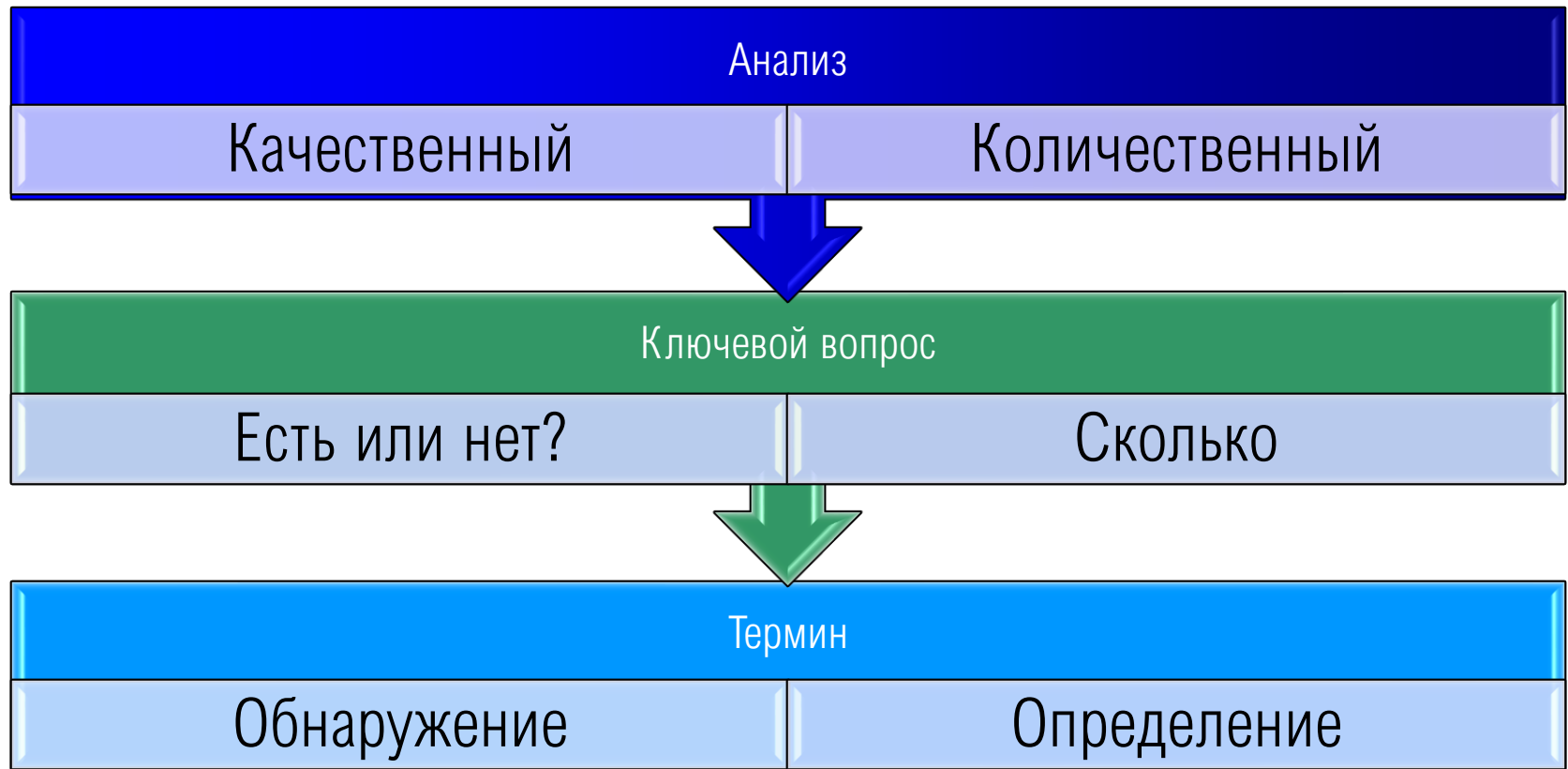
Аналитическая наука – одна из первых областей ХИМИИ



20.12.2021



Методы или концепции?

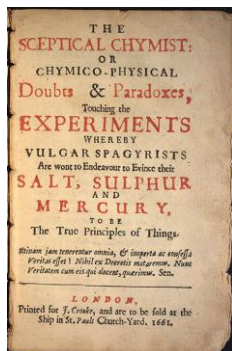


Способы или концепции?

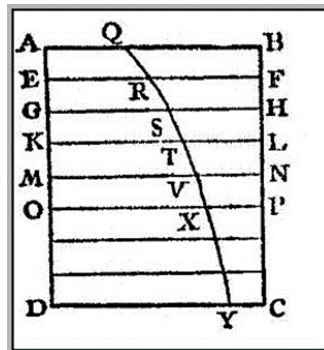
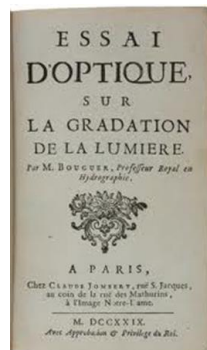


Три типа задач аналитической химии

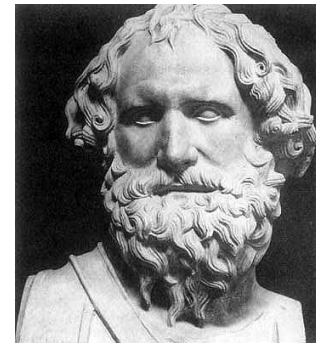
Роберт Бойль,
развитие методологии



Пьер Бугер,
развитие метода



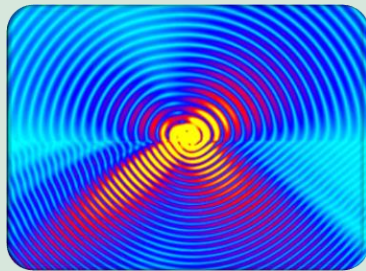
Архимед,
решение задачи



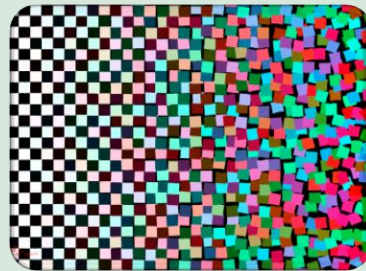
Ключевые вопросы современной аналитической науки



Как
использовать
для анализа
накопленные
знания?



Как «видеть»
всё меньшие
количества



Как сделать
сложное
простым?



Как не
менять
объект?



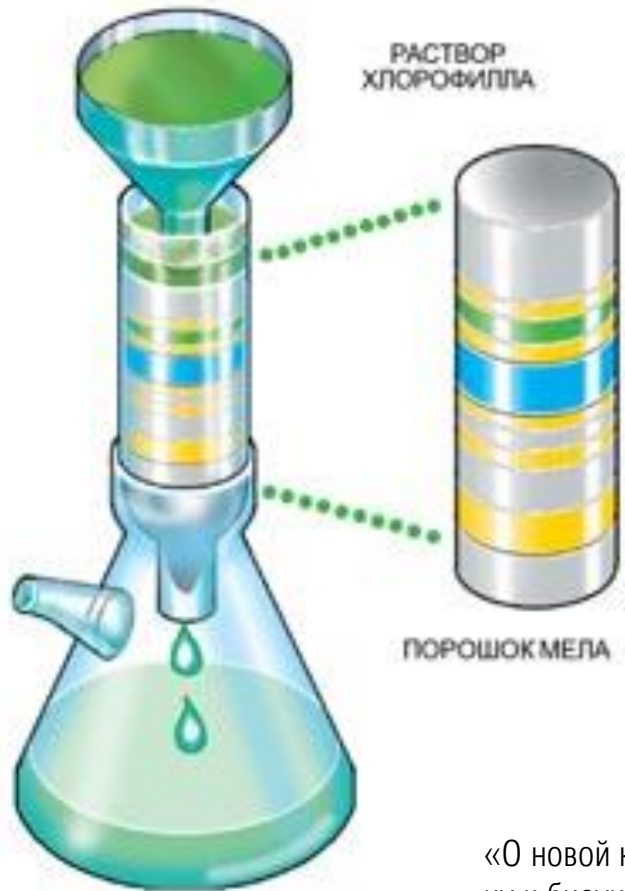
*Что пользы в том, что ты многое
знал, раз ты не умел применять
твои знания к твоим нуждам.*

Франческо Петрарка



Как
превратить знания
в аналитический метод?

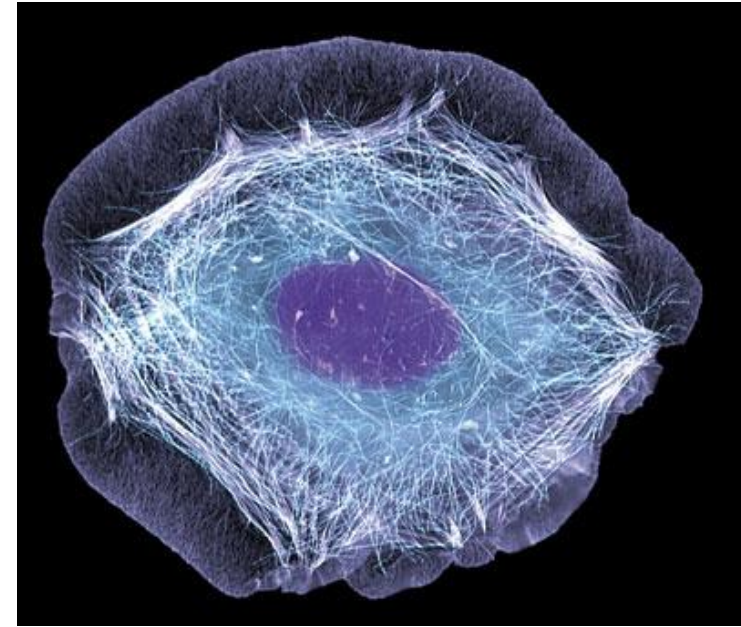
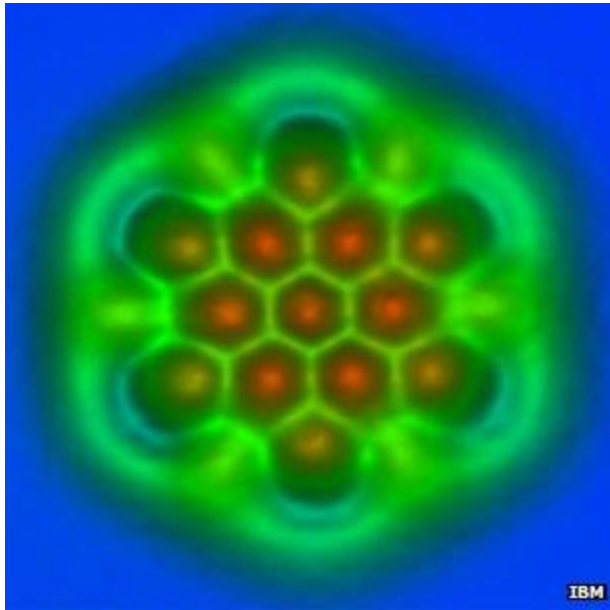
Хроматография: Михаил Семенович Цвет, 21.03.1903



Современная хроматография, примерно
50% практических анализов

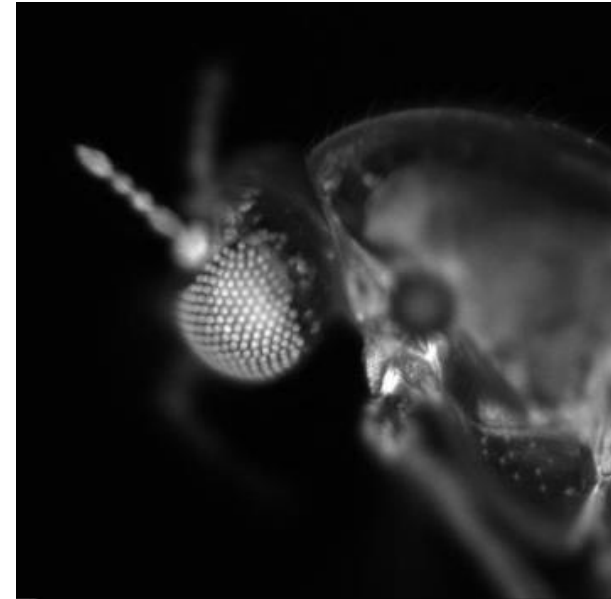
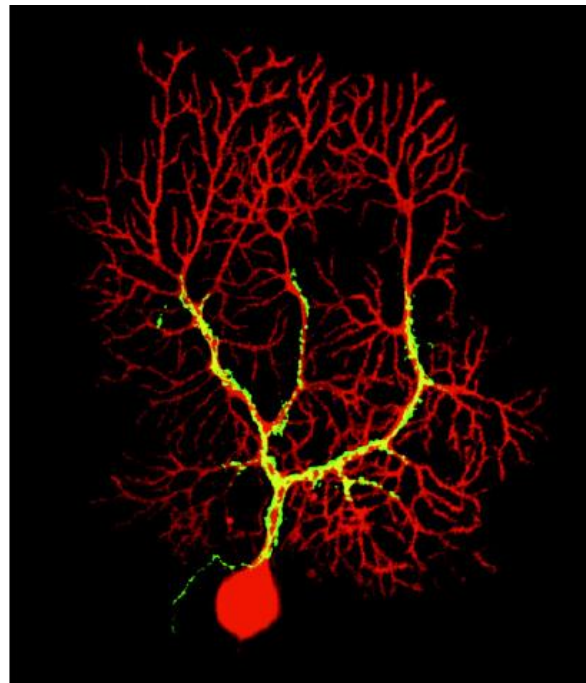
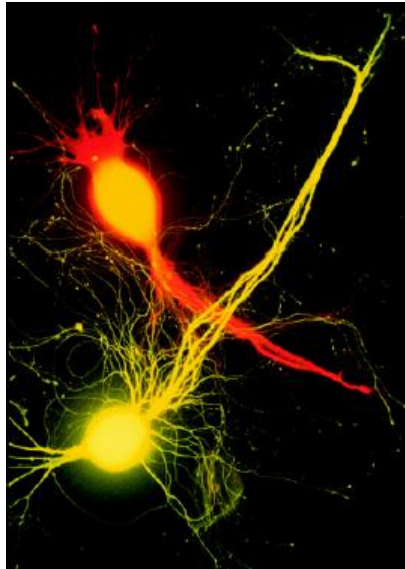
«О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу» — доклад на заседании биологического отделения Варшавского общества естествоиспытателей

Как работать с очень малыми объектами?

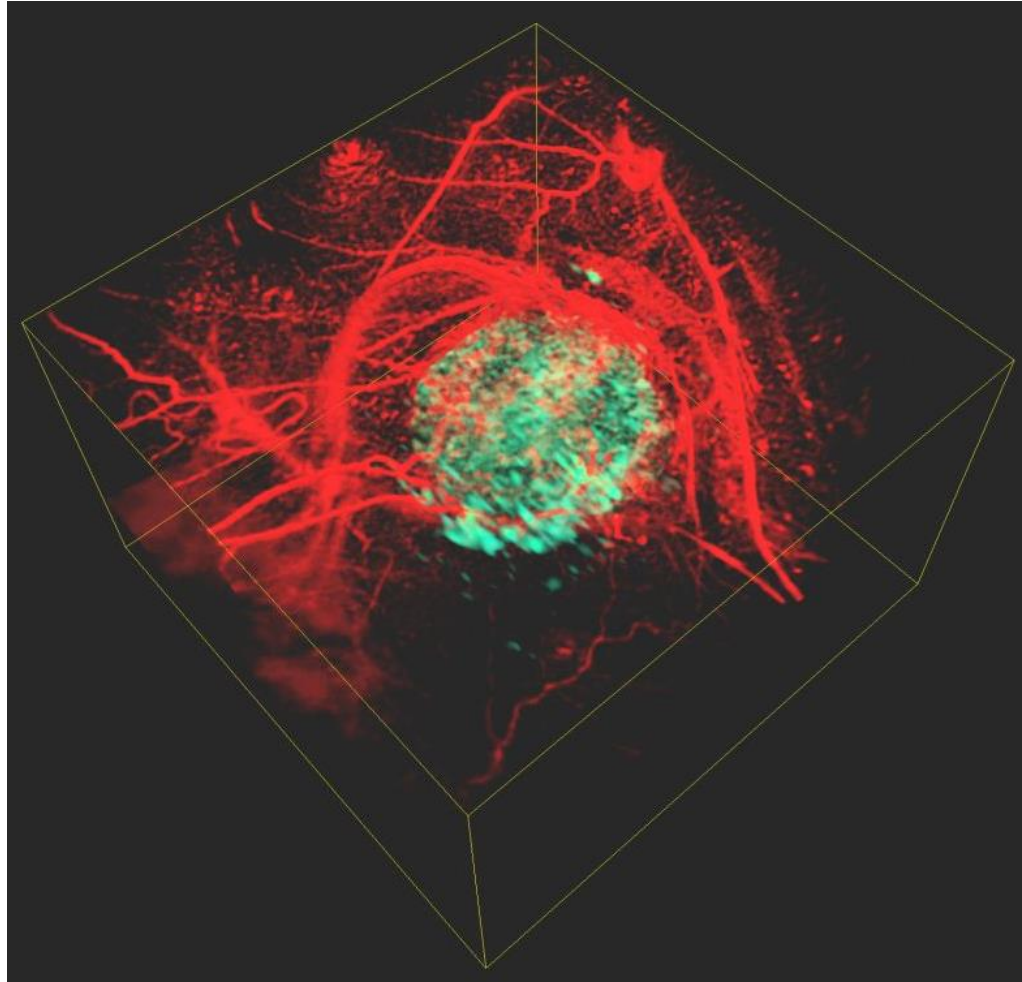


Находить сверхмалые количества?

Изображение клеток после обработки флуоресцентными красителями



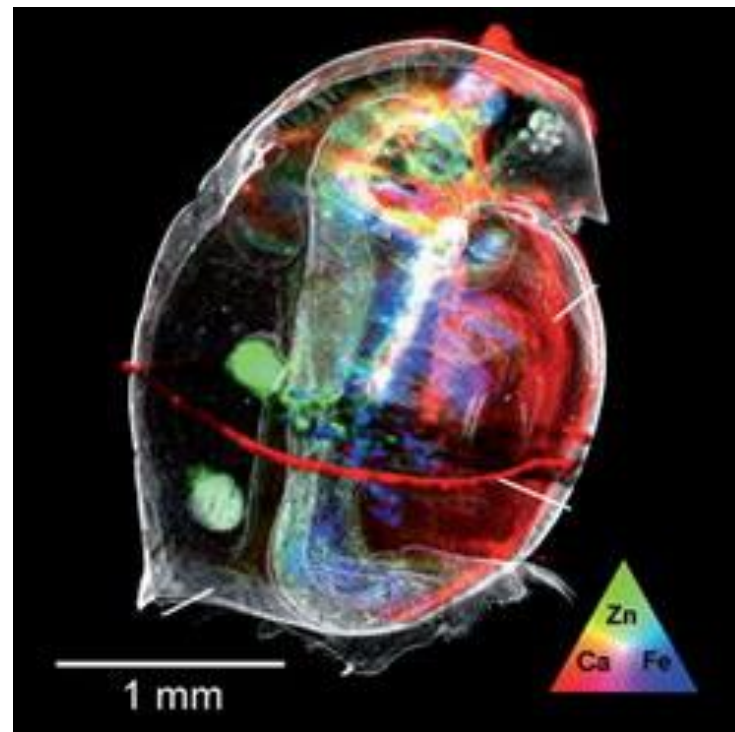
Фотоакустическое картирование: 3D образы раковых клеток *in vivo*

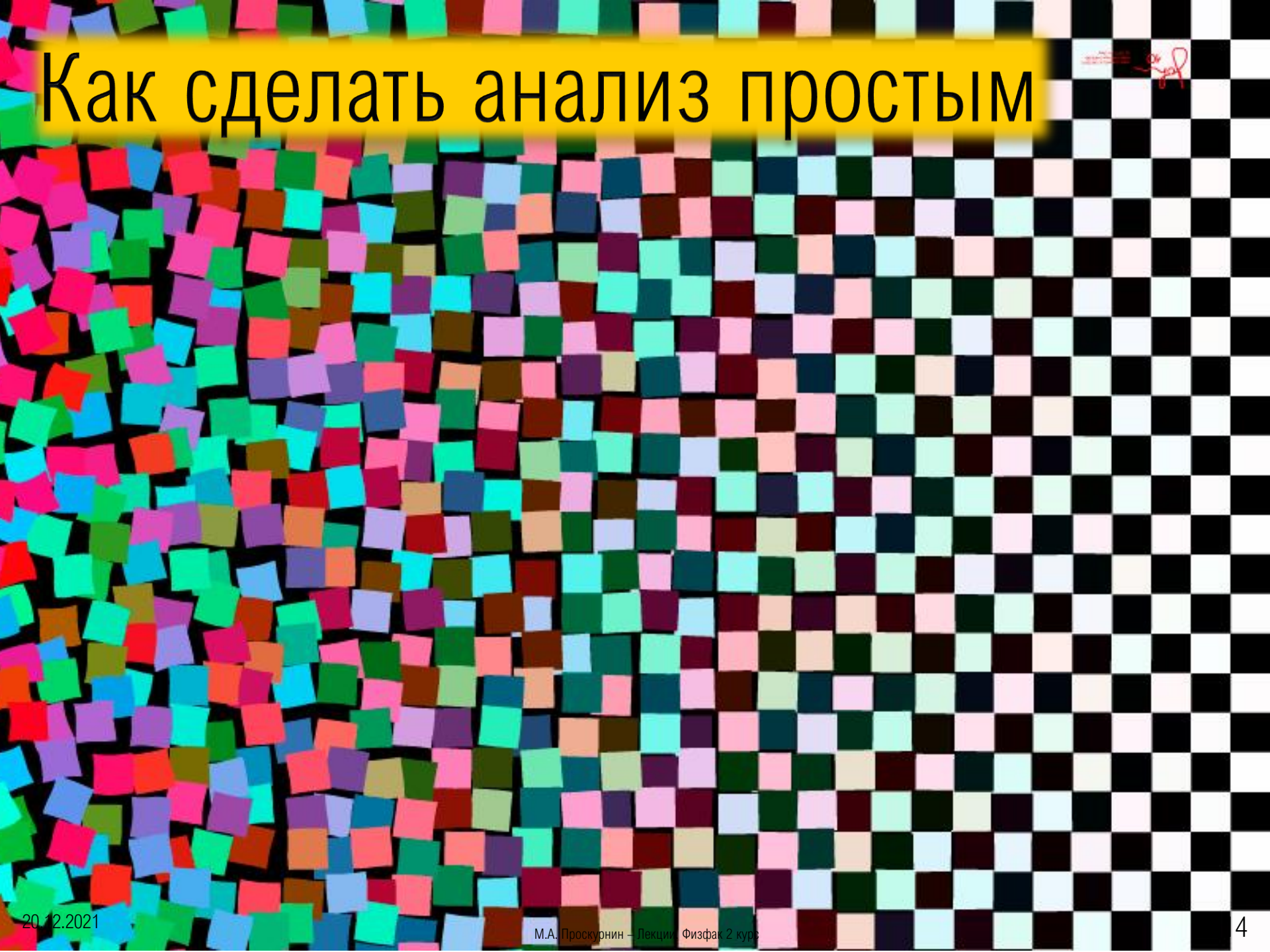


Julia Märk, Hakan Dortay, Asja Wagener, Edward Zhang, Jens Buchmann, Carsten Grötzinger, Thomas Friedrich & Jan Laufer: Dual-wavelength 3D photoacoustic imaging of mammalian cells using a photoswitchable phytochrome reporter protein, *Communication Physics* (2018) doi: 10.1038/s42005-017-0003-2

Рентгеновская микроскопия

распределение металлов в водной блохе *Daphnia magna*





Как сделать анализ простым

М.А. Проскурнин

Тест-системы



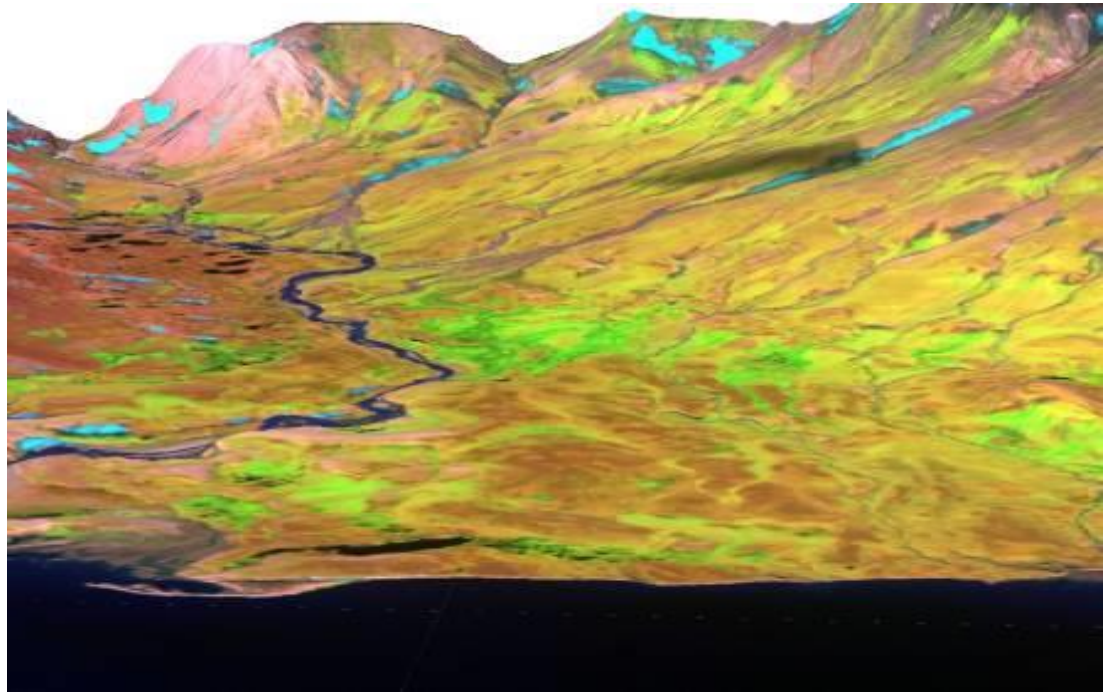
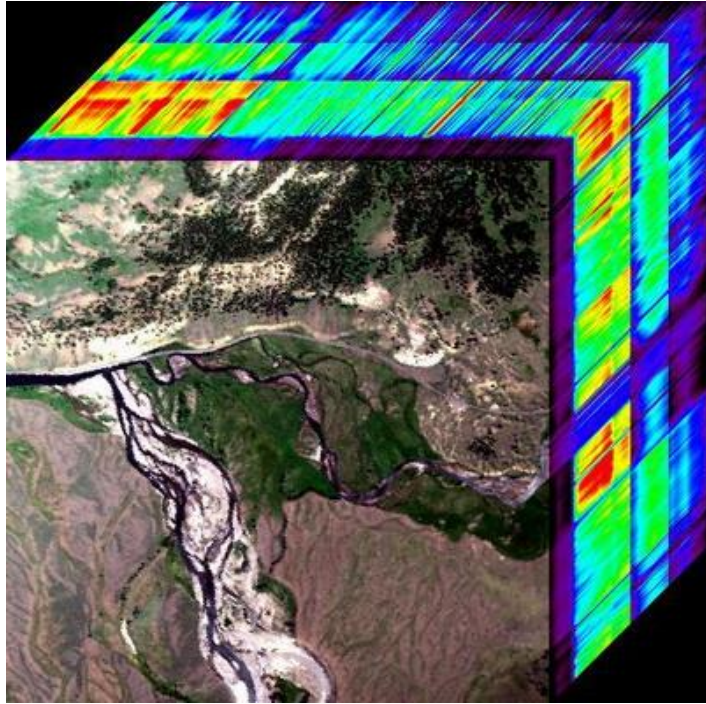
Ионоселективные электроды



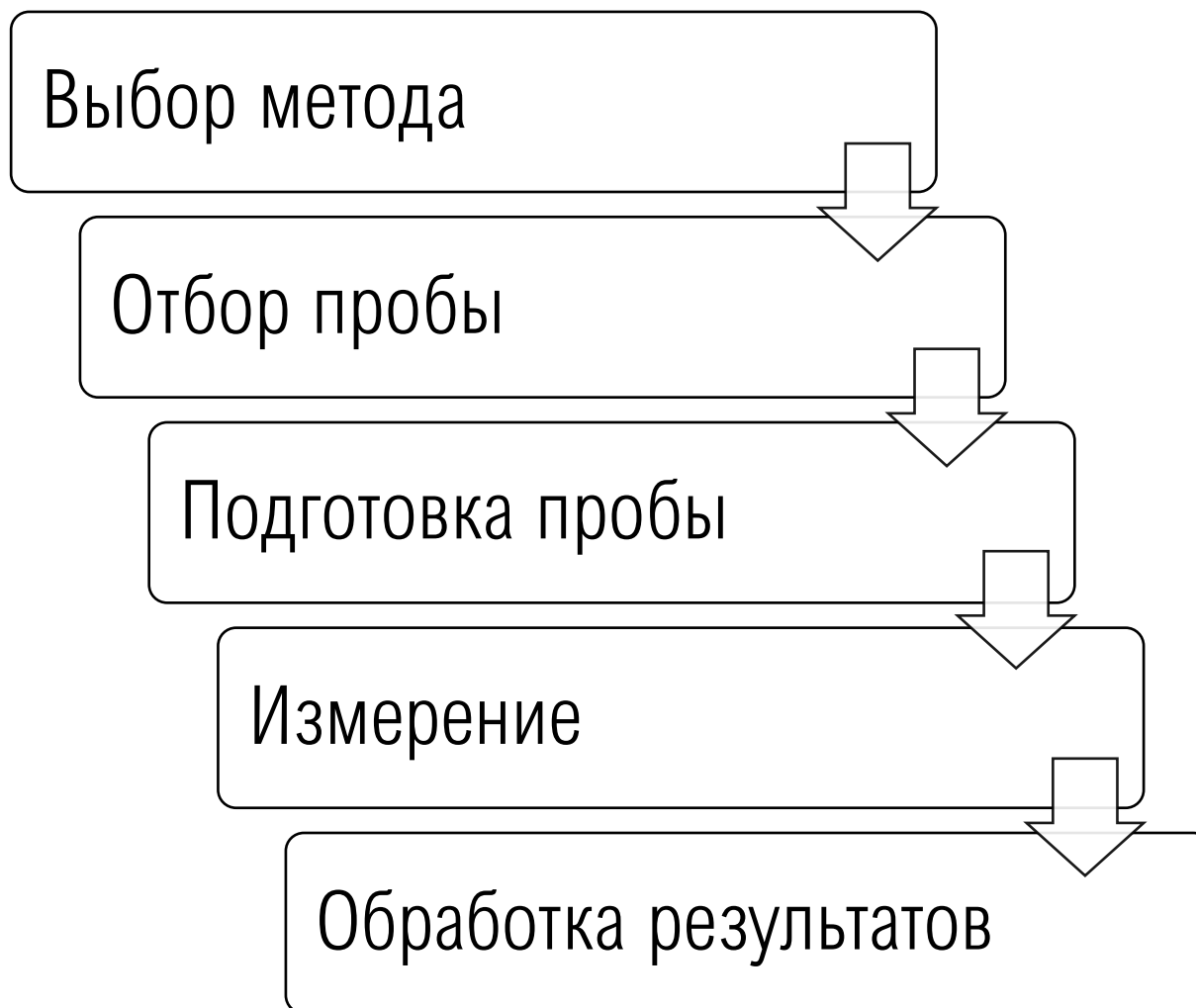
Как проводить анализ, не соприкасаясь с объектом?



3D-карта (разрешение 4 м) на основе гипервидеоспектроскопии



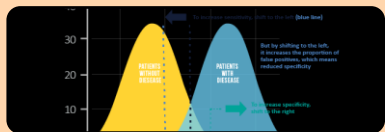
Этапы химического анализа



Темы курса 3 лекций



Количественные расчеты в



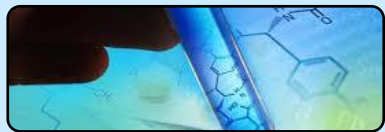
Чувствительность, точность и избирательность



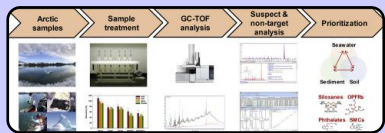
Пробоотбор и пробоподготовка



Сенсоры и дистанционный анализ



Методы аналитической химии

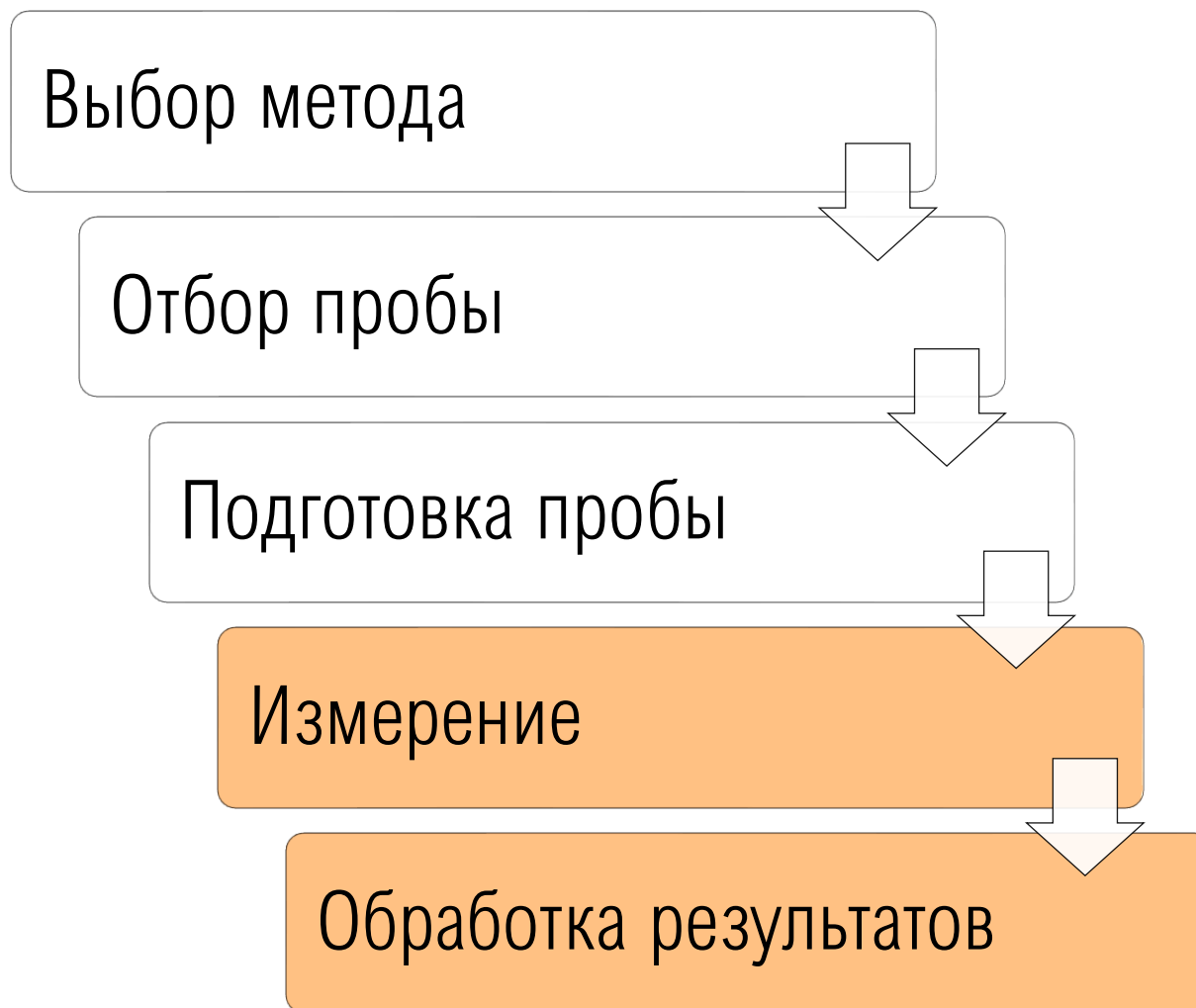


Высокоинформативный и нетаргетный анализ



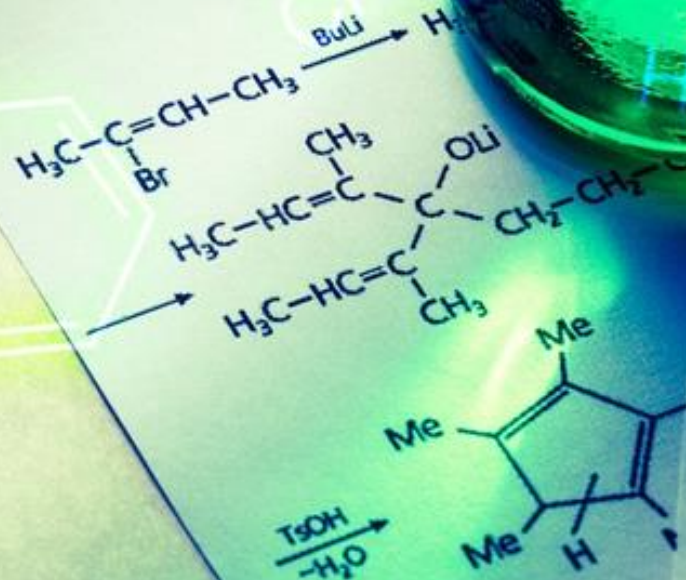
Спектроскопические методы анализа

Этапы химического анализа

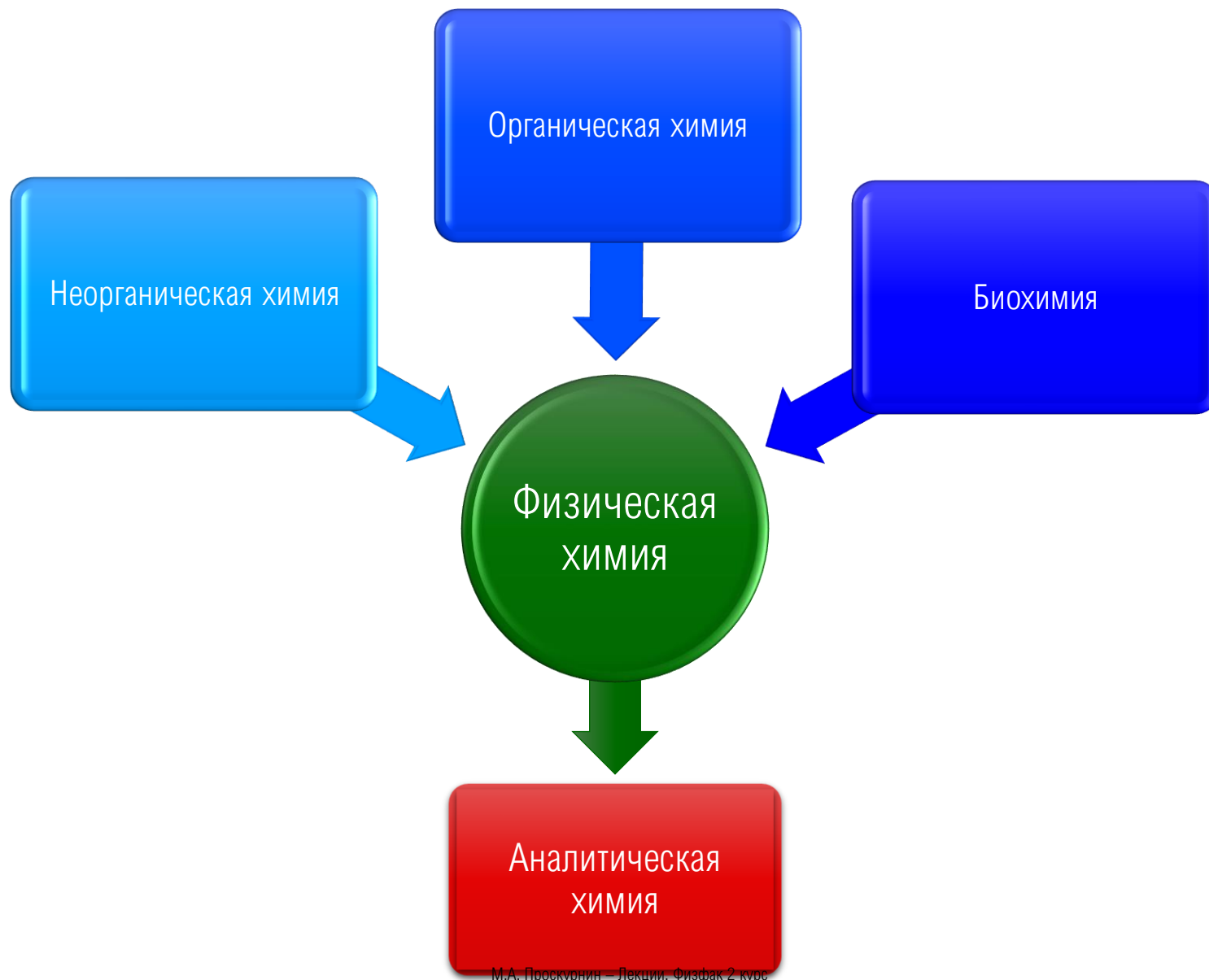


Количественные расчеты в химии

①



Законы химии и расчеты



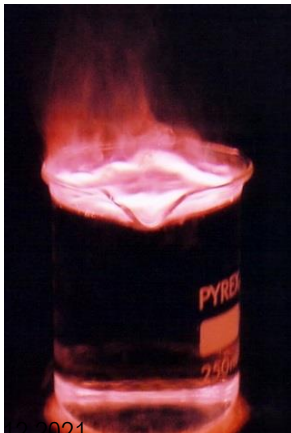
Физика vs. Химия

Химия: отделение **химических** взаимодействий от **физических**



$$dG = Vdp + \sum_i \mu_i dN_i - SdT$$

Химия: разделение **качества** (природы) и **количества**



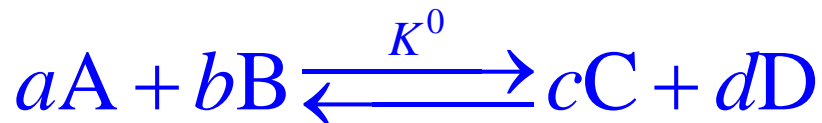
$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i$$



Закон действующих масс (закон активностей)



Нобелевская премия по
химии № 1, 1901 год

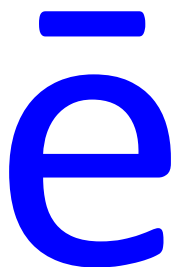


$$\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = 0 + K^0$$

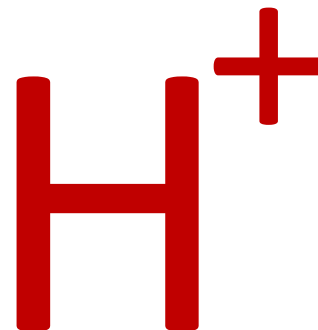
Вся химическая термодинамика
Вся расчетная аналитическая химия

Простейшие донор и акцептор

Любая реакция – изменение электронной плотности



Элементарный донор



Элементарный акцептор

Эквиваленты химического взаимодействия

Самое сильное основание

Нуклеофил

Восстановитель

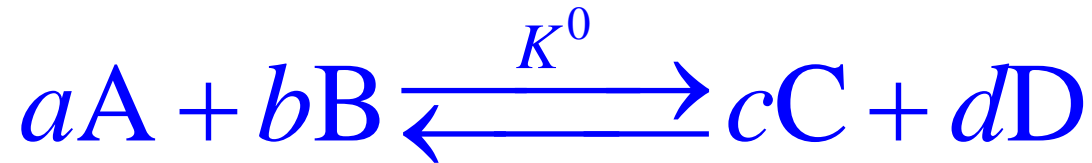
Самая сильная кислота

Электрофил

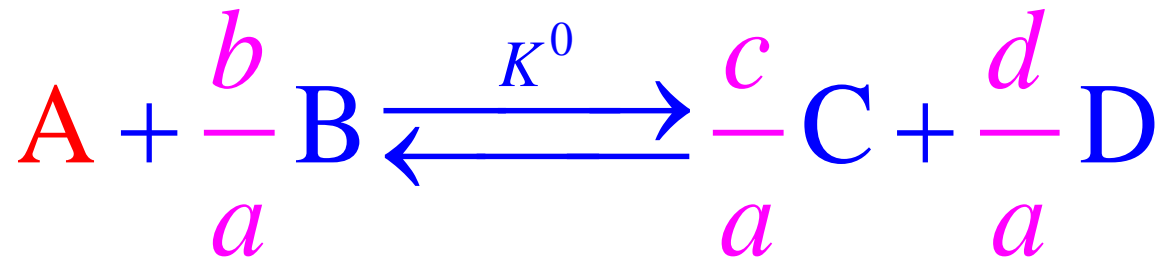
Окислитель

Теории кислот и оснований

Все измеряем через эквиваленты



Если A – вещество, принимающее или передающее 1 протон или электрон, то



$$n_A = f_B n_B = f_C n_C = f_D n_D$$

Расчеты концентраций

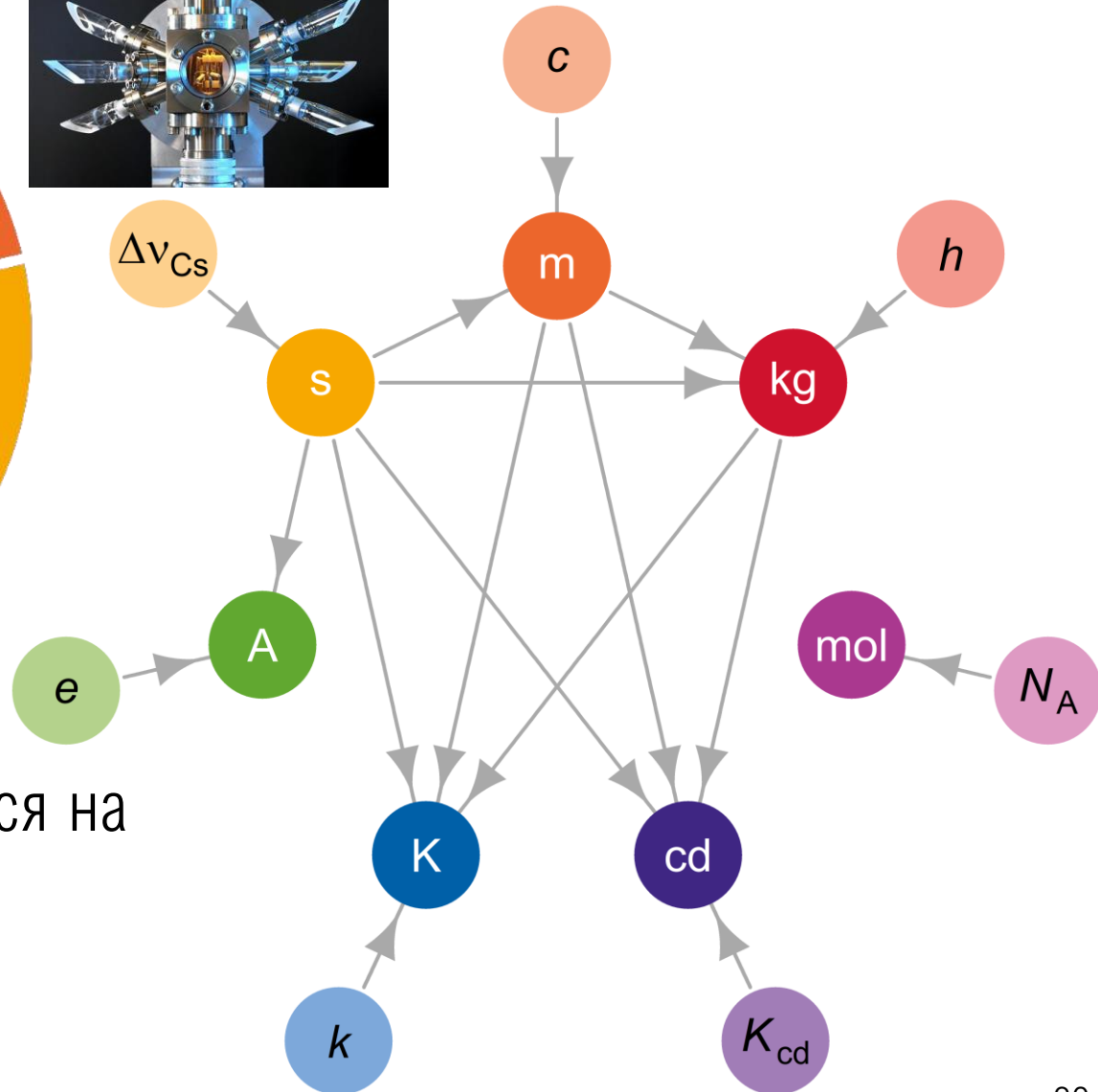
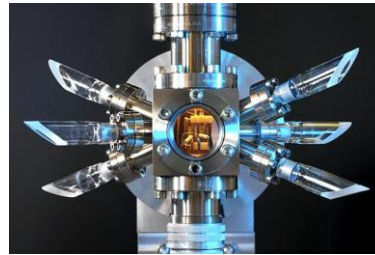
Законы химии и расчеты



Моль и стандарты



Система СИ 2019



Все измерения базируются на мировых константах

Единицы СИ и их стандарты

Масса

Длина

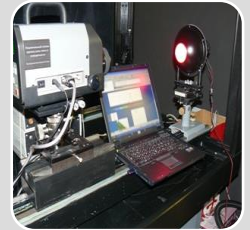
Время

Сила тока

Температура

Количество
вещества

Сила света



кг

м

с

А

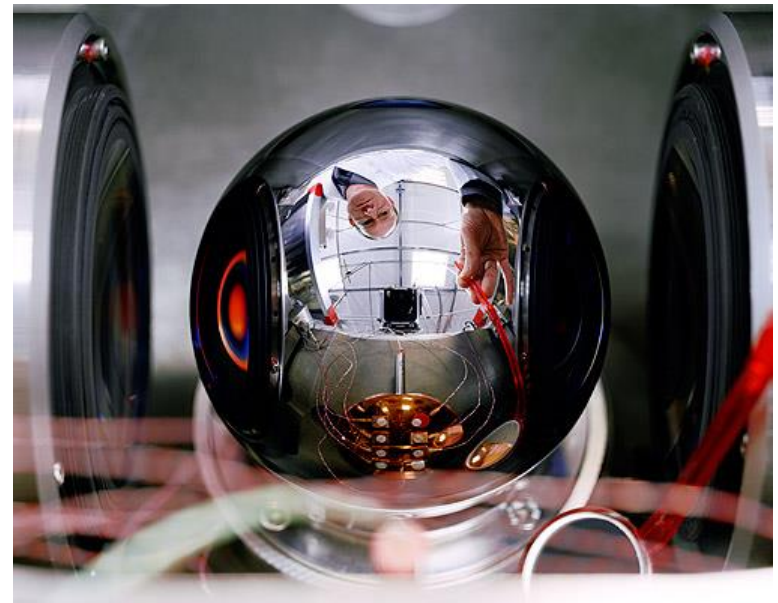
К

моль

кд

Avogadro project

Идеальный шар из чистого кремния массой 1 кг



Стандарты

Рабочего эталона моля нет

Нет «идеального» вещества

Трудно хранить

Будет всегда расходоваться в реакции

Стандартные вещества (стандарты)

Чем их стандартизовать?

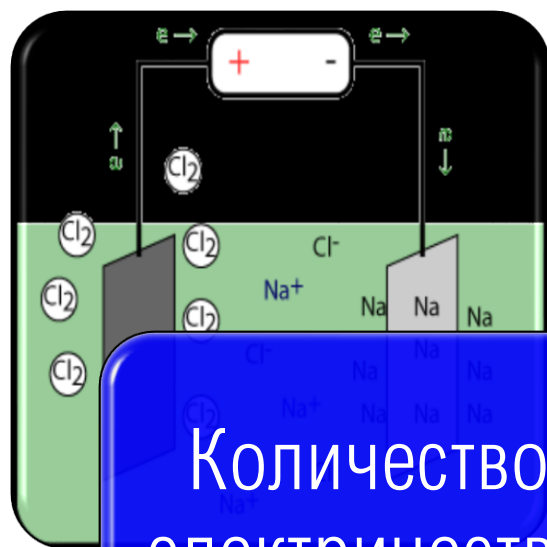
«Аналитическая технология» их изготовления

Как ее контролировать?

Прямая связь с другими единицами

Кулонометрия

Если **точно знаем**, что идет только одна реакция электролиза



Количество
электричества
(число
электронов)



Количество
вещества

Прямая связь с другими единицами

Гравиметрия

Если **точно** знаем, что
вещество – чистое



Масса

Количество
вещества

Есть ли разница?



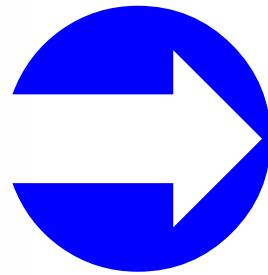
Уверенность (доверие)
в технологии
изготовления и контроля

Безэталонные методы

Кулонометрия и гравиметрия – безэталонные методы



Титриметрия и гравиметрический стандарт



Объемы – тоже гравиметрия



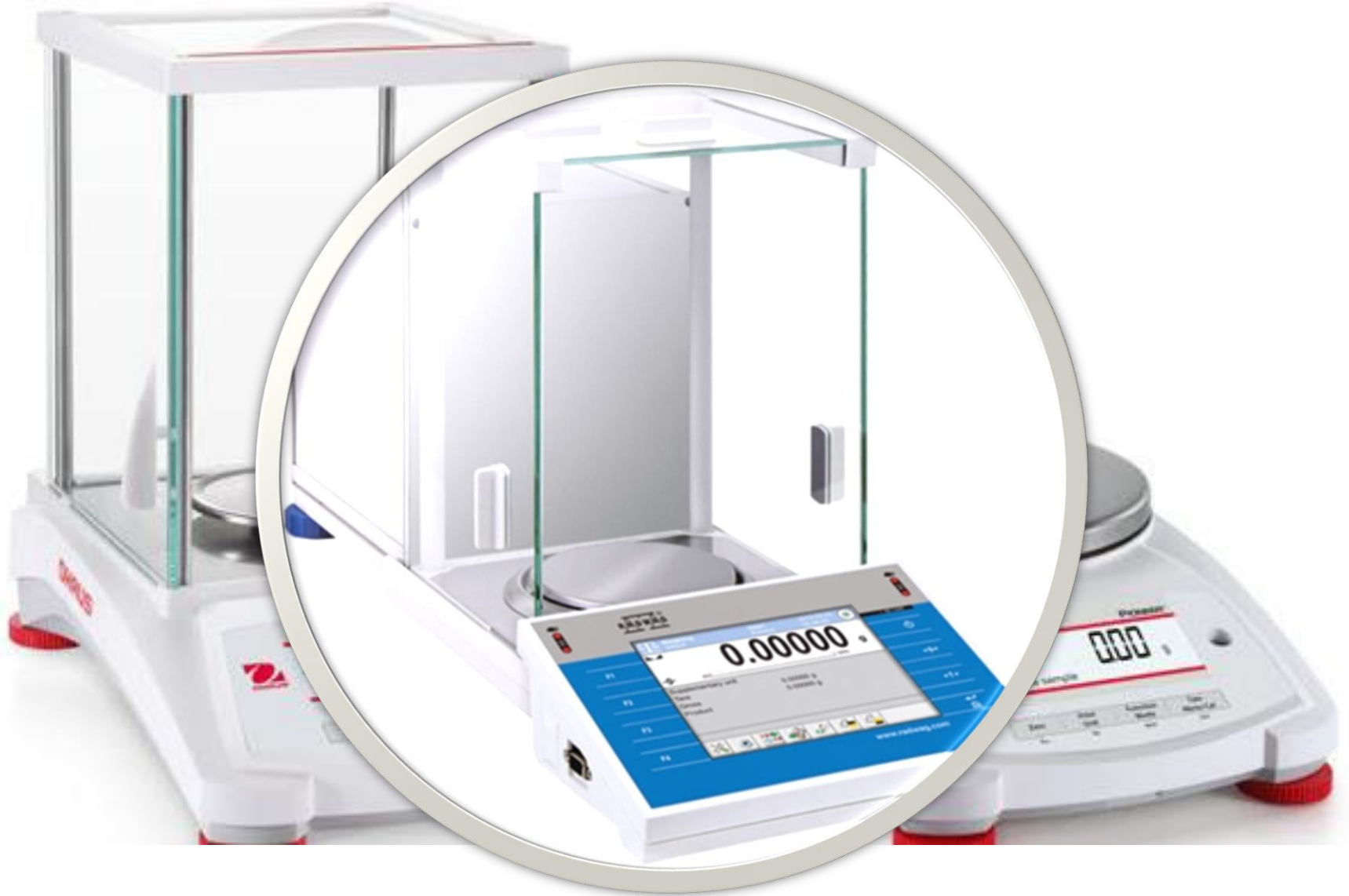
500.0 мл



50.00 мл



Прецизионность определяется весами



Гравиметрия и гравиметрический анализ



Реальные объекты

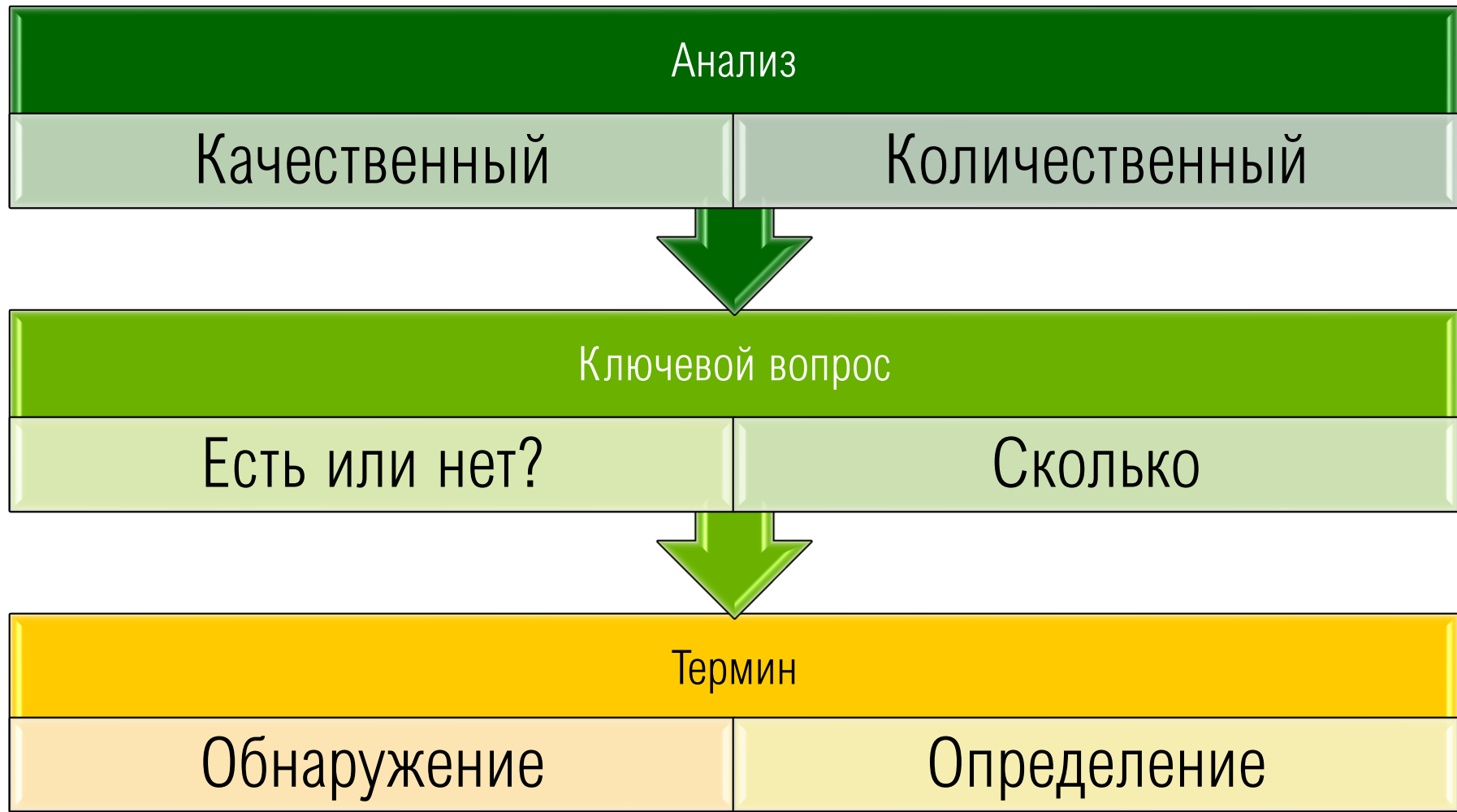
«Аналитическая технология» = методология = получения чистых компонентов. Гравиметрическое измерение

Зачем? Высокая точность

Точность, чувствительность избирательность методов анализа

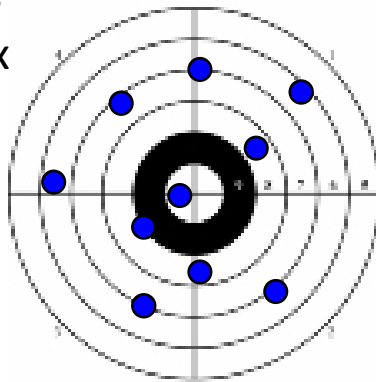
②

Задачи обработки результатов

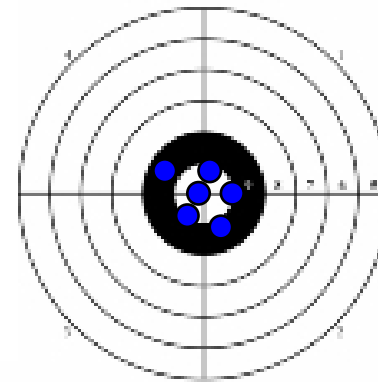


Точность = правильность и прецизионность

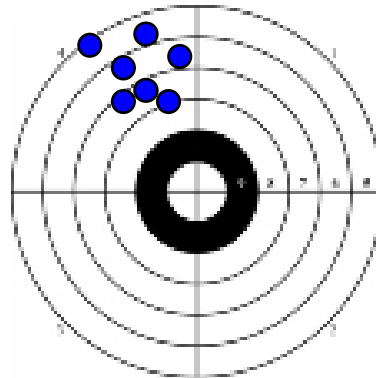
Промех



Плохая прецизионность,
Случайные погрешности



Плохая правильность,
систематические
погрешности



Классификация погрешностей

- В идеале

Есть закон $y = f(x)$

$y = 0 \Rightarrow x = 0$ – нет

$y \neq 0 \Rightarrow x > 0$ – есть

(обнаружили!)

$x = g(y)$ – обратная

Задача (определили!)

- Реально


$$y = f(x) + e_y$$

e_y — погрешность

- Выбросы
- Систематические
- Случайные

Что из этого следует?

Нужно изучать погрешности



Необходимо измерять
аналитический сигнал несколько раз
(сериями)



Затем использовать мат. статистику
для установления закономерности
погрешности

Систематические погрешности

- Погрешности измерений
 - Инструментальные (приборные)
 - Субъективные (визуальные)
- Методические погрешности пробоотбора (неоднородность)
- Методические погрешности методики анализа
 - Физические процессы
 - связаны с приготовлением растворов, использованием весов, мерной посуды
 - Реакция (равновесие)

Способы учета систематических погрешностей (контроль правильности)

Стандартный образец (эталонная гиря, ампулированный раствор с точно известной концентрацией и т. п.), для которого точно известна измеряемая величина (масса, концентрация и т. п.).

- Сравнив результат эксперимента со стандартным значением (из паспорта стандарта), можно выявить (и устранить) систематическую погрешность

Реперный метод (или прибор), для которого точно известно, что систематической погрешности нет

- Сравнивая результаты анализа двумя методами, основным и реперным, обнаруживаются систематические погрешности

Метод добавок. К анализируемому образцу добавляют определенное количество определяемого вещества

- Если в образце настолько же больше добавленного соединения, сколько ввели, то систематической погрешности нет. Так выявляют методические систематические погрешности

Случайные погрешности: центральная предельная теорема

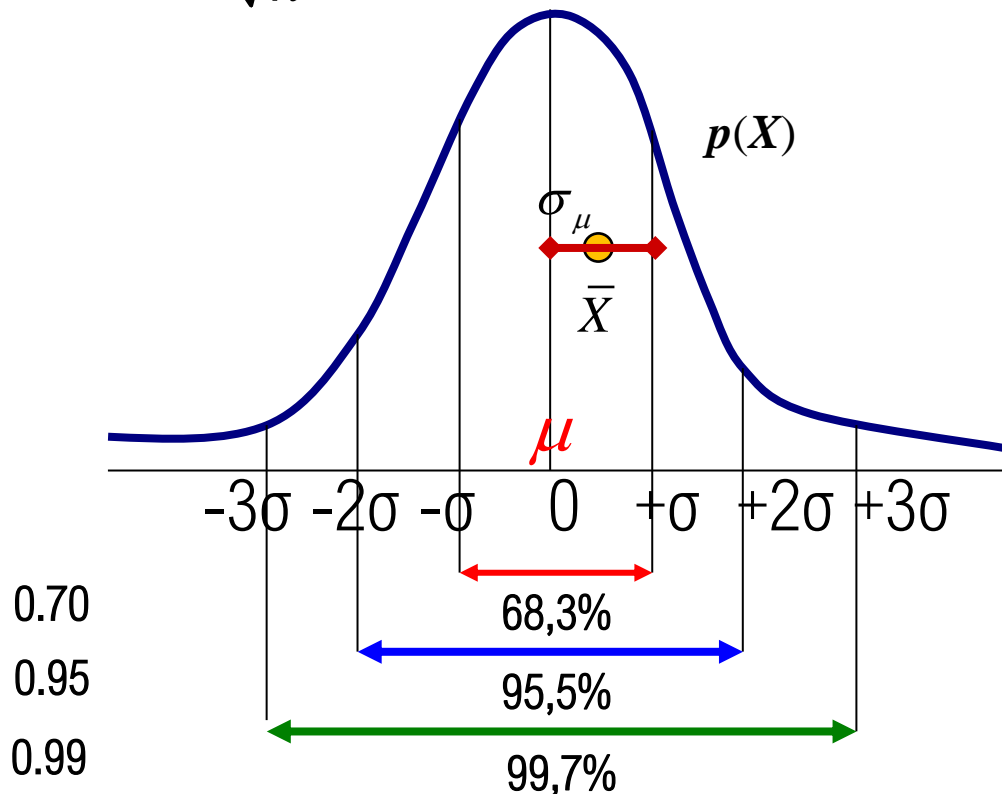
$$\bar{X} - \mu = \pm p(0,1)\sigma_{\mu} = \pm \frac{p(0,1)\sigma}{\sqrt{n}}$$

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{p(0,1)\sigma}{\sqrt{n}} = \bar{X} \pm \delta$$

Вариант 0.70 ($\pm\sigma$): прецизионность **высока** (интервал узкий), но шанс **30%**, что мы **ошибемся**, и значение лежит вне этого интервала.


Вариант 0.99 ($\pm 3\sigma$) обеспечивает почти **100% вероятность** того, что истинный результат лежит в этом диапазоне, но сам диапазон слишком широк (**плохая прецизионность**).

Вариант 0.95 ($\pm 2\sigma$) — хороший компромисс: шанс **неправильного ответа менее 5%**, а диапазон **не слишком широк**.



Доверительный интервал

Истинный результат измерений –
математическое ожидание генеральной
совокупности μ



Из выборок получаем среднее, \bar{x}



Надо точно знать, как далеко μ от \bar{x}

Сходимость и воспроизводимость

Прецизионность

Сходимость

качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений одного и того же параметра, выполненных повторно одними и теми же средствами одним и тем же методом в одинаковых условиях и с одинаковой тщательностью.

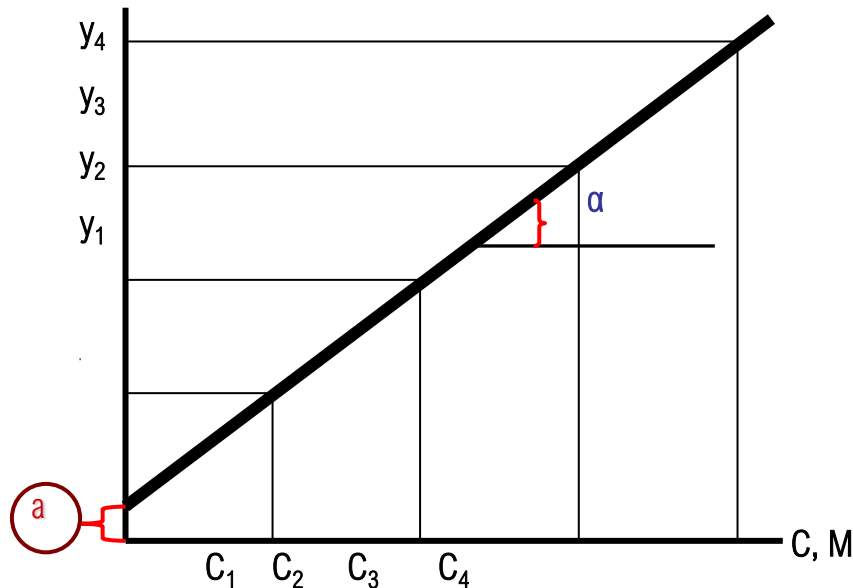
Воспроизводимость

качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в различных условиях (в различное время, в различных местах, различными методами и средствами).

Чувствительность

Метод внешних стандартов (градуировочного графика)

$$y = f(x) + e_y$$



$y = a + bx$ — градуировочная функция

b — коэффициент чувствительности

$$(b = \operatorname{tg} \alpha = \Delta y / \Delta x = S)$$

Характеристики чувствительности методов анализа

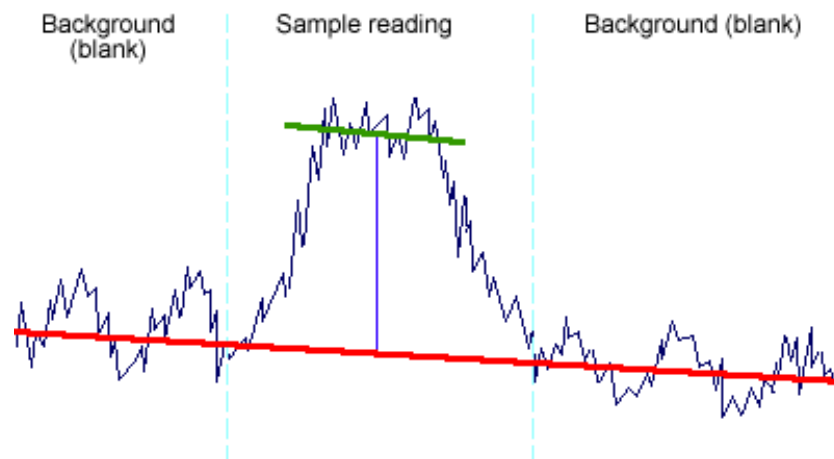
Предел обнаружения (c_{\min}) — наименьшее содержание компонента, при котором по данной методике можно **(качественно) обнаружить** его присутствие при заданной доверительной вероятности P .

По сути — концентрация, которую находят с погрешностью 100%

$$c_{\min} = 3s_{\text{фон}} / b$$

3s-критерий

$s_{\text{фон}}$ — стандартное отклонение измерений фона, b — коэффициент чувствительности



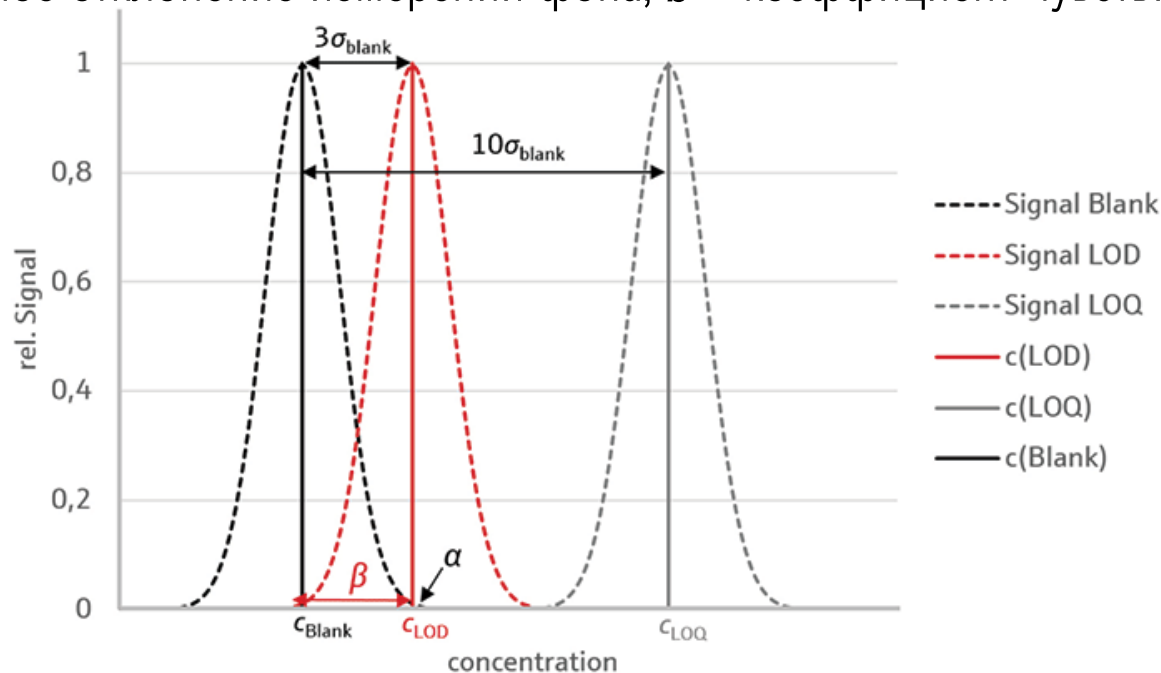
Характеристики чувствительности методов анализа

Предел определения (c_{lim}) — наименьшее содержание компонента, при котором по данной методике можно **(количественно) определить** его присутствие с погрешностью при заданной доверительной вероятности P .

$$c_{\text{lim}} = 10s_{\text{фон}} / b$$

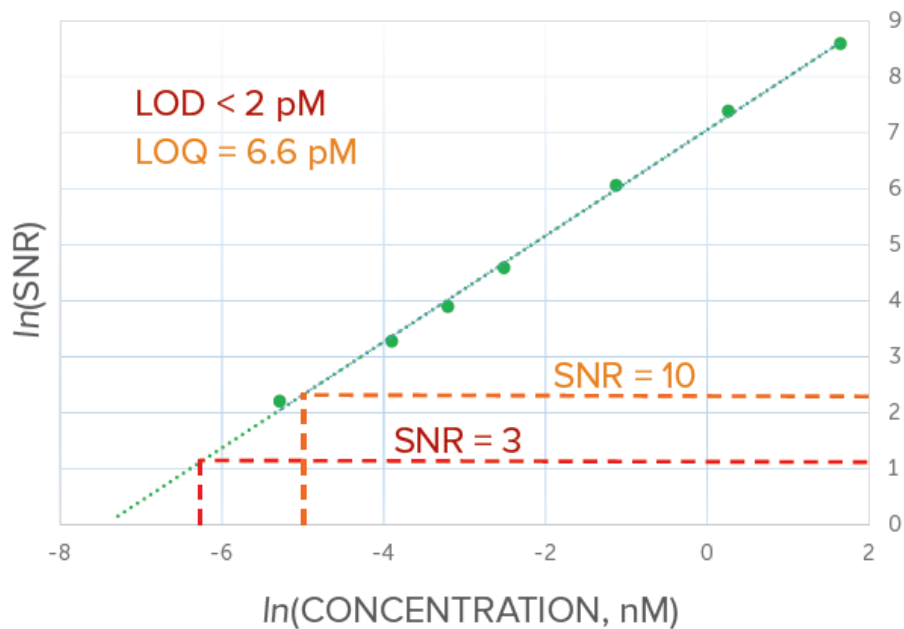
10s-критерий

$s_{\text{фон}}$ — стандартное отклонение измерений фона, b — коэффициент чувствительности



Примеры

SNR vs CONCENTRATION

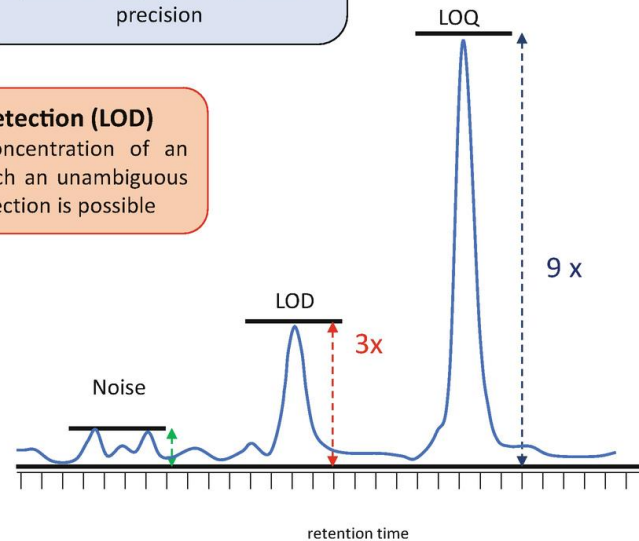


Limit of quantification (LOQ)

The lowest concentration of an analyte which can be determined quantitatively with a specified precision

Limit of detection (LOD)

The lowest concentration of an analyte at which an unambiguous qualitative detection is possible



$$\text{LOD} = M_B + 3 \times s_B$$

$$\text{LOQ} = M_B + 9 \times s_B$$



$$\text{LOQ} > \text{LOD}$$

M_B : Mean value of the background signal/ the blank value

s_B : Standard derivation of the background signal/ the blank value

IDL и MDL

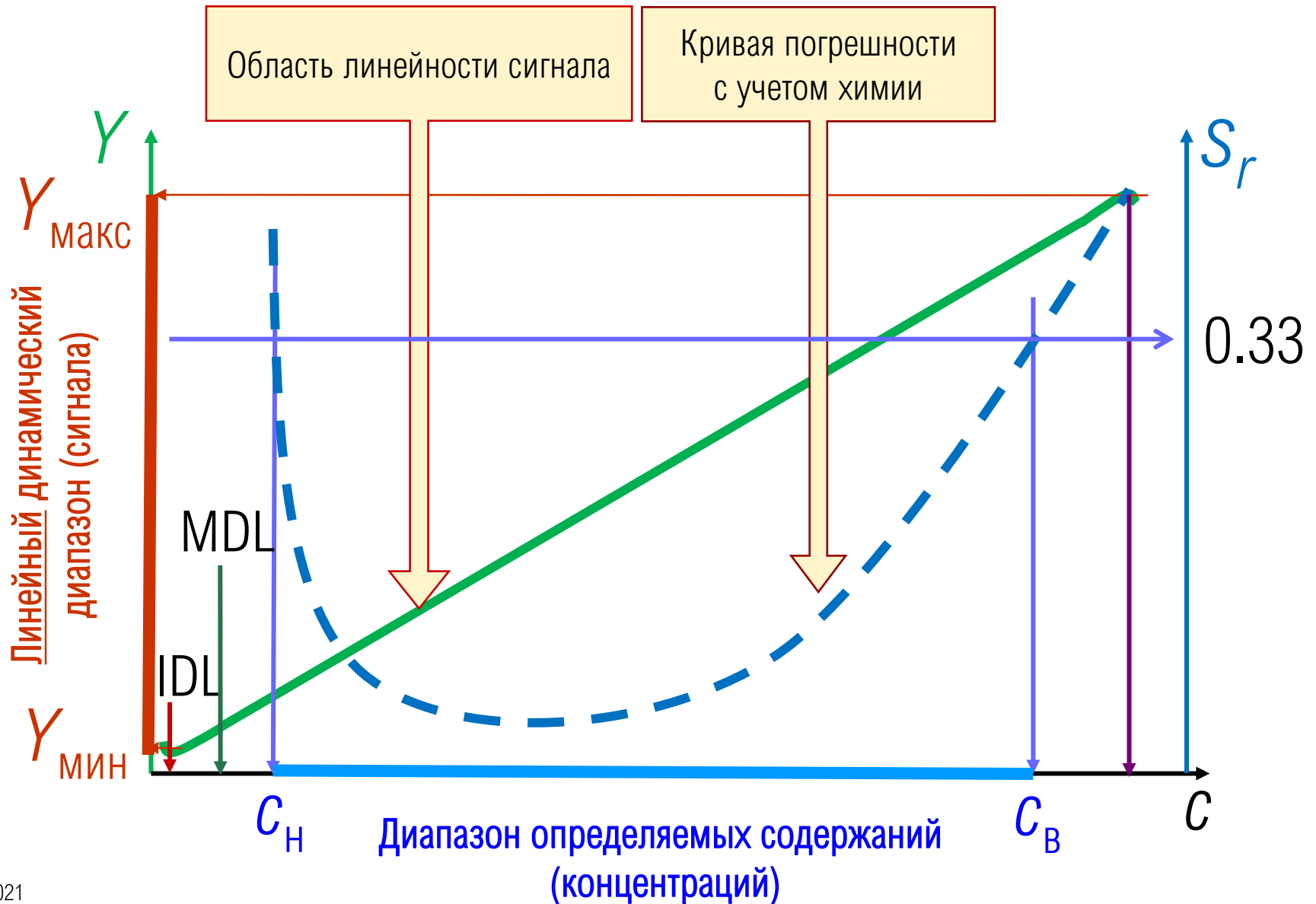
- **IDL**, instrument detection limit – предел обнаружения в отсутствие любых факторов, кроме приборной погрешности
- **MDL**, method detection limit – предел обнаружения для конкретного метода (протокола, способа, методики измерений).

IDL (mg kg ⁻¹)	MDL (mg kg ⁻¹) for		MQL (mg kg ⁻¹) for	
	Leaf	Stem	Leaf	Stem
0.72	3.97	3.60	7.09	6.28
0.40	3.11	2.01	7.02	3.57
0.62	3.28	3.00	5.28	4.85
0.15	1.60	1.25	3.95	3.34
0.13	0.73	0.60	1.89	1.59
0.06	0.50	0.51	1.02	1.05
0.59	1.20	2.30	3.08	3.97
0.44	1.24	2.08	3.37	3.69

of accuracy and precision throughout the analytic

Nagari, A. and Alemayehu Abebaw. "Determination of Selected Essential and Non-essential Metals in the Stems and Leaves of Rhamnus prinoides (Gesho)." *Science, Technology and Arts Research Journal* 2 (2014): 20-26.

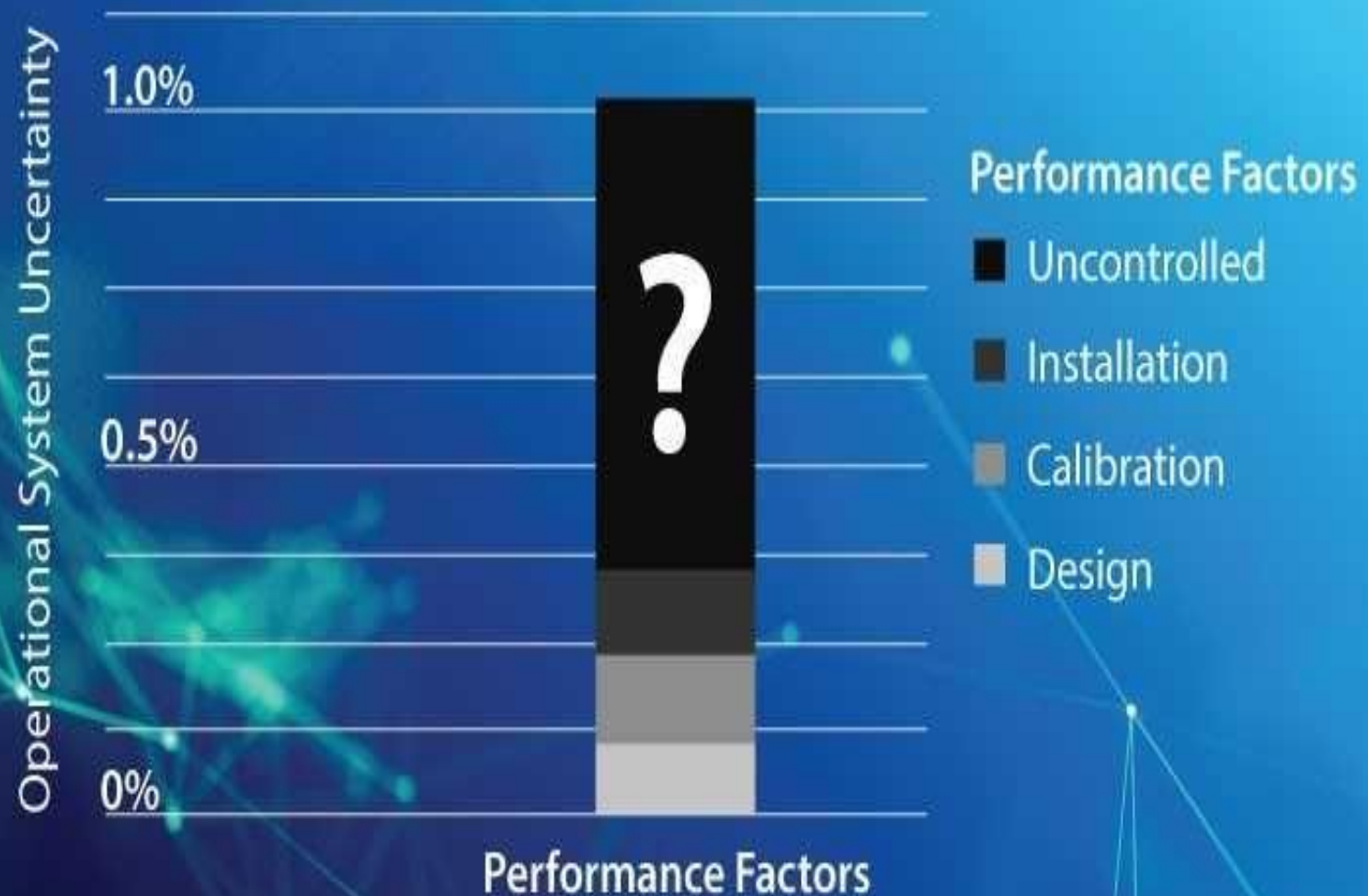
Линейные диапазоны (не только фотометрия)



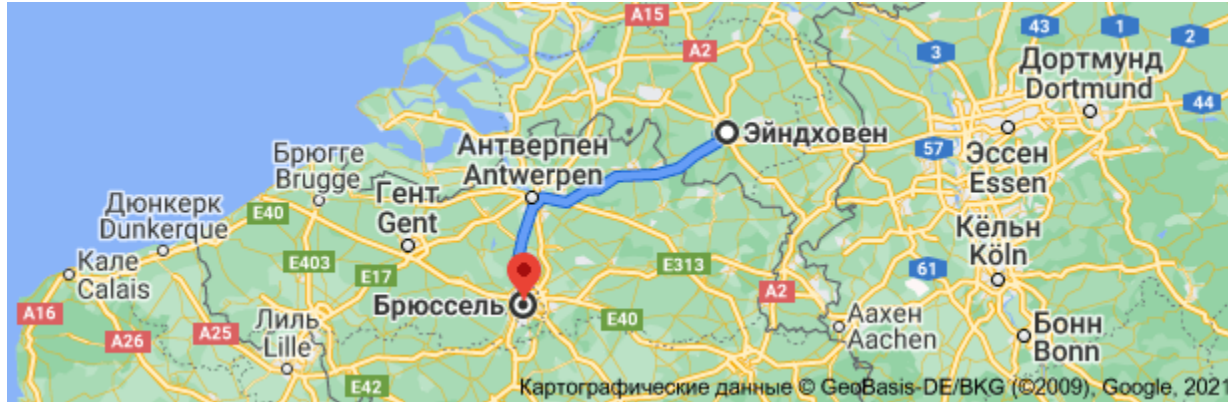
Линейные диапазоны

- **Диапазон определяемых содержаний** относится к веществу, методике определения:
«диапазон определяемых содержаний методики определения никеля диметилглиоксимом»
- **Линейный динамический диапазон** относится к оптической схеме, прибору, методу измерения:
«линейный динамический диапазон спектрофотометра СФ-2000»

Понятие о неопределенности измерений



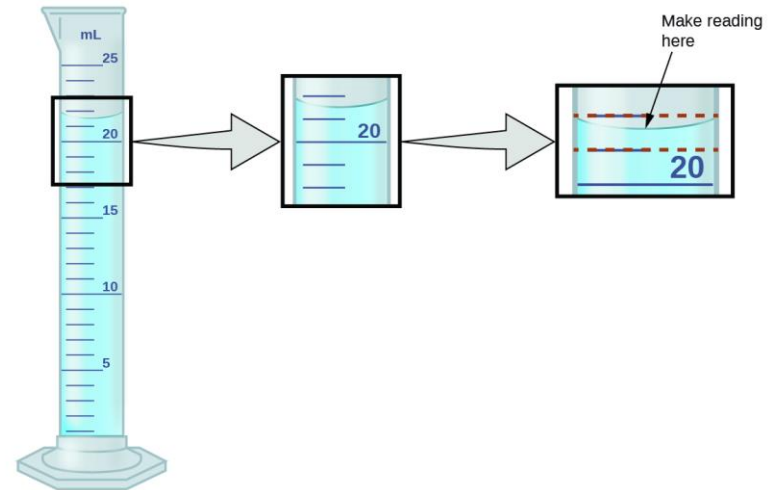
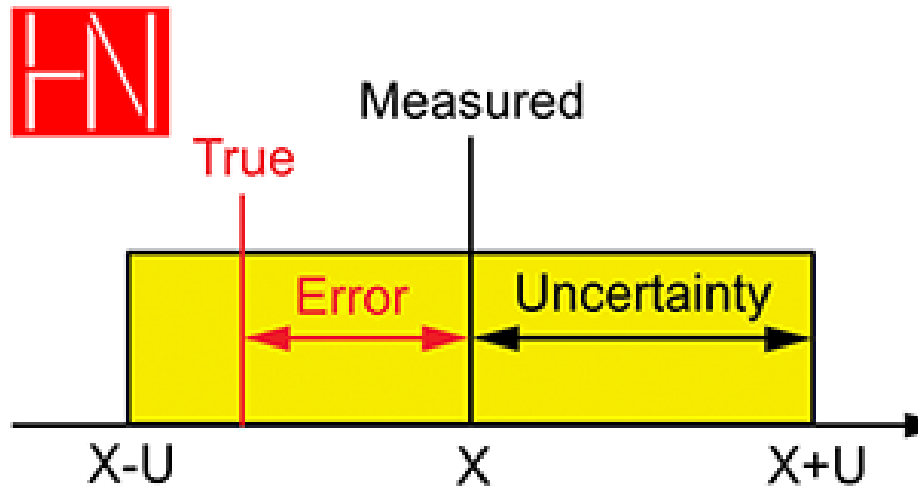
Почему не сработала погрешность?



Учет систематического опоздания
Предыдущий опыт (50 поездок):
 $2 \text{ ч} \pm 15 \text{ мин}$
 $2 \text{ ч} 40 \text{ мин}$

Неопределенность - Uncertainty

Параметр, связанный с результатами измерений и характеризующий рассеяние значений, которые могут быть с достаточной основой приписаны измеряемой величине.



Погрешность и неопределенность

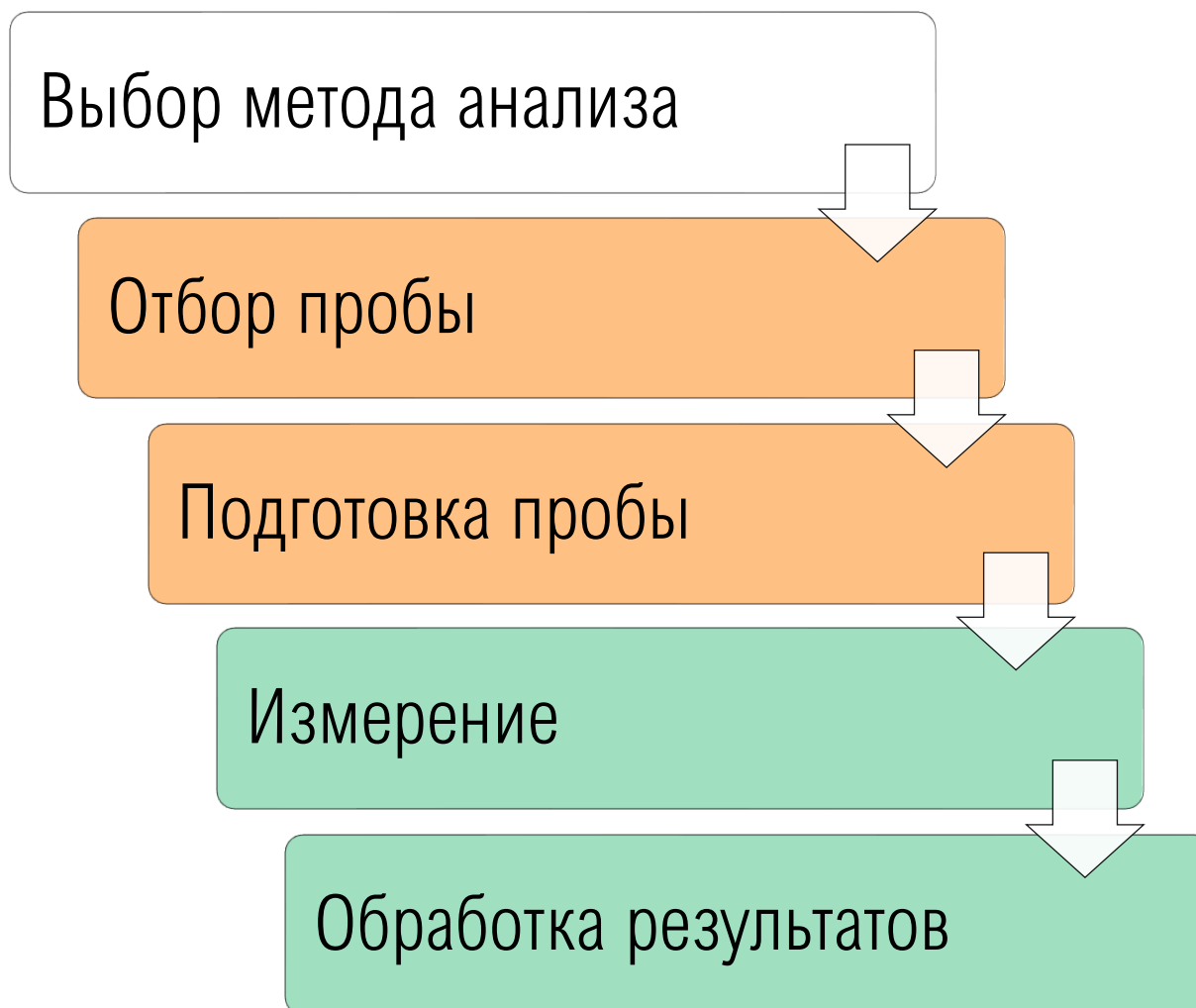
- Погрешность в большей степени согласуется с конечной целью измерений: **приближению к истинному значению** измеряемой величины.
- Концепция неопределенности удобна для химиков в практическом плане , т.к. часто **нет эталона**, значение которого можно рассматривать как истинное значение измеряемой величины.



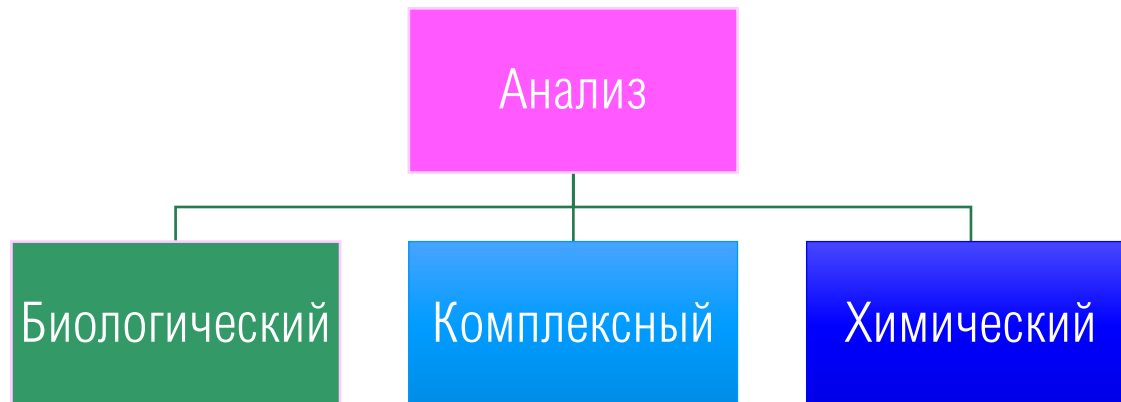
Пробоотбор и пробоподготовка

③

Этапы анализа



Отбор пробы (sampling)



процедура (1) отбора, (2) консервации, (3) транспортировки и (4) хранения порции вещества, предназначенной для анализа

Ключевая стадия для решения

- Если неправильно провести пробоотбор (т.е. неправильно выбрать среднюю пробу), то самый точный результат анализа будет относиться только к **этой пробе**, но не к **объекту**
- Отсюда – неверные **решения**,



20.12.2021

Основная задача этапа пробоотбора

отобрать **представительную** пробу

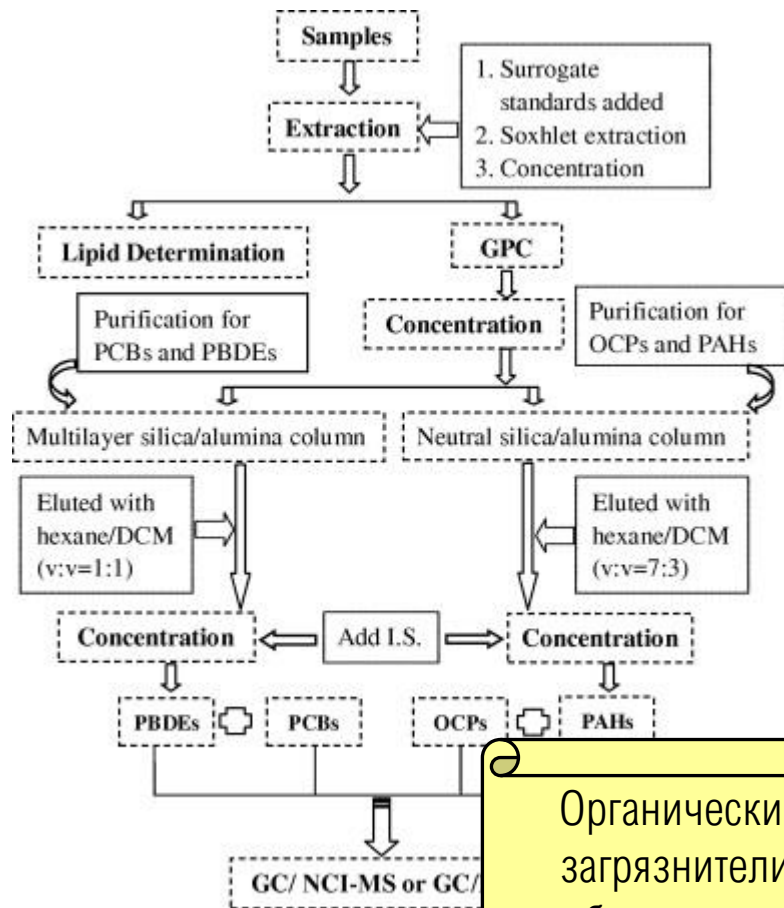
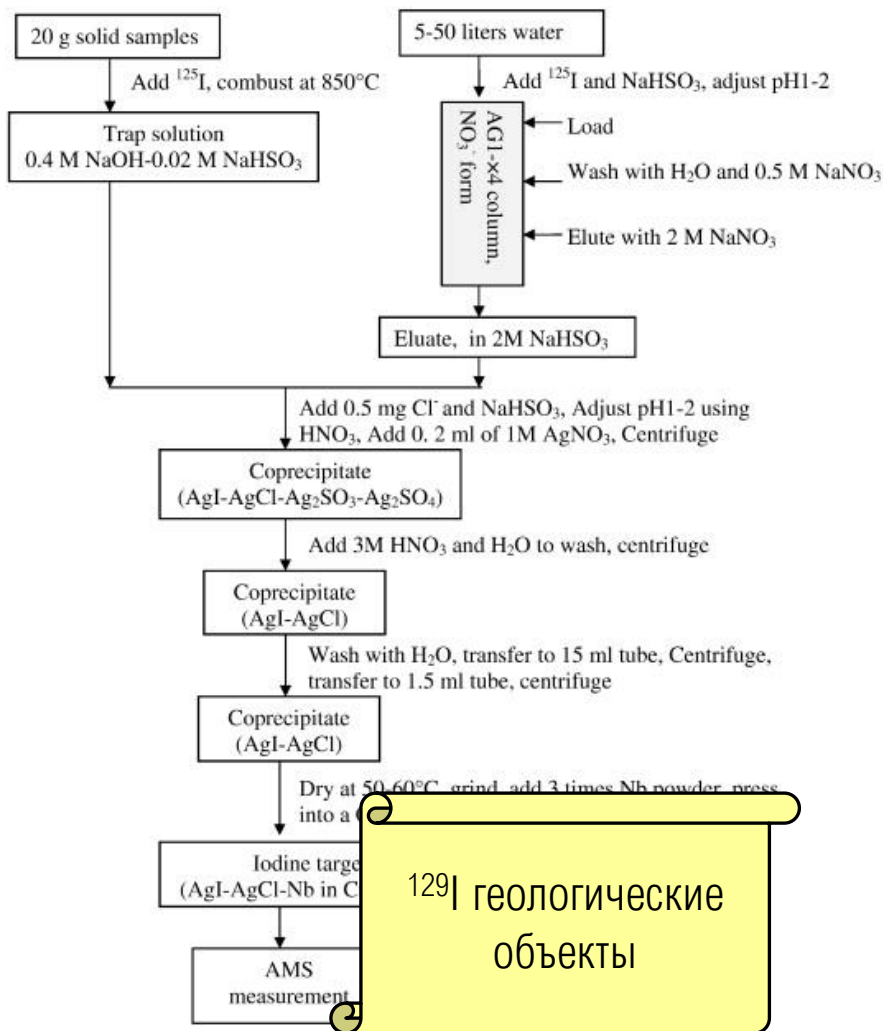
Представительная (средняя) проба –

небольшая часть анализируемого объекта, средний
состав и свойства которой
идентичны во всех отношениях
среднему составу и свойствам объекта

Обобщенная схема пробоотбора



Примеры схем пробоотбора и пробоподготовки



Органические загрязнители, объекты. окр. среды

Yukun Fan, Xiaolin Hou, Weijian Zhou, Progress on ^{129}I analysis and its application in environmental and geological researches, Desalination, Available online 7 June 2012, ISSN 0011-9164, 10.1016/j.desal.2012.05.012. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412002615>)

Hong-Gang Ni, Hui Zeng, Eddy Y. Zeng, Sampling and analytical framework for routine environmental monitoring of organic pollutants, TrAC Trends in Analytical Chemistry, Volume 30, Issue 10, November 2011, Pages 1549-1559, ISSN 0165-9936, 10.1016/j.trac.2011.08.004. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993611002391>)

Способ отбора и величина пробы

Химические и физические свойства анализируемого объекта

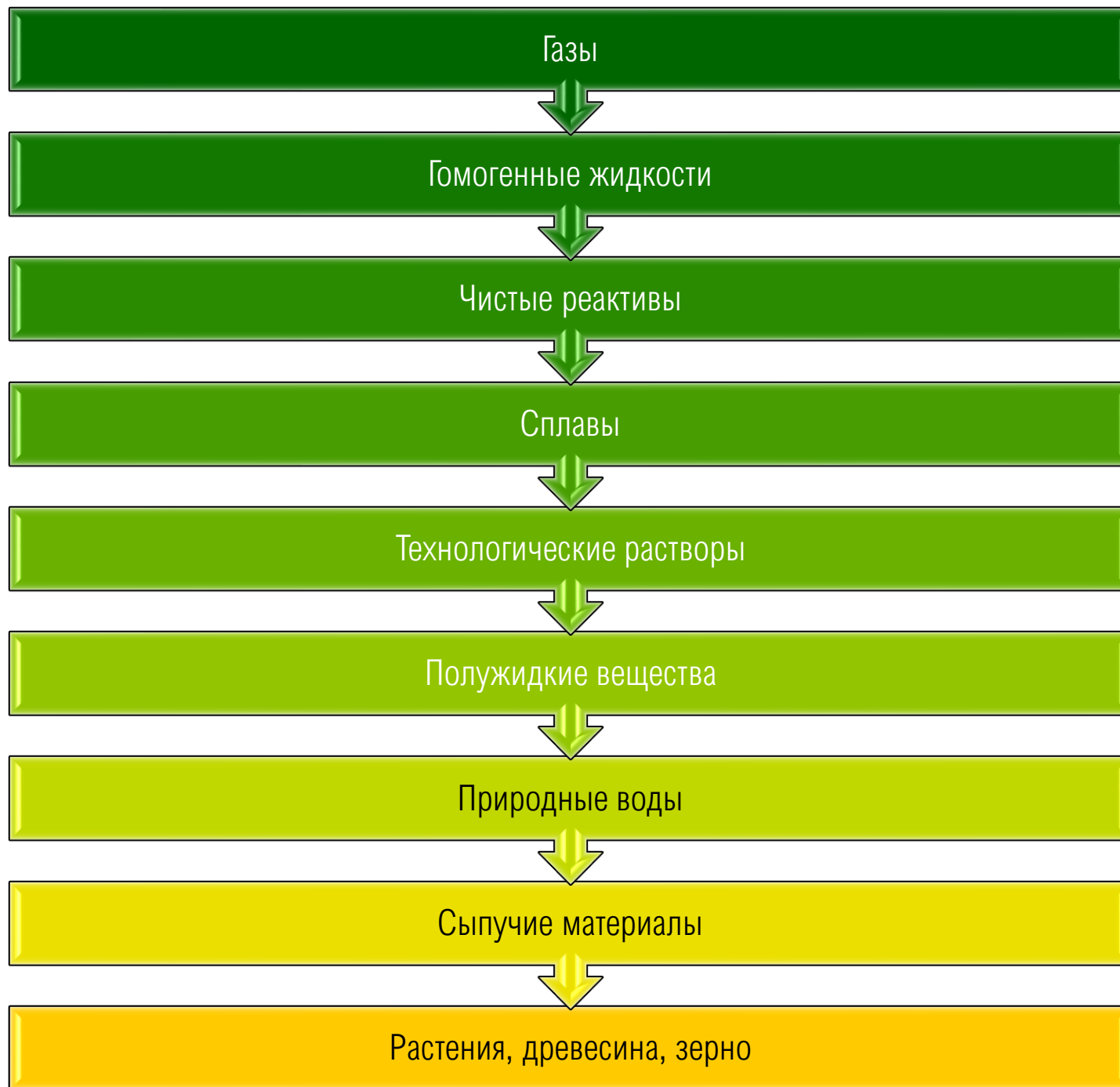
Агрегатное состояние объекта

Неоднородность материала

- Размер частиц, с которых начинается неоднородность;

Допустимая точность оценки содержания

Возможность изменения состава объекта и содержания определяемого компонента во времени



Высокая степень
однородности и гомогенность



Генеральная проба
невелика



Нужно знать ее объем

Много определяемых
веществ



Основные газы



Примесные газы



Жидкости



Твердые частицы

Объекты



Атмосфера



Замкнутые объемы



Поток

Объекты окружающей среды

Примеры газосборников






Эвакуированные
сосуды

Аспираторы

Газометры

Сосуды с
сорбентом

Фильтры



Еще большее
число объектов

Обширный
диапазон задач

Различные
объемы

Негомогенность

Локальность



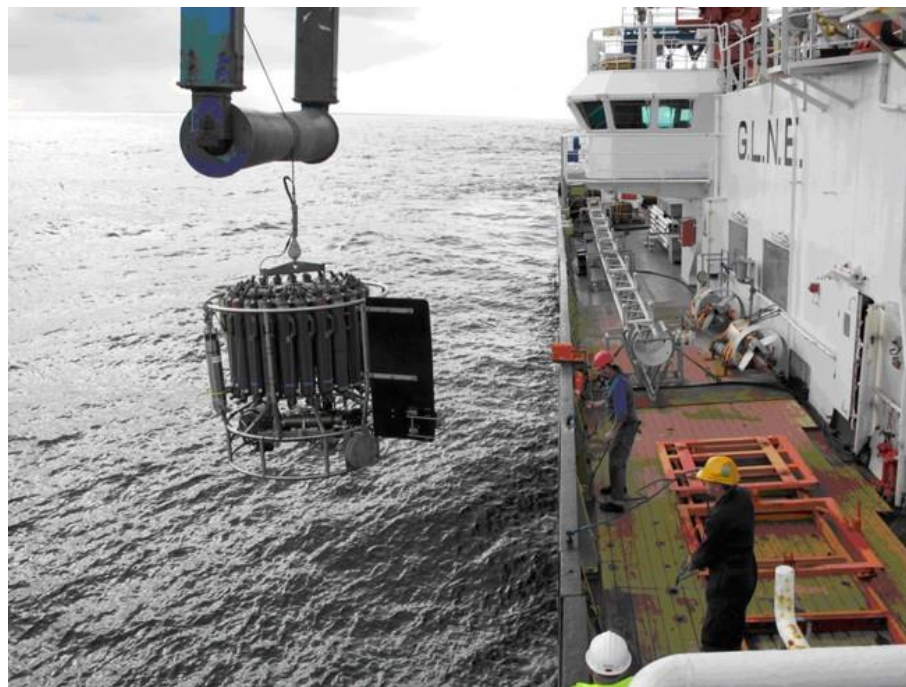
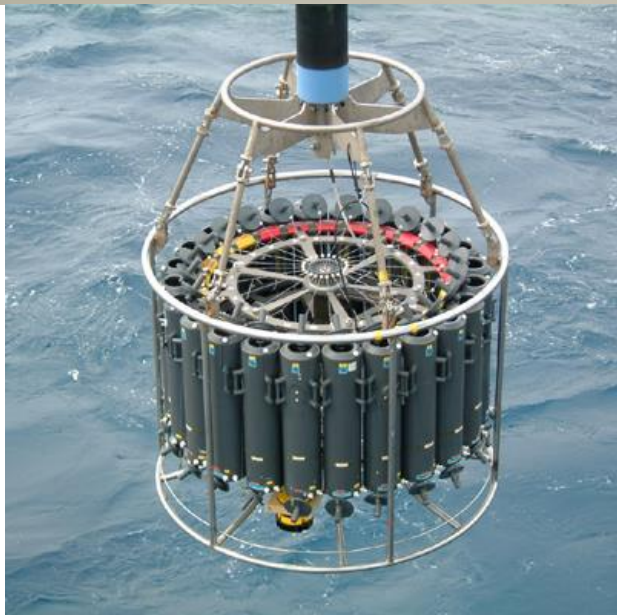
Простейший пробоотбор жидкостей



Отбор гетерогенных жидкостей:

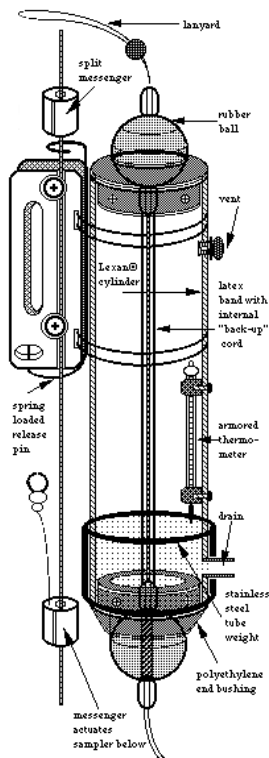
измеряют не только объем, но и массу;
гомогенизируют пробу;
расслаивают и отбирают пробу каждой фазы.

Отбор проб с разной глубины



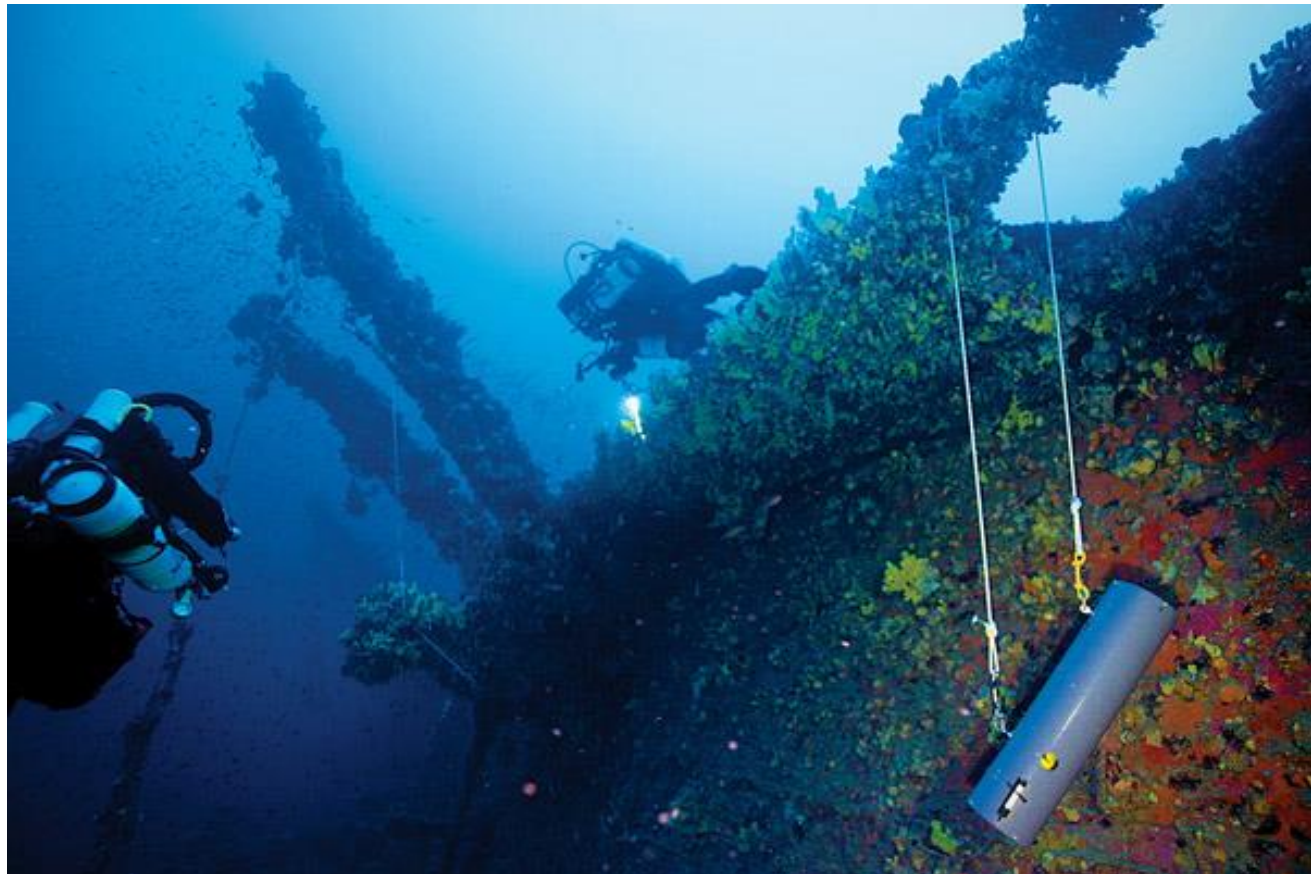
20.12.2021

Принцип работы вертикального пробоотборника

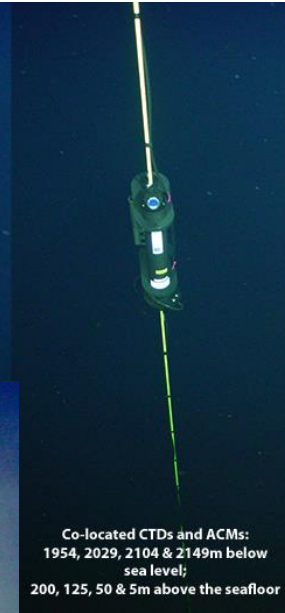
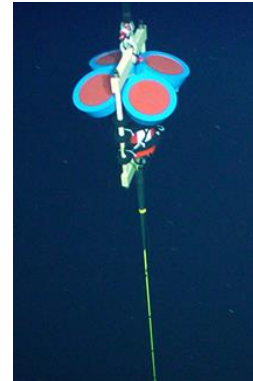
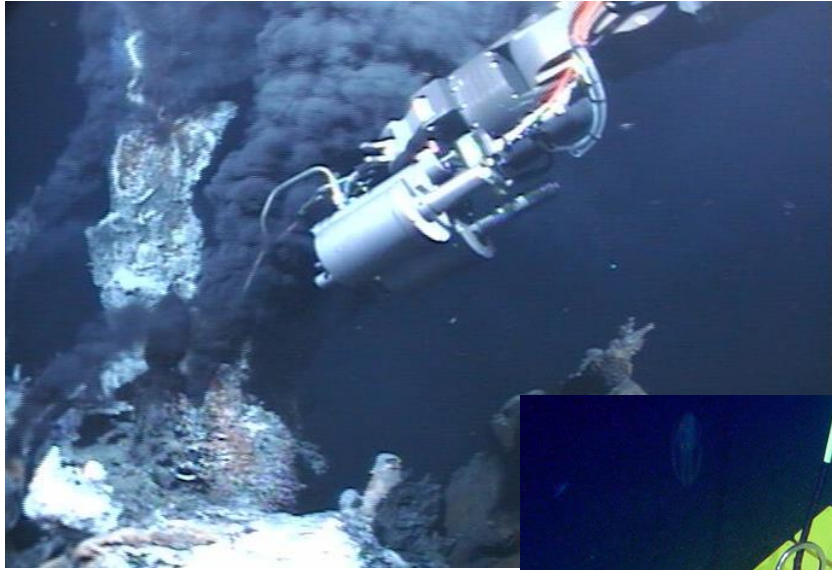


Vertical Point Water Sampler

Optional:
 -reversing thermometers
 -bottom tripping assembly
 -large volume cylinders
 -maintenance kit (latex band, drain, vent)



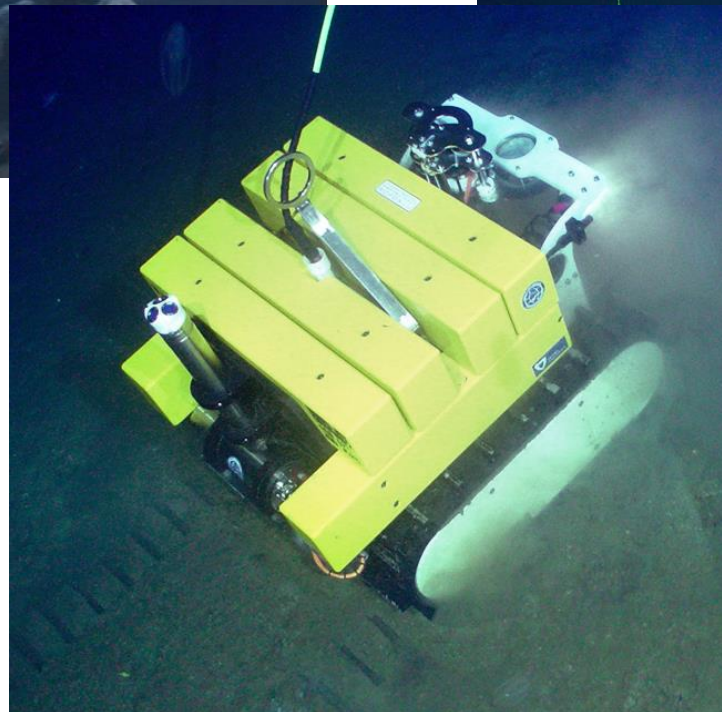
Роботы для пробоотора глубинных вод




Co-located CTDs and ACMs:
1954, 2029, 2104 & 2149m below
sea level;
200, 125, 50 & 5m above the seafloor

Mooring base and 650kg anchor
weight on seafloor (2154m)


NEPTUNE Canada




Объекты окружающей среды



Гораздо более сложный состав проб




Гораздо большее число определяемых компонентов (в особенности следовых)




Гораздо большее число факторов, влияющих на состав




Массовость анализов




Необходимость регулярного или постоянного (*мониторинга*), а не разового отбора



Проба должна отражать условия и место отбора



Отбор, а также хранение, транспортировка и т. п. не должны вносить изменений в пробу



Объем пробы должен соответствовать методике анализа

Разнообразие
объектов

Разнообразие
задач

Локальность

Очень сложный
состав

Любая масса
пробы

Любая
(не)гомогенность



Стадии отбора проб твердых веществ



Отбор генеральной пробы (1–20 кг)



Гомогенизация генеральной пробы и ее усреднение



Отбор лабораторной пробы (100–1000 г)

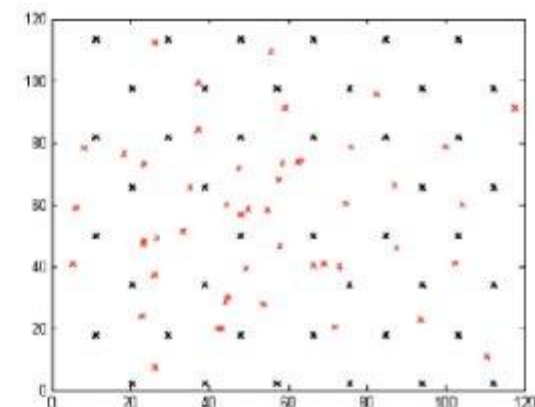
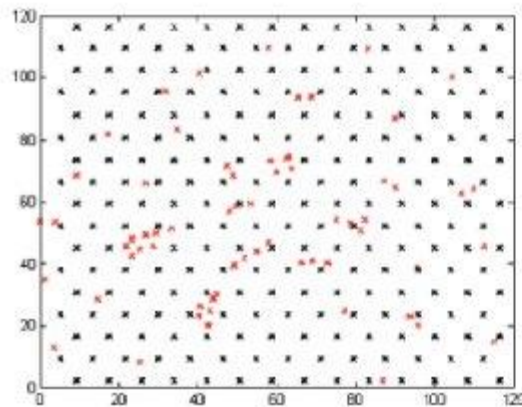
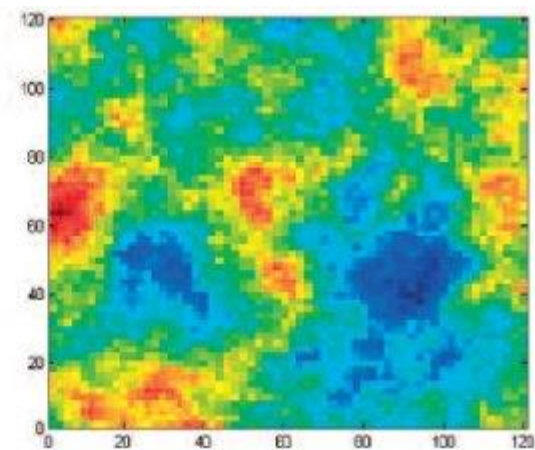
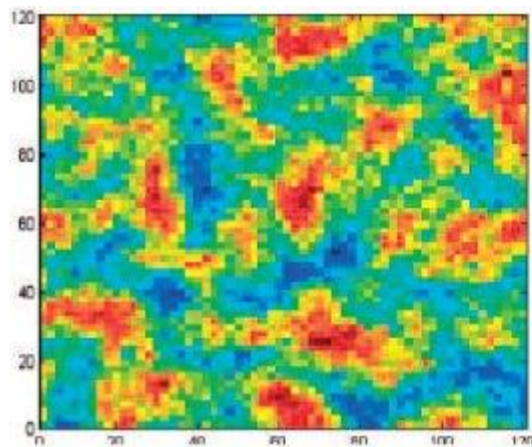


Гомогенизация лабораторной пробы и ее усреднение

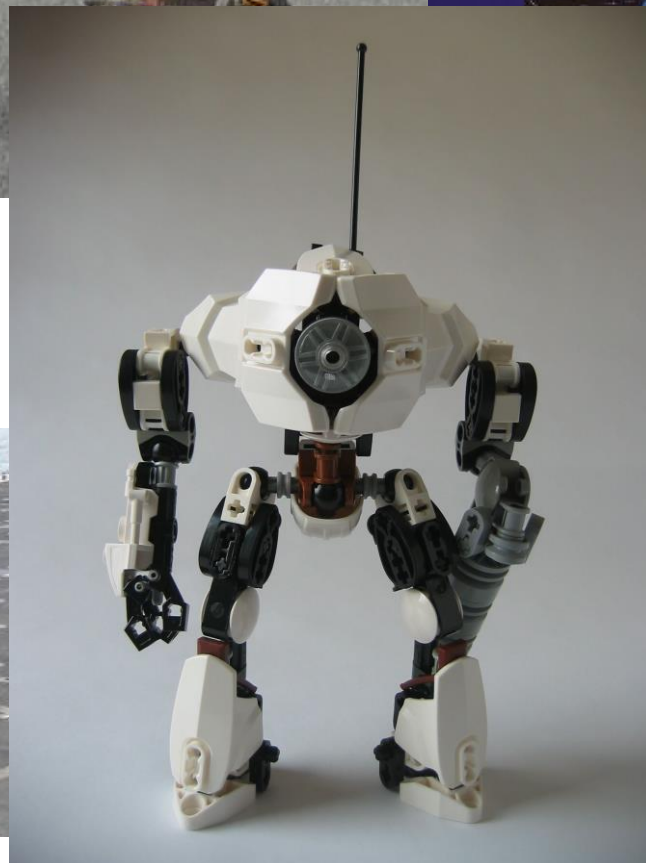
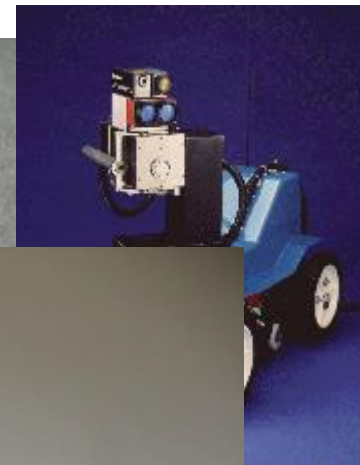
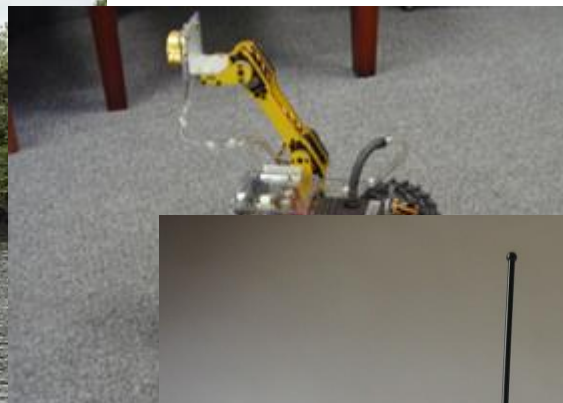
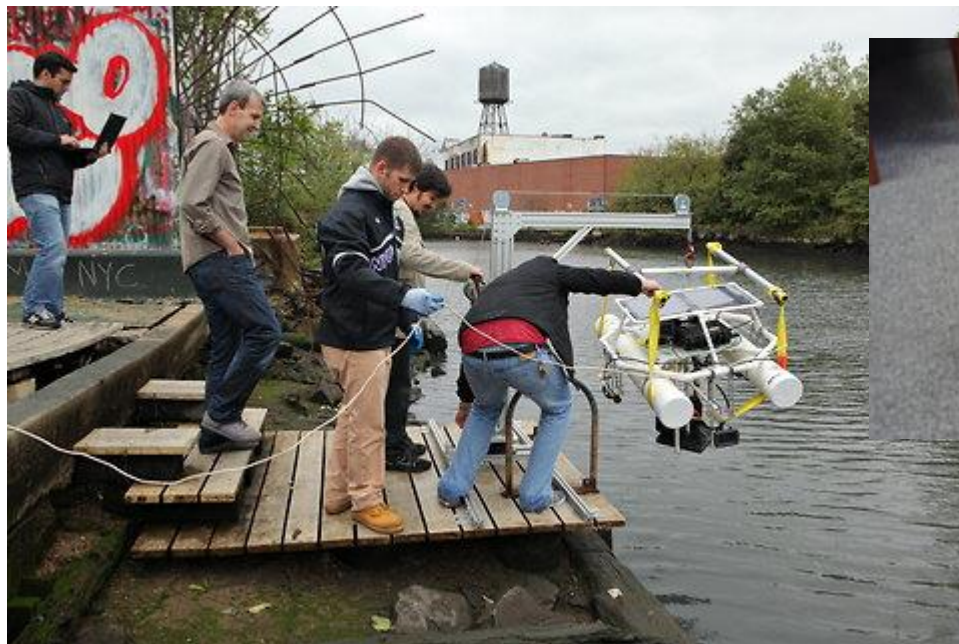


Отбор анализируемой пробы (1–10 г)

Пробоотбор почвы



Снова роботы



Загрязнение проб



пылевые потери

потери **летучих** продуктов при изменении температуры при хранении или разогрева при измельчении

протекание **химических реакций** на поверхности

загрязнений компонентами **извне** – из приспособлений для измельчения, хранения, из воздуха

Пробоподготовка (Sample preparation)

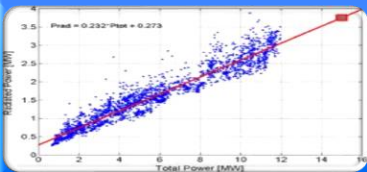
Этапы пробоподготовки



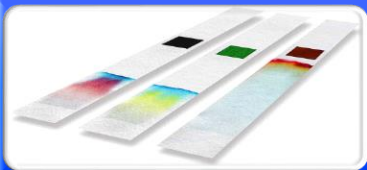
Растворы



одни из самых воспроизводимых и легких для работы объектов



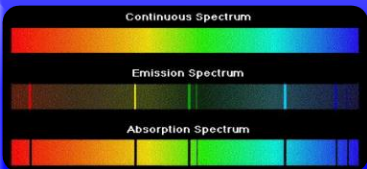
Простота градуировки даже для сложных проб



Нужны в большинстве методов разделения и концентрирования



Требуются практически во всех химических методах анализа



Требуются для многих инструментальных методов

Как выбрать способ разложения?

Задача химического анализа

Выбранный метод анализа

Химический состав образца

- химические свойства определяемого компонента;

Природа матрицы объекта

Типы разложения

Мокрый способ (wet preparation)

Растворение

Вскрытие реагентами

Сухой способ (dry preparation)

Термическое разложение

Сплавление

Спекание

Излучение, поля

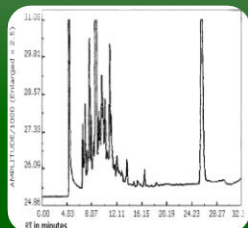
Разделение



осаждение



экстракция



хроматография

Микроволновая пробоподготовка



Микроволновая пробоподготовка

Тепловое
воздействие

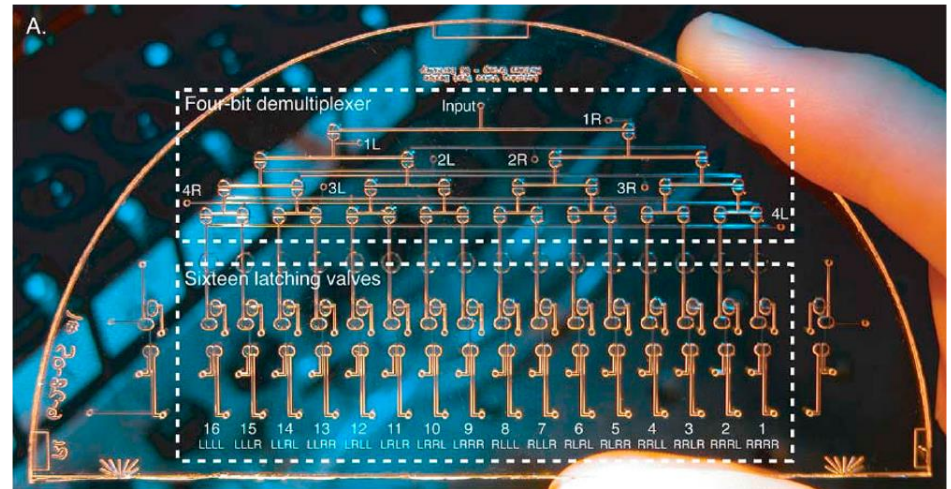
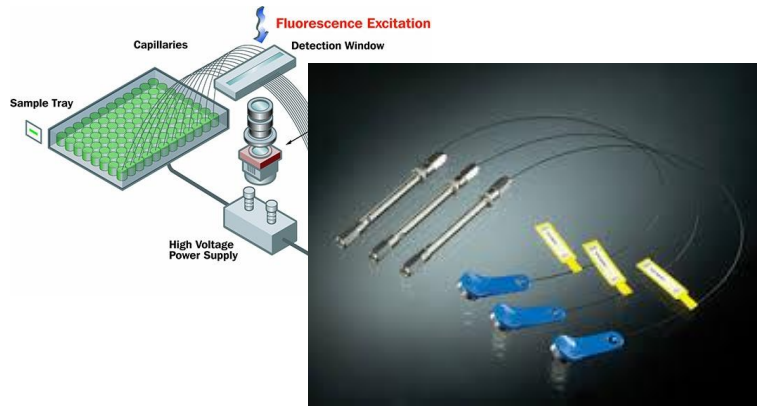
Ускорение
реакций

Повышенное
давление

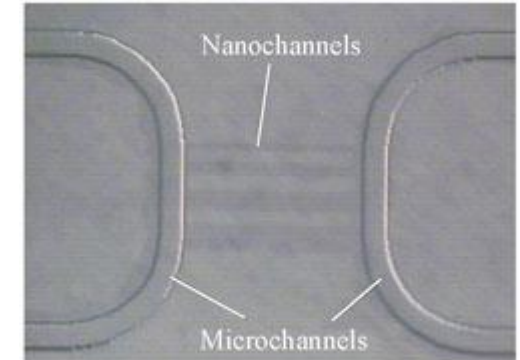
Закрытые
сосуды

Специальные
незагрязняющие
материалы

Микрофлюидные чипы



- Микрофабрикация
- Интеграция в одном устройстве
- Характеристические размеры каналов 1-500 мкм



Нанофлюидика

Микрофлюидика

Мезофлюидика

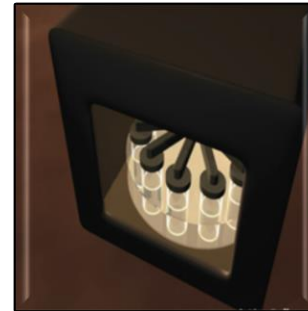
Микроволновая пробоподготовка



Ускорение
пробоподготовки,
интеграция ее стадий



Минимальное
загрязнение, малый
расход реагентов



Полная автоматизация
и управление
параметрами процесса



Достоинства микрофлюидики

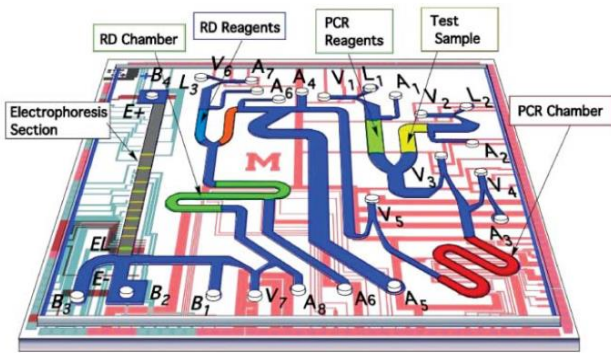
Снижение объёма пробы (до $n \times 10^{-10}$ л)

Определение очень малых количеств определяемых веществ, вплоть до единичных молекул

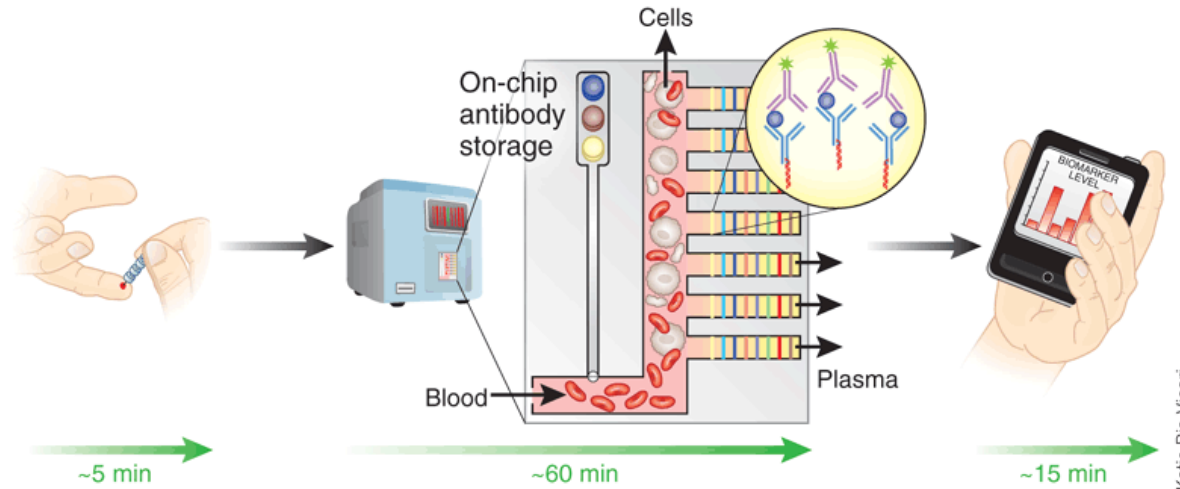
Снижаются расходы реагентов, растворителей и отходов (до $n \times 10^{-7} - n \times 10^{-6}$ л), анализ существенно дешевле

Существенно снижается время анализа по сравнению с традиционными приборами за счет снижения времен диффузии

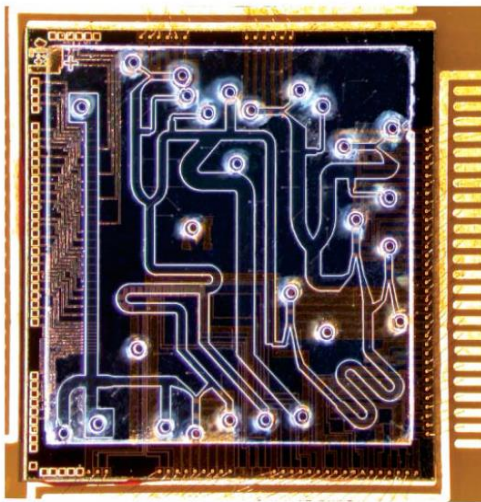
Микрофлюидный анализ



(a)



Katie Ris-Vicari

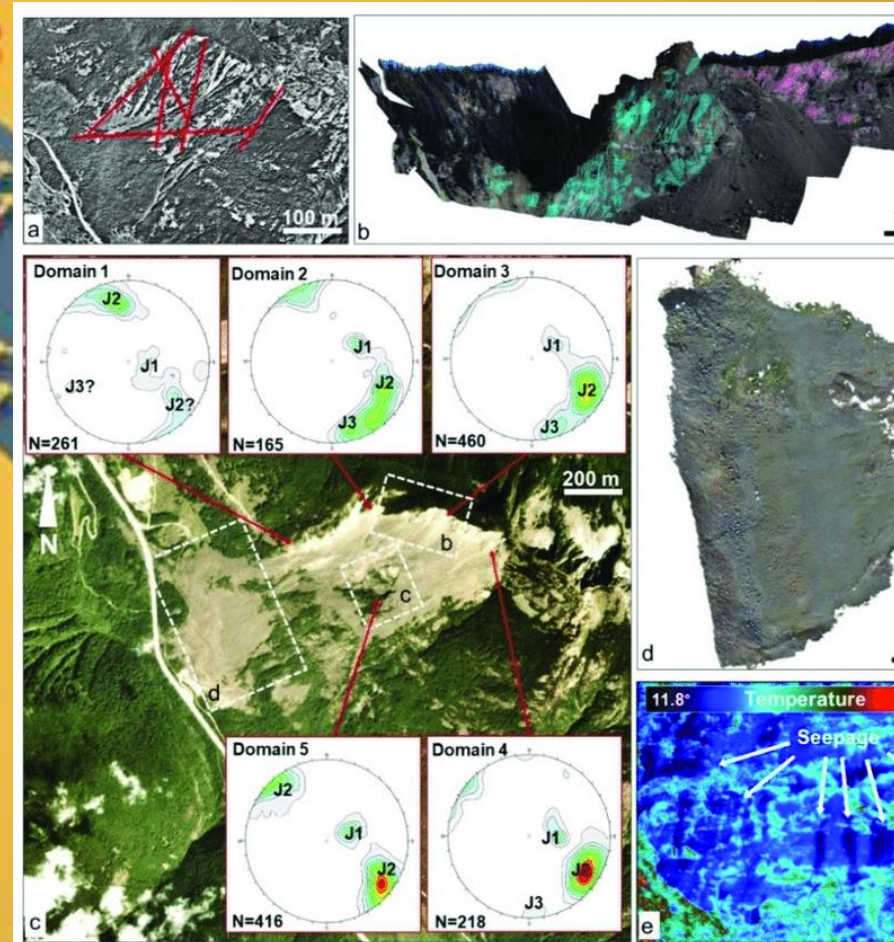


(b)

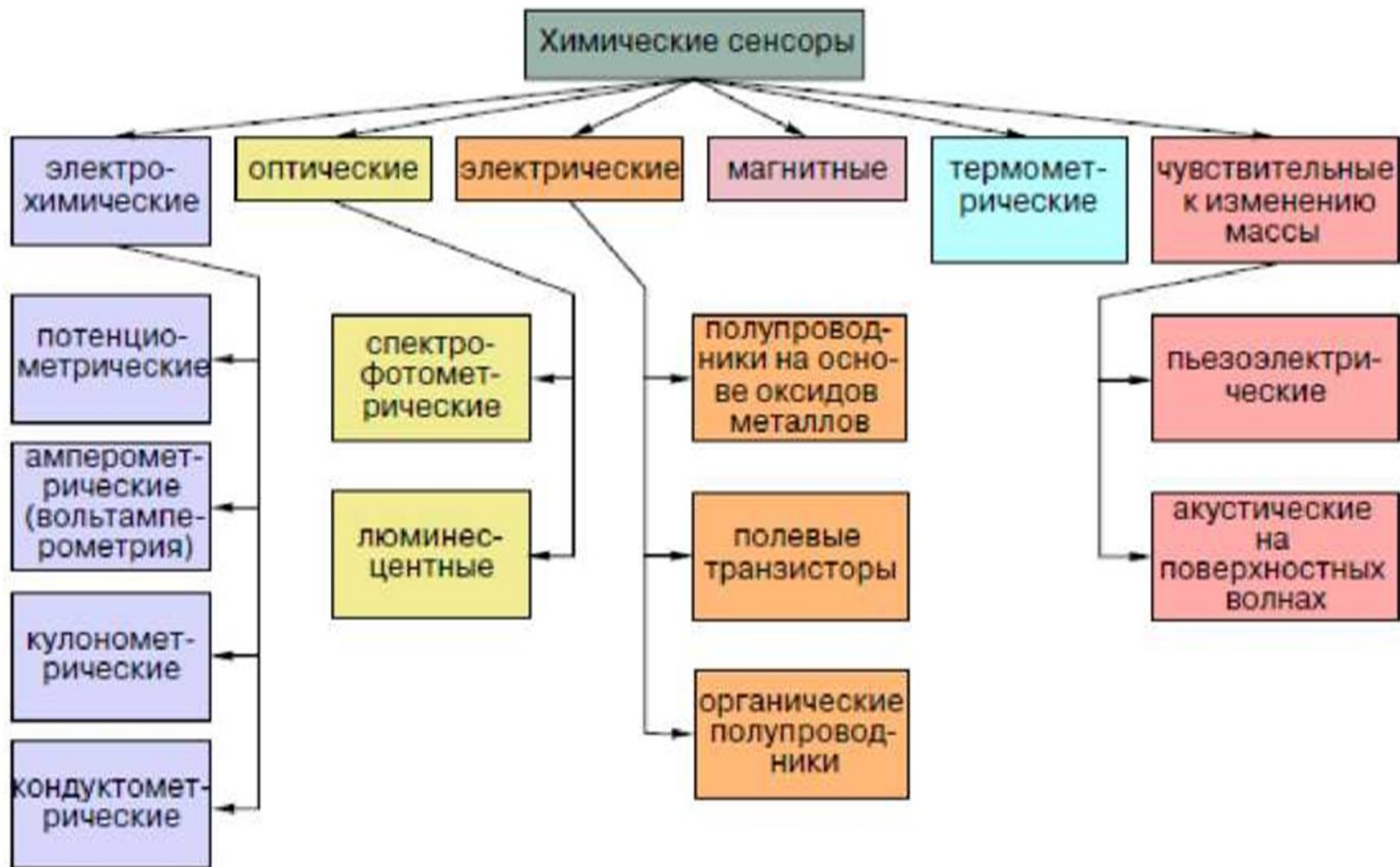


**А можно ли обойтись
без стадий пробоотбора и
пробоподготовки?**

Сенсоры и дистанционный анализ



Сенсоры



Электрохимические сенсоры

- В электрохимических сенсорах определяемый компонент (аналит) реагирует с чувствительным слоем непосредственно на электроде или в объеме слоя раствора около электрода

Классификация химических сенсоров по типу физического преобразователя

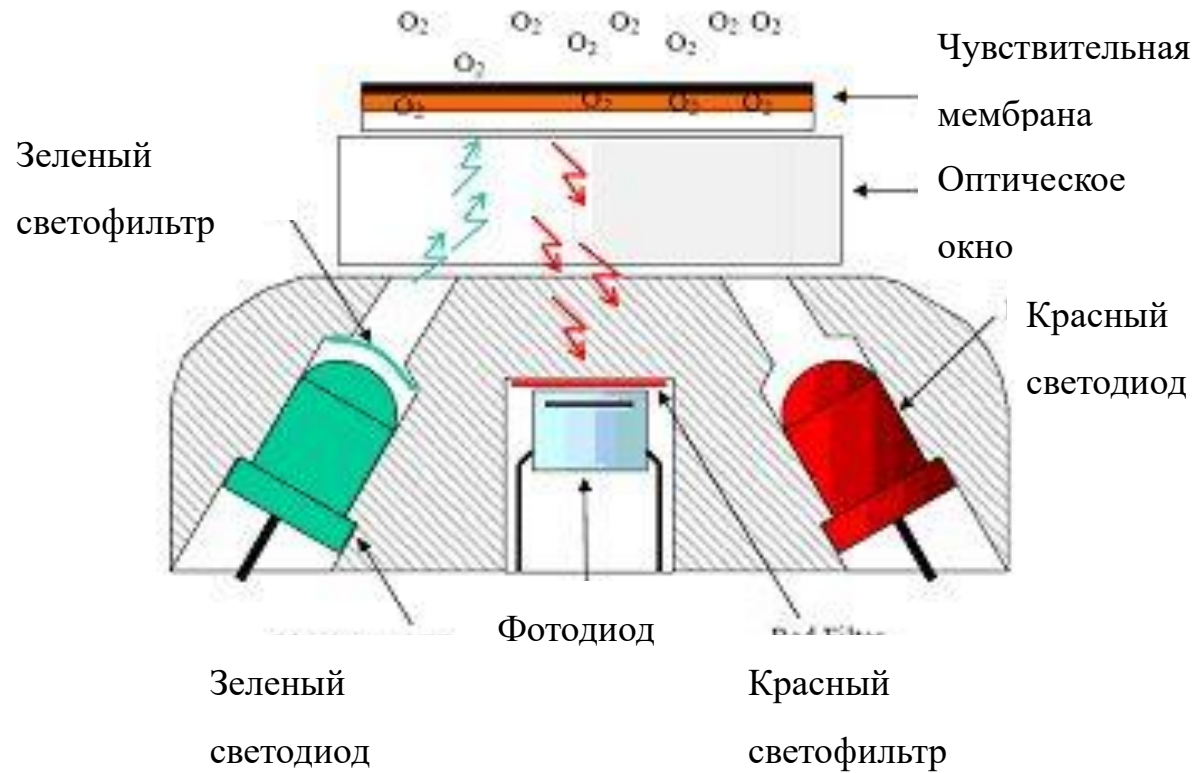
- Кондуктометрические
- Потенциометрические
- Амперометрические



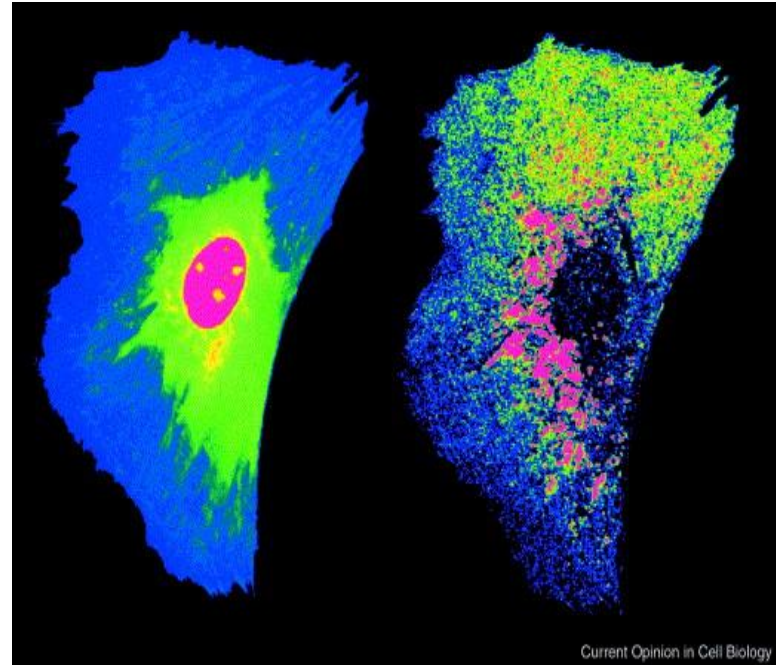
Ионоселективные электроды — наиболее распространенный тип химических сенсоров



Оптический сенсор



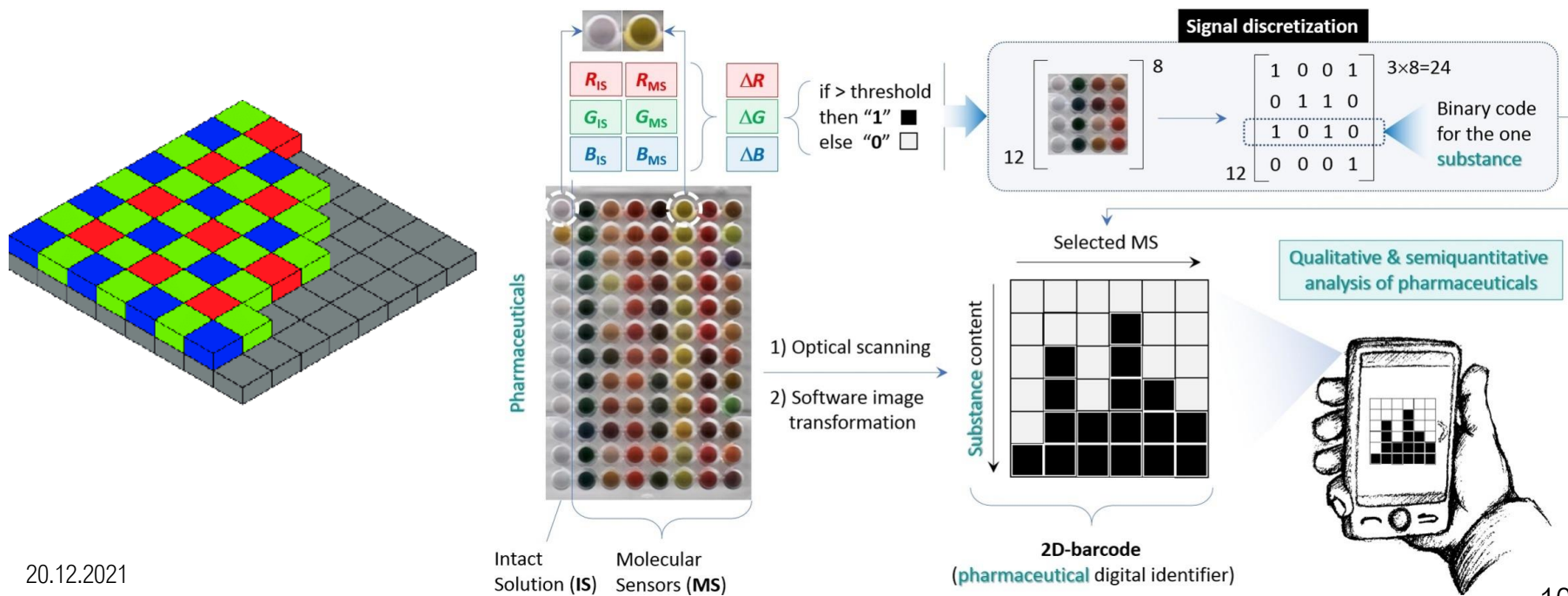
Биосенсоры



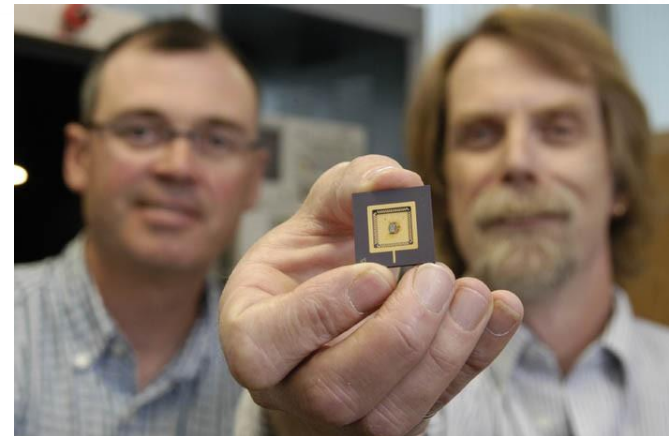
Образ клетки, полученный при помощи
флуоресцентного биосенсора

Многоканальные и мультиплексные методы

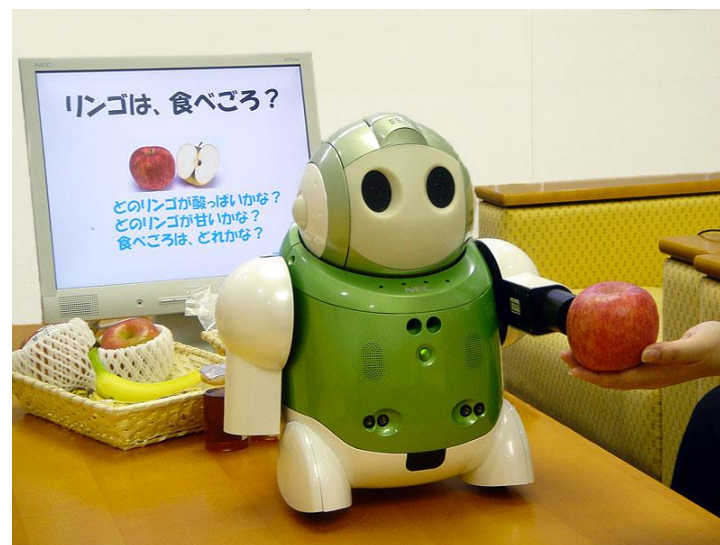
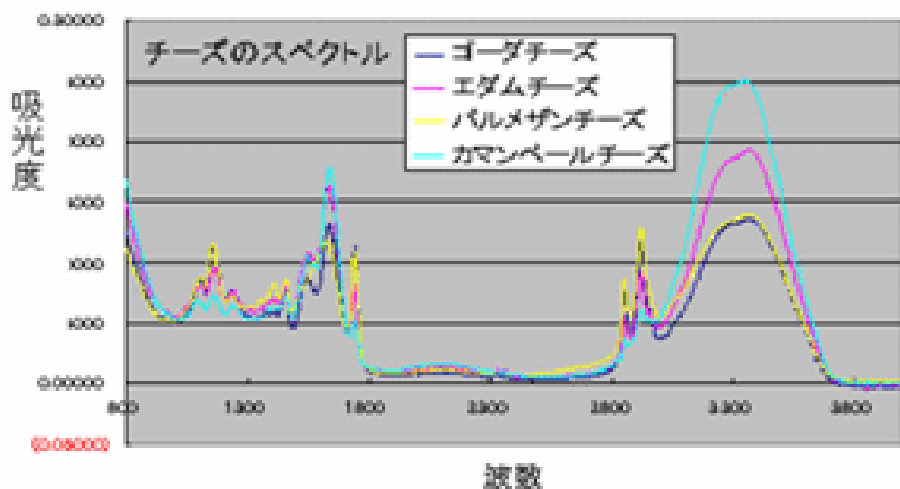
- Многоканальные методы — одновременное получение информации об образце по нескольким независимым каналам
- Мультиплексные методы — сочетание многоканальной информации для получения одного информационного канала



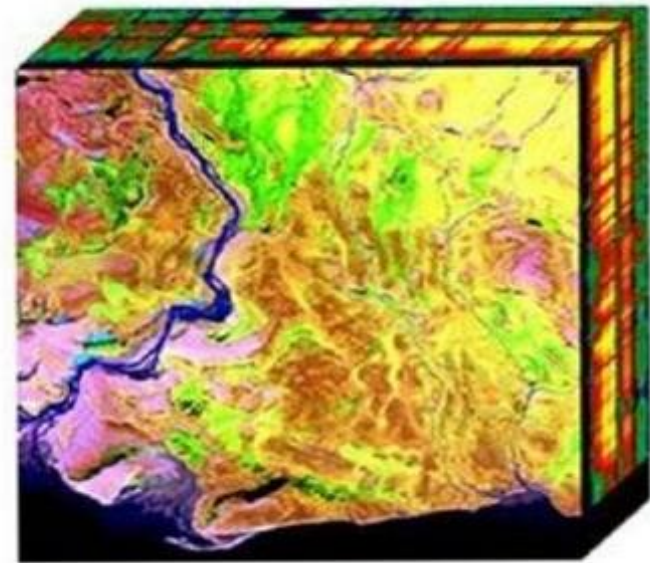
Электронные нос и язык



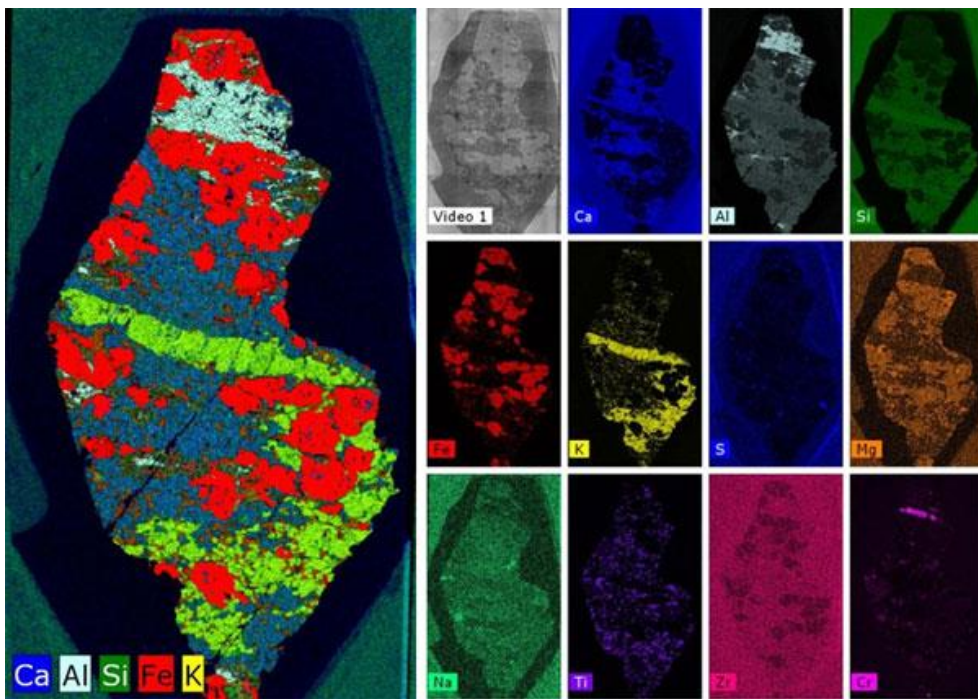
Робоанализаторы



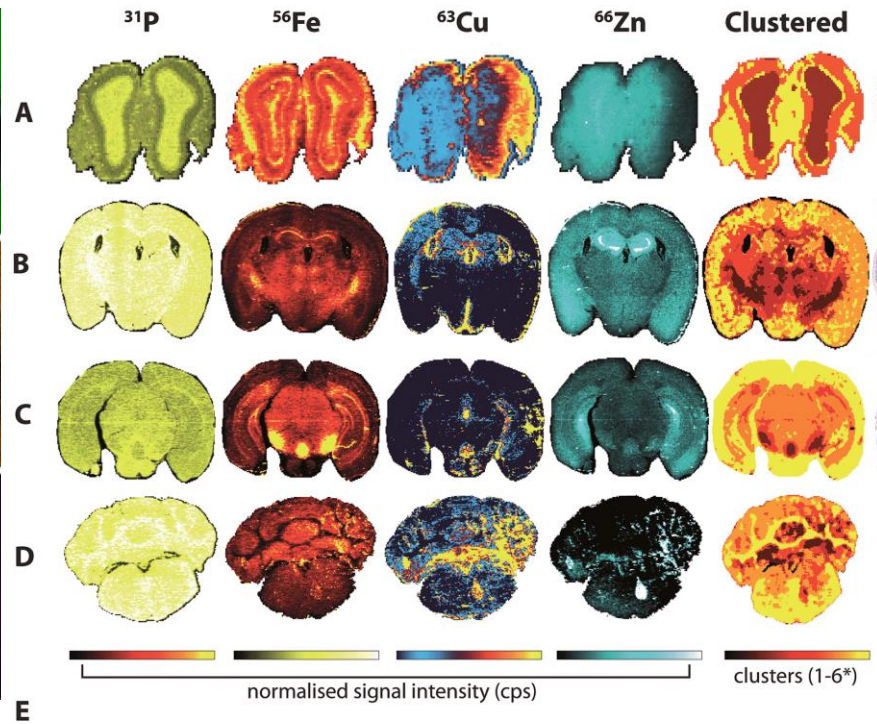
Мульти-, гипер- и микро- спектроскопия



Микро-варианты спектроскопических методов

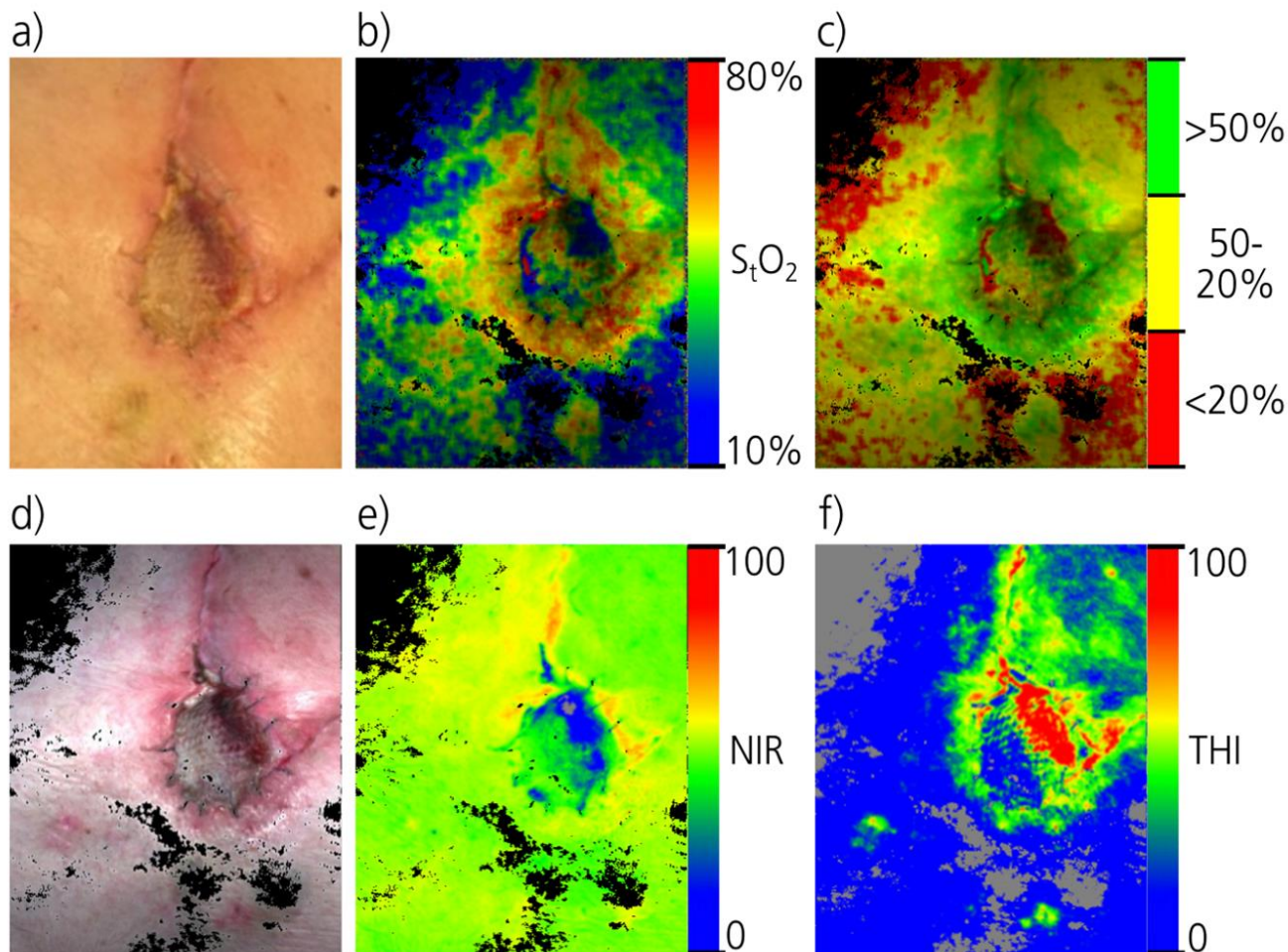


Микро-РФА



ЛА-ИСП-МС

Комплексный неразрушающий анализ in vivo и in situ



- Требуются
- Условия «классические» аналитического определения
 - Методы обработки данных, аналогичные тест-методам

**А можно ли обойтись
без стадий пробоотбора и
пробоподготовки?**

Дистанционный анализ

Отбор пробы (sampling)

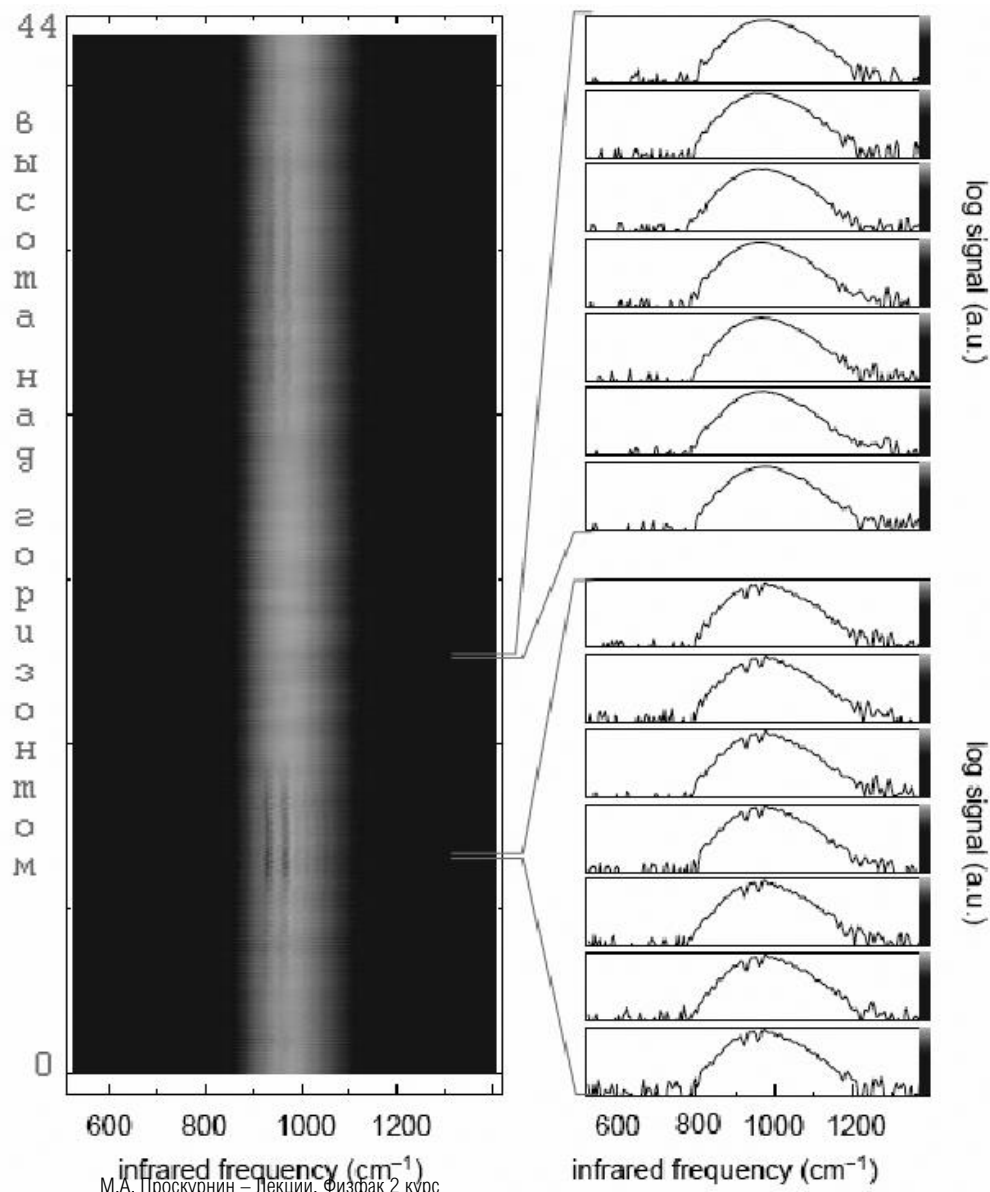
Процедура (1) отбора, (2) консервации, (3) транспортировки и (4) хранения порции вещества, предназначенной для анализа

Если неправильно провести пробоотбор (т.е. неправильно выбрать среднюю пробу), то самый точный результат анализа будет относиться только к **этой пробе**, но не к **объекту**

Отсюда – неверные **решения**,

ИК-спектры аммиака

Получены при помощи быстрого ИК-сканирования (общее время измерения 3 с) в зависимости от высоты относительно поверхности земли

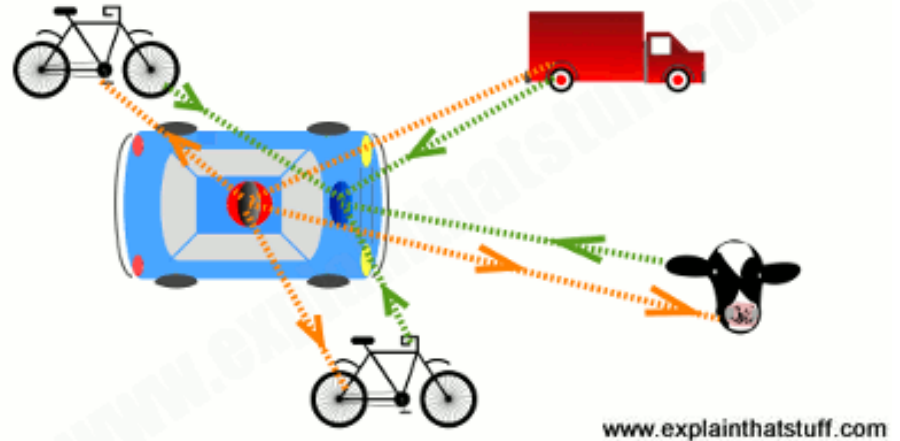


Лидарный анализ

Лидар – оптический радар,

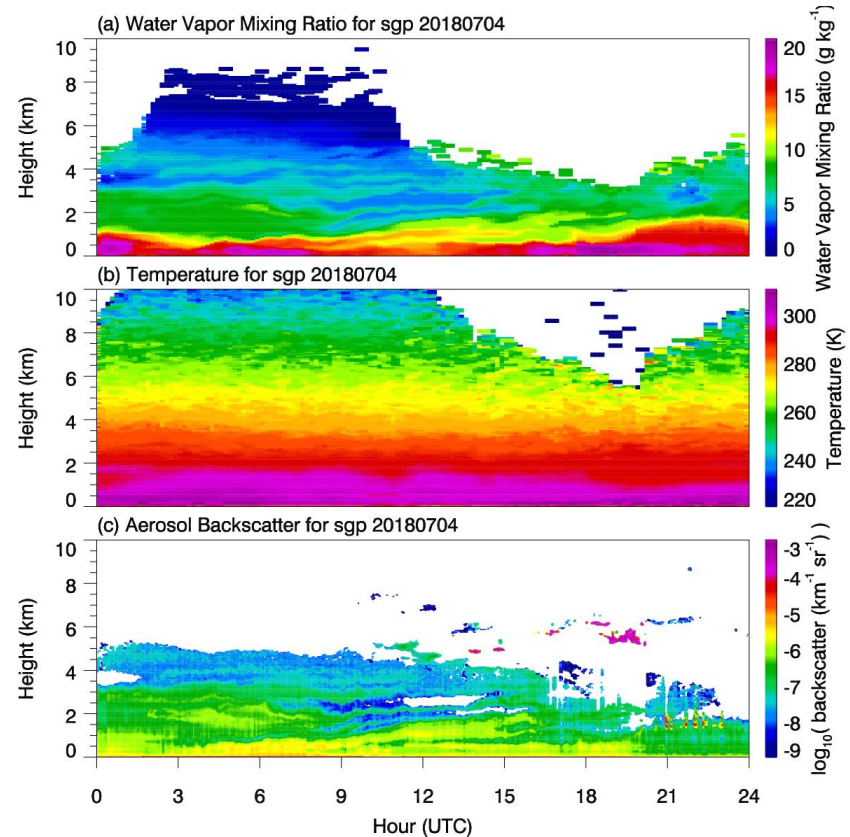
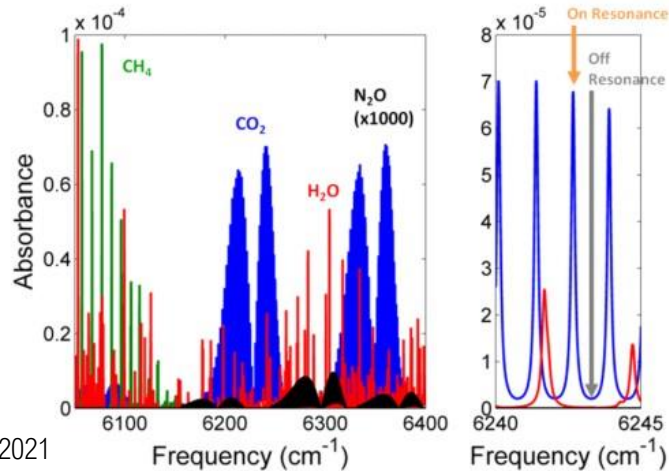
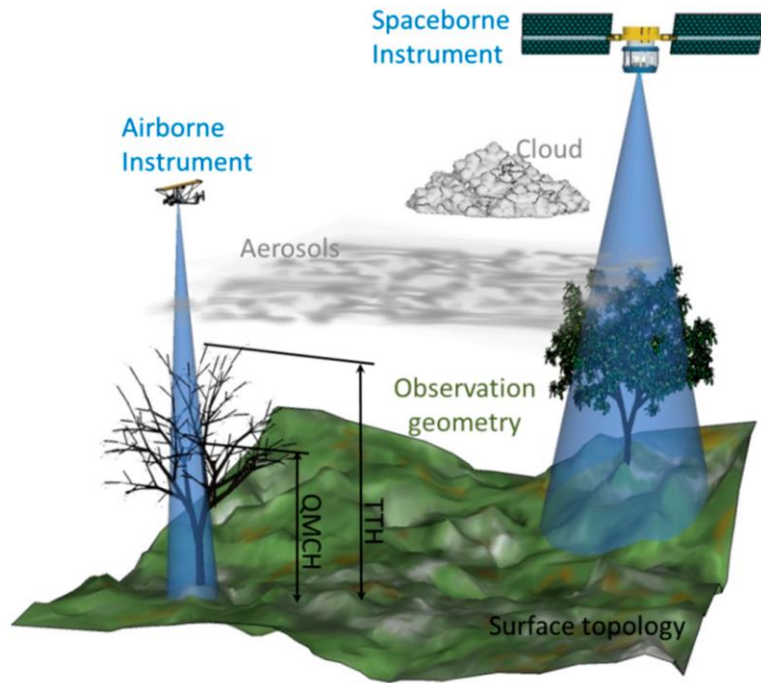
RaDaR – Radio Detection and Ranging

LiDaR – Light **Detection** and **Ranging**



Служит для определения **химического состава** удаленных (крупных объектов) и **расстояния** до них (их размера)

Принципиальная схема лидара

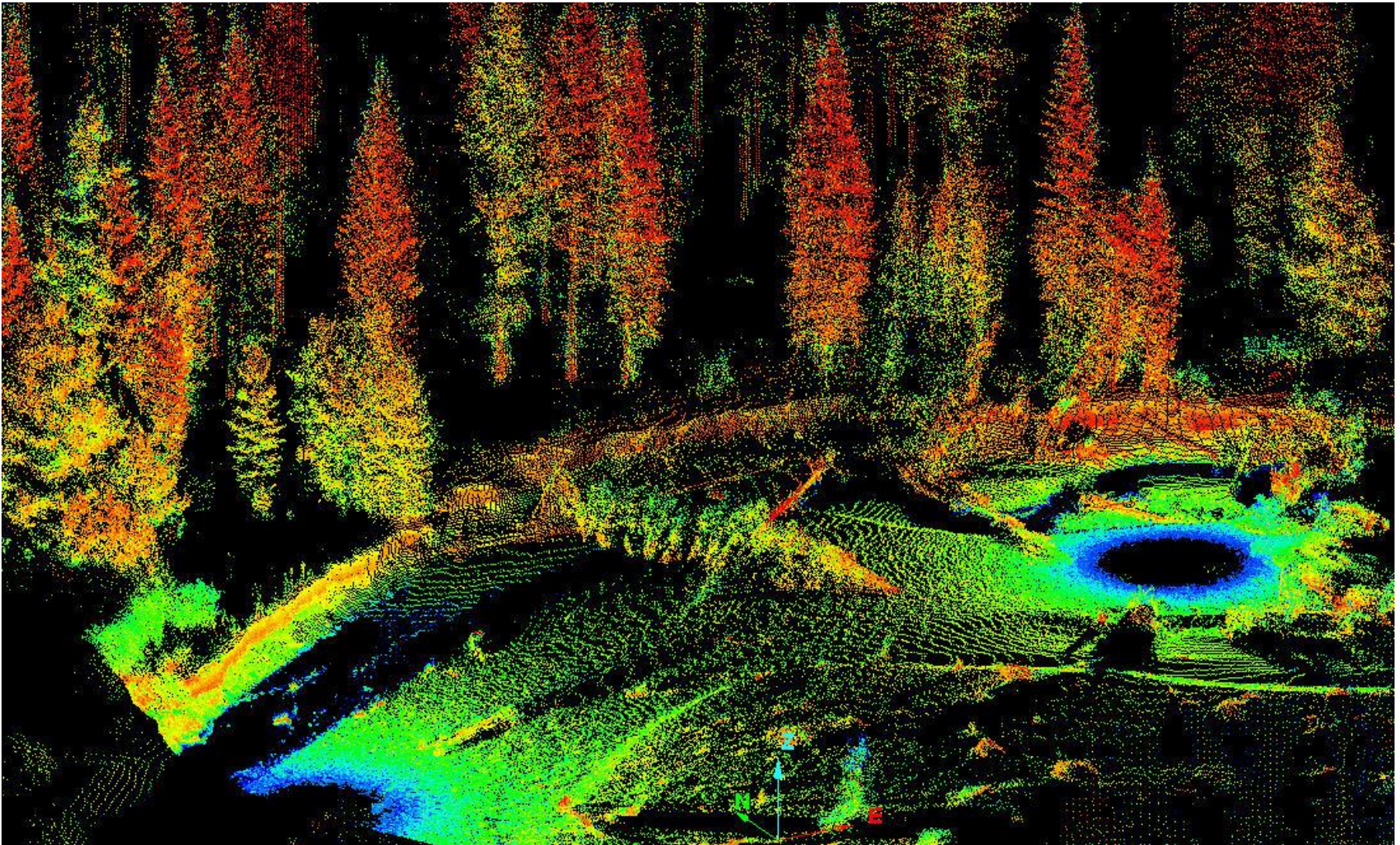


Зондирование лидаром городского аэрозоля



20.12.2021

Лидарный 3D-образ загрязненного леса


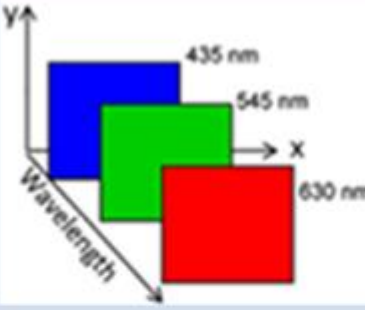
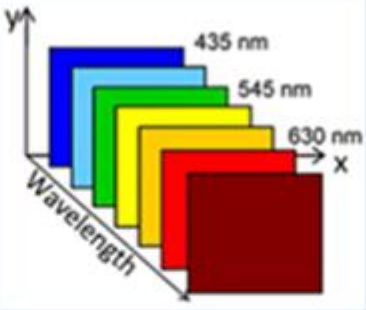
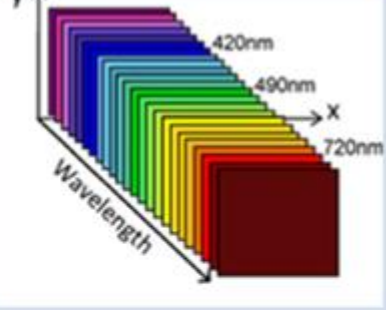


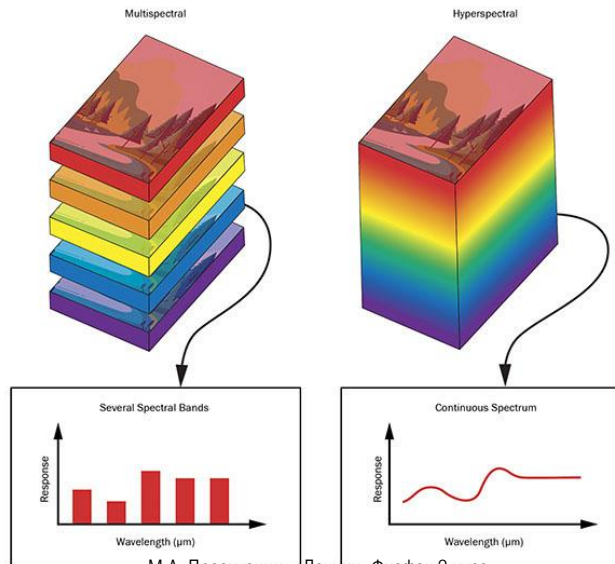
Дистанционный контроль



Дистанционно зарегистрированные
ИК-спектры служат для обнаружения производства наркотиков

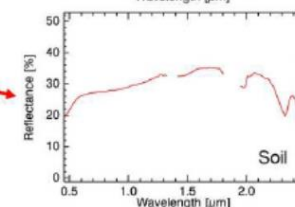
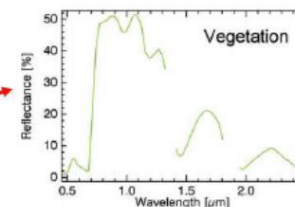
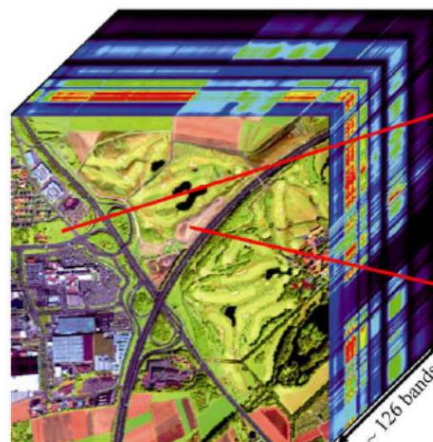
Мульти- и гиперспектральные измерения

			
<p>High spectral but zero spatial info</p>	<p>High Spatial but very low spectral info</p>	<p>High spatial and moderate spectral info</p>	<p>High spatial AND spectral info</p>



Гиперспектральные измерения = Спектроскопия + Радиометрия + Картирование

Картирование



Спектроскопия

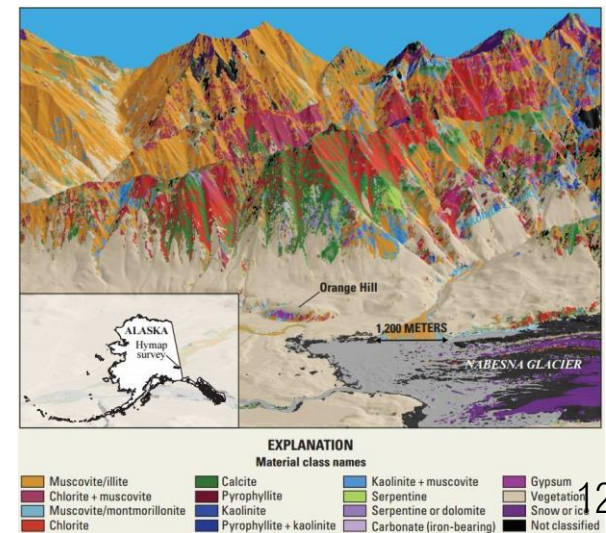
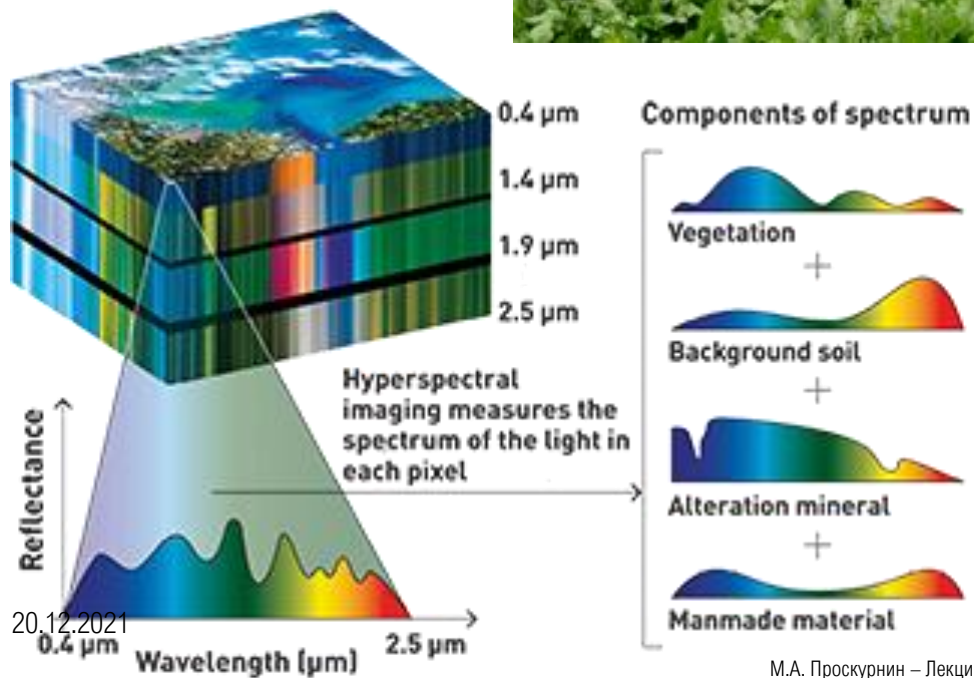
Радиометрия

20.12.2021

Куб изображения для сканируемой области при использовании гипервидеоспектроскопии

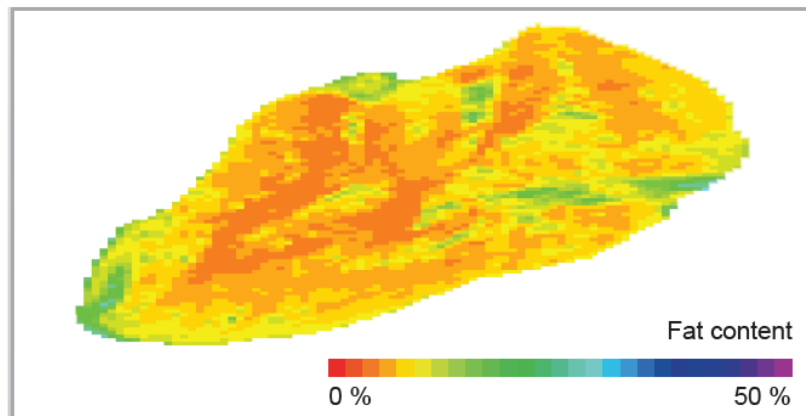
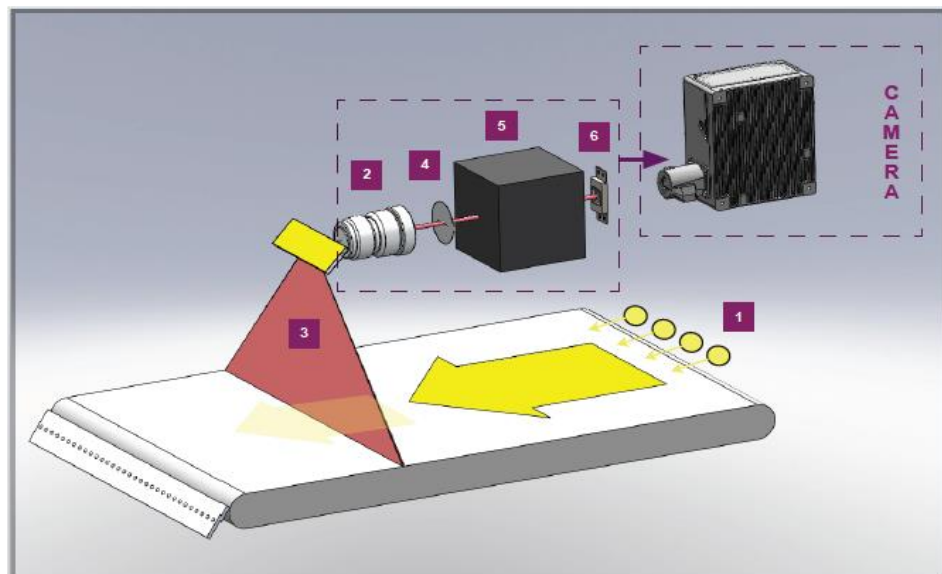


Гиперспектроскопия

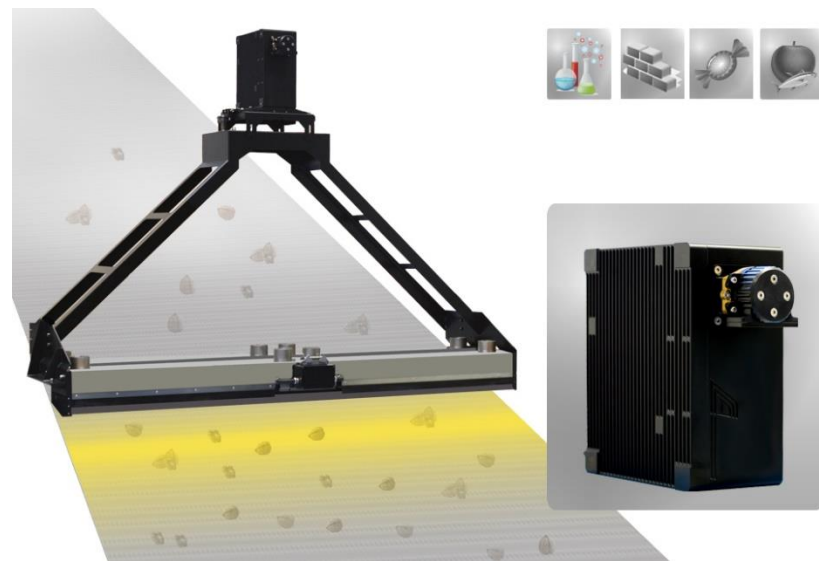


20.12.2021

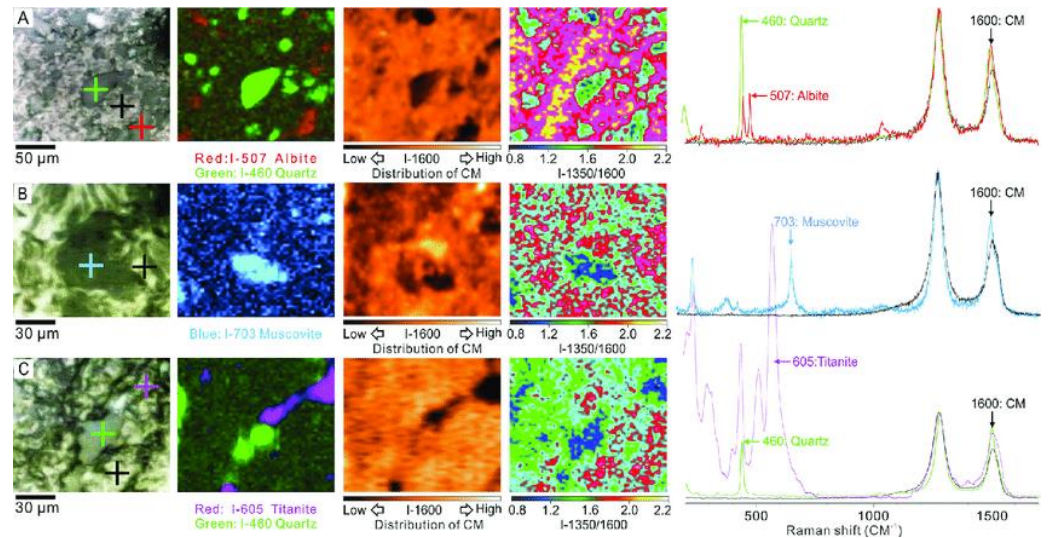
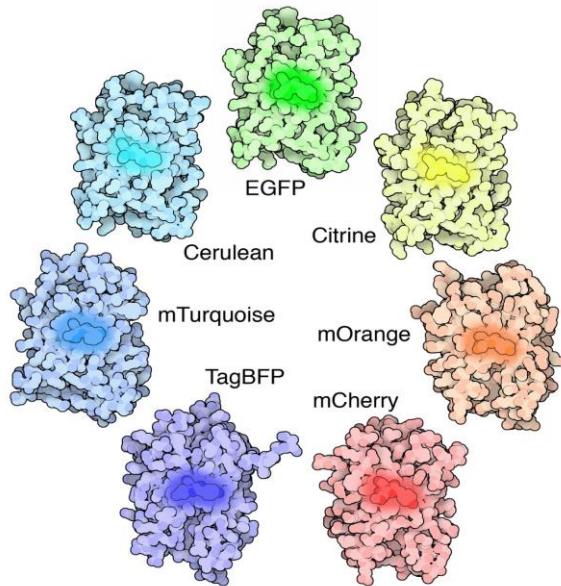
ГС-БИК-спектроскопия



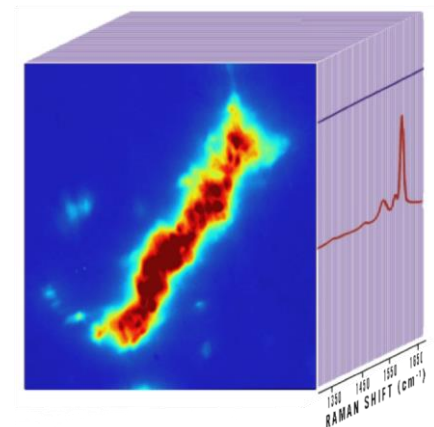
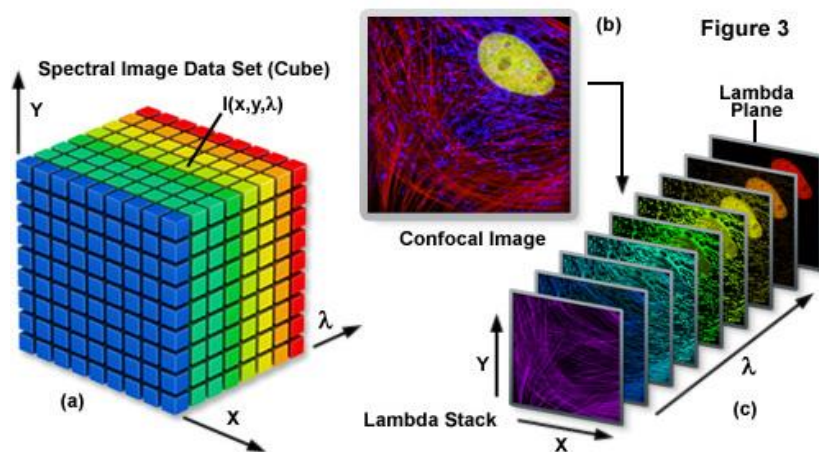
Fat distribution in meat



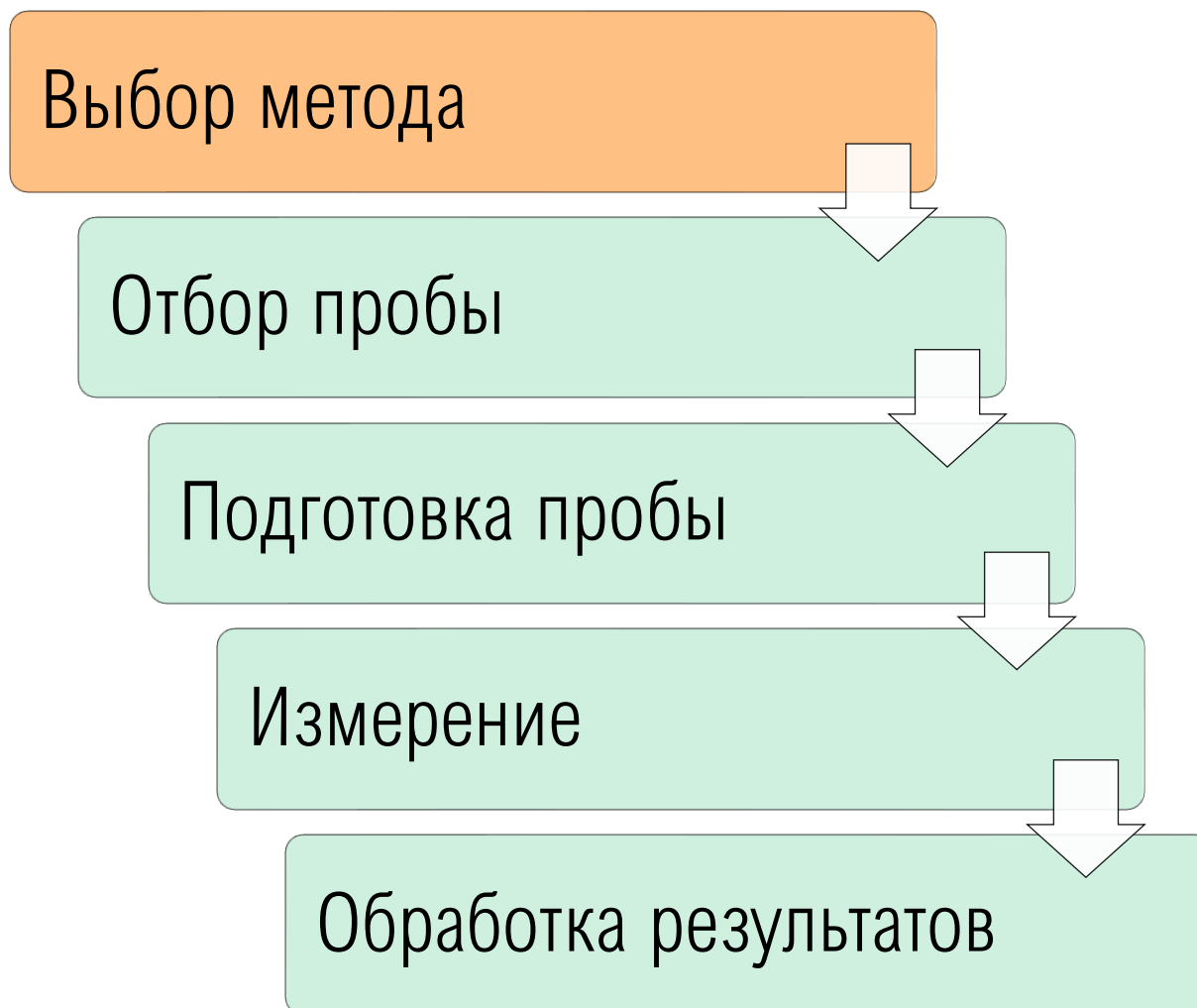
Гиперспектральная микроскопия



<https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.105705>



Этапы анализа



Методы аналитической ХИМИИ

⑤

Гравиметрия и гравиметрический анализ

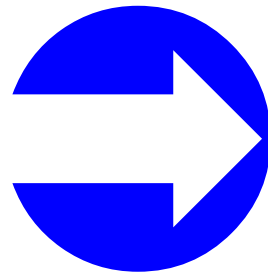


Реальные объекты

«Аналитическая технология» = методология = получения чистых компонентов. Гравиметрическое измерение

Высокая точность

Титриметрия и гравиметрический стандарт



Высокая точность

Выбор схемы анализа

Постановка задачи

- Биологический, химический или комплексный мониторинг
- Требуемая точность (качественный или количественный анализ проводится)
- Полный или частичный анализ (определяются все компоненты или некоторые)
- Затраты времени (единичный или серийный, экспрессный)

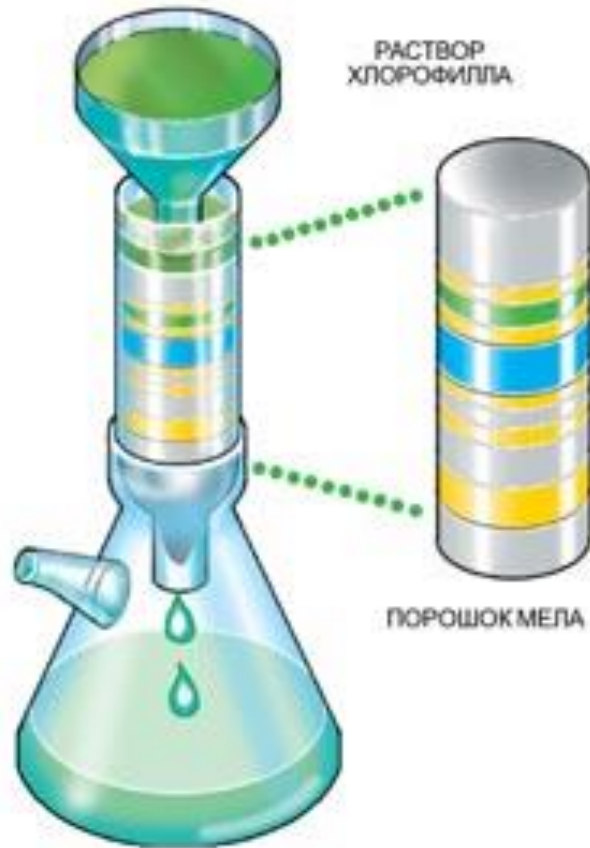
Физические и химические свойства объекта

- Можно ли разрушать объект анализа (выбор метода пробоподготовки)
- Присутствие мешающих компонентов
- Уровень содержания определяемого компонента
- Число проб, можно ли повторить определение

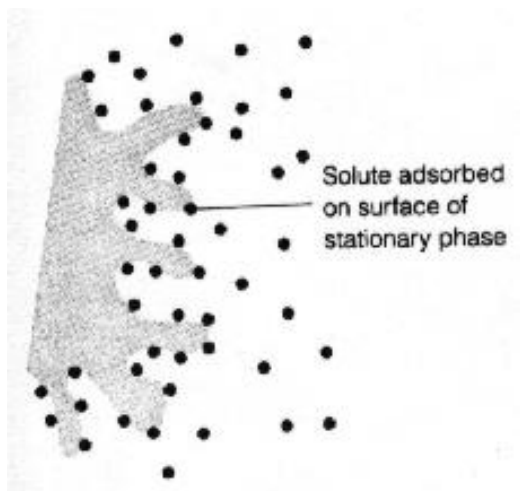
Существующие условия проведения

- Метрологические характеристики (чувствительность, точность)
- Наличие приборов, реализующих определенные методы
- Условия работы (лаборатория, поле, недоступные и опасные места – следует предпочесть дистанционные методы анализа)
- Квалификация оператора, устоявшаяся практика лаборатории и т. д.
- Стоимость анализа

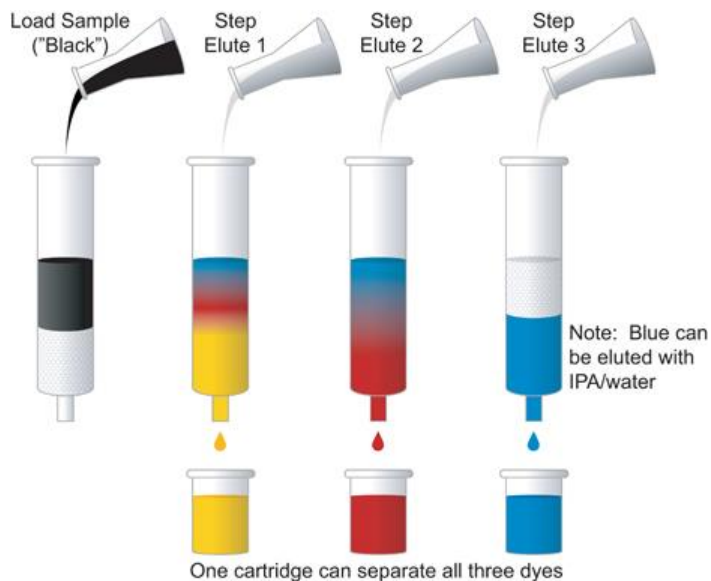
Хроматография: М.С. Цвет, 21.03.1903



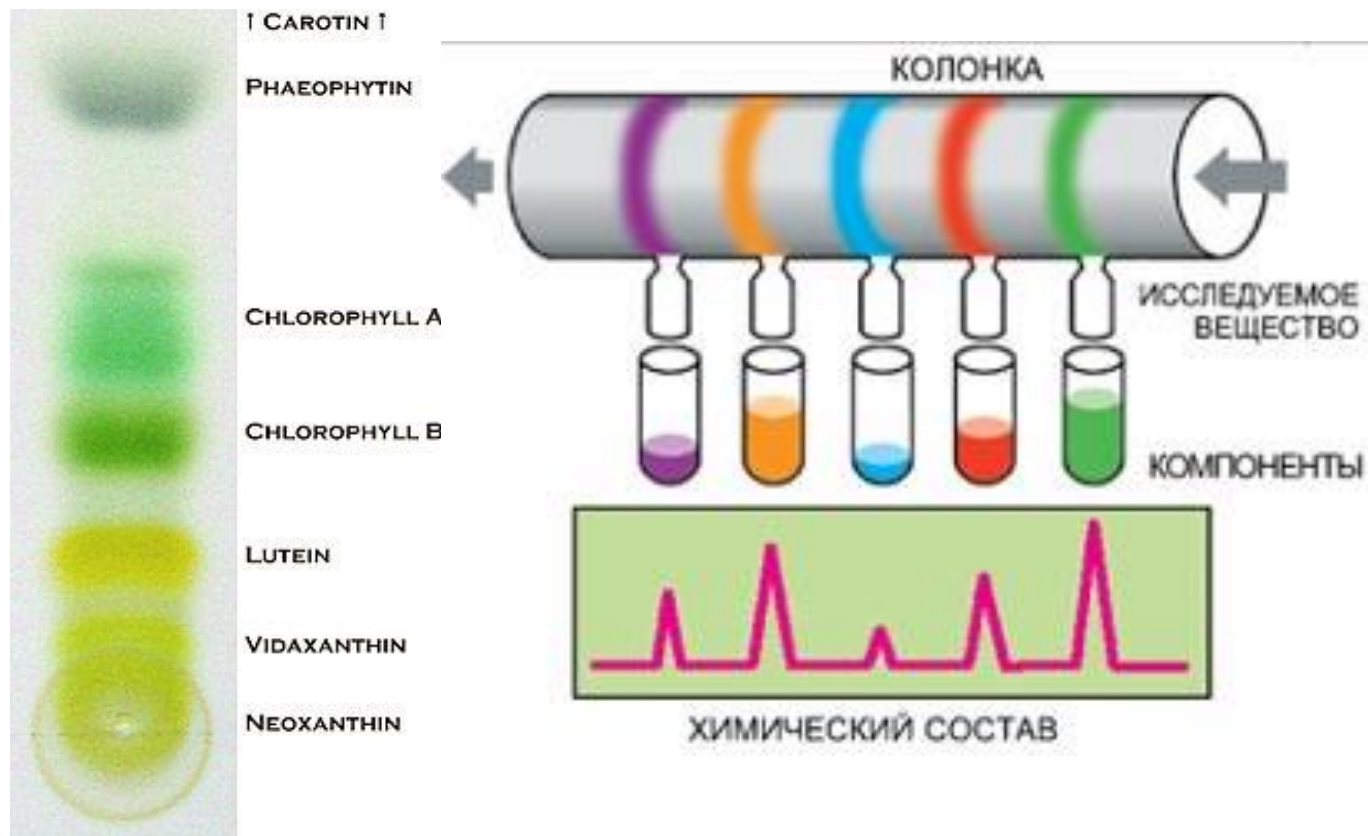
«О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу» — доклад на заседании биологического отделения Варшавского общества естествоиспытателей



- В основе хроматографии – повторение распределения вещества между неподвижной и подвижной фазами
- Поскольку вещества обладают разными свойствами, они движутся по колонке с различной скоростью



хроматография



Типы хроматографии

По технике: колоночная и тонкослойная

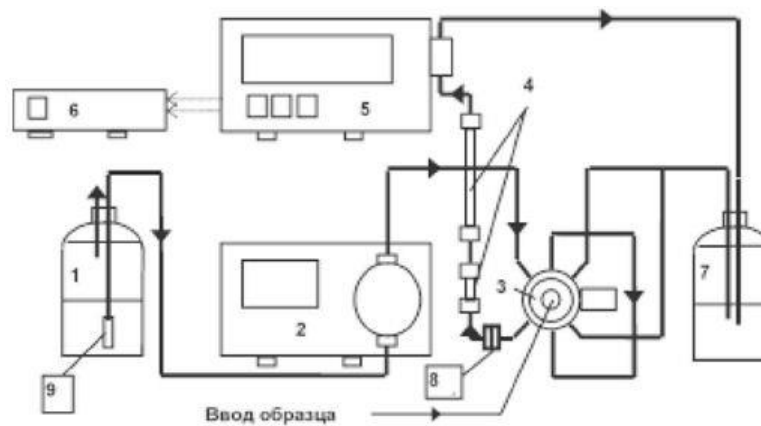


хроматография

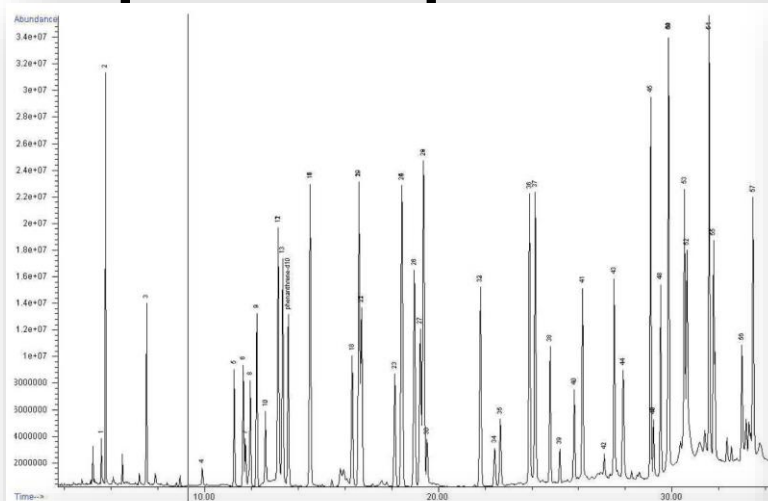


Радиальная бумажная
хроматография

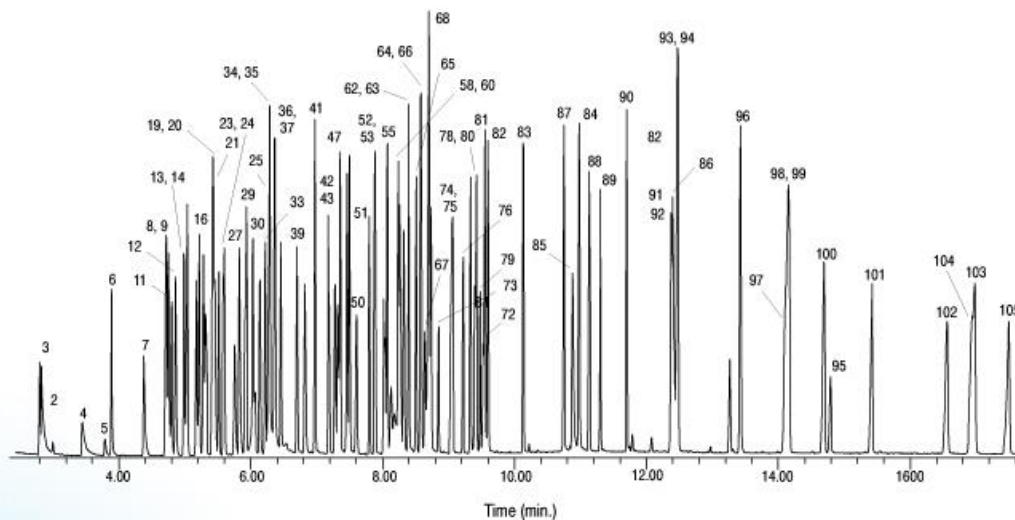
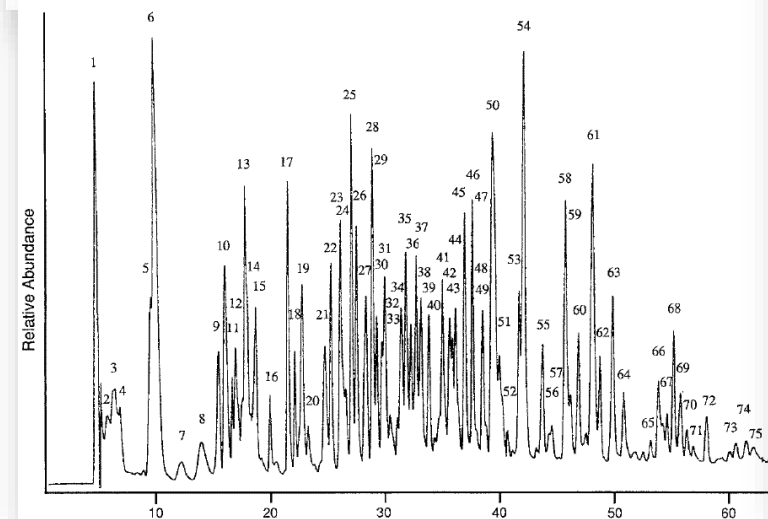
Жидкостный хроматограф



Хроматограмма



- | | | | | |
|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| 1. 1,4-Dichlorobenzene-d4 | 23. Nitrobenzene-d5 | 44. Acenaphthene-d10 | 65. Diethylphthalate | 86. Chrysene-d12 |
| 2. Pyridine | 24. Nitrobenzene | 45. 2,4,6-Trichlorophenol | 66. 4-Chlorophenyl-phenylether | 87. Pyrene |
| 3. N-Nitrosodimethylamine | 25. Naphthalene d8 | 46. 2,4,5-Trichlorophenol | 67. 4-Nitroaniline | 88. Terphenyl-d14 |
| 4. 2-Picoline | 26. N-Nitrosopiperidine | 47. 2-Fluorobiphenyl | 68. Diphenylamine | 89. p-Dimethylaminoazobenzene |
| 5. Methyl methanesulfonate | 27. Isophorone | 48. 2-Chloronaphthalene | 69. n-Nitrosodiphenylamine | 90. Butylbenzyl phthalate |
| 6. 2-Fluorophenol | 28. 1-Chloronaphthalene | 49. 1-Chloronaphthalene | 70. Diphenylhydrazine | 91. Benzo[a]anthracene |
| 7. Ethyl methanesulfonate | 29. 2,4-Dimethylphenol | 50. 2-Nitroaniline | 71. 4,6-Dinitro-2-methylphenol | 92. 3,3'-Dichlorobenzidine |
| 8. Phenol-d5 | 30. bis(2-Chloroethoxy)methane | 51. Dimethylphthalate | 72. Phenanthrene-d10 | 93. Chrysene |
| 9. Phenol | 31. 2,4-Dichlorophenol | 52. Acenaphthylene | 73. 2,4,6-Tribromophenol | 94. bis(2-Ethylhexyl)phthalate |
| 10. Aniline | 32. Benzoic acid | 53. 2,6-Dinitrotoluene | 74. 4-Bromophenyl-phenyl ether | 95. Perylene-d12 |
| 11. bis(2-Chloroethyl)ether | 33. 1,2,4-Trichlorobenzene | 54. 3-Nitroaniline | 75. Phenacetin | 96. Di-n-octylphthalate |
| 12. 2-Chlorophenol | 34. a,a-Dimethylphenethylamine | 55. Acenaphthene | 76. Hexachlorobenzene | 97. Benzo[b]fluoranthene |
| 13. 1,3-Dichlorobenzene | 35. Naphthalene | 56. 2,4-Dinitrophenol | 77. 4-Aminobiphenyl | 98. 7,12-Dimethylbenz(a)anthracene |
| 14. 1,4-Dichlorobenzene | 36. 4-Chloroaniline | 57. Dibenzofuran | 78. Pentachlorophenol | 99. Benzo(k)fluoranthene |
| 15. Benzyl alcohol | 37. 2,6-Dichlorophenol | 58. Pentachlorobenzene | 79. Pentachloronitrobenzene | 100. Benzo[a]pyrene |
| 16. 1,2-Dichlorobenzene | 38. Hexachlorobutadiene | 59. 4-Nitrophenol | 80. Pronamide | 101. 3-Methylcholanthrene |
| 17. 2-Methylphenol | 39. N-Nitroso-di-n-butylamine | 60. 2,4-Dinitrotoluene | 81. Phenanthrene | 102. Dibenzo(a,h)acridine |
| 18. bis(2-chloro-isopropyl)ether | 40. 4-Chloro-3-methylphenol | 61. 1-Naphthylamine | 82. Anthracene | 103. Dibenzo[a,h]anthracene |
| 19. 4-Methylphenol | 41. 2-Methylnaphthalene | 62. 2-Naphthylamine | 83. Di-n-butylphthalate | 104. Indeno(1,2,3-cd)pyrene |
| 20. Acetophenone | 42. 1,2,4,5-Tetrachlorobenzene | 63. 2,3,4,6-Tetrachlorophenol | 84. Fluoranthene | 105. Benzo[g,h,i]perylene |
| 21. n-Nitroso-di-n-propylamine | 43. Hexachlorocyclopentadiene | 64. Fluorene | 85. Benzidine | |
| 22. Hexachloroethane | | | | |



Спектральный анализ

Почему столь важен?

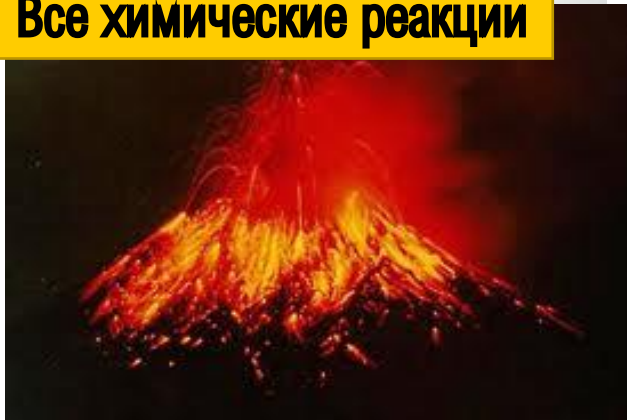


- Качественный
- Количественный
- Дистанционный
- Локальный
- Многосигнальный
- Разнообразный

Видимая (оптическая) область



Все химические реакции



Все биопроцессы





Особенности спектральных методов и электрохимии

ЭлектроХИМИЯ

$$Q = It = n_A z F$$

кулонометрия

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{zF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

потенциометрия

$$E = K + \frac{2.303RT}{z_A F} \lg([A])$$

ионоселективные электроды

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{zF} \lg \frac{D_{\text{Ox}}}{D_{\text{Red}}} + \frac{2.303RT}{zF} \lg \frac{I - I_{\text{пред,кат}}}{I_{\text{пред,ан}} - I}$$

ВА

Либо прямая связь «моль-сила тока»,
либо в основе – закон действующих масс: химические методы

Спектроскопия

$$A = kl\textcolor{red}{c}$$

спектрофотометрия/ААС

$$I = 2.303\textcolor{red}{\varphi_k} I_0 kl\textcolor{red}{c}$$

флуориметрия

$$I = k\textcolor{red}{c}$$

атомно-эмиссионная спектроскопия

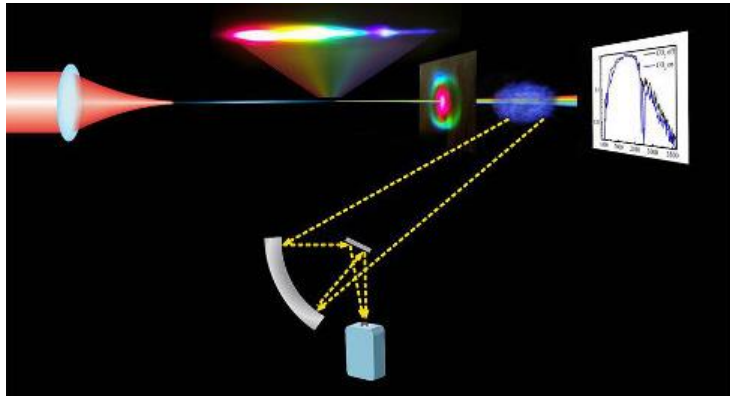
$$S_{\text{расс}} = kl\textcolor{red}{c}$$

турбидиметрия

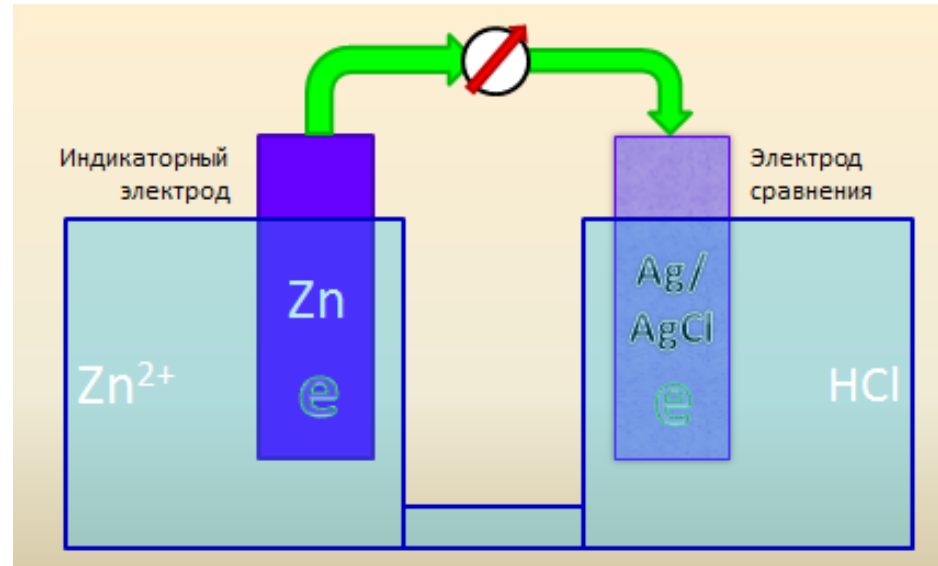
Физические методы: если есть селективность, то только за счет физических различий.

Задача химико-аналитической методологии — наполнить физические законы химическим смыслом.

Измерительная система



Потенциально неразрушающий



Для использования необходимо изменить систему, внеся цепь измерения

Электрохимия и спектроскопия

Электрохимия

Основа – законы химической термодинамики

Есть безэталонные методы

Измерительная система изменяет систему

Пробоподготовка может отсутствовать

Спектроскопия

Основа – физические процессы взаимодействия

Эталонов пока нет

Могут быть бесконтактными

Пробоподготовка часто обязательна

Аналитическая задача «от объекта»



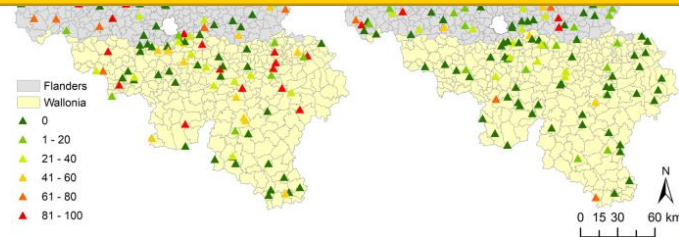
RUSSIA HONEY MAP



Мед содержит тяжелые

Какие методы выбрать?

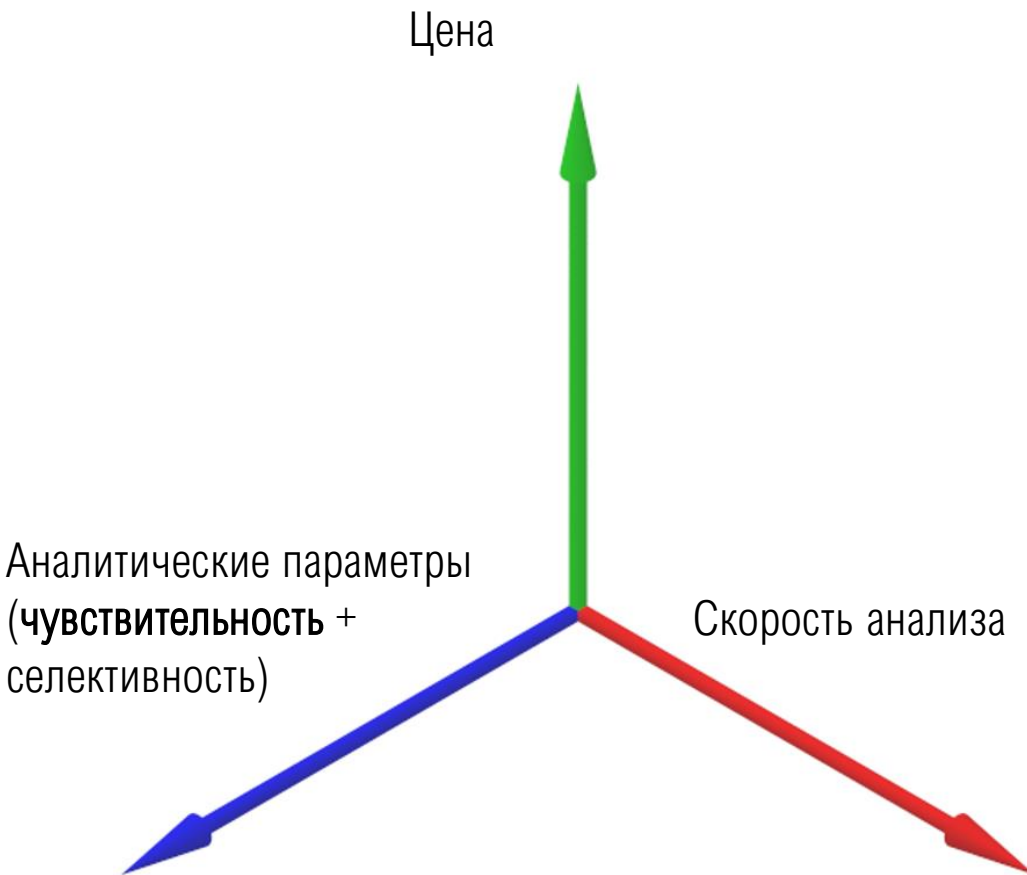
Пчеловоды выяснили,
Откуда территориально
поступает этот мед



Почва? Растения? Пасека? Пчелы?



Общие принципы сравнения методов



Чувствительность

- Предел обнаружения и определения
- Линейный диапазон

Селективность

Число соединений

Интерференции

- спектральные
- матричные

Прецизионность

- кратковременная
- долговременная

Скорость анализа

Цена

- Прибора
- Анализа

Требования к персоналу

- Разработчик
- Пользователь

Сравнение методов атомной спектроскопии



Современные физико- химические методы анализа различных объектов: ВОЗМОЖНОСТИ И ЗАДАЧИ

3 лекции

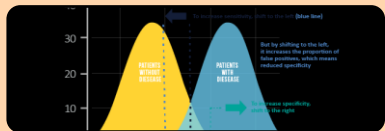
Проф. Михаил Алексеевич Проскурнин
Химический факультет МГУ

Курс: «Прикладные аспекты современной химии»
физического факультета МГУ - 2021

Темы курса из 3 лекций



Количественные расчеты в химии



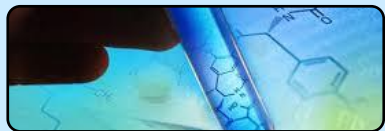
Чувствительность, точность и избирательность



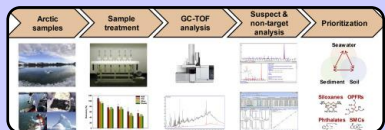
Пробоотбор и пробоподготовка



Сенсоры и дистанционный анализ



Методы аналитической химии



Высокоинформативный и нетаргетный анализ



Аналитическая молекулярная спектроскопия

⑥

Высокоинформативные методы анализа

Определяемые
соединения



```
graph TD; A[Определяемые соединения] --> B[известные]; A --> C[неизвестные]; B --> D[таргетный анализ]; C --> E[нетаргетный анализ];
```

The diagram is a hierarchical flowchart. At the top is a yellow box with the text 'Определяемые соединения'. A line from this box branches into two green boxes: 'известные' on the left and 'неизвестные' on the right. From the 'известные' box, a line leads to a blue box labeled 'таргетный анализ'. From the 'неизвестные' box, a line leads to a blue box labeled 'нетаргетный анализ'.

известные

неизвестные

таргетный
анализ

нетаргетный
анализ

Таргетный анализ

- Только **определенные** вещества
- **Известны** их **свойства** (масс-спектры, время удерживания, интегральные показатели, и т. п.).



Нетаргетный (non-target) анализ

- Нет конкретных определяемых соединений
 - Промышленность, исследования природных объектов, криминалистика, обратная разработка [реверс-инжиниринг], и т. п. — огромное разнообразие реальных образцов
- Нет готовых методик
 - Предполагаемый состав объекта, целевые неизвестные и желаемый уровень концентраций играют ключевую роль и определяют сложность аналитической задачи
- Определение всех веществ очень сложно
 - Исходя из задачи и ответов на указанные выше вопросы, аналитик должен ограничить область нетаргетного анализа.

Нетаргетный анализ

- Неорганический нетаргетный анализ
- Органический нетаргетный анализ
 - Методы высокого и сверхвысокого разрешения (высокоинформативные)
 - Молекулярные дескрипторы и обобщенные показатели
 - Структурно-групповой анализ

Высокоинформативные методы



Масс-спектрометрия



Евгений Николаевич Николаев



Александр Макаров

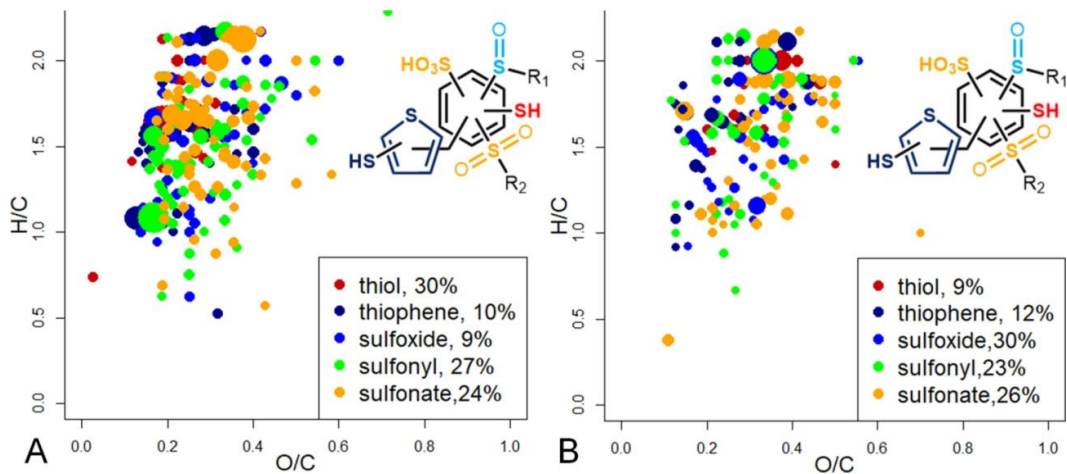
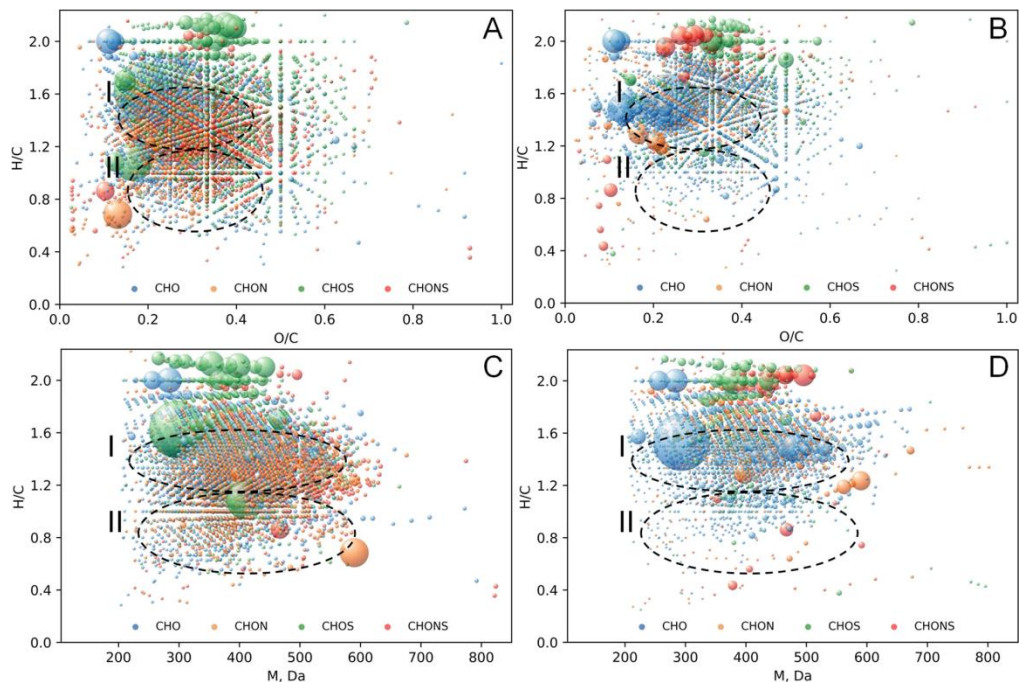


ФТ-ИЦР-МС



Orbitrap-MS

Анализ экстракта органического вещества метеорита Murchison



Сверхинформативные методы



Хромато-масс-спектрометрия

GC-MS/MS

LC-MS/MS

UHPLC/MS/MS



Tribrid-хромасс

Хемолиз

Термолиз

Фотолиз

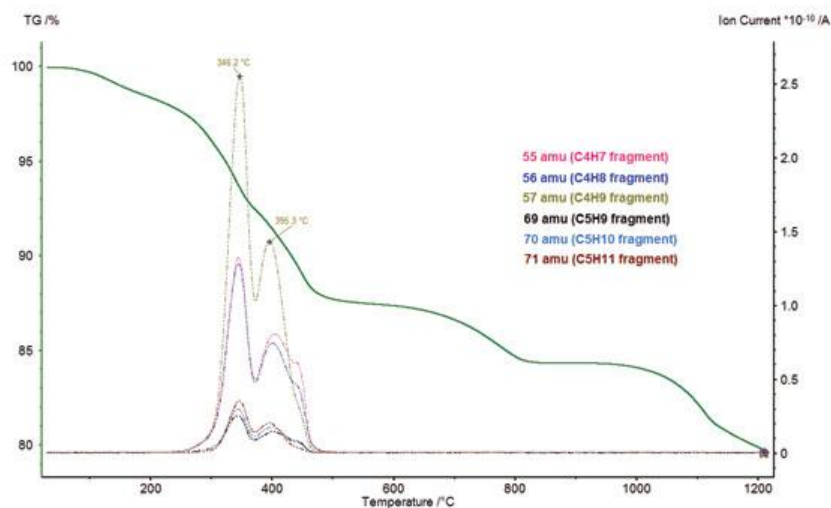


Хромато-масс-ЭМИ-спектроскопия

ТГА-ИК-, ТГА-МС- и ТГА-ИК-МС-анализ



Термогравиметрия (ТГА) - исследование и анализ термического разложения веществ

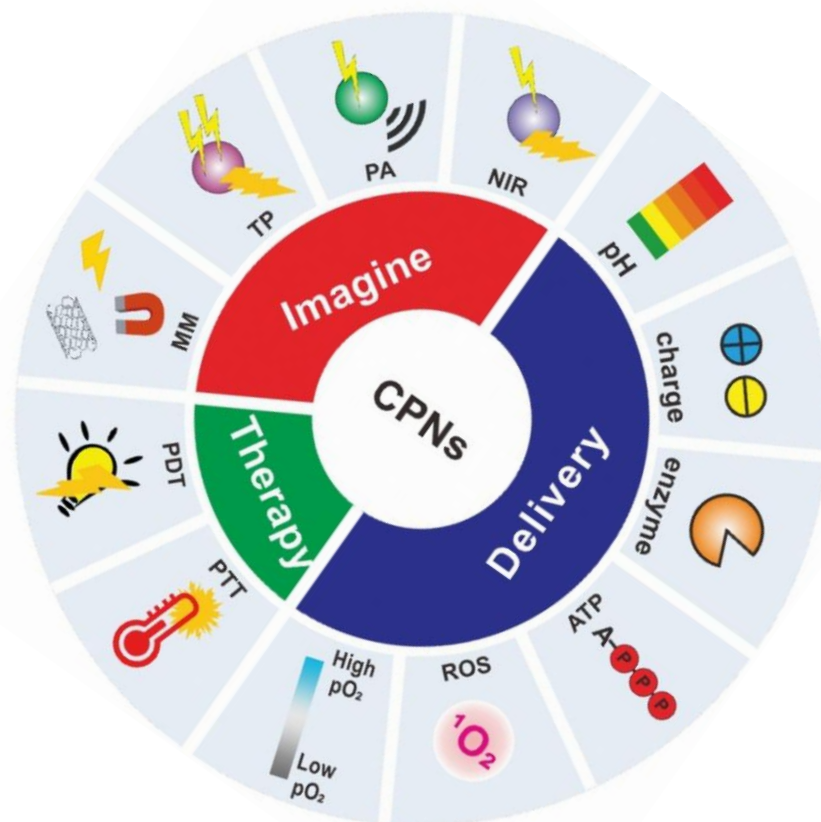


Биомед-аналитика

- ▶ ВЭЖХ
- ▶ Хромато-масс-спектрометрия
- ▶ МАЛДИ-спектроскопия
- ▶ Иммуноферментный анализ ELISA с ХЛ-детектированием (CLIA)

Современные методы клинической диагностики

Клиническое
картирование и
томография



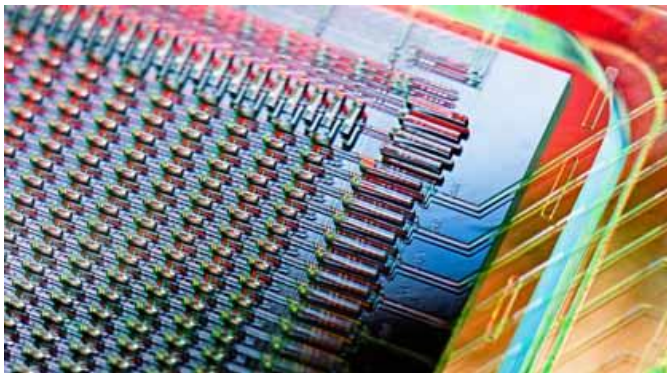
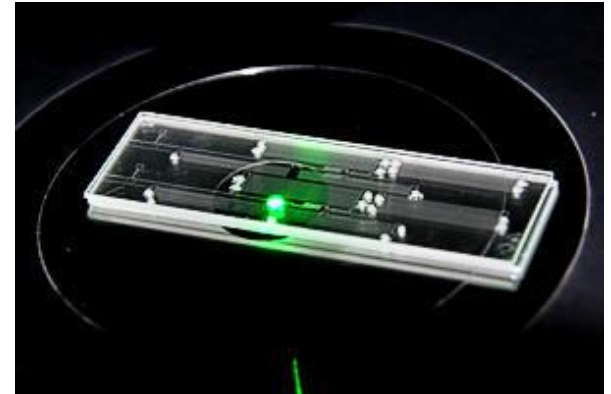
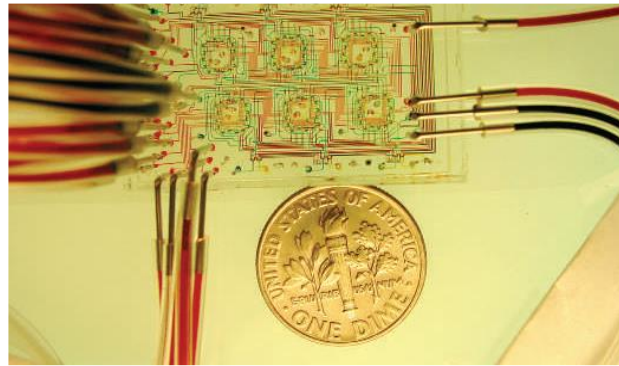
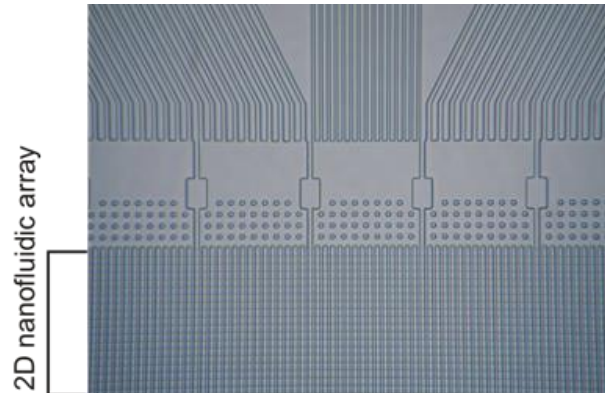
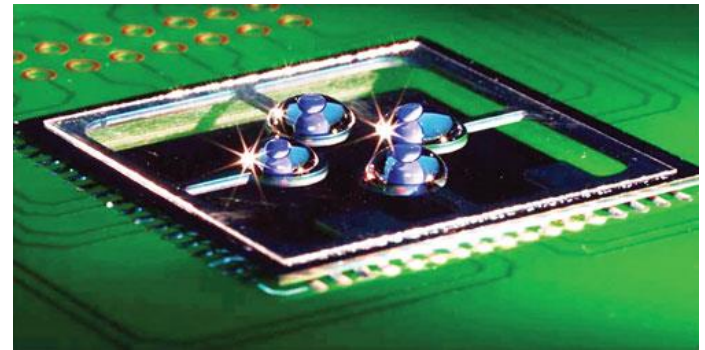
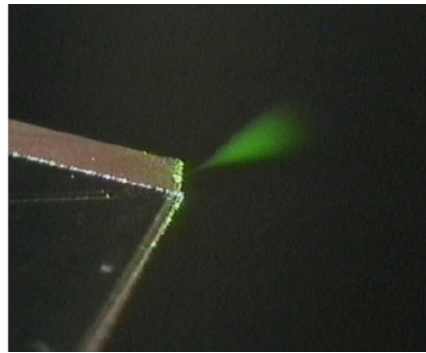
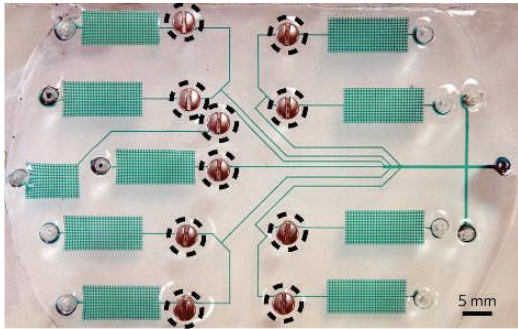
Диагностика и
терапия =
тераностика

Доставка и
мониторинг

Анализ рядом с потребителем (POCT = Point-of-care tests)

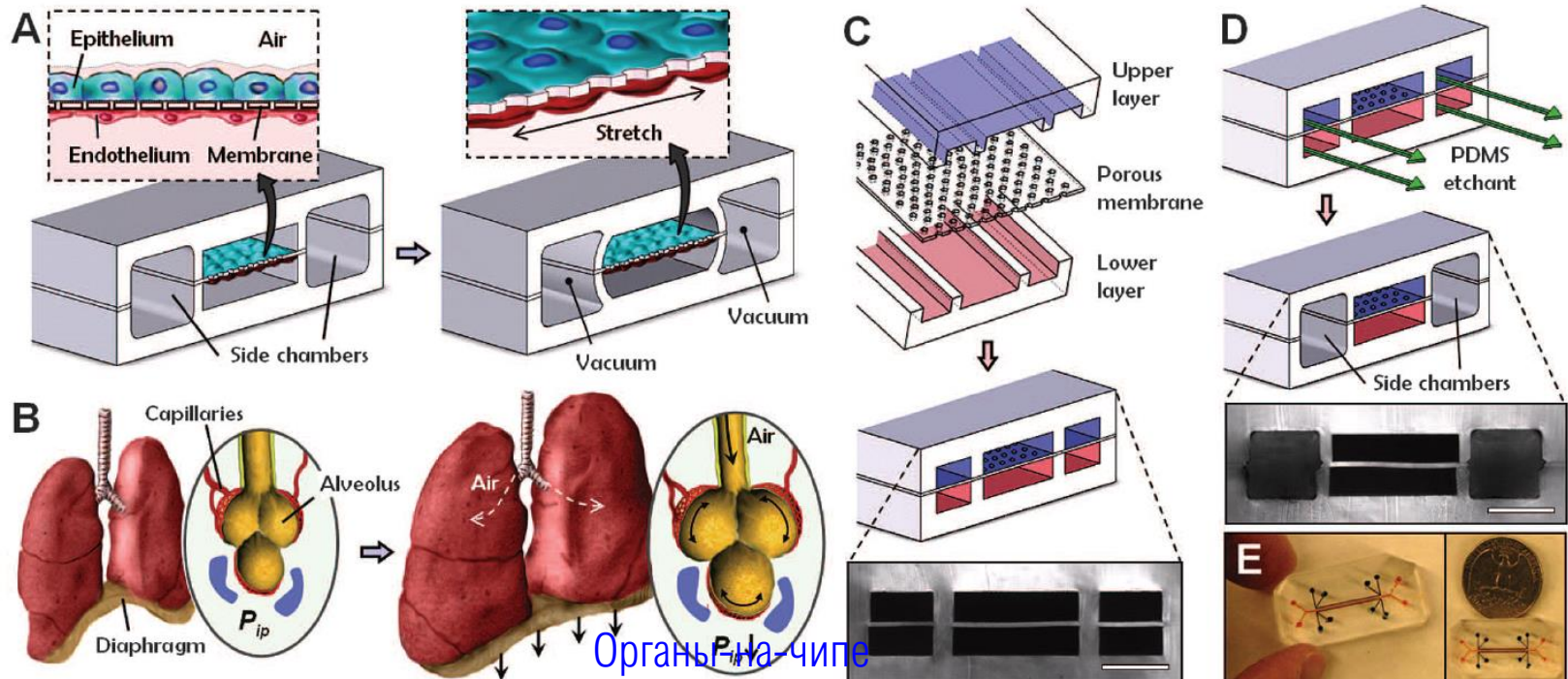


Микрофлюидные чипы



Платформы Ex Vivo и Ex Situ

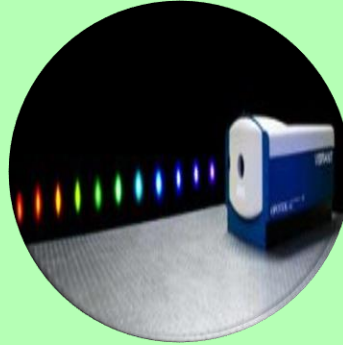
- Сочетание достоинств in vivo [situ] и in vitro
 - На основе организованных сред
 - Импринтинга



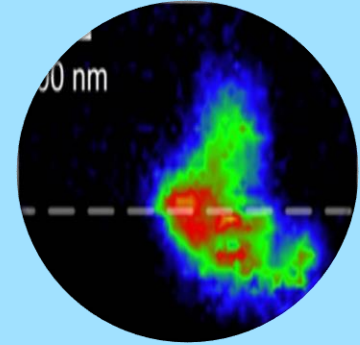
Спектроскопия



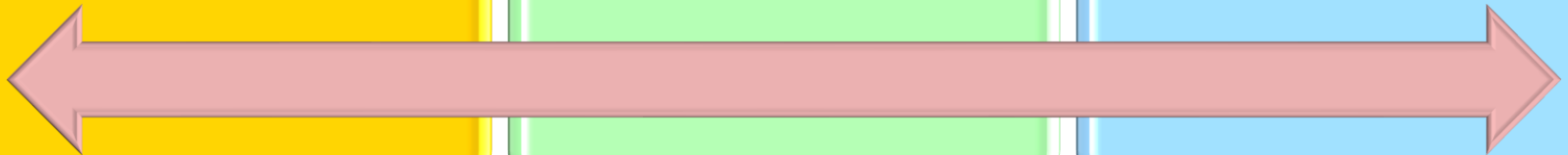
Локальный
анализ



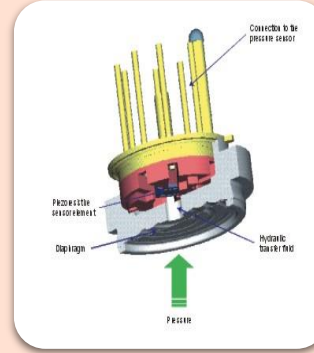
Спектроскопия



Картирование



Микроспектроскопия и микроприборы



Микроскопия и
микроспектроскопия

Интегрированные
микроприборы

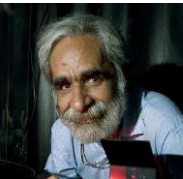
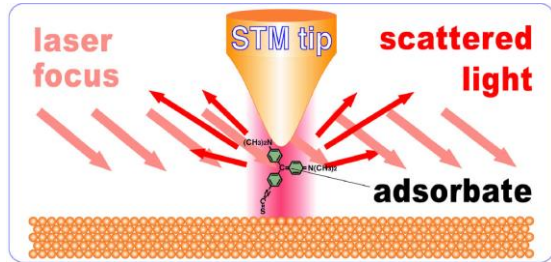
Интегрированные тест-методы

Сенсоры

Микрофлюидные чипы

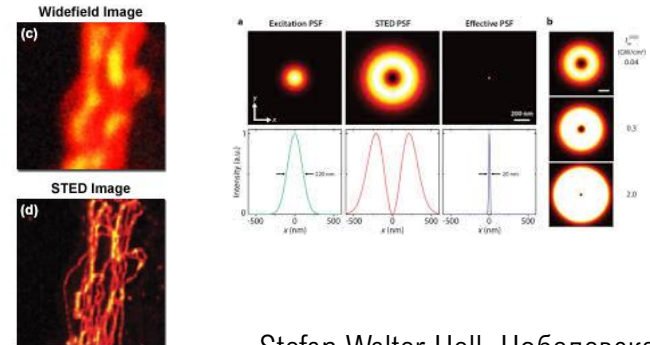
Пространственное сверхразрешение

Tip-Enhanced Raman Scattering, TERS



Vartkess Ara Apkarian

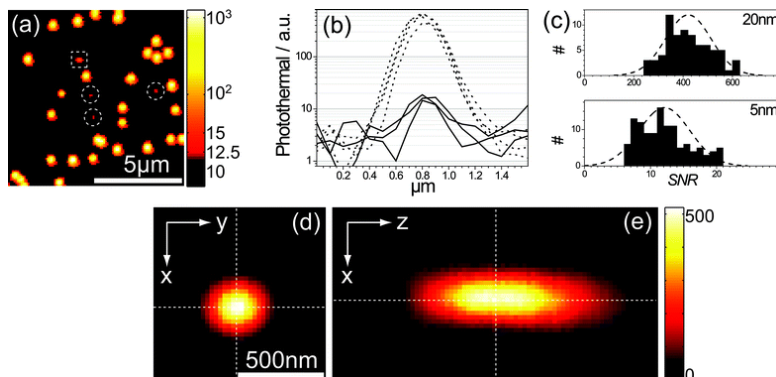
Stimulated Emission Depletion Microscopy (STED)



Stefan Walter Hell, Нобелевская премия 2014

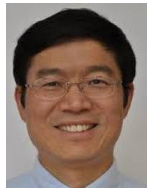
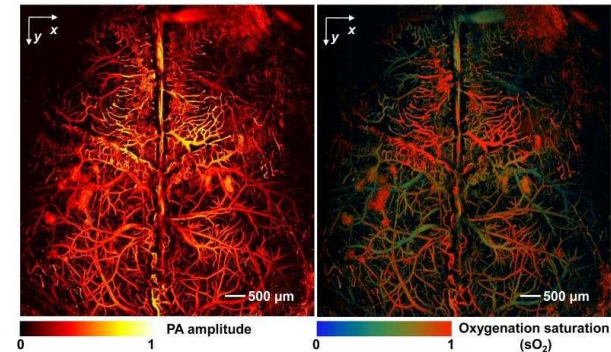
1

Room-Temperature Single Molecule Absorption



Michel Orrit

Фотоакустическое 3D-картирование



Lihong Wang

⑦

Аналитическая молекулярная спектроскопия

Аналитические методы

Химические методы: **законы**
химической термодинамики

- Электрохимические методы
- Хроматография

Физические методы: задача химиков
аналитиков — **наполнить** физические
законы химическим смыслом

- Гравиметрия
- Спектроскопические методы

- Априорные данные
- Пробоподготовка
- Установление связей структура
(состав) — **спектр** (свойство)

Значимость оптической области



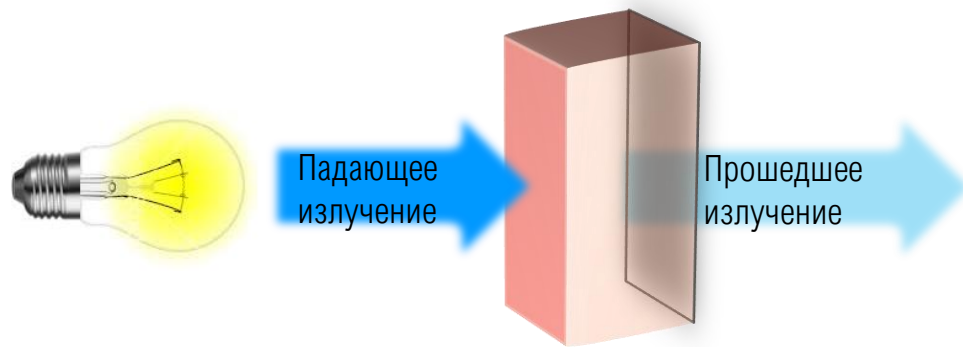
Все химические реакции



Все биопроцессы



Сигналы в молекулярной спектроскопии



Пропускание

Закон Бера

Падающее излучение



I_0



Прошедшее излучение

I_t

$$A \equiv \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon l c$$

Основной закон светопоглощения



Картирование/Образы/Спектры



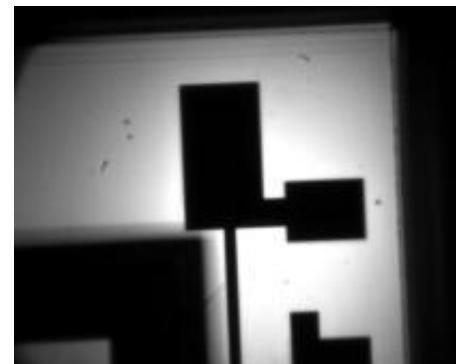
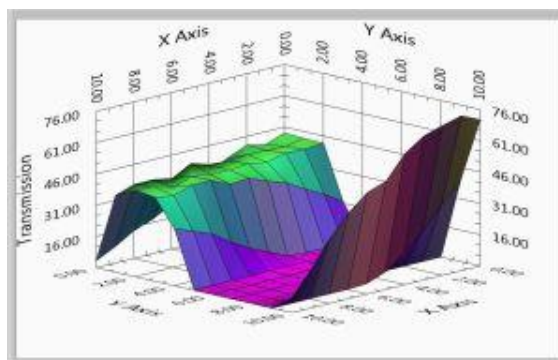
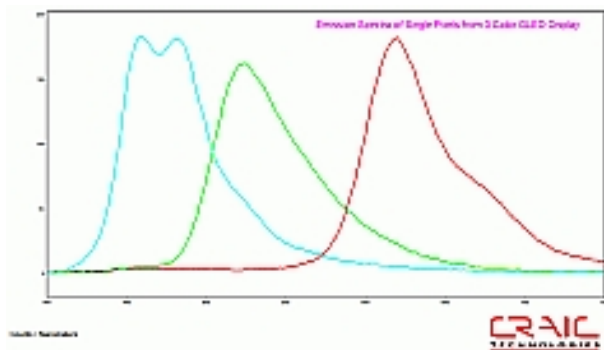
Пропускание



Зеркальное
отражение



Диффузное
отражение



Чувствительность спектрофотометрического анализа

$$C_{\text{пред}} = \frac{A_{\text{пред}}}{\varepsilon l}$$



$A_{\text{пред}}$ — оптическая плотность, для которой $s_r = 1.0$

- «Нормальная» чувствительность

$$\varepsilon = 10^4; A_{\text{пред}} = 0.01; l = 1 \text{ см} \Rightarrow C_{\text{пред}} = 10^{-6} \text{ М}$$

- «Максимальная» чувствительность

$$\varepsilon = 5 \times 10^4; A_{\text{пред}} = 0.001; l = 5 \text{ см} \Rightarrow C_{\text{пред}} = 10^{-8} \text{ М}$$

Топ-прибор Agilent Cary 4000/5000/6000 UV-VIS-NIR



Диапазон длин волн

175–900/3300/1800 нм

Диапазон оптических плотностей

0.00008–9

Динамический диапазон

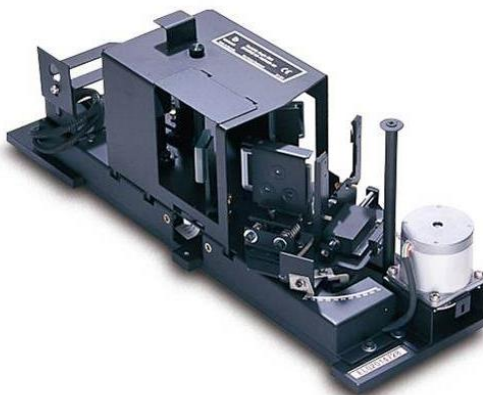
5 порядков

- Более 30 приставок

$$c_{\text{сред}} = 10^{-9} \text{ М}$$



UMA



VASRA



DRA

Молекулярные полосатые спектры

Широкие полосы молекулярных спектров чаще всего не имеют характеристических параметров,

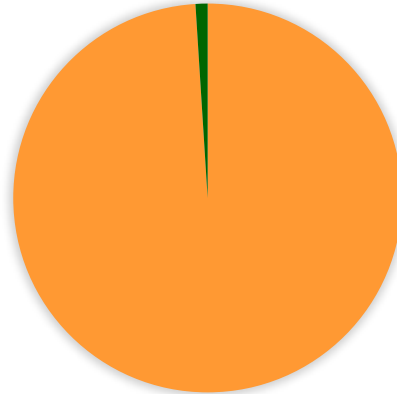


качественный анализ без каких-либо химических стадий
затруднен

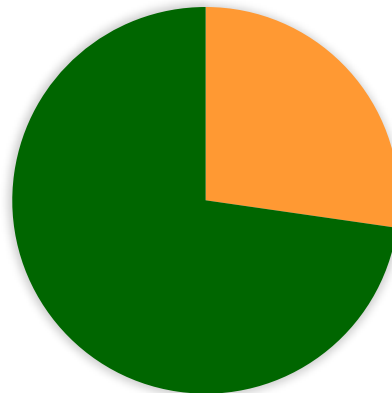
Аналогия: мобильная связь 1990-2015



1990



2020



Современная реализация аналитического метода

Прибор

Методики (прописи)

- оптимизированные под данный прибор
- для решения химико-аналитических, биохимических и других задач

Наборы

- Реагентов для методик
- Стандартов

Специальные блоки и (или) программное обеспечение для

- Рутинного, массового анализа (автосамплер)
- Обработки спектральной информации
- Ведения протоколов
- Детектирование (в потоке, в хроматографии)
- Специфических интерференций (спектрофотометрия: рассеивающие образцы)

Портативный спектрофотометр Jenway Aquanova



- Наборы методик
- 300 протоколов в памяти



Основные типы фотометрических приборов



Стационарные и лабораторные



Портативные



Карманные



Оптические сенсоры



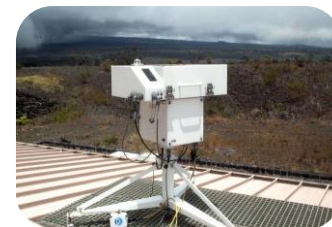
Спектрофотометрические детекторы в хроматографии и др.)



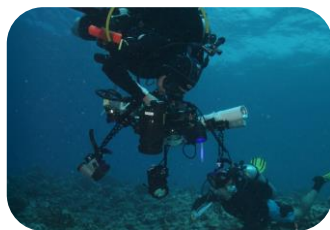
Зонды



Микроскопы



Дистанционные приборы

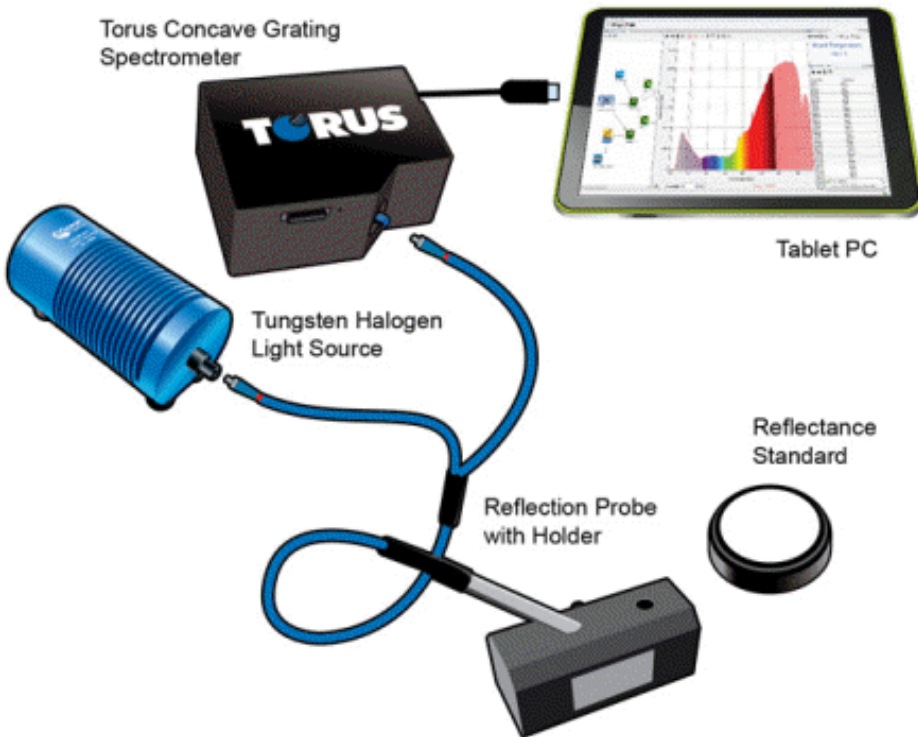


Специального назначения (напр. работающие при погружении в воду)

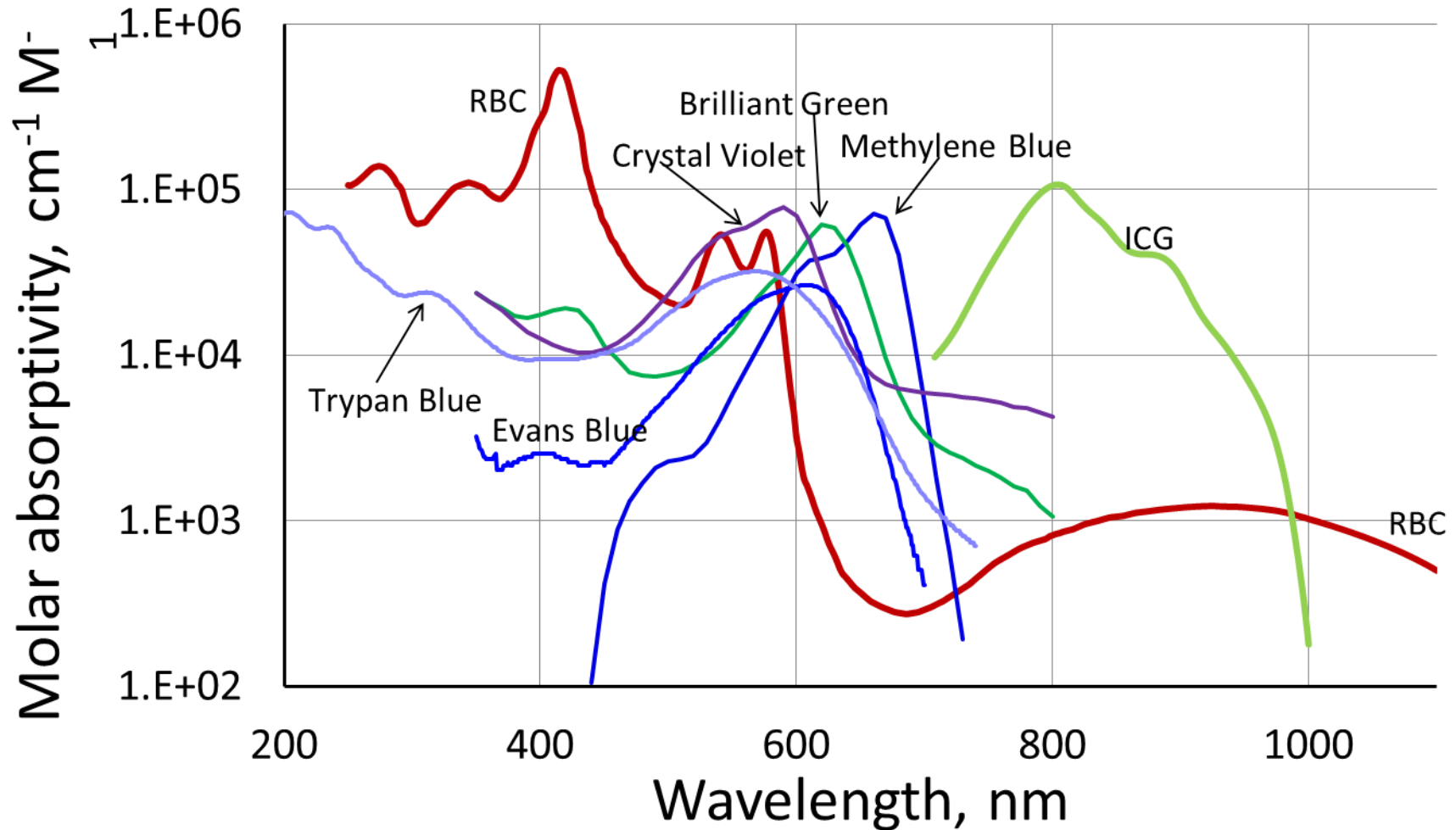


Автономные роботизированные устройства

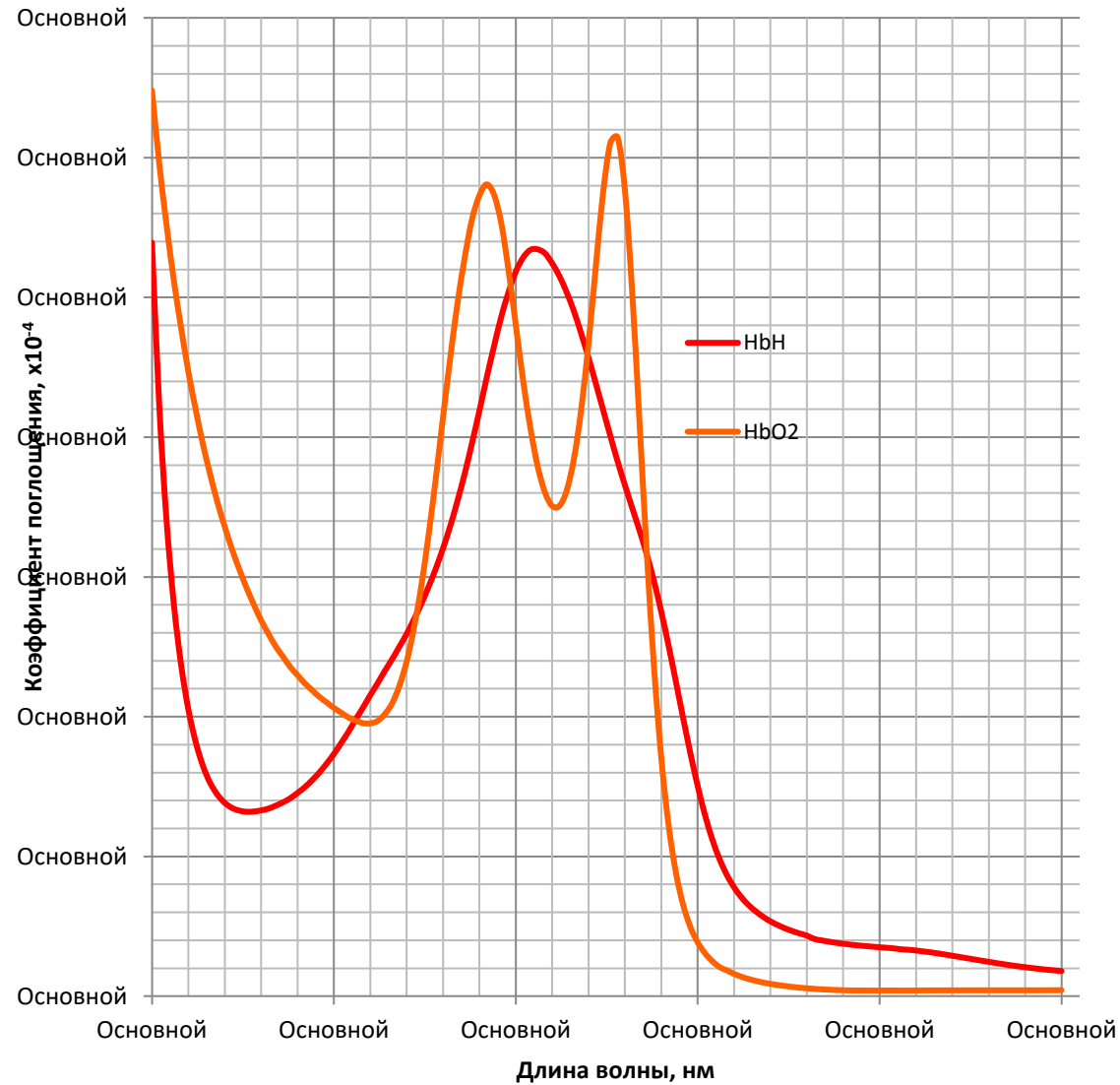
Микроспектрометры и зонды



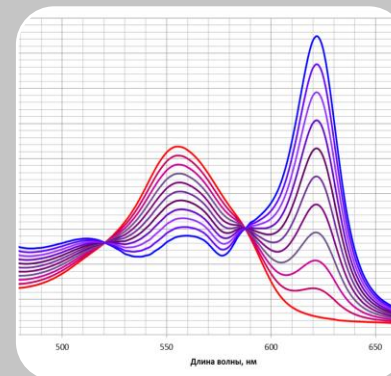
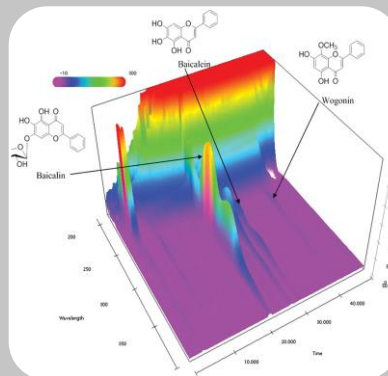
Спектры крови и некоторых биосовместимых красителей



Сенсоры: Оксиметрия



Некоторые задачи спектrophотометрии



Методики анализа

- Анализ основных компонентов фармпрепаратов, продуктов питания
- Анализ смесей органических соединений
- Микроскопический анализ

Экспресс-анализ

- Автоматический контроль
- Экспресс-тесты
- Оптические сенсоры
- Визуальные количественные тесты

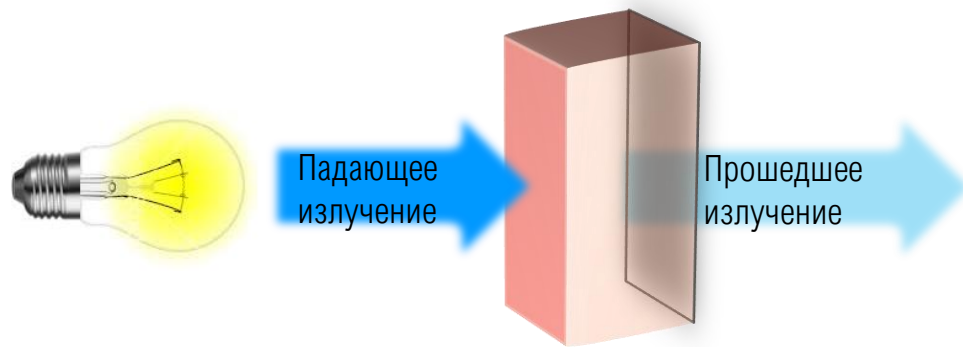
Детектирование

- Хроматография
- Контроль за синтезом (органических соединений, медицинских препаратов)
- Дистанционный анализ

Исследование равновесий

- Определение констант связывания белков, диссоциации, устойчивости комплексных соединений, экстракции, адсорбции и др.

Сигналы в молекулярной спектроскопии



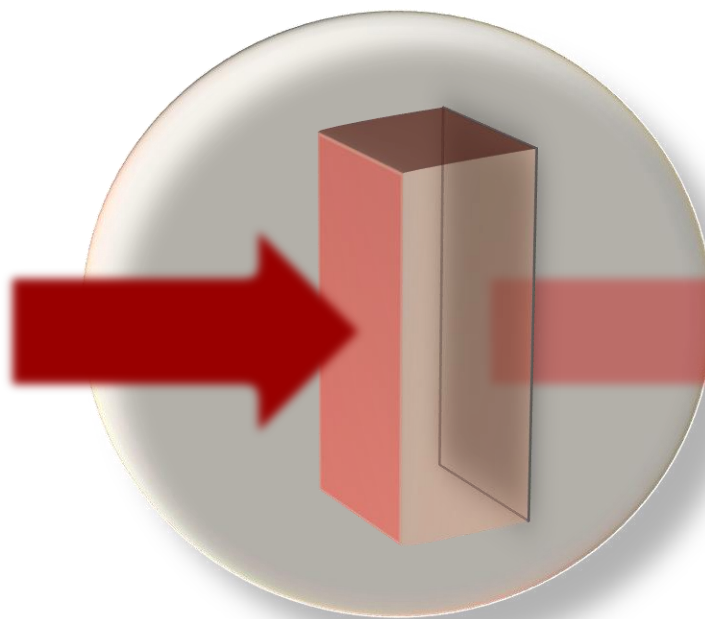
Пропускание

Закон Бера в ИК-спектроскопии

Падающее излучение



I_0

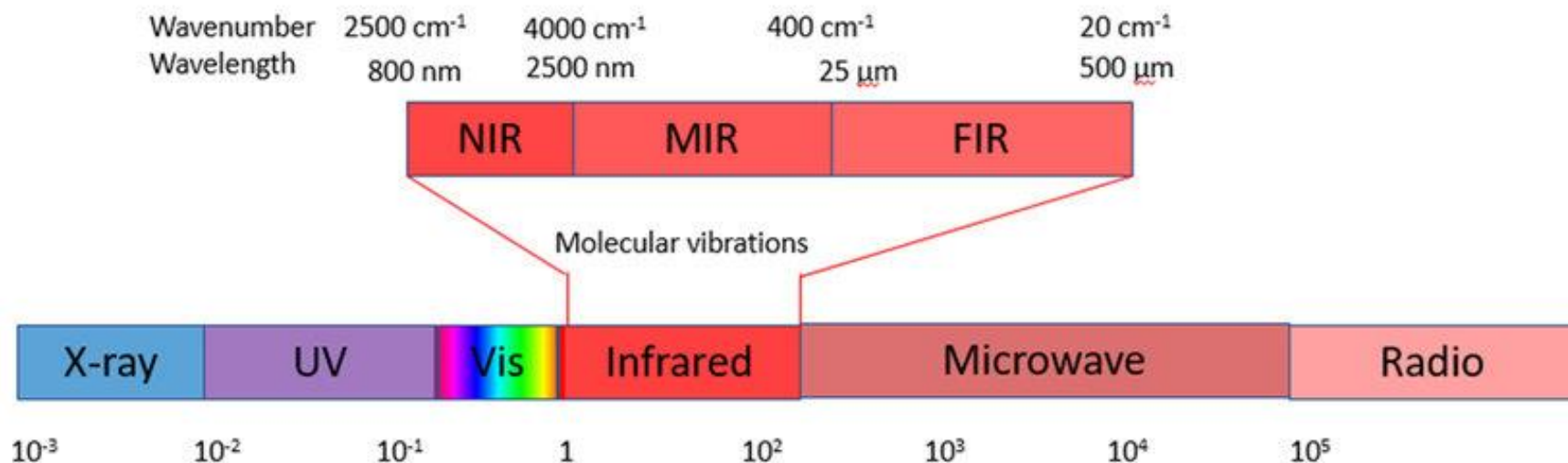


Прошедшее излучение

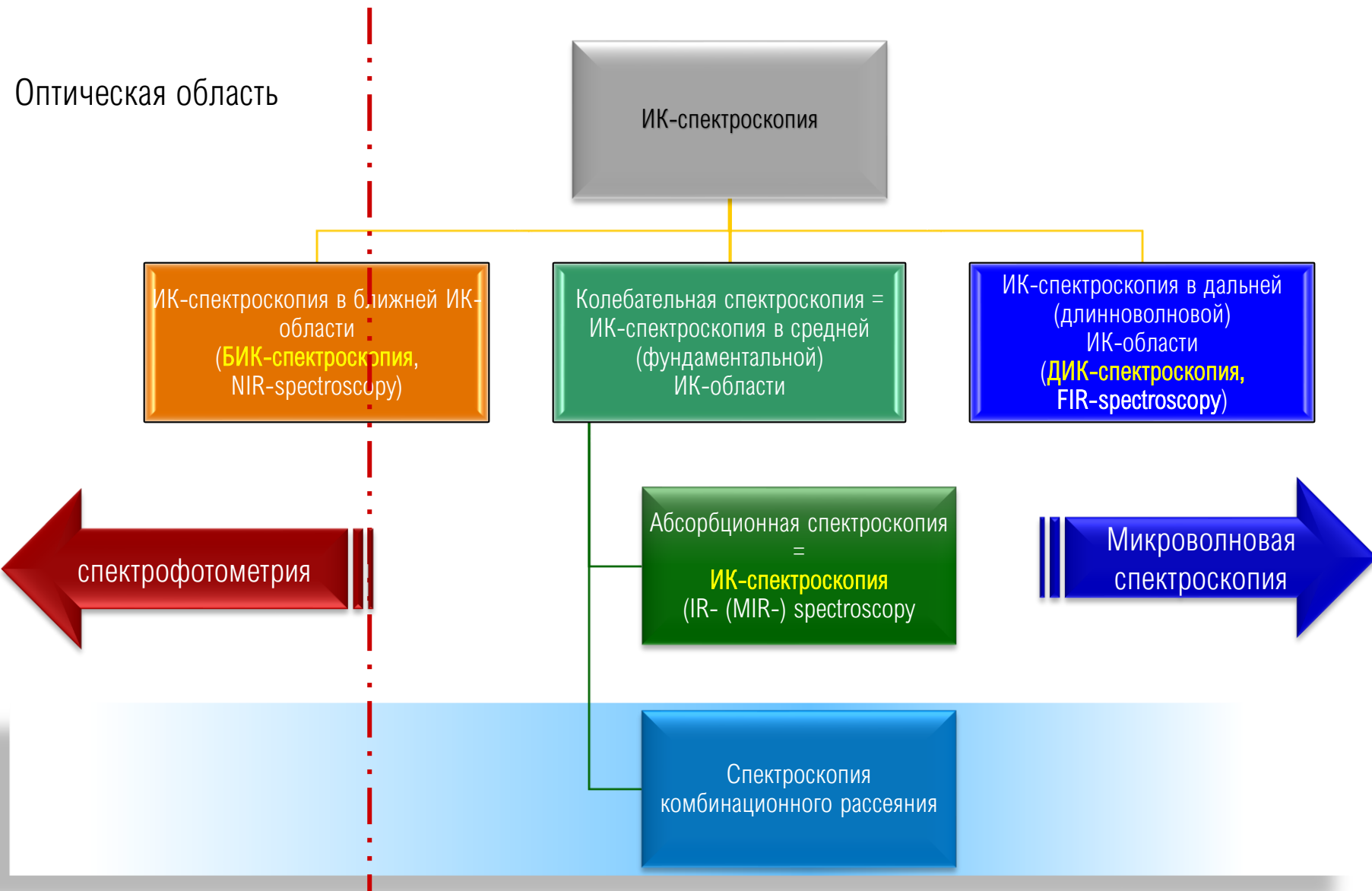
I_t

2 термина

- ИК-спектроскопия – все типы спектроскопии во всем ИК-диапазоне
- ИК-спектроскопия – **абсорбционная** спектроскопия в области, где появляются **колебательные** переходы в молекулах



Методы ИК-спектроскопии



ИК-спектроскопия

Полный диапазон ИК-излучения

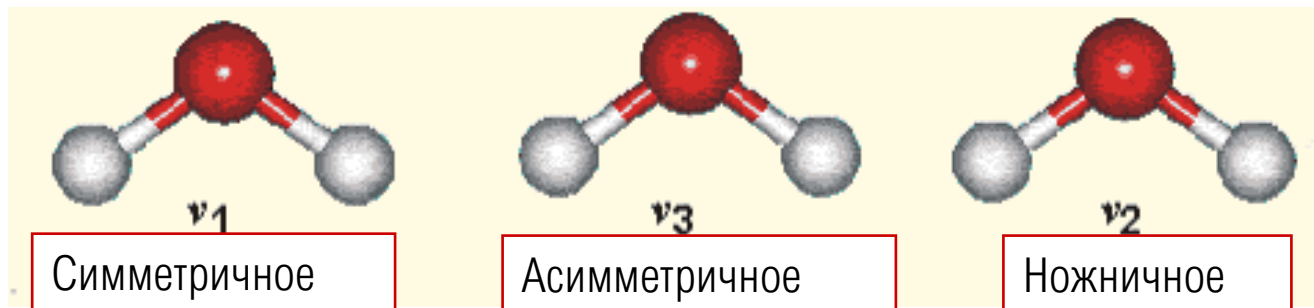
700 нм – 1000 мкм

собственно ИК-спектроскопия в диапазоне

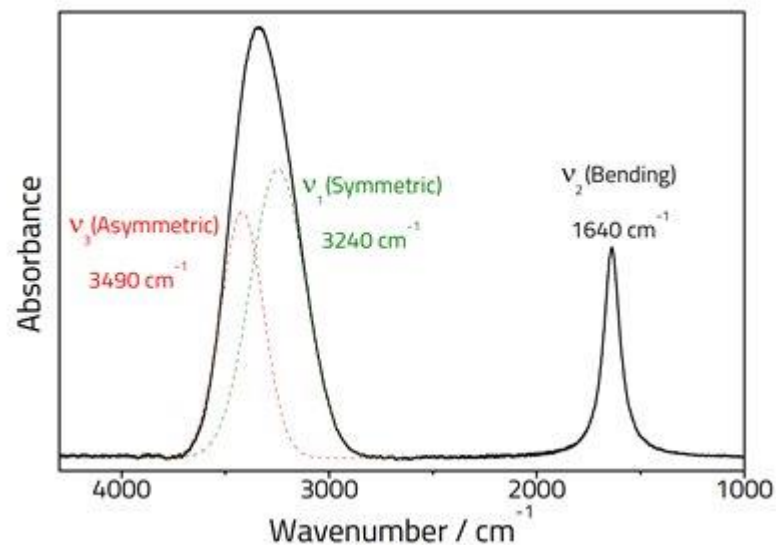
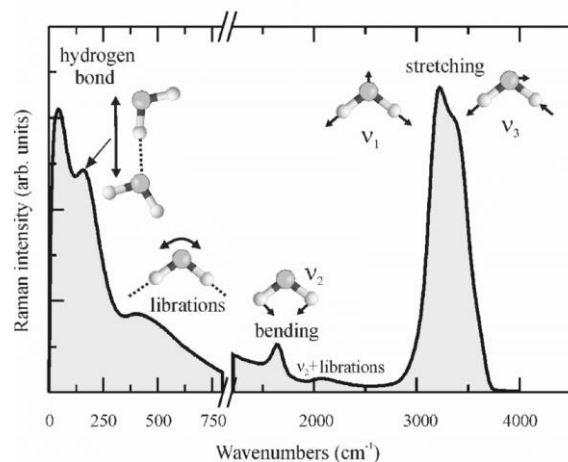
1 – 25 мкм

поскольку в этом диапазоне большинство молекул поглощает энергию, соответствующую колебательным переходам (энергии переходов – от 0.025 до 0.5 эВ)

Валентные и деформационные колебания молекулы H_2O

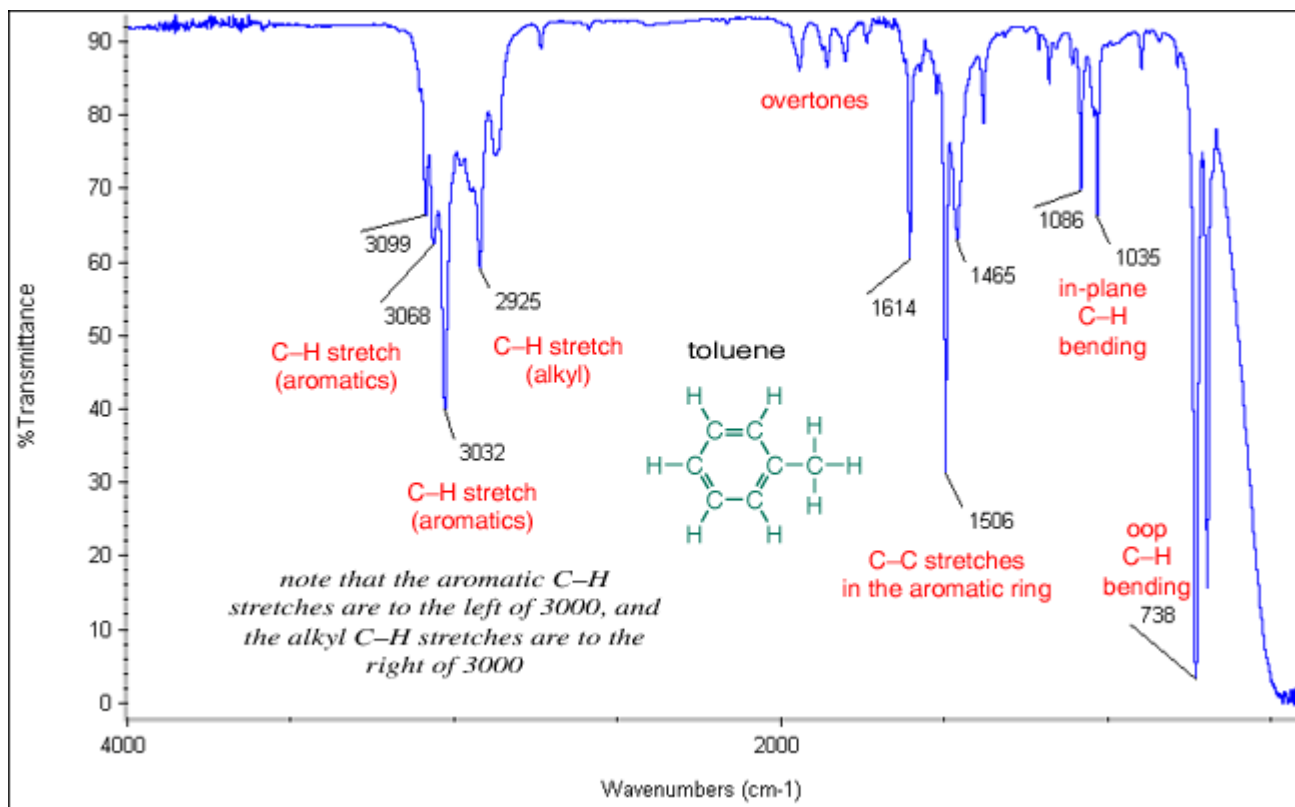


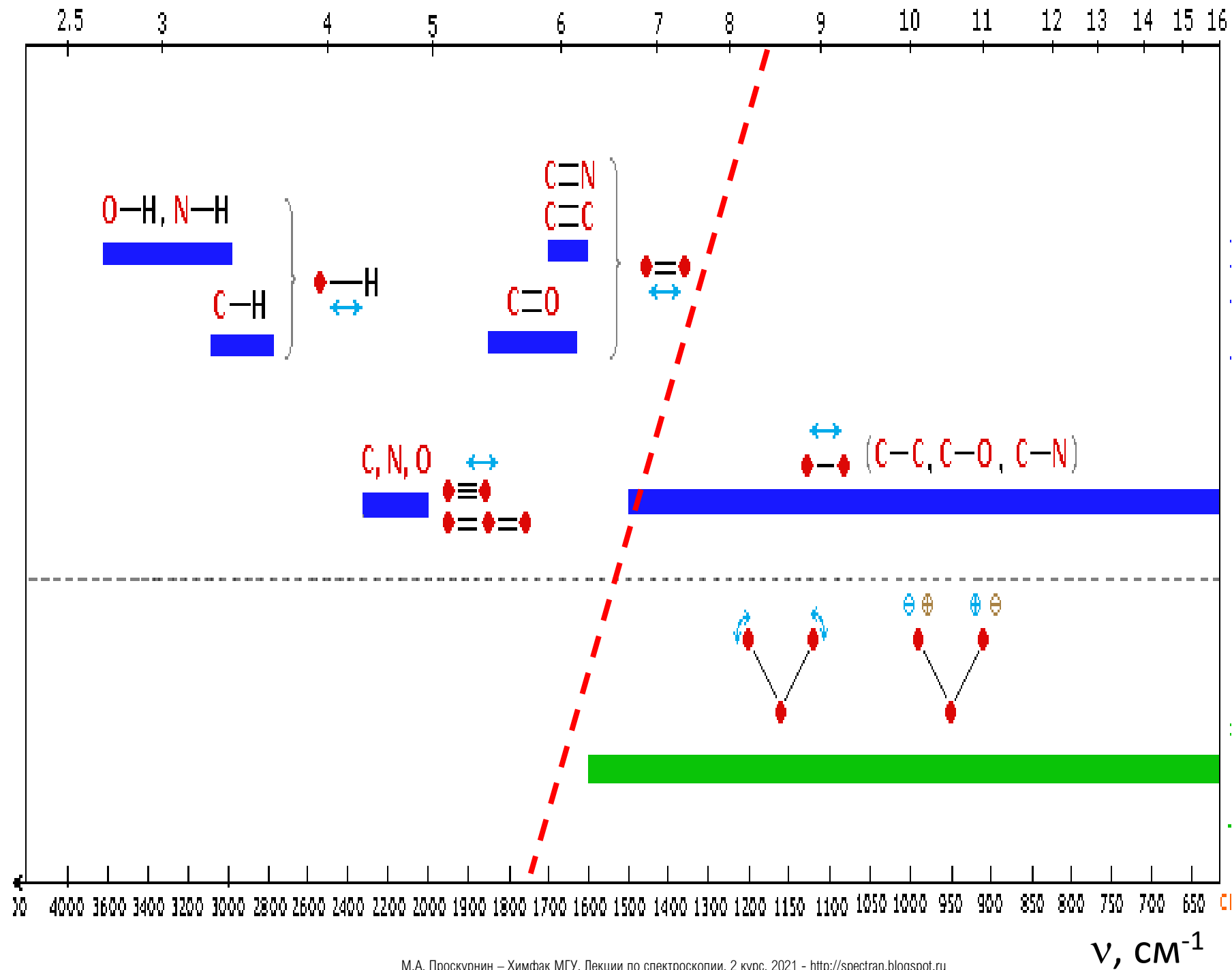
$$3 \times 3 - 6 = 3$$



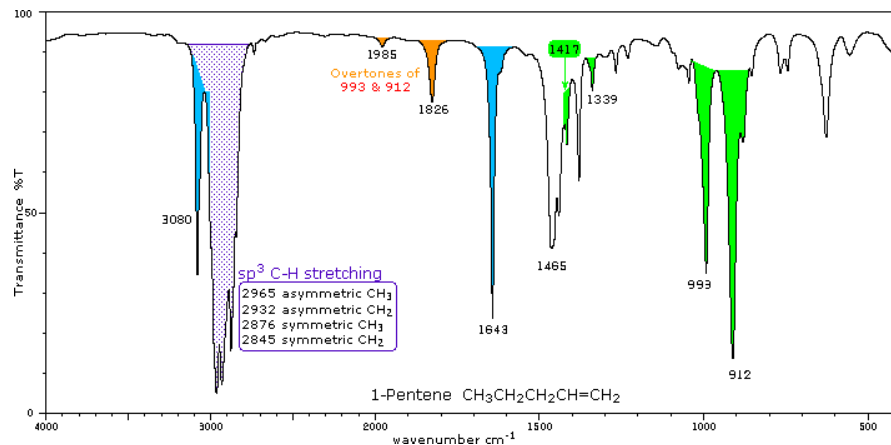
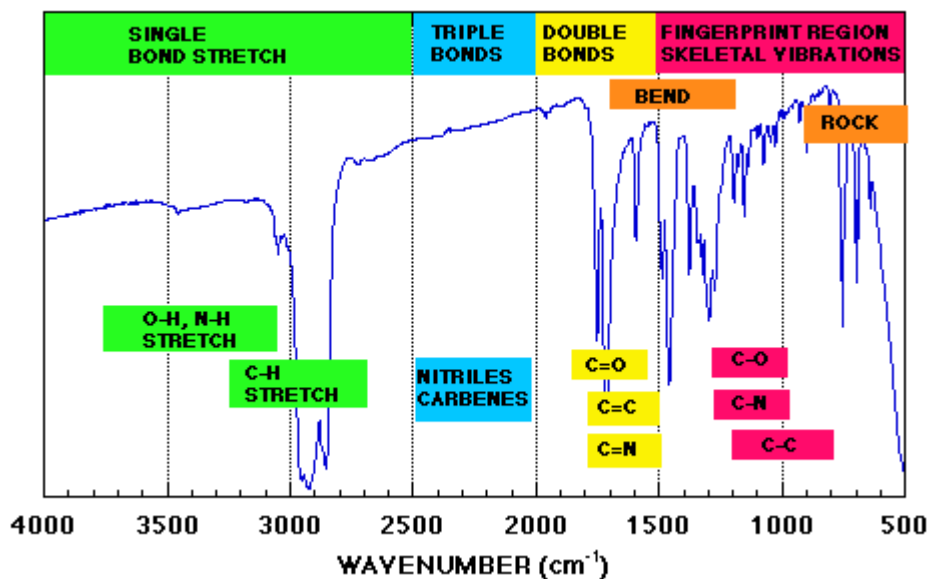
Реальные спектры более сложны

1. Обертоны 2ν , 3ν , 4ν etc.
2. Близкие по энергии колебания взаимодействуют, составные частоты $\nu_1 \pm \nu_2$





Качественный анализ

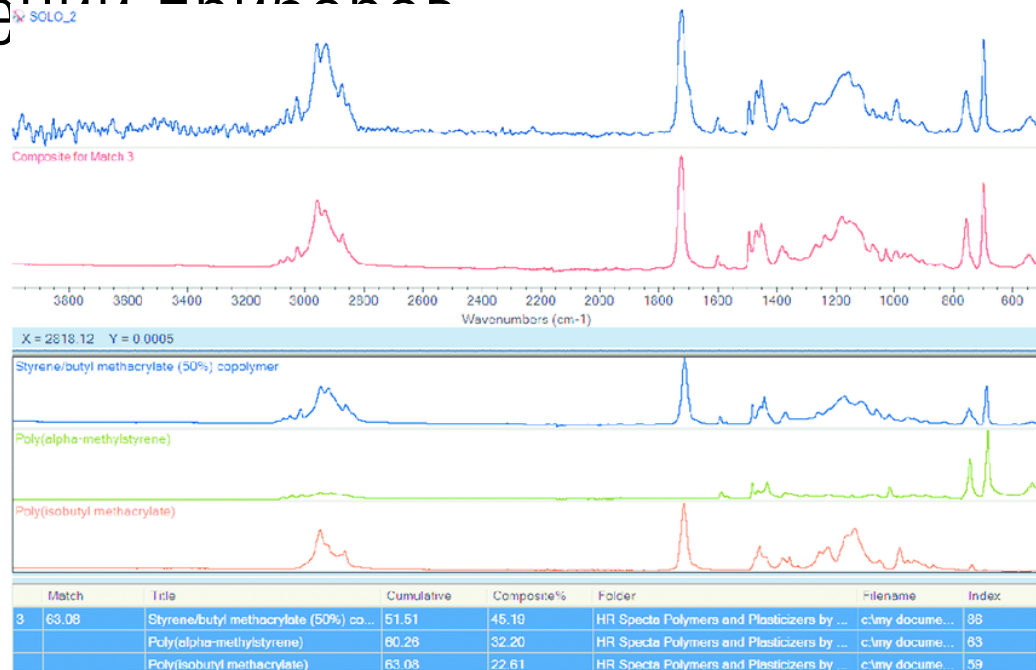


Основные задачи ИК-спектроскопии

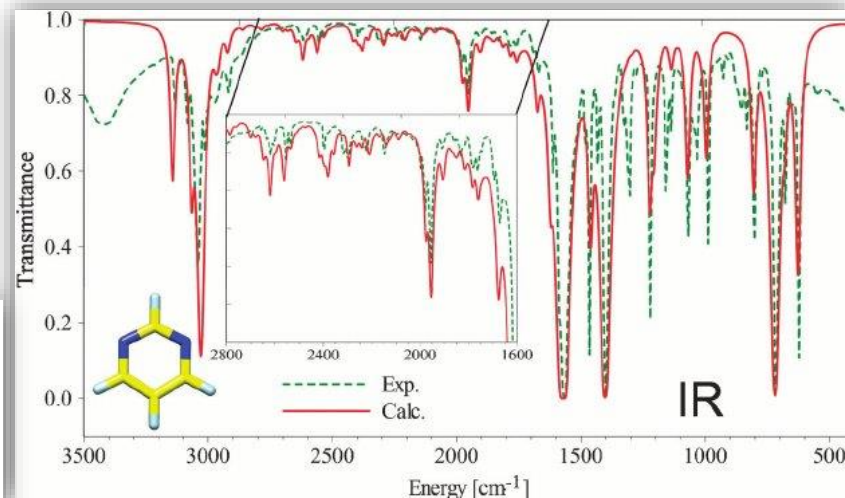
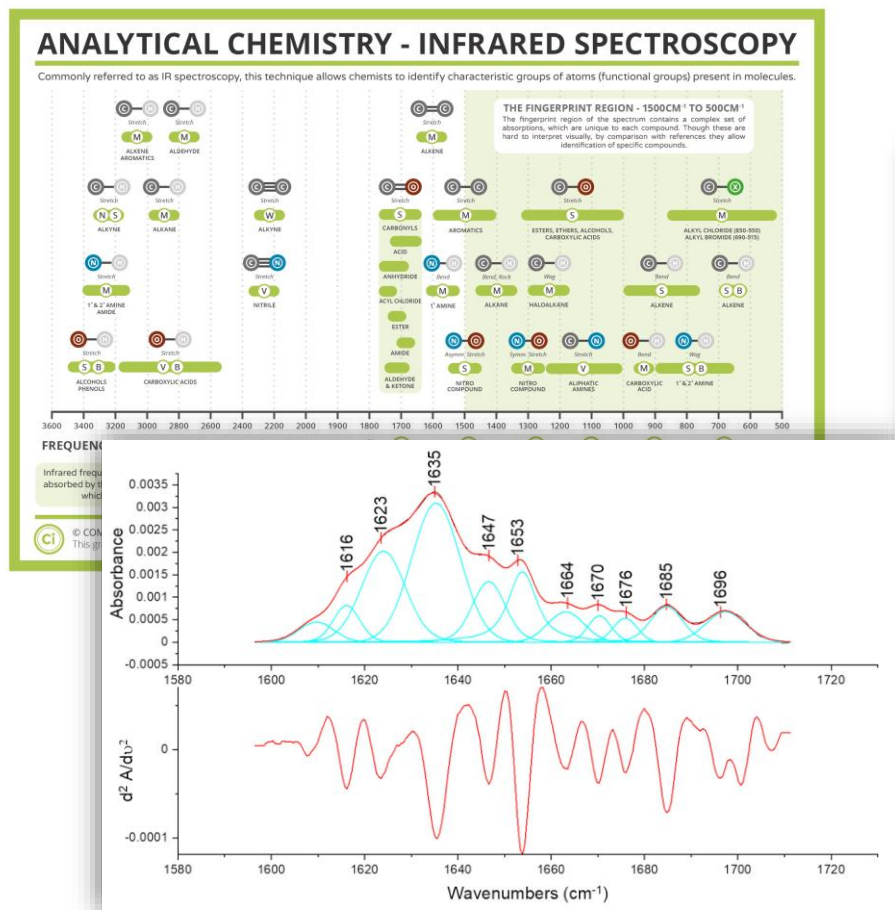
1. Обнаружение определенных функциональных групп в молекуле **неизвестного** изучаемого соединения
2. **Идентификация** соединений по их спектру в области отпечатков пальцев

Идентификация соединений

- Обширные базы данных ИК-спектров для органических жидкостей, органических соединений, полимеров, красок, белков и т.д.
- Электронные системы поиска в программном обеспечении



Исследование неизвестных соединений



- Базы данных по ИК-полосам определенных функциональных групп
- Математическая обработка спектров

- Возможно достаточно точно рассчитывать основные частоты ИК-спектра для простых соединений

ИК-фурье-микроскопия

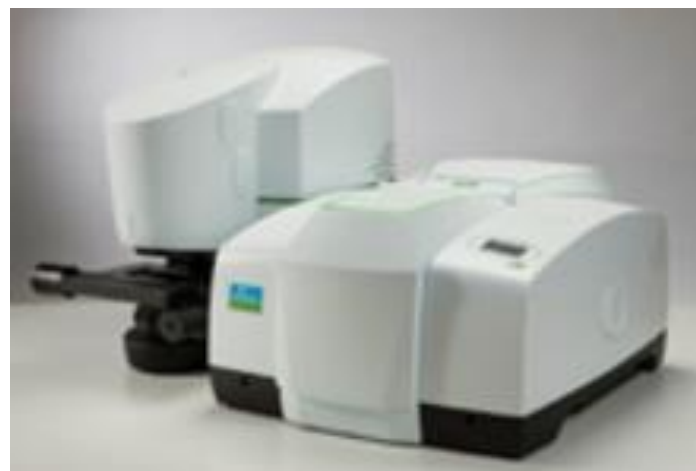


ИК-Фурье спектрометр Cary 660 с ИК микроскопом Cary 610 (Agilent)

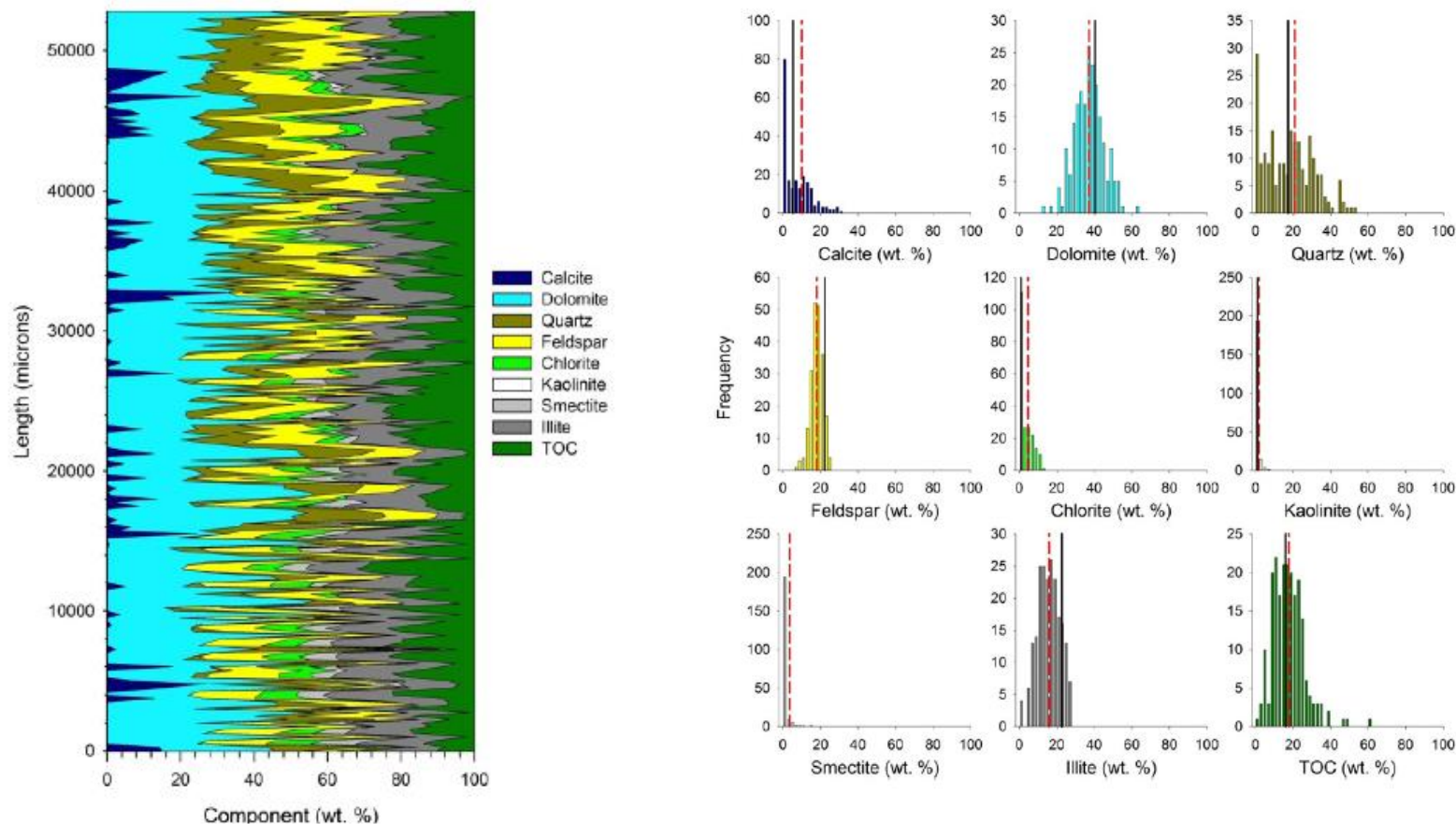


ИК-Фурье спектрометр Tensor II с ИК-микроскопом Hyperion 3000 (Bruker)

Spotlight Multiscope FT-IR Microscope (Perkin-Elmer)



ИК-микроскопия горных пород



energy&fuels

Article

pubs.acs.org/EF

Detailed Description of Oil Shale Organic and Mineralogical Heterogeneity via Fourier Transform Infrared Microscopy

Kathryn E. Washburn,^{*,†} Justin E. Birdwell,[‡] Michael Foster,[†] and Fernando Gutierrez[†]

М.А. Прохурин — лекции. Физфак 2 курс

БИК-спектроскопия в с/х культурах

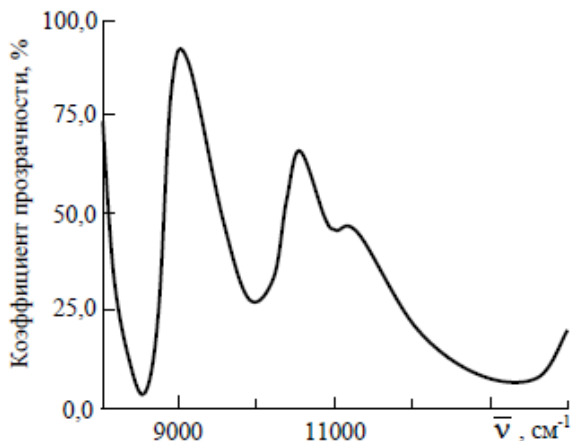


Рис.1 Спектр поглощения зерна пшеницы в области БИК-излучения.

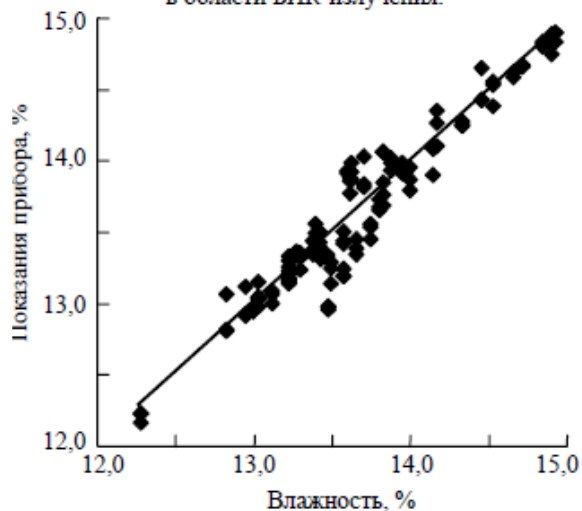


Рис. 2 Калибровка на влажность пшеницы, SEC 0,25.

Идентификация и определение состава

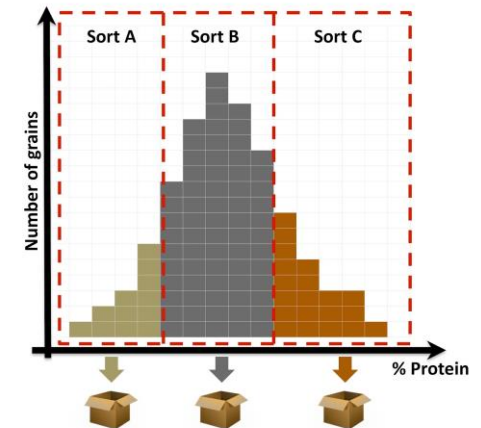
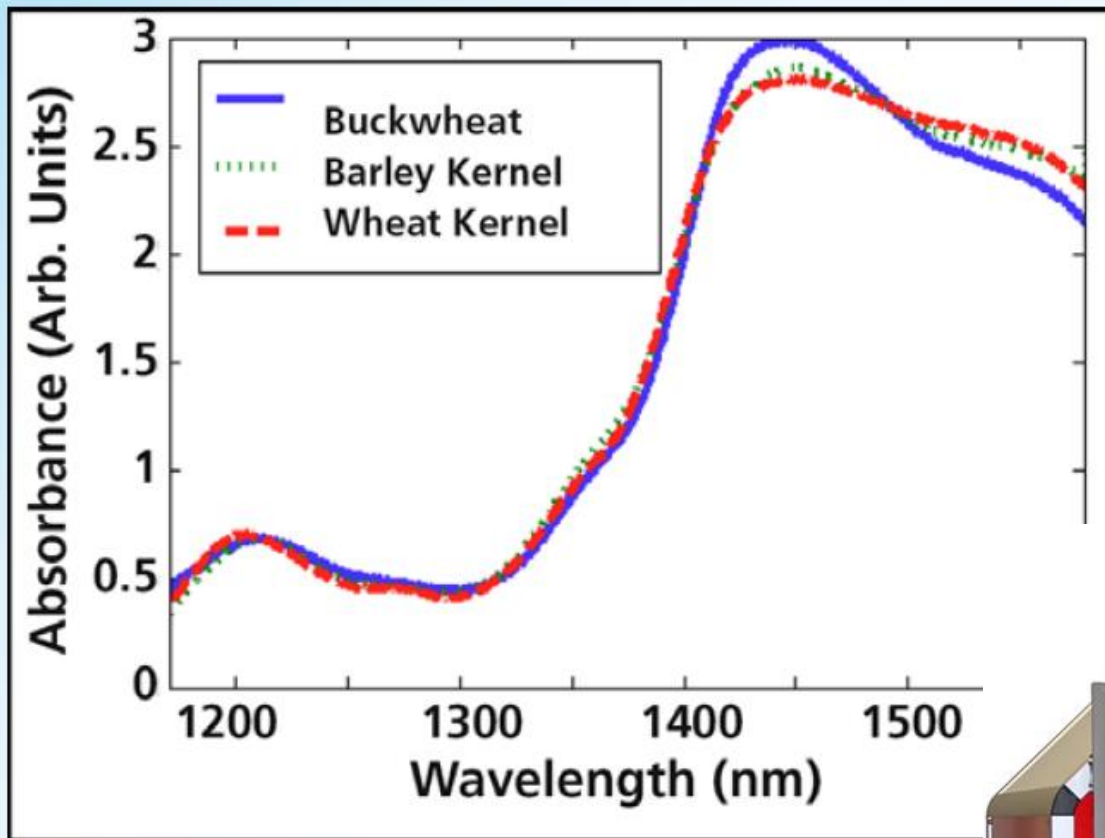
- зерновых, бобовых, овощных, кормовых и др. культур
- смешанных кормов

Содержание гумуса и азота в почвах

Показатели качества сельскохозяйственных и пищевых продуктов

- пшеница – влага, белок, клейковина, жир, зола, крахмал, клетчатка;
- рожь, овес, ячмень, кукуруза – влага, белок, жир;
- мука – белок, влага;
- сено, силос, сенаж, зеленая масса, травяная мука – сырой протеин, сырая клетчатка, влага, кислотно-детергентная и нейтрально-детергентная клетчатка, кальций, фосфор, сырая зола, целлюлоза

БИК-спектры разных с/х культур

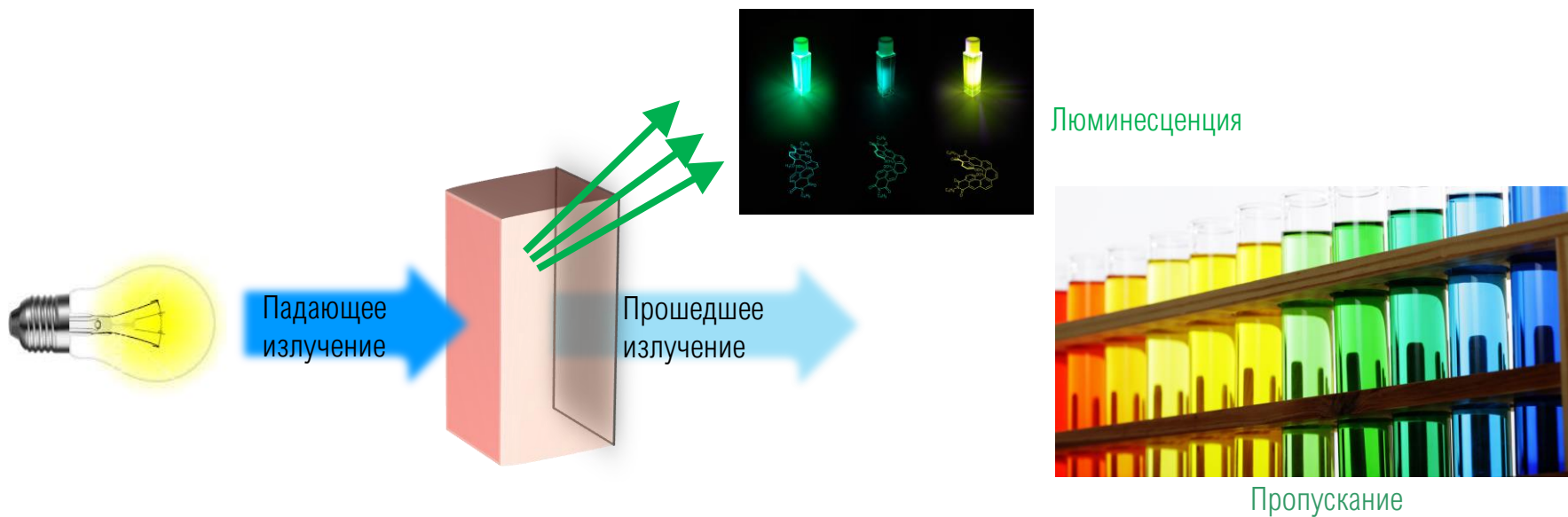


http://www.qualysense.com/qsorter_explorer.html

QualySense



Сигналы в молекулярной спектроскопии



Примеры люминесцирующих объектов



Определение термина «люминесценция»

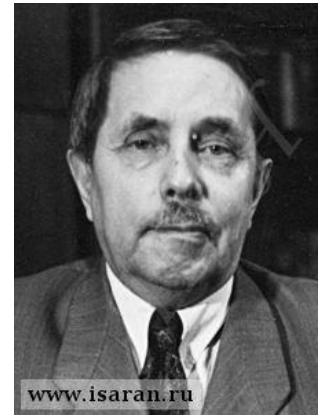
Люминесценция — излучение атомов, молекул, ионов и других более сложных частиц,

(Вадим Леонидович Лёвшин)

1. возникающее в результате электронного перехода в этих частицах при их возвращении из возбужденного состояния в основное,

(Сергей Иванович Вавилов)

2. представляющее собой избыток над тепловым излучением вещества при данной температуре,
3. имеющее значительную длительность (существенно превышающую период световых волн)

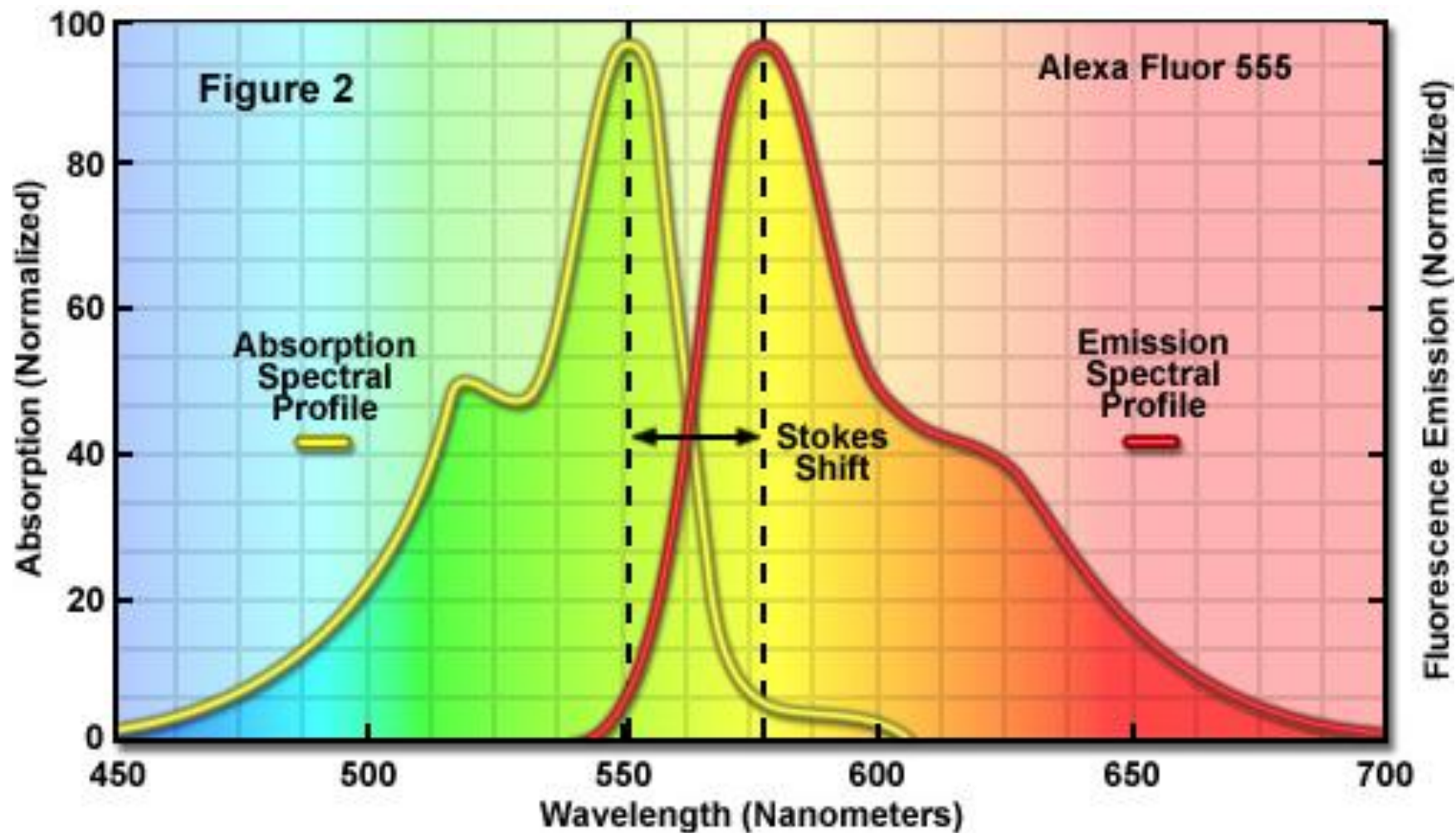


Вадим Леонидович
Левшин (1896–1969)



Сергей Иванович
Вавилов (1891–1951)

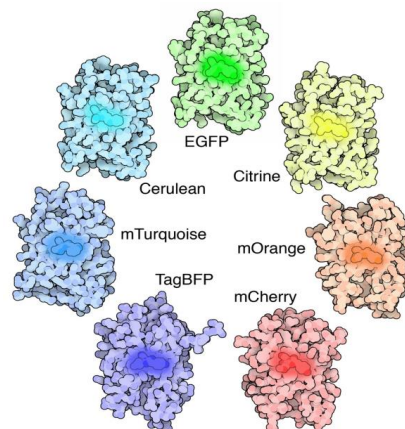
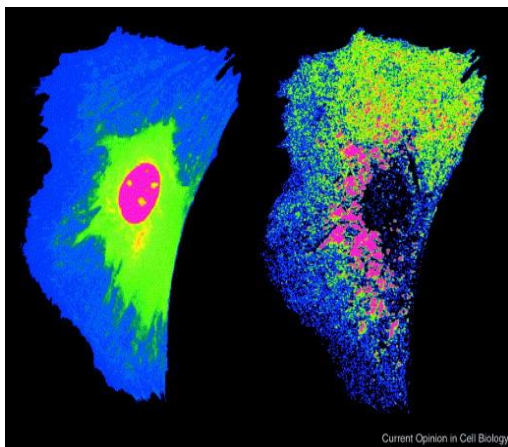
Взаимное расположение спектров



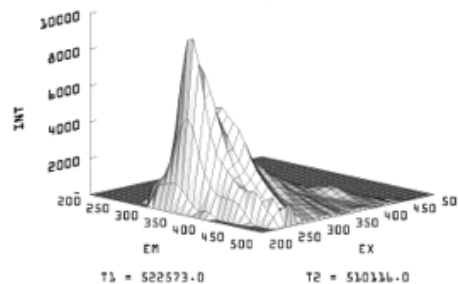
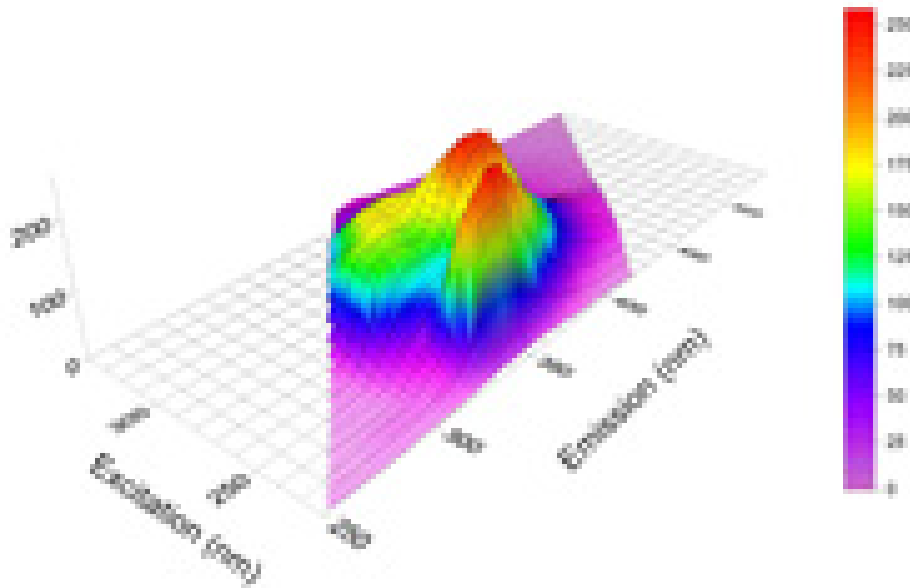
<http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/basics/fluorescence.html>

Спектрофлуориметрия

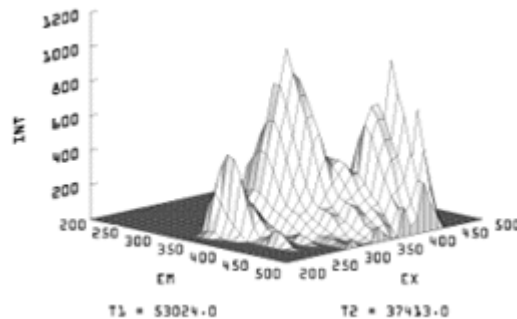
- Недеструктивный метод
- Низкие пределы обнаружения (10^{-11} – 10^{-12} М)
 - Вплоть до детектирования отдельных молекул
- В целом, не слишком дорогое и сложное оборудование
- Автоматизация, интеграция и миниатюризация анализа



Полная сканирующая флуоресценция (Total scanning fluorescence)

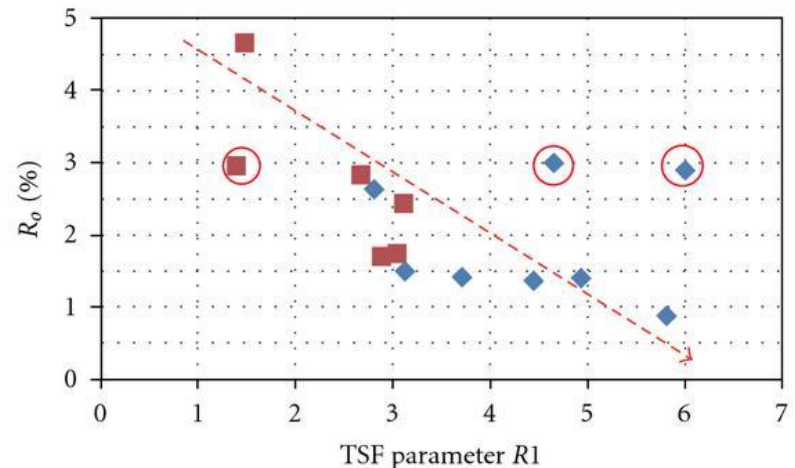


Образец с высоким
содержанием
нефтепродуктов

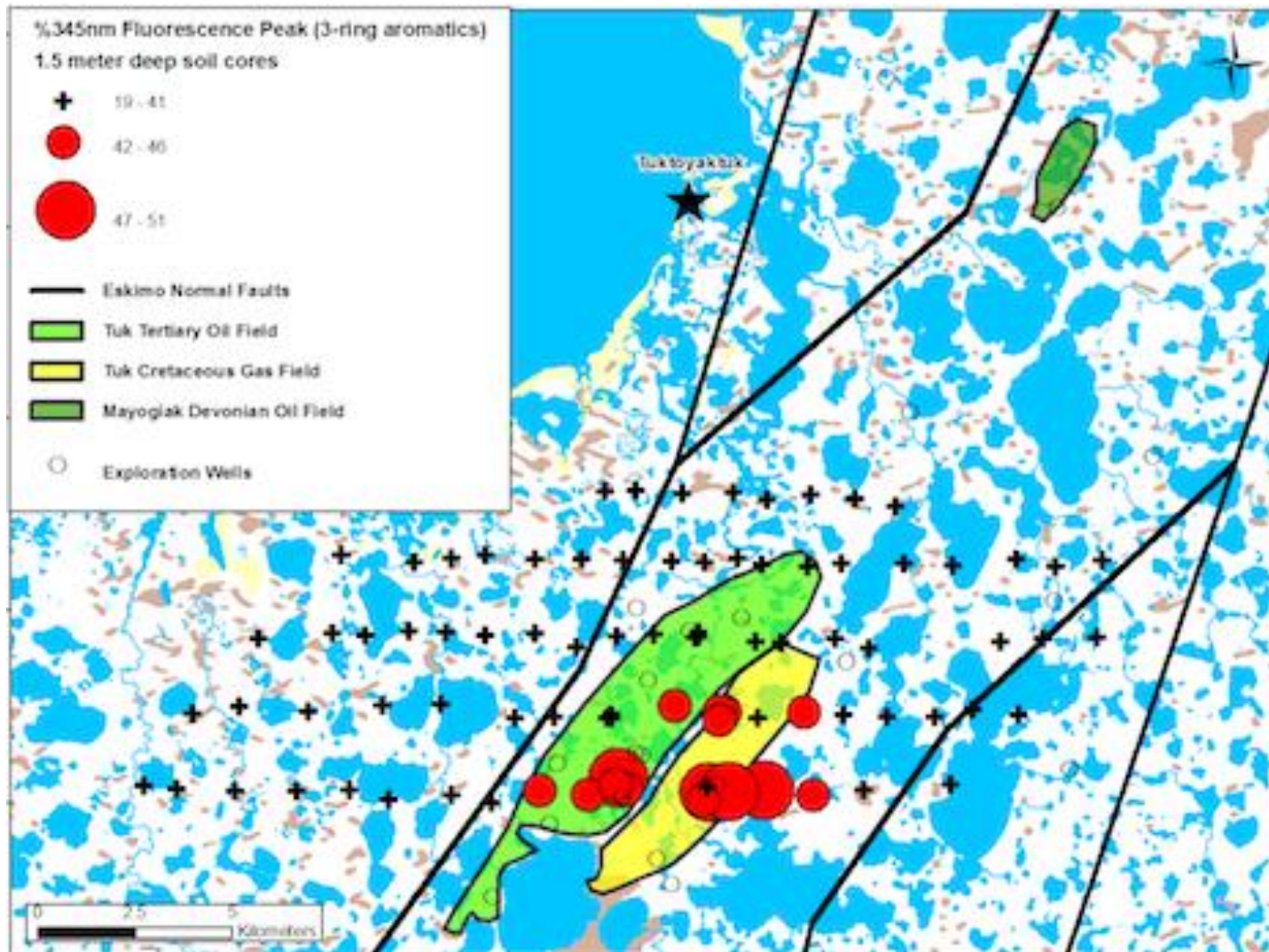


Образец с низким содержанием
нефтепродуктов и большой долей
перилена

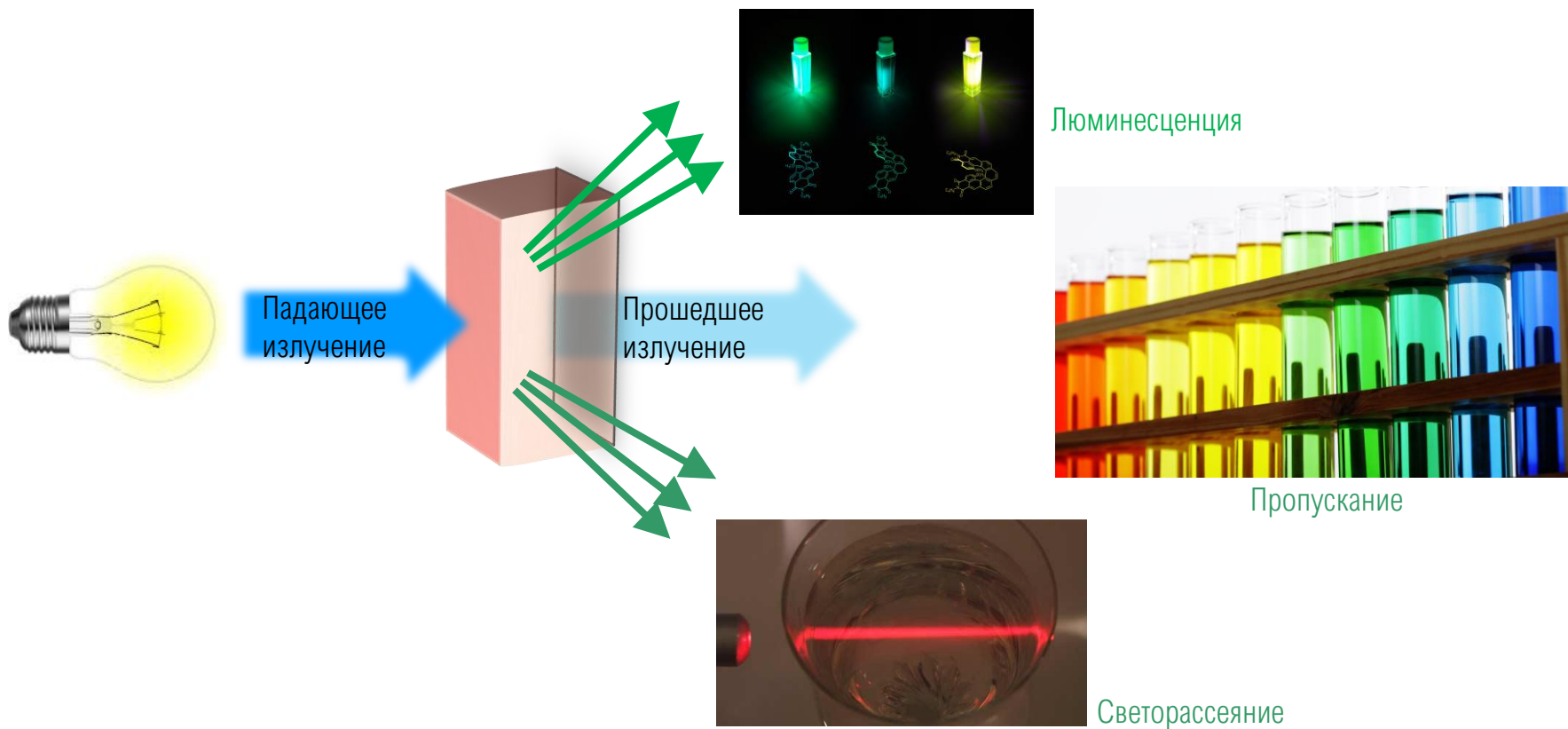
Применяется для получения
«отпечатков пальцев» образцов
нефти и других природных
углеводородов
Экспресс оценка наличия нефти в
предполагаемых месторождениях



Карта нефтеносных месторождений, полученных при помощи TSF



Сигналы в молекулярной спектроскопии



Рэлеевское и комбинационное рассеяние

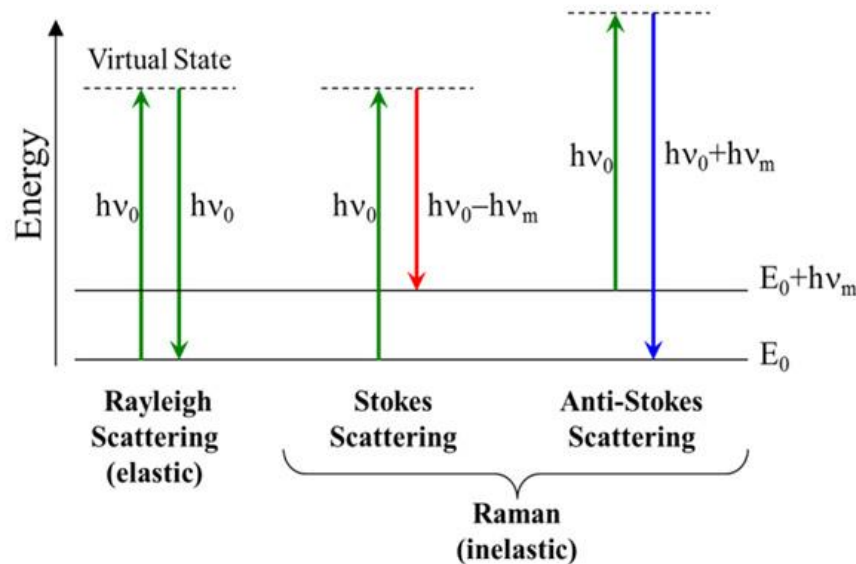
Светорассеяние

длина волны падающего света
не меняется
(**упругое рассеяние**)

длина волны меняется из-за
взаимодействия с веществом
(**комбинационное рассеяние**)

на объектах много меньше
длины волны (молекулах)
Рэлеевское рассеяние

На объектах, сопоставимых по
размерам с длиной волны
Рассеяние Ми



Упругое Рэлеевское

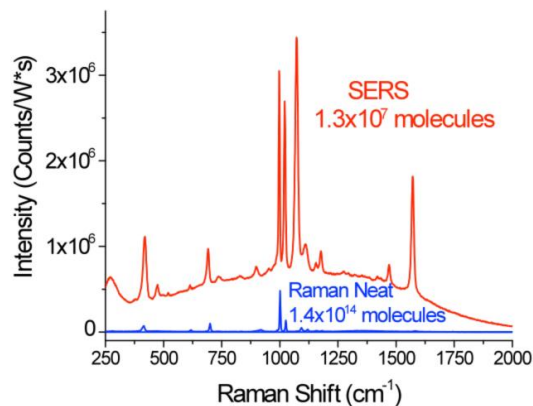
Стоксово

Антистоксово

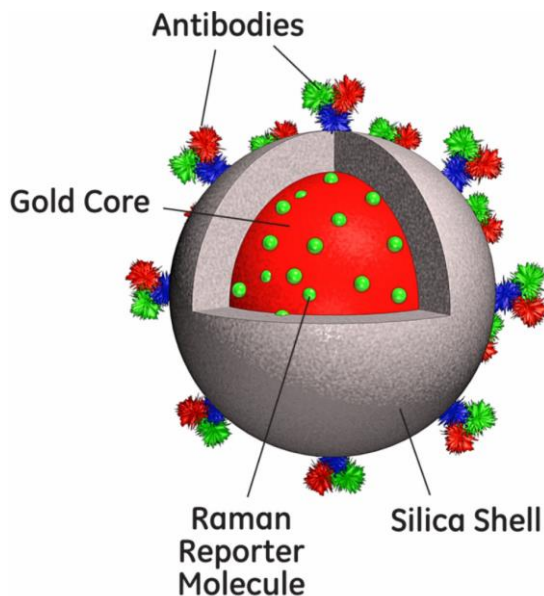
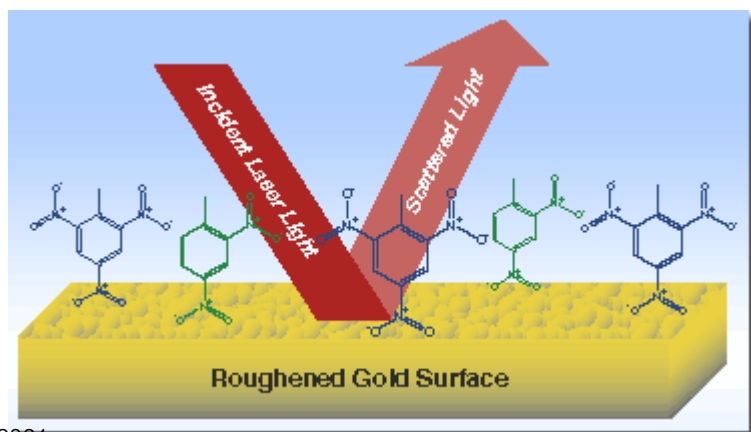
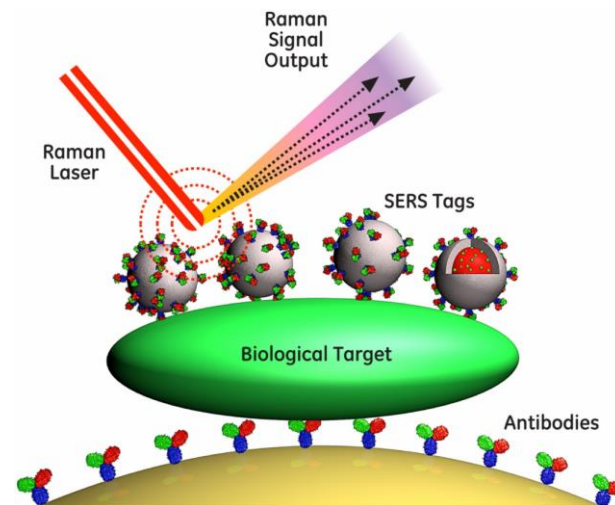
комбинационное

комбинационное

Гигантское комбинационное рассеяние (ГКР, SERS)



4000 работ за период 2010-2019)
Более 15% от всех работ по КР-
спектроскопии



Упругое рассеяние. Дисперсности природных и техногенных образцов

Информация о размере и форме частиц

- различны для естественной или обусловленной техногенными загрязнениями природной воды

Анализ аэрозолей в воздухе

- Дым, туман

Определение молярной массы высокомолекулярных соединений

Анализ. Общие характеристики

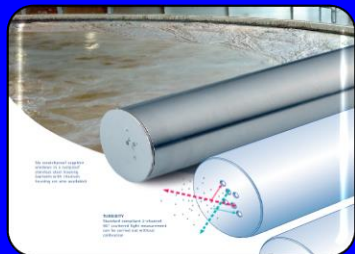


Общая мутность природных вод

- EPA method 180.1 (Determination of turbidity by nephelometry)
- ISO/CD 7027 (Water quality. Determination of turbidity)



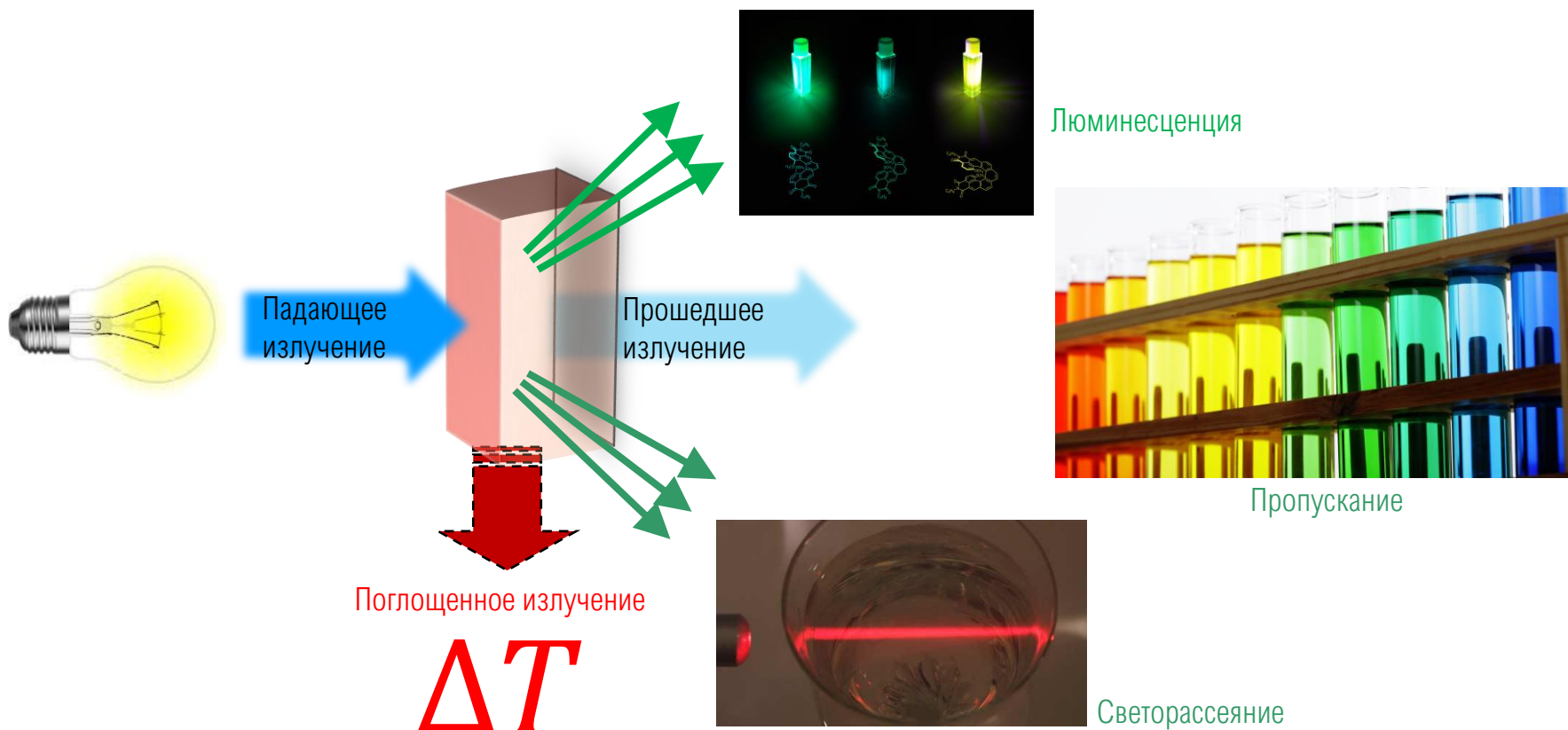
Общая мутность питьевой воды



Технологические процессы

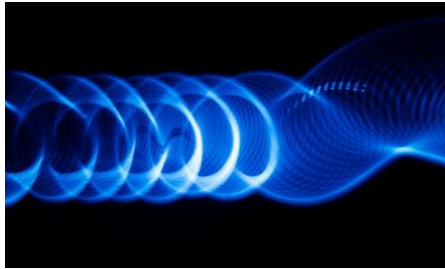
- производство бумаги
- Химическая технология
- Переработка отходов

Сигналы в молекулярной спектроскопии



Фототермические и фотоакустические явления

Фотоакустическая спектроскопия



Акустические
волны

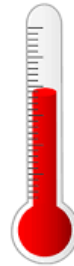
Тепловая
волна,
давление



Поглощение
излучения

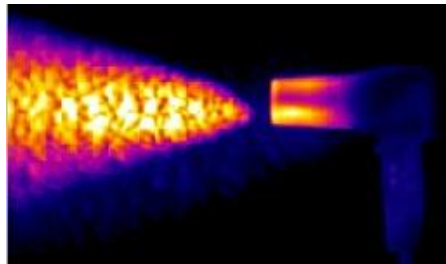


Температура

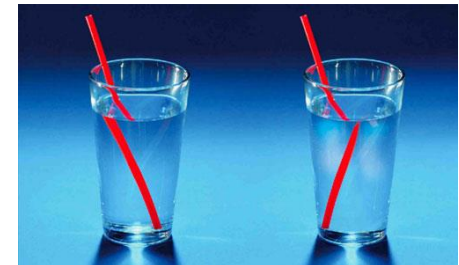


Тепловое
излучение

Показатель
преломления



Фототермическая радиометрия



Фототермическая спектроскопия

Природные фототермические явления – Фата Моргана

Мираж (фототермическая призма)




Фототермическое зеркало




Принципы Фототермической спектроскопии


В результате безызлучательных процессов
поглощенная энергия переходит в тепловую



Молекулы поглощающего вещества передают тепловую энергию всем молекулам
исследуемого образца (возмущение температуры)



Возмущение температуры приводит к образованию
поля плотности или показателя преломления



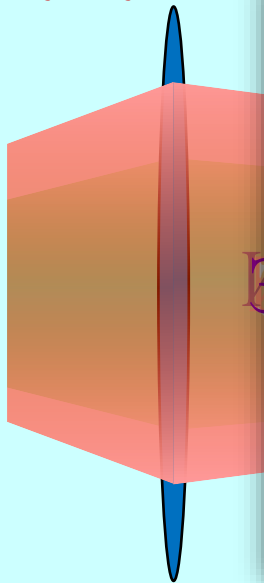
Регистрация энергии, перешедшей в тепло,
по изменениям этих величин позволяет судить о поглощении вещества

Термолинзовый эффект

$$\vartheta \equiv \frac{I_p(t_0) - I_p(t)}{I_p(t)} \sim \Delta T \sim \Delta n \sim \frac{1}{f} \sim A$$

Фокусирующая линза

Поглощающий образец



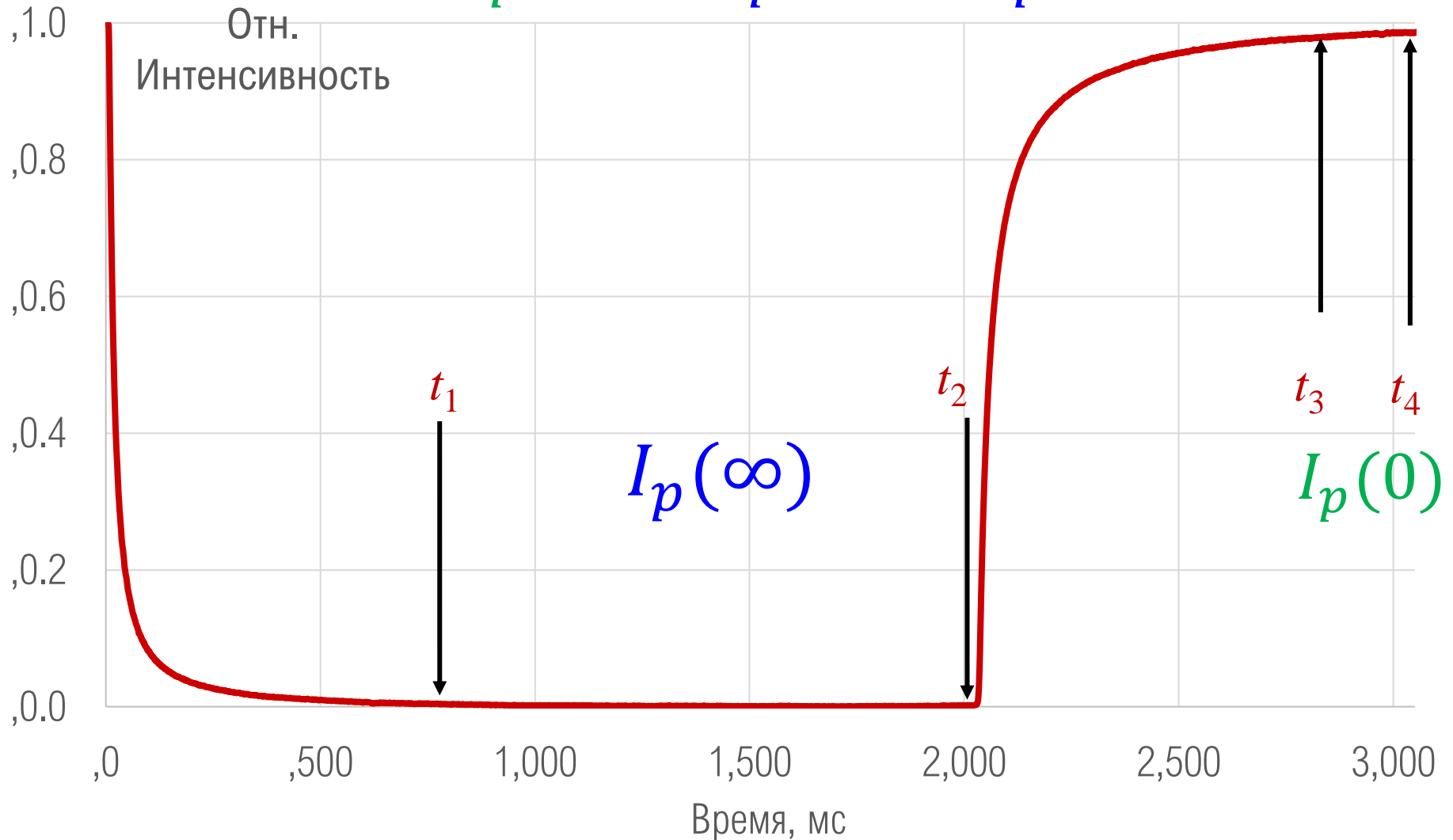
Детектор

Термолинза

Профиль температуры и, как следствие, показателя преломления

Сигналы в термолинзовой спектроскопии

$$\vartheta = (I_p(0) - I_p(\infty)) / I_p(\infty)$$



Термооптические методы

$$\Delta T = f(\epsilon l c)$$

- Как в спектрофотометрии
закон Бугера-Ламберта-Бера

$$\Delta T = f(I_0)$$

- Как люминесцентная спектроскопия:
силовой (лазерный) метод

Нагрев 10^{-4} К

- **высокая чувствительность** измерений

Малое влияние
светорассеяния

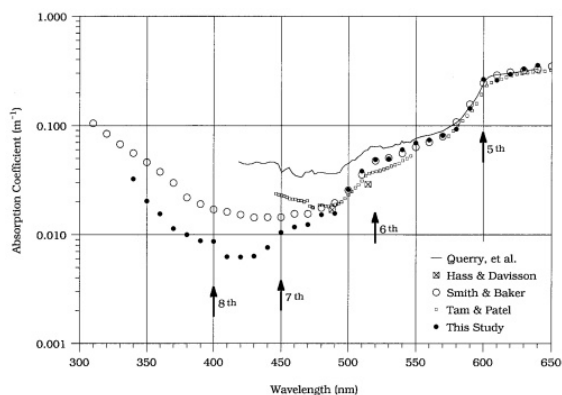
- Можно **разделить светорассеяние** и
светопоглощение

Основан на
светопоглощении

- Как в спектрофотометрии – основной
недостаток – **спектральная неселективность**

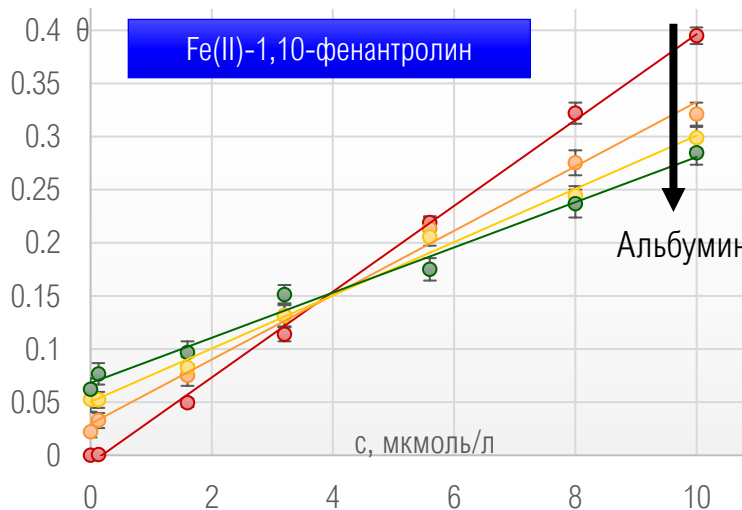
Фототермическая спектроскопия

Высокая чувствительность определения
(изменения температуры до 10^{-5} – 10^{-4} K)

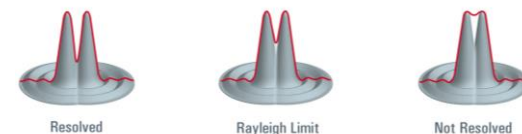


Спектры поглощения
(минимально влияние светорассеяния)

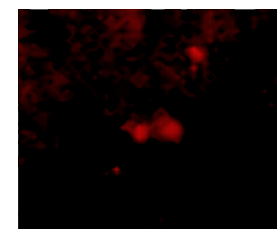
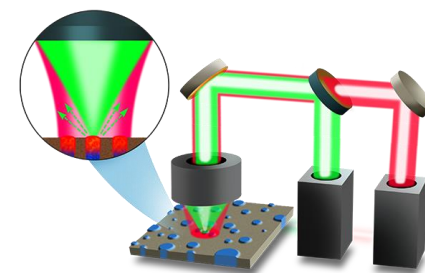
Дефектоскопия
Тепловая спектроскопия



Микроскопия



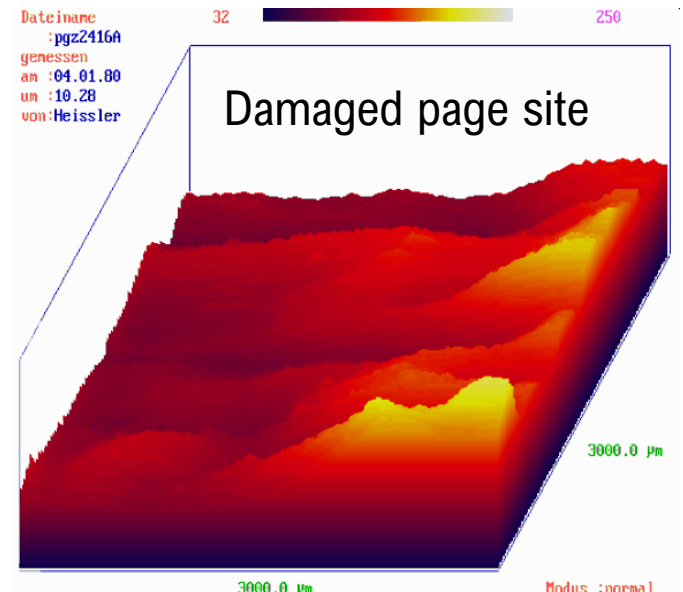
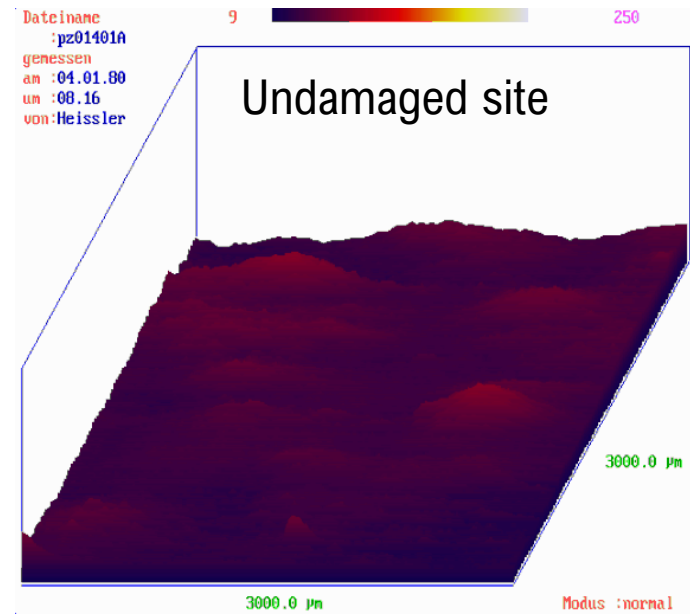
- Оптические свойства
- Тепловые параметры
- Акустические свойства



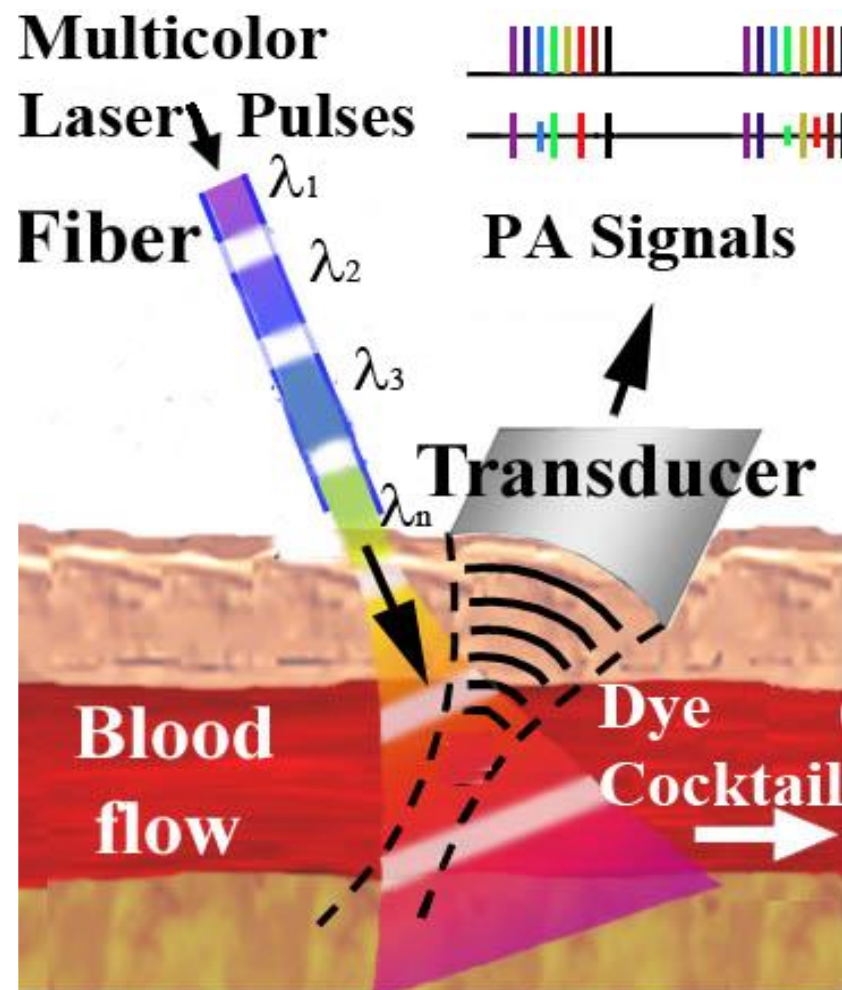
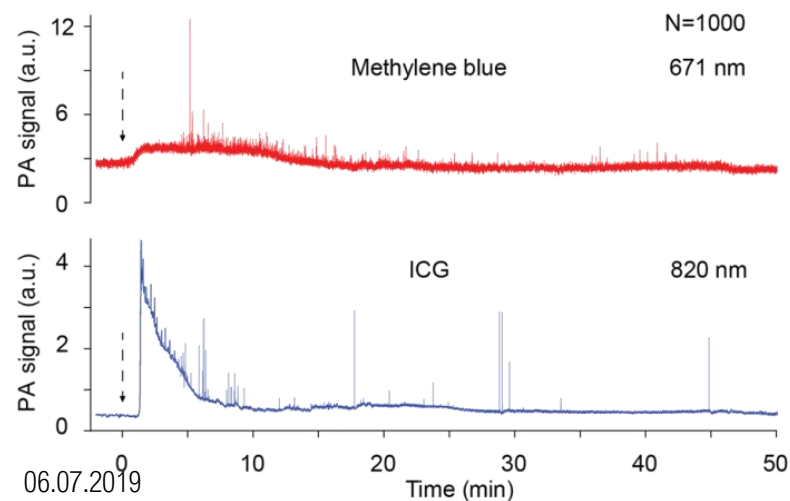
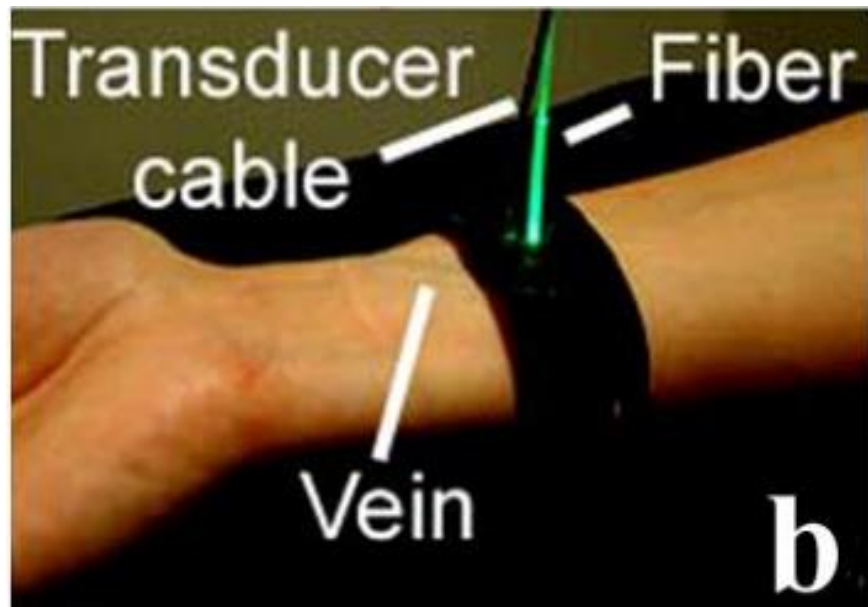
Мираж спектроскопия: реставрация Эрфуртской библии



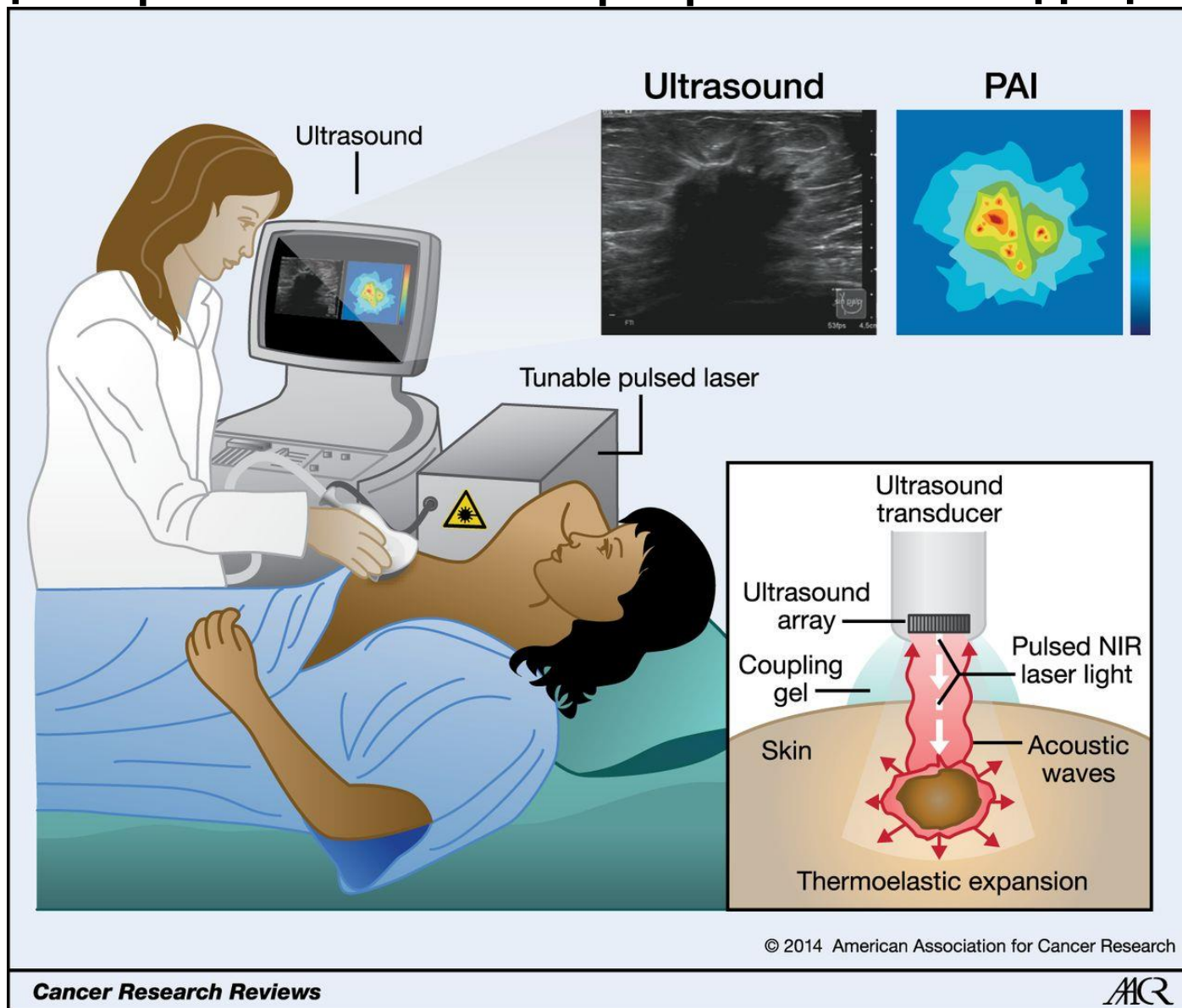
2002, FZK, Karlsruhe, Germany



Оптоакустическое определение объема циркулирующей крови



Принцип применения ОА картирования в медицине



06.07.2019

Медицинские ОА приборы (iThera)

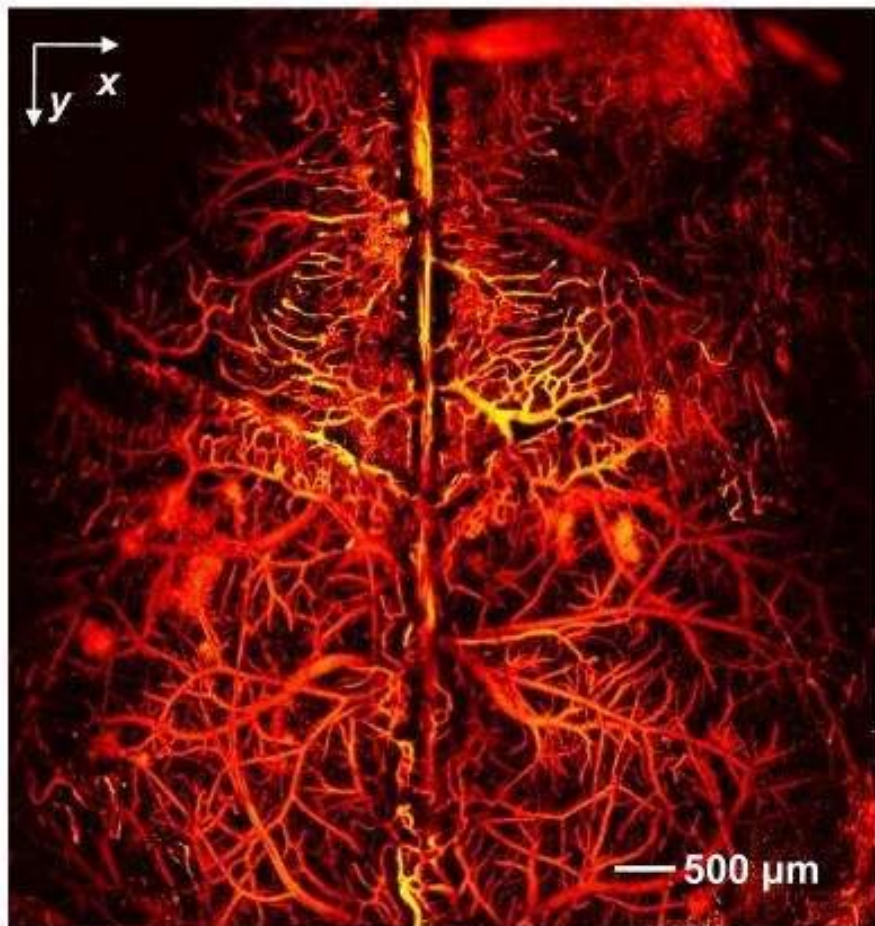


MSOT Acuity, сердечно-сосудистые тесты

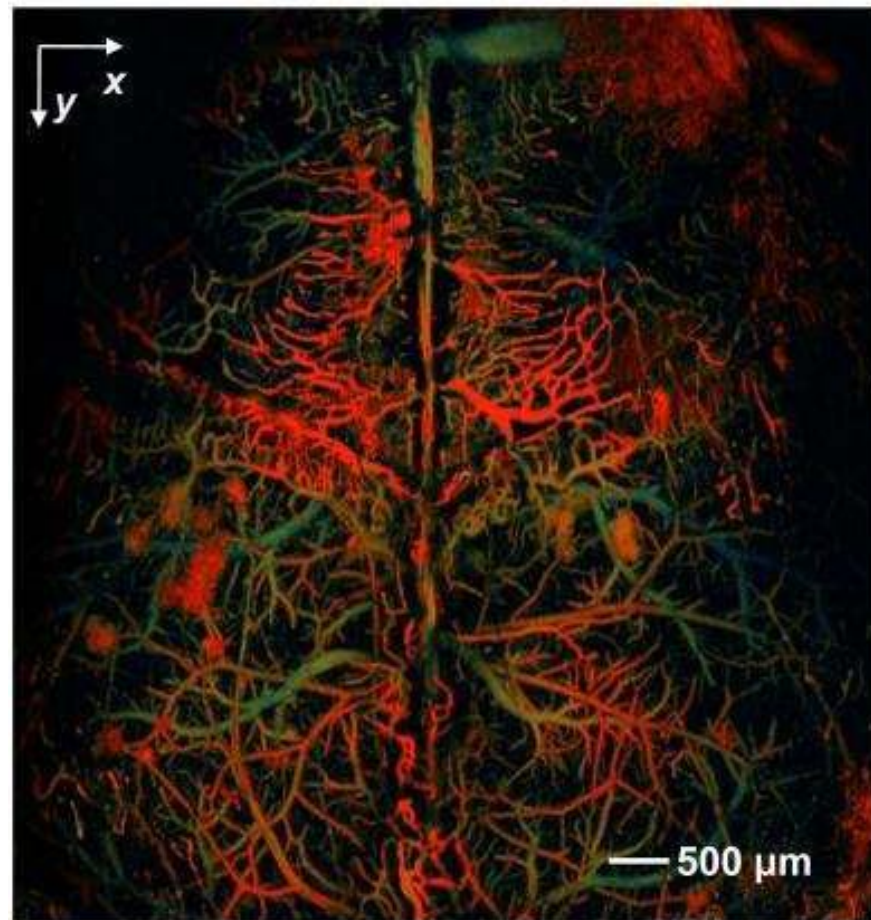


RSOM Explorer C50, исследования кожи

Оптоакустические карты мозга мыши



0 1 PA amplitude



0 1 Oxygenation saturation (sO_2)

Продолжение следует...

