<u>Лекция 4.</u> Группа веществ, изолируемых из биологических объектов минерализацией («металлические» яды). Физические методы анализа «металлических» ядов.

Вопросы:

1. Сущность физических (элементных) методов.
2. Основной перечень физических методов определения элементов в биологических объектах (сравнительная характеристика отдельных методов).

I. Сущность физических (элементных) методов.

Общая характеристика

Возникновение аналитических сигналов в физических методах

1 этап – атомизация пробы – образование свободных атомов под действием высоких температур (атомный пар).

2 этап – Перевод в возбуждённое состояние атомов элементов под действием плазмы (электрон переходит с основного уровня на другой уровень с большей энергией).

3 этап – Возвращение атома в исходное состояние (электрон переходит на основной уровень, и испускается квант энергии).

Общая характеристика методов элементного анализа

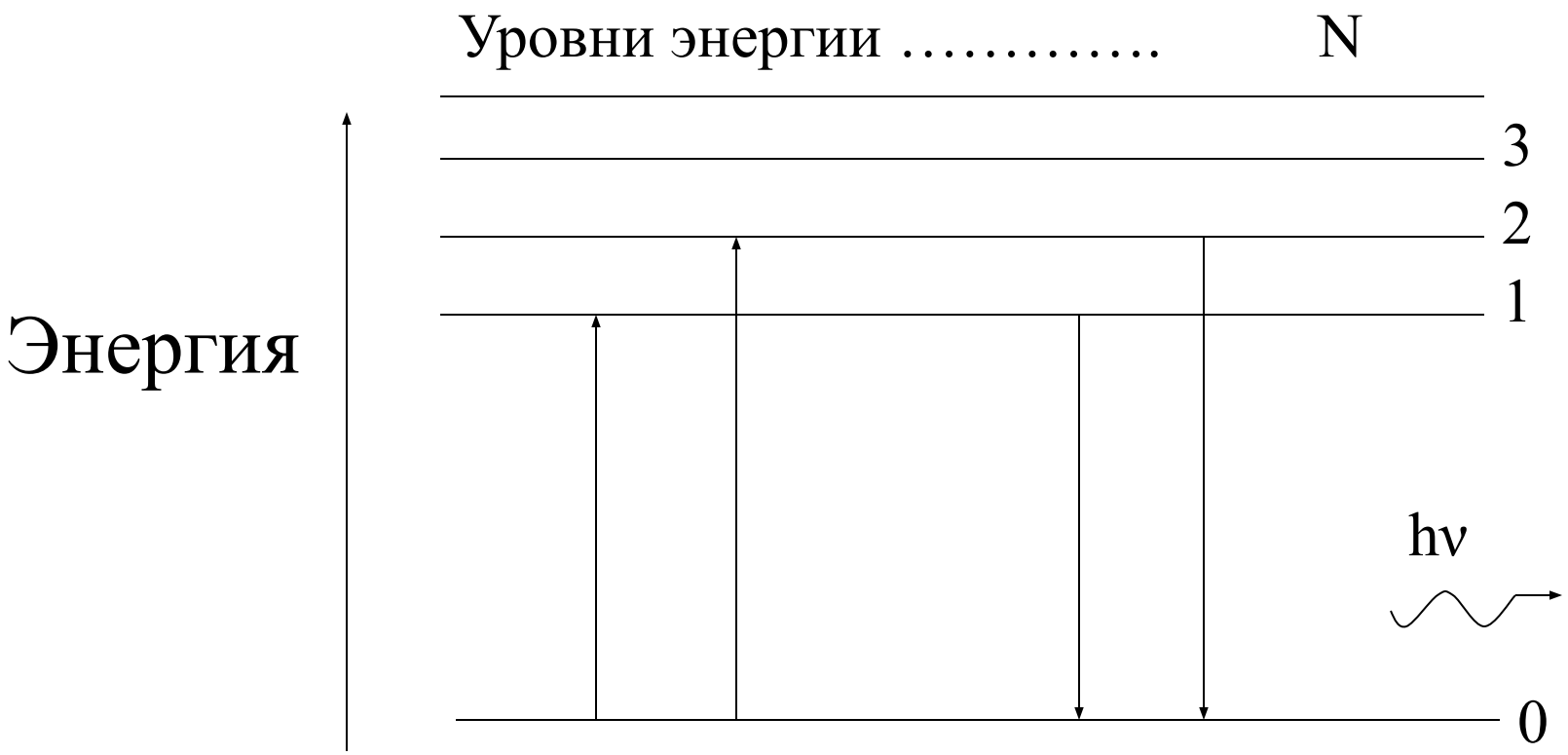

Рисунок. Электронные переходы между основным (0) и возбуждёнными (1,2) уровнями – причина происхождения атомных спектров

$$\Delta E_{1\to0} = E_1 - E_0 = h\nu_{1\to0} = h \cdot c / \lambda_{1\to0}$$ (1-я линия);

$$\Delta E_{2\to0} = E_2 - E_0 = h\nu_{2\to0} = h \cdot c / \lambda_{2\to0}$$ (2-я линия)

и т.д. где:

h – постоянная Планка;
ν и λ – частота и длина волны спектральной линии, отвечающей данному электронному переходу в соответствующей спектральной области.

К общей характеристике физических методов

1) Резонансные спектральные линии характеризуют эмиссионные спектры.

- Эмиссионные спектры атомов формируются в атомно-эмиссионном методе и фотометрии пламени.

2) В методах оптической атомной спектрометрии – переходы электронов, связаны с изменением орбитального квантового числа (переход – «оптический электрон»).

3) В методах рентгеновской спектрометрии – переход электронов между внутренними энергетическими уровнями (λ = 0,001 – 10 нм), с изменением главного квантового числа (ΔE = 4 -11 эВ).

а) Рентгеновский эмиссионный метод (качественный анализ)

б) Рентгено-флюоресцентный метод (качественный и количественный анализ).

4) Радиометрические методы – на явлении радиоактивности ядер.

- Радиоактивационный метод (γ-спектр).

II. Основные методы определения элементов в биологических объектах.

- Атомно-абсорбционная спектрометрия пламенная (ААС - пламенная)
- Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ЭТААС) или (ААС)
- Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП)
- Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП)
- Пламенная фотометрия

- Рентгенофлюоресцентная спектрометрия
- Нейтроноактивационный анализ
- Электрохимические методы (инверсионная вольтамперометрия, ионометрия, полярография и др.)
- Хроматографические методы
- Иммунохимические методы (ИФА, ПФИА и др.)

Преимущества и недостатки ЭТААС (ААС)

Преимущества	Недостатки
Чувствительность по разным элементам на 2-3 порядка выше, чем в ААС - пламенной	Короткий линейный калибровочный диапазон
Для анализа достаточны микролитровые объёмы образца	Помехи: - фоновая абсорбция - необходимость применения химических модификаторов матрицы
Умеренная стоимость анализа	Весьма медленный анализ, до 3 мин на одну реплику для одного элемента
Анализ твёрдых образцов без растворения. Возможность использования различных биообъектов (волосы, ногти и др.)	-
Пределы обнаружения (определения) достаточны для большинства элементов при нормальном уровне содержания (≈ 1 мкг/л)	-

Преимущества и недостатки АЭС-ИСП

Преимущества	Недостатки
Высокая скорость анализа	Пределы обнаружения недостаточны для определения некоторых элементов в биообразцах (As, Cr, Pb и др.)
Значительно более редкие и менее серьёзные проблемы с химическими, ионизационными и спектральными помехами по сравнению с ААС	Стоимость анализа от умеренной до высокой, однако она снижается с увеличением числа образцов
Для анализа необходим умеренный объём раствора образца – (1-2 мл)	Помехи: - спектральные наложения - влияние матрицы - самоабсорбция
Широкий линейный диапазон калибровки – свыше 6 порядков (граница опрделений до 1 мкг/л и ниже)	-

Пределы обнаружения некоторых элементов физическими методами (мкг/л)

Элемент	Пламенная ААС	ЭТААС (ААС)	АЭС - ИСП	МС – ИСП
As	150	0,03	2	0,0006
Cd	0,8	0,02	0,1	0,00009
Cr	3	0,04	0,2	0,0002
Pb	15	0,05	1	0,00004
Sb	45	0,05	2	0,0009
Hg	300	0,6	1	0,01
Mn	1,5	0,005	0,1	0,00007
Cu	1,5	0,01	0,4	0,0002
Ba	15	0,3	0,03	0,00002
Zn	15	0,002	0,2	0,0003

Примечание: По материалам зарубежной печати и по данным Центра биотической медицины (ЦБМ) РФ.

Спасибо за внимание!