

## 2. SPEKTROSKOPSKES ANALIZNE METODE

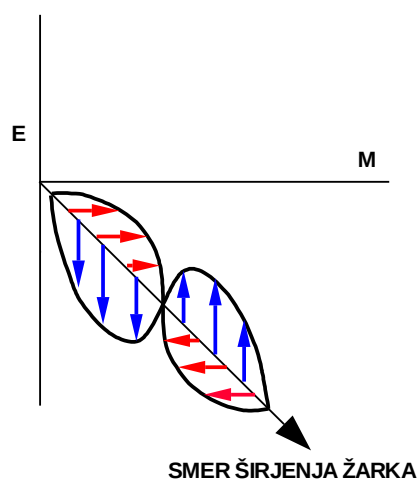
### UVOD

Spektroskopske analizne metode temeljijo na merjenju elektromagnetnega valovanja, ki ga emitirajo ali absorbirajo posamezne komponente v vzorcu. Glede na pojav, ki ga opazujemo, lahko spektroskopske metode razdelimo v emisijske, absorpcijske in fluorescenčne, glede na naravo snovi pa na metode atomske in molekulske spektroskopije.

Narava elektromagnetnega valovanja

Kot pove že sam pojem, vsebuje elektromagnetno valovanje tako električno kot tudi magnetno komponentno. Obe polji sta v ravnini pravokotni druga na drugo in pravokotni na smer valovanja (slika 1)

Slika 1.



Valovna dolžina je razdalja med dvema sosednjima vrhovoma oziroma dolinama vala. Enota za valovno dolžino je meter, običajno pa jo v spektroskopiji navajamo v manjših enotah (nm). Višino elektromagnetnega vala imenujemo amplitudo,  $A^2$  pa predstavlja intenziteto. Druga pomembna količina je frekvenca  $\nu$ , to je število valovnih dolžin v sekundi (enota  $s^{-1}$ ).

Osnovne zveze so naslednje:

$$c = \lambda \cdot \nu \quad c \dots\dots\dots 3,00 \times 10^{10} \text{ cm/sek}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \lambda \dots\dots\dots \text{valovna dolžina}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \lambda \dots\dots\dots \text{frekvenca}$$

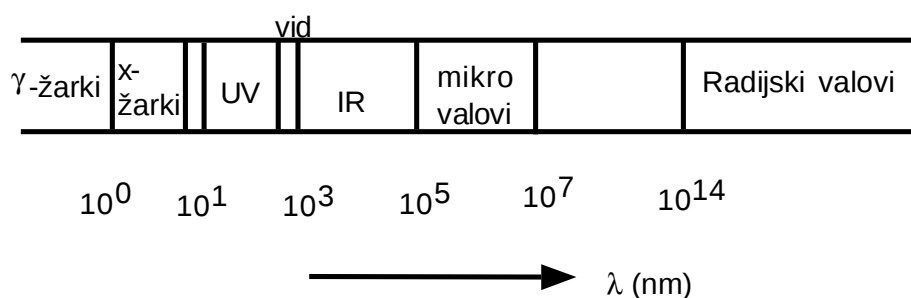
Čeprav lahko medsebojno delovanje svetlobe s snovjo v mnogih primerih opišemo z valovanjem (lom, uklon, odboj, sipanje), pa lahko pojave kot npr. emisija ali absorpcija opišemo s korpuskularno naravo svetlobe (diskreten energijski tok fotonov). Zvezo med energijo fotonov in valovno dolžino podaja naslednja zveza:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad E \dots \dots \dots \text{energija}$$

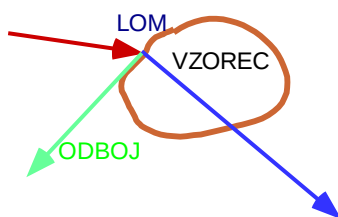
Spekter elektromagnetnega valovanja:

Pri spektroskopskih metodah lahko uporabljamo elektromagnetno valovanje od energijsko največjih gama žarkov (valovna dolžina  $10^{-12}$  m) do radijskih valov (valovna dolžina  $10^3$  m). Celotno območje elektromagnetnega valovanja imenujemo elektromagnetni spekter, ki je prikazan na sliki 2:

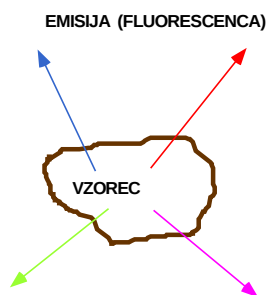
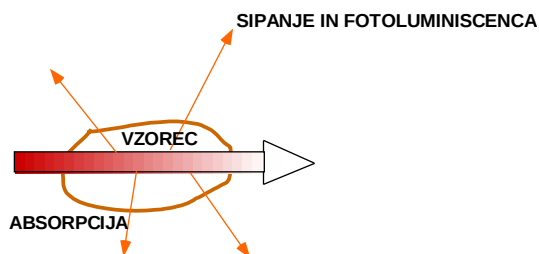
Slika 2. Spekter elektromagnetnega valovanja



Medsebojno delovanje elektromagnetnega valovanja in snovi je lahko različno. Če pri tem snov (atomi, molekule) sprejme energijo, imenujemo ta pojav **absorpcija**, pojav pri katerem snov odda del energije v obliki sevanja pa **emisija**. Del svetlobe, ki pride v snov, se lahko tudi **siplje** na delcih ali pa se **odbija** (reflektira), lahko pa se pri prehodu skozi snov svetloba **lomi**.

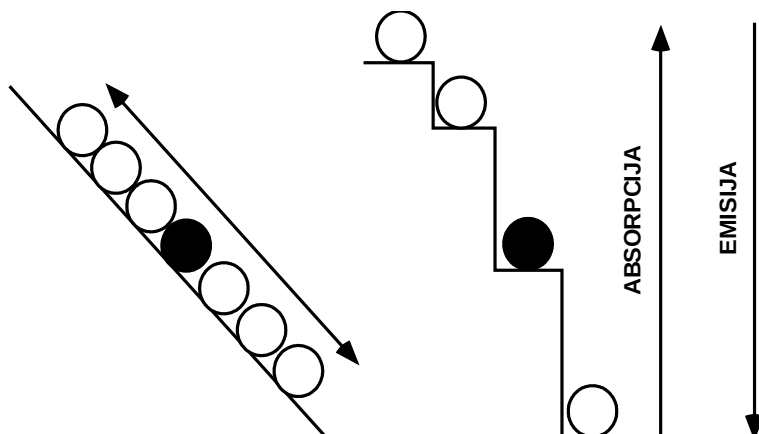


V tem delu bomo obravnavali le pojave, pri katerih snov (molekule, atomi) absorbirajo ali emitirajo energijo v obliki sevanja, saj je s temi pojavi povezanih več pomembnih analiznih metod (emisijska in absorpcijska spektrometrija).



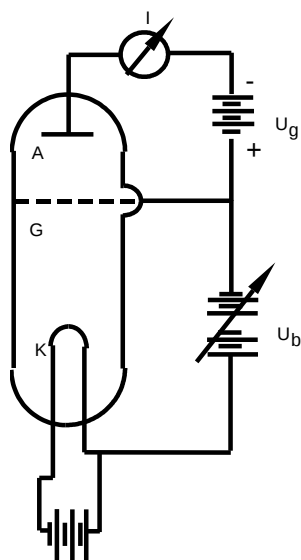
## EMISIJA IN ABSORPCIJA SVETLOBE

Atomi in molekule lahko absorbirajo le točno določene kvante elektromagnetnega valovanja (svetlobe) z energijo  $h \cdot \nu$ . Enako velja tudi pri emisiji. Razliko med »zveznimi« in »kvantiziranimi« (skokovitimi) prehodi lahko ponazorimo z naslednjo sliko:



Zvezno kotaljenje kroglice po strmini nam ponazori transferzalno gibanje atomov ali molekul v raznih smereh. Takšno gibanje je značilno npr. za atome in molekule v plinih. Če jim dovedemo energijo (segrevanje), bo njihovo gibanje (transferzalno) hitrejše. Kvantizirane prehode pa v atomih ali molekulah ponazarja krogla na stopnicah; kroglo lahko dvignemo ali spustimo le na določen »energijski« nivo, ki ga predstavlja posamezna stopnica, vmesna stanja niso možna. Število stopnic predstavlja število možnih energijskih stanj v atomu ali molekuli.

Kvantno naravo absorpcije ali emisije pri atomih sta opisla leta 1914 J. Franck in G. Hertz (Franck-Hertzov poizkus). Shema aparature, ki sta jo pri poskusu uporabila je prikazana na sliki...



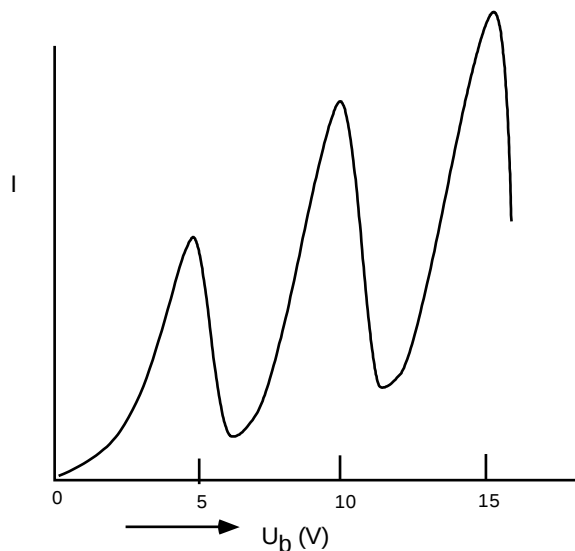
Bistvo poskusa je v naslednjem: elektrone, ki jih oddaja vroča katoda in imajo zelo majhno energijo (hitrost), pospešimo s pozitivno elektrodo ( $V_1$ ), ki je v obliki mrežice. Napetost na tej elektrodi lahko spreminjamo in s tem dobijo elektroni dovolj kinetične energije, da lahko potujejo skozi prostor, ki je napolnjen z enoatomarnim plinom (Ar, Ne, He, pare Hg). Tlak plina je nizek (nekaj Pa), tako da elektron na svoji poti zadene atom plina v povprečju samo enkrat. Trki so lahko prožni ali neprožni. Pri prožnih trkih imata oba delca po trku (elektron in atom) enako energijo kot pred trkom. Elektronom, ki so prešli prostor v smeri kolektorja merimo njihovo energijo, ko padejo na detektor. Elektroni z majhno kinetično energijo kolektorja ne dosežejo, ker jih odbije mrežasta elektroda ( $V_2$ ) z negativnim potencialom. S spreminjanjem potenciala mrežaste elektrode lahko ločimo elektrone z različno energijo.

Pri tem poskusu so ugotovili, da so trki med atomi in elektroni z nizko energijo prožni. Tako so imeli vsi elektroni, ki smo jih pospešili med katodo in prvo elektrodo ( $V_1$ ) z

napetostjo 2V (dobili so energijo 2 eV) po trkih z atomi enako energijo. Če večamo energijo elektronov pred trki ostane njihova energija po trkih enaka do neke vrednosti. Pri večjih energijah postanejo trki neprožni, zato imajo elektroni po trkih manjšo energijo. Pri trkih so elektroni izgubili točno določen del svoje energije. Tako imajo npr. elektroni energijo 6 eV po trkih z atomi neona enako energijo kot pred trki. Enako velja za energije 10 ali 14 eV. Če pa povečamo energijo elektronov na 20 eV, je energija po trkih 3,4 eV, kar dokazuje, da so atomi neona absorbirali 16,6 eV energije (neprožni trki). Pri energiji 25 eV imajo elektroni po trkih energijo 8,4 eV, kar potrjuje prejšnjo trditev.

Podobne rezultate dobimo tudi pri drugih atomih. To dokazuje, da lahko atomi sprejmejo le točno določeno količino energije. Podobne, vendar zahtevnejše poskuse lahko izvedemo z absorpcijo svetlobe z atomi natrija ali določenimi molekulami v plinskem stanju. Ti pojavi nam pomagajo razložiti absorpcijo in emisijo svetlobe, oziroma nastanek absorpcijskih in emisijskih spektrov atomov in molekul.

S pomočjo slike si lahko procese pri neprožnih trkih elektronov z atomi (absorpcija energije) pojasnimo na sledeč način:



Pred trkom z elektroni se elektroni v atomih neona nahajajo v stanju z energijo  $E_0$  (osnovno stanje). Pri trku je atom (neona) prejel določeno energijo od elektrona (16,6 eV) in prešel v višje elektronsko vzbujeno stanje  $E_1$ . Razlika med energijami teh stanj znaša torej 16,6 eV. Če bi povečali energijo elektronov, bi opazili še višja vzbujena stanja  $E_2$ ,  $E_3$  itd. Energija, ki jo absorbirajo atomi, da preidejo v to stanje je različna

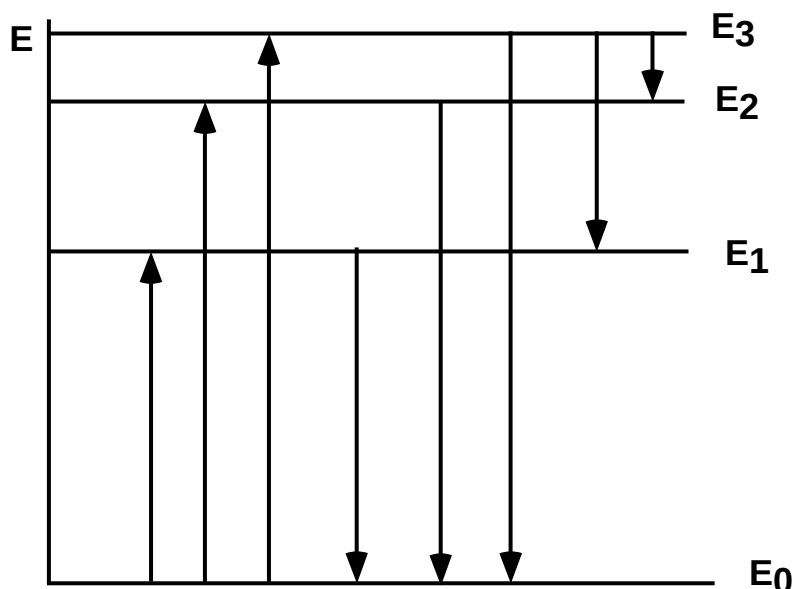
$E_2-E_0$  in  $E_3-E_0$  in predstavlja točno določeno vrednost. Življenska doba atomov v vzbujenih stanjih  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  je zelo kratka (manj kot  $10^{-8}$  s), zato se elektroni vračajo v nižja stanja in pri tem oddajajo energijo (sevajo-emitirajo) svetlobo z določeno valovno dolžino. Sevanje je vzrok za nastanek atomskih emisijskih spektrov v različnih področjih valovnih dolžin.

Podobno lahko dokažemo energijske prehode tudi v molekulah.

### Emisija atomov in molekul

Vzbujeni atomi in molekule lahko sevajo v širokem spektralnem območju, vendar je v analizi spektroskopiji najpomembnejše področje med  $10^{-10}$  m in  $10^{-6}$  m (X-žarki, UV in vidna svetloba). To področje je povezano s prehodi (vzbujanjem) notranjih lelektronov (X-žarki) v atomih in zunajih elektronov v atomih oziroma elektronov v molekulskih orbitalah (molekule).

Elektroni se v atomih in molekulah nahajajo na določenih energijskih nivojih (orbitalah). Gibanje elektronov lahko opišemo z verjetnostjo, da se elektron nahaja na določenem mestu v določenem času. Govorimo o verjetnostni prehodov med različnimi stanji. Energijska stanja so karakteristična za določen atom (element) oziroma molekulo. Energijske orbitale v atomih lahko ponazorimo z energijskim



diagramom (slika):

V spektroskopiji ponazarjamo ta stanja in prehode med njimi z Grotrianovimi diagrami (slika).

Orbitale, na katerih so elektroni označujemo s kvantnimi števili ( $n$ ,  $l$ ,  $m$  in  $s$ ), od katerih sta za elektronske prehode pomembni glavno kvantno število ( $n$ ) in stransko kvantno število ( $l$ ).

Glavno kvantno število ima vrednosti  $n= 1, 2, 3 \dots$  in predstavlja energijo elektrona na tej orbitali. Stransko kvantno število  $l$  ima lahko vrednosti  $l=0, 1, 2, \dots, n-1$  in predstavlja prostorsko obliko orbital. Namesto številčne vrednosti za  $l$  uporabljamo v spektroskopiji spektroskopske simbole (terme), ki ponazarjajo energijska podstanja glede na njihovo glavno kvantno število.

$l$	0	1	2	3	4
simbol	s	p	d	f	g

Kvantni števili  $m$  (magnetno) z vrednostmi med  $+l$  in  $-l$  in  $s$  (spinsko) z vrednostmi  $+1/2$  in  $-1/2$  sta za osnovno razumevanje spektroskopskih pojavov manj pomembni.

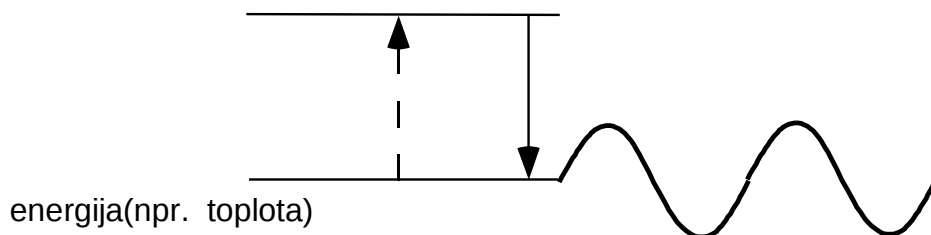
V atomski spektroskopiji so pomembni prehodi med posameznimi elektronskimi stanji, ki so kvantizirana, prehodi med njimi so povezani z določenimi izbirnimi pravili (verjetnost prehoda) in absorpcijo oziroma emisijo točno določene (kvantizirane) množine energije.

Ker so za absorpcijo oziroma emisijo svetlobe v UV in vidnem področju odgovorni prehodi zunanjih (valenčnih) elektronov, so v Grotrianovih diagramih prikazani le ti prehodi. Tako so na primeru natrija prikazani le prehodi, ki so povezani z emisijo glavnih spektralnih črt.

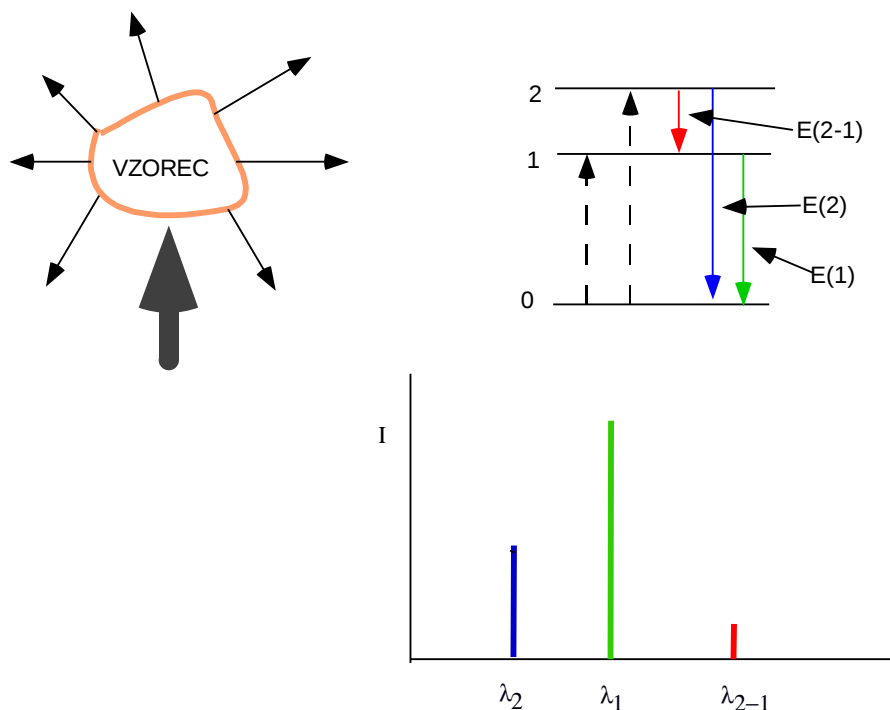
V normalnih pogojih je zunaj elektron v stanju  $3s$ , kar pomeni, da je v orbitali z glavnim kvantnim številom  $n=3$  in  $l=0$ . Če takemu atomu dodamo energijo (trki z elektroni, toplota, svetloba z določeno frekvenco ...) lahko elektro preide v energijsko višjo orbitalo ( $3p$ ,  $4p$ ,  $5p$  itd). Pri večjih energijah lahko pride do ionizacije, t.j. elektron

smo »dvignili« na stanje z glavnim kvantnim številom  $\infty$ , kar pomeni, da smo ga odstranili izven območja privlačnih sil jedra. Pravimo, da je atom elektronsko vzbujen in v zelo kratkem času preide v nižja energijska stanja. Pri tem običajno odda razliko v energijah  $\Delta E$  med stanjema  $E_2$  in  $E_1$  v obliki svetlobe.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = h \cdot c / \lambda$$



Tako je pri vzbujenem atomu Na najmočnejša emisijska črta z valovno dolžino 589,2



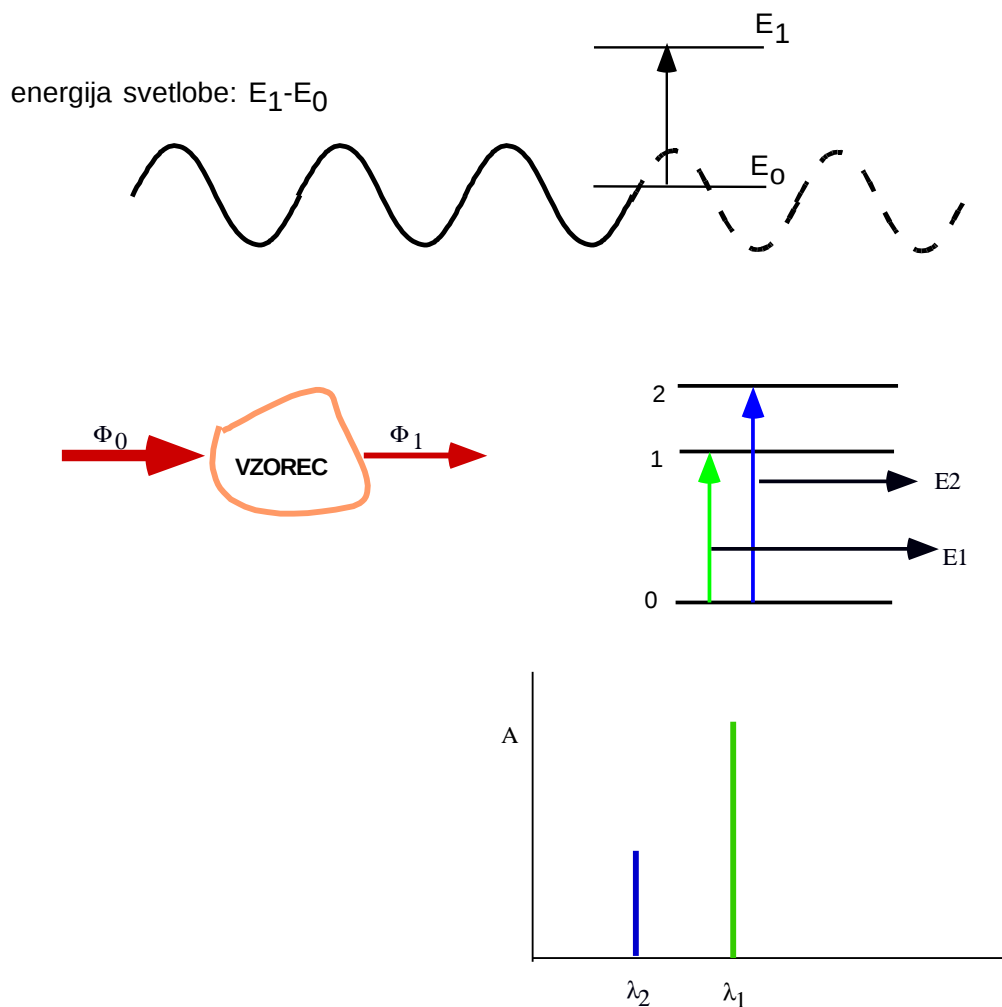
nm (rumena svetloba), ki ustreza prehodu elektrona iz vzbujenega stanja 3p v osnovno stanje 3s. V resnici imamo dve črti, ki se razlikujeta med seboj za 0,6 nm, ker ima 3p orbitala dejansko dve energijski vrednosti. Razen prehodov iz osnovnega stanja v vzbujeno stanje (absorpcija) in prehodov iz vzbujenih stanj v osnovno stanje (emisija), so možni tudi prehodi iz višjih vzbujenih stanj v nižja vzbujena stanja (npr. 4s v 3p) Število črt, njihova intenziteta in valovna dolžina je odvisna od števila



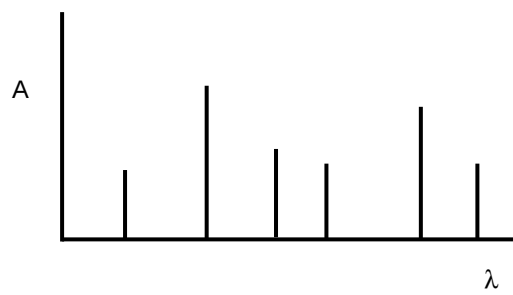
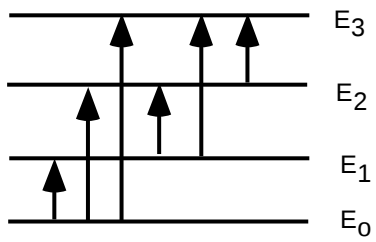
vzbujenih stanj in energije le-teh. Vsak element ima karakterističen emisijski spekter, ki je njegov »prstni« odtis, zato je tehnika emisijske spektrometrije idealna za kvalitativno identifikacijo vzorcev.

### Absorpcija svetlobe

Absorpcija svetlobe v snovi je ponazorjena z naslednjo sliko:



### Absorpcijski spekter atomov

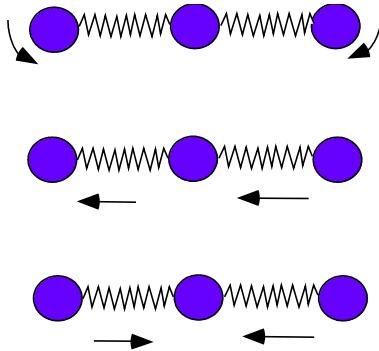


Molekularna spektroskopija:

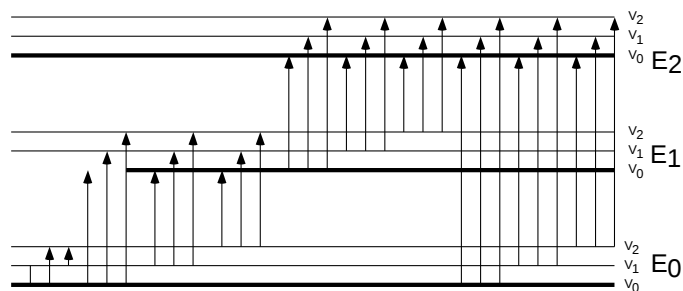
- elektronski prehodi
- vibracije molekul
- rotacije molekul

VRSTA SVETLOBE	pojav
UV	elektronski prehodi
vidna	elektronski prehodi
bližnji IR	vibracije molekul
daljnji IR	rotacije molekul

Vibracije troatomskih molekul

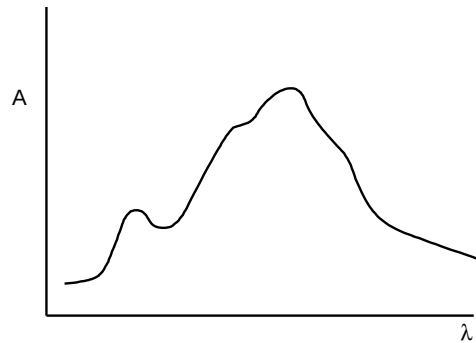


Prehodi elektronov v različna energetska stanja hipotetične molekule ( $E_i$  -elektronski prehodi,  $V_i$ -vibracijski prehodi)



Primer:

Molekularni absorpcijski spekter



Glavne spektroskopske metode so:

*1. Metode atomske spektroskopije:*

- emisijska plamenska spektrometrija
- emisijska spektrografija in spektrometrija
- primarna rentgenska spektrometrija
- atomska absorpcijska spektrometrija
- atomska fluorescenčna spektrometrija
- rentgenska fluorescenčna spektrometrija

*2. Metode molekularne spektrometrije:*

- spektrometrija v vidnem delu spektra (kolorimetrija, fotometrija)
- spektrofotometrija v UV delu spektra
- infrardeča spektroskopija
- molekularna fluorescenčna spektrometrija

*3. Ostale metode:*

- jederska magnetna resonanca
- masna spektrometrija
- spektrometrija gama žarkov