

2.1. MOLEKULARNA ABSORPCIJSKA SPEKTROMETRIJA

Molekularna absorpcijska spektrometrija (kolorimetrija, fotometrija, spektrofotometrija) temelji na merjenju absorpcije svetlobe, ki prehaja skozi preiskovano raztopino. Absorpcijo merimo v ultravijoličnem, vidnem in infrardečem spektralnem območju, navadno pri absorpcijskem maksimumu, ali pa posnamemo spekter - $A = f(\lambda)$ v širšem spektralnem območju in sklepamo iz njegove oblike na kvantitativno in kvalitativno sestavo preiskovane raztopine (ali trdnega vzorca). Spektrofotometrijo v vidnem območju uporabljamo predvsem za kvantitativno določevanje posameznih elementov (ionov), ki jih prevedemo v obarvano obliko s primerno kemično reakcijo. Spektrofotometrija v ultravijoličnem in infrardečem spektralnem območju je pomembna za analizo organskih spojin.

Za absorpcijo svetlobe velja Beerov zakon

$$\log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = A = k \cdot b \cdot c$$

kjer je I_0 jakost svetlobe vpadnega žarka, I jakost svetlobe po prehodu skozi snov, A je absorbanca (ekstinkcija), k molarni absorpcijski (ekstinkcijski) koeficient, b dolžina svetlobne poti skozi snov in c koncentracija določane zvrsti. Molarni absorpcijski koeficient je značilen za zvrst, ki absorbira svetlobo in se spreminja z valovno dolžino.

Žarek monokromatske svetlobe prehaja skozi raztopino, v kateri je N atomov oziroma molekul, ki absorbirajo svetlobo. V kratki razdalji od vstopa žarka se jakost vpadne svetlobe I zaradi absorpcije atomov in molekul zmanjša za ΔI . V večji razdalji je ta iznos še večji, ker narašča število delcev, ki svetlobo absorbirajo. I ni odvisen samo od števila delcev ΔN , ampak tudi od jakosti vpadne svetlobe I , medtem ko je $\Delta I/I$ konstanta pri danem številu N . Velja zveza:

$$\Delta I = -k \cdot I \cdot \Delta N$$

Pri neskončno majhnih spremembah lahko pišemo

$$dI/I = k dN$$

Če vzamemo, da je I_0 jakost svetlobe vpadnega žarka, tedaj je $I = I_0$, ko je $N = 0$. Po integraciji dobimo

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -k \cdot \int_0^N dN \qquad \ln \frac{dI}{I_0} = -k \cdot N$$

Število molekul N , ki absorbirajo svetlobo, je proporcionalno molarni koncentraciji c v danem volumnu in zanj velja

$$N = c \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot b \cdot s / 100$$

b ... dolžina poti žarka (cm)

s ... prerez (cm²)

iz česar sledi

$$\log \frac{I_0}{I} = -\frac{k}{2,303} \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot s \cdot b \cdot \frac{c}{100} \qquad \log \frac{I_0}{I} = k \cdot b \cdot c = A$$

V eksperimentalnih okoliščinah velja približek Beerovega zakona

$$A = \log \frac{I_{\text{topila}}}{I_{\text{raztopine}}} = \log \frac{I_0}{I}$$

kjer je I_0 jakost svetlobe pri prehodu skozi čisto topilo.

Kvantitativna analiza

Koncentracijo določenih spojin v spektrofotometriji določamo relativno. Koncentracijo snovi v raztopini neznanega vzorca določimo posredno iz umeritvene krivulje, Umeritveno krivuljo pripravimo s pomočjo serije standardnih raztopin znanih koncentracij.

Če snov močno absorbira v UV ali vidnem območju, jo lahko s spektrofotometrijo kvantitativno določimo (aromske spojine, MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). V drugih primerih dodamo reagent, ki tvori z določano snovjo obarvano spojino. Velike organske molekule često služijo kor kolorimetrični reagenti v anorganski analizi. Za določitev je bistveno, da je absorbanca stabilna, dokler ne izvršimo meritve. Absorbanca se tudi ne sme spreminjati pri manjših spremembah pH, temperature, množine dodanega reagenta itd.

Glavni problem v molekularni absorpcijski spektrometriji so motnje zaradi drugih komponent v vzorcu. Te namreč lahko tudi absorbirajo svetlobo pri izbrani valovni dolžini ali pa tvorijo z reagentom take spojine. Preden merimo absorbanco, moramo zato često odstraniti substance, ki motijo določitev (ekstrakcije, ionski izmenjevalci, elektroliza...).

Tabela 1: Določevanje nekaterih elementov (spektrofotometrija v VIS)

Element	reagent	Valovna dolžina, λ , nm
B	Krkumin	550
Fe	o-fenantrolin	510
Cu	Na-dietilditiokarbamat	436
Ni	diacetildioksim	445
Si	Na-molibdat	730 (izobutanol)
Cr	difenilokarbazid	545
Co	1-nitrozo-2-naftol	420
Mn	KJO_3	525
Ti	kromotropna kislina	470

Spektrofotometrija v UV:

največ jo uporabljamo za kvantitativno določevanje organskih spojin, ki vsebujejo določene funkcionalne skupine. Kvalitativna informacija je omejena zaradi širokih maksimumov in nespecifičnosti.

Tabela 2: Organske funkcionalne skupine in valovne dolžine absorpcijskih maksimumov:

Skupina	valovna dolžina, λ , nm
karbonilna	280
nitro	370
nitratna	300
alkiljodidna	250
alkilbromidna	200
kislinski kloridi	240
tiokarbonilna	330
azo	370

Valovna dolžina, pri kateri neka spojina absorbira svetlobo in pripada določeni funkcionalni skupini, zavisi od strukture molekule. Konjugiranje med skupinami ali z alifatskimi in aromatskimi dvojnimi vezmi povzroči premike proti daljšim valovnim dolžinam.

Spektrofotometrija v IR

Tabela 3: Identifikacija organskih spojin

Vez (spojina)	Valovna dolžina, μm
O-H (alkohol)	2,8-3,3
-NH ₂ (primarni amin)	2,9-3,0
C-H(aromatska)	3,2-3,3
C-H(alifatska)	3,3-3,7
C=N	4,2-4,6
C=O (ester)	5,7-5,8
C=O (kislina)	5,8-6,0
C=O (aldehid, keton)	5,8-6,0

Slika 2.1.1.
Načelna shema fotometra:
A: enožarkovni instrument
B: dvožarkovni instrument



