

SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

- SPEKTROSKOPIJA
- SPEKTROMetriJA

OPTIČNA SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

- ATOMSKA SPEKTROSKOPIJA
- MOLEKULARNA SPEKTROSKOPIJA

SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

- EMISIJA (FLUORESCENCA)
- ABSORPCIJA

SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

KALIBRACIJSKA FUNKCIJA

$$S = f(C_a, \lambda, X_i)$$

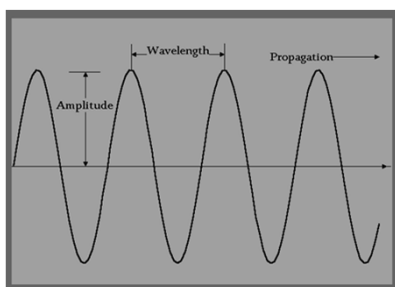
ANALITSKA FUNKCIJA

$$C_a = g(S)$$

Elektromagnetno valovanje



Elektromagnetno valovanje



Osnovne zveze

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

- **E.....energija v J**
- **νfrekvenca v Hz, s^{-1}**
- **λvalovna dolžina**
- **hPlanckova konstanta, $6,63 \cdot 10^{-34}$ Js**
- **chitrost svetlobe, $3,00 \cdot 10^8$ ms^{-1}**

Enote

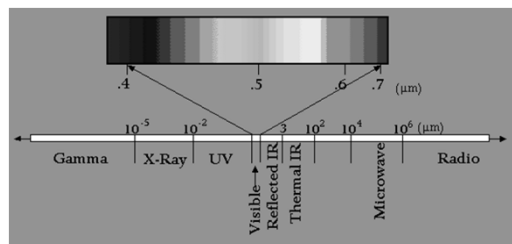
Enote za energijo

- J
- erg=10⁻⁷ J
- eV=1,6.10⁻¹⁹ J

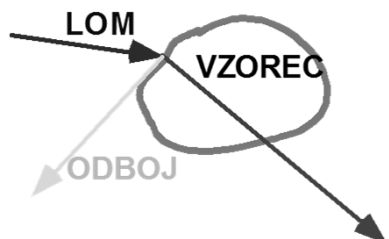
Enote za valovno dolžino:

- 1Å=10⁻¹⁰ m
- 1nm =10⁻⁹ m
- mm=10⁻⁶ m
- 1 eV 1240 nm

Spekter elektromagnetnega valovanja



Interakcija med svetlobo in snovjo



SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

- SPEKTROKEMIJSKI POJMI
- OSNOVNO STANJE
- VZBUJENO STANJE

SPEKTROSKOPIJA-POJMI IN DEFINICIJE:

SPEKTROSKOPIJA (SPECTROSCOPY) : Veda, ki preučuje interakcije med materijo in elektromagnetnim valovanjem

Atomic spectroscopy: Atomska spektroskopija
Molecular spectroscopy: Molekularna spektroskopija

SPEKTROMetriJA (SPECTROMETRY):

Kvantitativno merjenje intenzitete elektromagnetnega valovanja

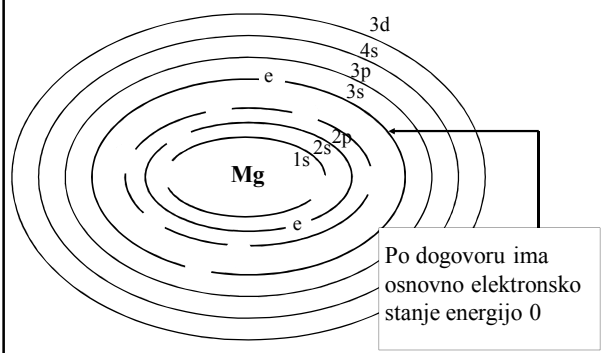
Interakcije elektromagnetnega valovanja s snovjo

Vrsta valovanja	Val. Dolžina	Interakcija
γ	<10 nm	Emisija jedra
X-žarki	<10 nm	Prehodi notranjih elektronov
UV	10-380 nm	Elektronski prehodi
Vid.	380-800 nm	Elektronski prehodi
IR	800 nm-100 μ m	Interakcije v vezeh
Radijski valovi	m	Jedrski absorpcija

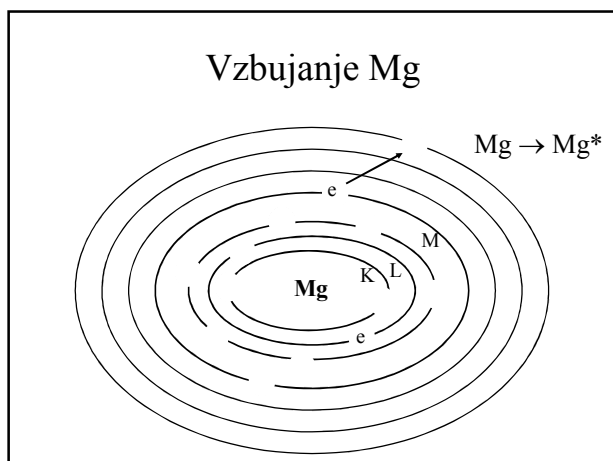
Elektronska konfiguracija Mg

	K	L	M
Mg	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2$
Mg ⁺	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^1$

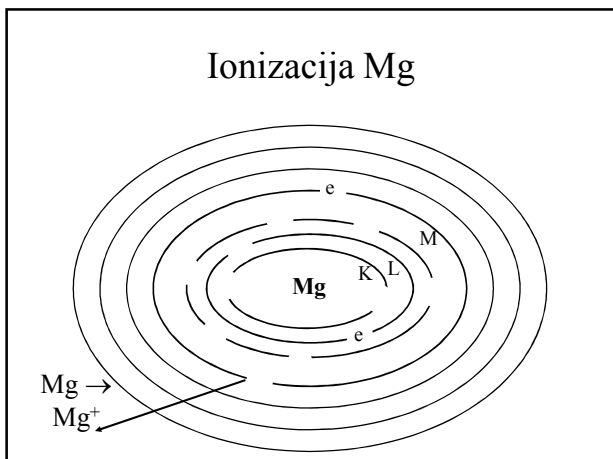
Elektronska konfiguracija Mg



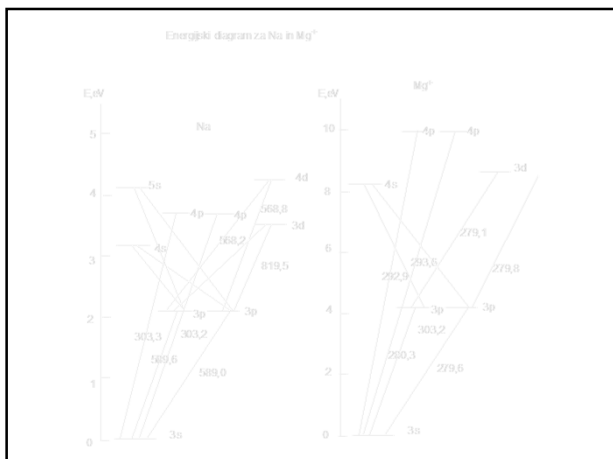
Vzbujanje Mg



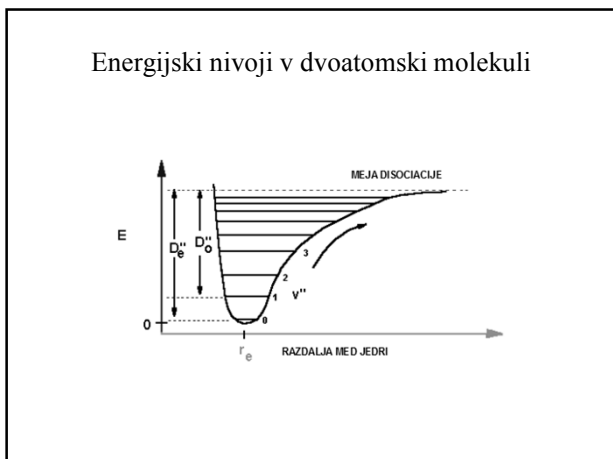
Ionizacija Mg



Energijski diagram za Na in Mg⁺



Energijski nivoji v dvoatomski molekuli



Molekularna spektrometrija

Absorpcija
Fluorescenca

Pojavi v snovi (posledica interakcije EM valovanje - snov):

- Elektronski prehodi
- Vibracije
- Rotacije

Molekularna spektrometrija

Elektronski prehodi (UV-VIS):

Molekule:



Atomi:

Prehodi zunanjih elektronov

Molekularna absorpcijska spektrometrija

Vibracije (IR):

Sprememba dolžine vezi



Rotacije (IR):

Sprememba energije molekule zaradi rotacij

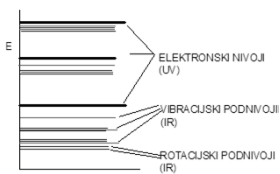
Molekularna absorpcijska spektrometrija

Proces absorpcije:

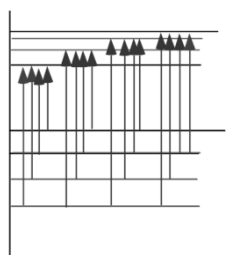
Vsako elektronsko stanje v molekuli spremlja niz vibracijskih nivojev

Vsak vibracijski nivo sestavlja več rotacijskih nivojev.

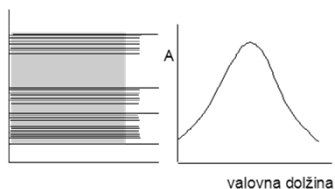
Molekularna absorpcijska spektrometrija



Absorpcija



Molekularni absorpcijski spekter



Molekularna absorpcijska spektrometrija

Kvalitativna analiza: UV/VIS, IR

Identifikacija snovi temelji na primerjavi absorpcijskega spektra neznanega vzorca z referenčno substanco

Predvsem IR spektroskopija!!!

Spektrofotometrija

Informacije:

UV/VIS: elektronski prehodi

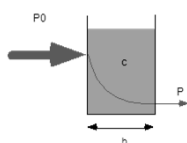
IR: interakcije v vezeh

Spektrofotometrija

Kvantitativna analiza
Osnova Beer-Lambert-ov zakon
Predvsem UV/VIS

Beerov zakon: Delež absorbirane svetlobe je eksponentna funkcija koncentracije in dolžine poti svetlobnega žarka skozi vzorec.

Spektrofotometrija



Spektrofotometrija - Beerov zakon

$$-\frac{dP}{dN} = K \cdot P$$

P.....intenziteta sevanja
N.....število delcev, ki absorbirajo
K..... konstanta

$$\int_0^P \frac{dP}{P} = -K \int_0^N dN \quad \ln \frac{P}{P_0} = -K \cdot N$$

Spektrofotometrija - Beerov zakon

Ker je število delcev, ki absorbirajo svetlobo (N) odvisno od koncentracije in dolžine poti, velja:

$$K \cdot N = k' \cdot b \cdot c$$

k' absorptivnost (in vključuje faktor za pretvorbo naravnega logaritma v desetiški logaritem)

Spektrofotometrija - Beerov zakon

$T = P/P_0$ Delež prepuščene svetlobe
(Transmitanca, prepustnost)

$$-\log(T) = A$$

$$A = abc$$

Aabsorbanca

Spektrofotometrija- primer1

Izračunajte absorbanco za raztopino, ki pri 450 nm prepušča 89% svetlobe!

$$T = 89/100 = 0,89$$

$$A = -\log(T) = -\log(0,89) = 0,051$$

Spektrofotometrija

Določevanje koeficienta absorptivnosti:
Uporaba standardnih raztopin! Raztopine z znano koncentracijo

Če izražamo koncentracijo v mol/L,
govorimo o molarnem absorpcijskem koeficientu - ϵ .

Spektrofotometrija- primer 2

Raztopina vsebuje 4,50 mg/L obarvane spojine. Izmerili smo absorbanco 0,30 pri 530 nm v 2 cm celici – kivetu. Izračunajte a!

$$A = a \cdot b \cdot c$$

a- Absorptivnost, A- Absorbanca, b- dolžina poti, c-koncentracija

$$a = A/b \cdot c = 0,30 / (2,00 \text{ cm} \cdot 4,5 \text{ mg/l}) = 0,33 \text{ cm}^{-1} \text{ mg}^{-1} \text{ l}$$

Spektrofotometrija-primer 3

Raztopina $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ ima absorbanco 0,20 pri 530 nm v 1,00 cm kivetu. Molarni absorpcijski koeficient (ϵ) je $10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Izračunajte koncentracijo $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ v raztopini!

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

$$C = A / (\epsilon \cdot b) = 0,020 \text{ M}$$

Spektrofotometrija-primer 4

Absorbanca raztopine z neznano koncentracijo MnO_4^- je 0,500 pri 525 nm. Pri enakih pogojih je absorbanca $1,0 \times 10^{-4}$ M raztopine 0,200.

Izračunajte koncentracijo neznanе raztopine!

$$\frac{A_x}{A_s} = \frac{\epsilon b c_x}{\epsilon b c_s} = \frac{c_x}{c_s}$$

$$C_x = 2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Predpostavili smo linearno odvisnost absorbanca od koncentracije!

Spektrofotometrija- merjenje absorbance

Vedno jo poizkušamo meriti pri valovni dolžini, ki ustreza maksimumu absorpcije.

To nam zmanjša napake, izboljša občutljivost in zniža mejo zaznave.

Spektrofotometrija- merjenje absorbance

Napake pri merjenju absorbance:

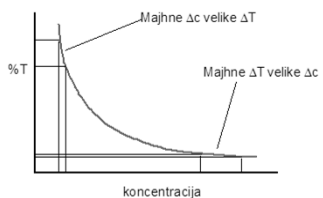
Nizke koncentracije: majhne koncentracijske spremembe povzročijo velike spremembe v prepustnosti (T)

Visoke koncentracije: spremembe v prepustnosti majhne.

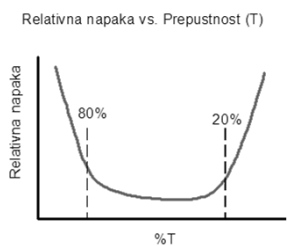
Optimalno območje:

T: 20-80%

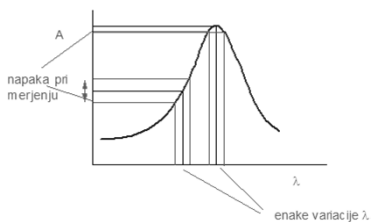
Spektrofotometrija



Spektrofotometrija



Spektrofotometrija



Spektrofotometrija

VEČKOMPONENTNI SISTEM

Absorbanca je aditivna količina!

$$A_T = \varepsilon_1 b_1 c_1 + \varepsilon_2 b_2 c_2$$

Če uporabimo isto kiveto:

$$A_T = (\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2) b$$

Spektrofotometrija-primer 5

Želimo določiti koncentracijo kovinskega kompleksa (MR), ki absorbira pri 522 nm ($\varepsilon = 1,18 \cdot 10^4$), v prisotnosti reagenta (R) s koncentracijo 1×10^{-4} M ($\varepsilon = 5,12 \times 10^2$) pri isti valovni dolžini.

Merjena absorbanca je 0,727 v 1,00 cm kiveti. Kakšna je koncentracija MR v raztopini?

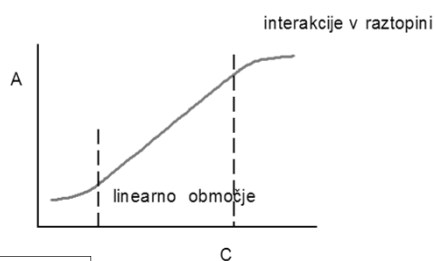
Spektrofotometrija- primer 5.(nadalj)

$$A_T = \varepsilon_{MR} c_{MR} + \varepsilon_R c_R$$

$$0,727 = 1,18 \times 10^4 c_{MR} + (5,16 \times 10^2)(10^{-4})M$$

$$c_{MR} = 5,72 \times 10^{-5} M$$

Spektrofotometrija



vpliv ozadja

Molekularna spektroskopija

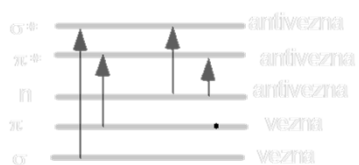
- IR spektroskopija: predvsem primerna za kvalitativno analizo
- Spektroskopija v vidnem in ultravijoličnem delu spektra (UV/VIS)
Navadno sta ti metodi povezani zaradi podobnih interakcij v molekulah, informacij, ki jih metoda daje in podobne instrumentalne opreme

Molekularna spektroskopija- UV/VIS

- Obravnavamo elektronske prehode
- Zaradi velikega števila možnih vibracijskih in rotacijskih stanj so spektri trakasti

UV/VIS spektrometrija

Za UV/VIS absorpcijo v organskih molekulah moramo imeti na razpolago energijo (val. dolž), ki ustreza določenim elektronskim prehodom



UV/VIS absorpcija

σ/σ^* prehodi
 potekajo pri velikih energijah ($\lambda < 150$ nm)
 Absorpcija pri taki energiji bi povzročila razpad vezi
 C-C, C-H, C-O, C-X

UV/VIS absorpcija

n/σ^* prehodi
 Snov mora vsebovati atome s prostimi elektronskimi pari (spojine, ki vsebujejo O, S, N in halogene)

Absorpcija poteka med 150 in 250 nm in je zelo intenzivna

UV/VIS absorpcija

	λ (maks), nm	ϵ (maks)
H₂O	167	1480
CH₃OH	184	150
CH₃Cl	215	140
CH₂NH₂	227	600

UV/VIS absorpcija

n π^* in π π^* prehodi

Molekule morajo imeti določeno stopnjo nenasičenosti (dvojne, trojne vezi, resonančne strukture)

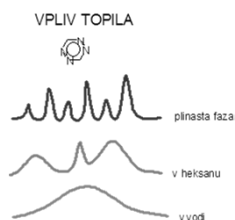
Intenzivna absorpcija (200-700 nm)

Če narašča stopnja nenasičenja, opazimo pomik absorpcije proti višjim λ .

UV-VIS absorpcija
n π in π π^* prehodi

	λ (maks) nm	ϵ (maks)
R-C=C-C=C-R	217	21000
alkini	178	10000
karbonili	186	1000
karboks. kisl	204	41
nitro skupina	280	100
aromati	204	7900
alkeni	177	13000

UV-absorpcija



UV/VIS absorpcija anorganskih zvrsti

- podobnost z organskimi molekulami (nitrati)
- prehodni elementi –kompleksi, kelati
- Interakcija med ligandi in delno zasedenimi d orbitalami elementov (polje ligandov - oktaedrično, tetraedrično...) povzroči razcep energetske nivoje d orbital

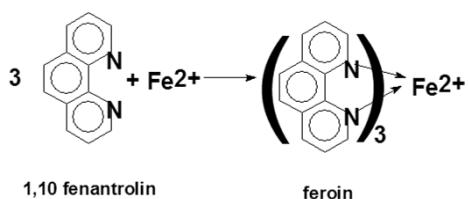
Razcep d energetske nivoje Cr(III)

Ligand	λ (maks)
Cl ⁻	736
H ₂ O	573
NH ₃	462
CN ⁻	380

UV/VIS absorpcija

- Kompleksi s prenosom naboja
Donorsko-akceptorski sistemi.
Nastali kompleksi imajo zelo veliko absorptivnost (nad 10000)
Primer Fe kelat z o-fenantrolinom

UV/VIS absorpcija-kompleksi s prenosom naboja



IR ABSORPCIJA

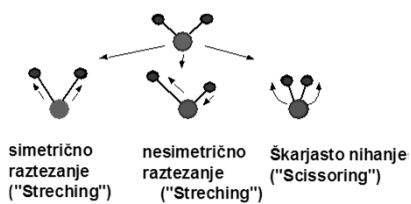
- Energija IR je premajhna za vzbujanja elektronov
- Absorpcija je omejena na **vibracijsko-rotacijske** nivoje
- Za tekočine in trdne snovi je molekulska rotacija omejena, zato so v tem primeru pogostejše vibracije

IR absorpcija

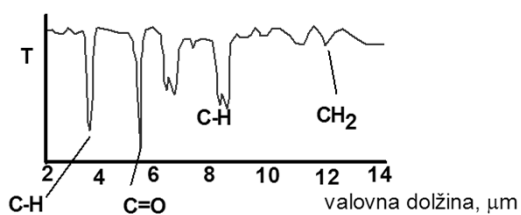
- Vibracije v molekuli določajo:
- Število atomov
- Vrste atomov
- Vrste vezi med atomi

IR spektroskopija je učinkovito orodje za karakterizacijo čistih organskih in anorganskih spojin

IR absorpcija-vrste vibracij



IR-spekter (primer)



IR absorpcija

Funkc.skupina	val število cm^{-1}	val. dolžina μm
C-H, alifatski	3000-2850	3,3-3,5
C-H, aromatski	3150-3000	3,2-3,3
O-H	3600-3000	2,8-3,3
C=O, aldehidi, ketoni	1740-1660	5,7-6,0
CH ₂ Cl	1300-1200	7,6-8,2
	850-890	13,2-14

Spektroskopija- izvori (I)

Izvori zveznega valovanja:

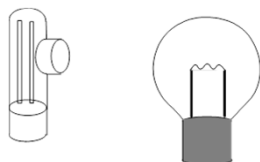
VIS

volframove žarnice (stabilen napajalnik!)

UV

devterijeve žarnice

Spektrofotometrija-izvori



Spektroskopija- izvori (II)

IR izvori:

Nernstov gorilec –cirkonijev oksid/itrijev
oksid 100-20 000 nm

Globar- SiC palica 1200-40 000 nm

Spektroskopija- izvori (III)

Linijski (črtasti) izvori:

Laserski izvori (UV/VIS, IR)

Uporabljamo jih, če potrebujemo visoke
intenzitete

Spektroskopija- izvori (IV)

Žarnica z votlo katodo AAS

Brezelektrodne visokofrekvenčne žarnice
(EDL)

Izvora za atomsko spektrometrijo!

Spektroskopija- Izbira valovne dolžine

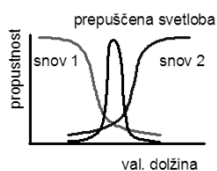
Monokromatorji
 Zanima nas lahko izbrana valovna dolžina
 Zanima nas območje valovnih dolžin (»scan«)
 Ne glede na izvor, ne moremo doseči absolutne
 monokromatske svetlobe
 Črtasti izvori so izpostavljeni Dopplerjevemu efektu
 Pri monokromatorjih pa moramo upoštevati
 konstrukcijske značilnosti (širina reže)

Spektroskopija- Izbira valovne dolžine (I)

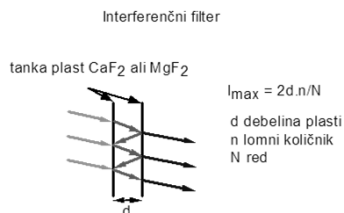
Filtri

Absorpcijski filtri
 Interferenčni filtri

Absorpcijski filtri



Interferenčni filtri



Spektroskopija-

Izbira valovne dolžine -Monokromatorji

Prizme:

Vidno, UV področje kremen

IR NaCl, KCl

Prednosti:

Omogoča izbiro valovnih dolžin v širokem območju

Cena

Slabosti:

Majhna disperzija (ločljivost)

Svetloba prehaja skozi material, zato je omejeno območje valovnih dolžin (absorpcija!)

Spektroskopija-

Izbira valovne dolžine -Monokromatorji

Uklonske mrežice

Število zarez/mm

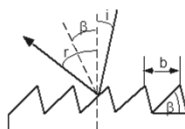
UV/vis 300-2000 črt/mm

IR 10-200 črt/mm

Število vpliva na ločljivost!

Uklonska mrežica

$$n\lambda = d(\sin i + \sin r)$$



i... vpadni kot
r...kot odbitega žarka
d...razdalja med zarezi
n...red uklona
 λ ...valovna dolžina

Spektroskopija-detektorji (I)

- Pretvorba optičnega signala v električni (merljivi) signal.
- Izbira detektorja zavisi od valovne dolžine!

Spektroskopija-detektorji (II)

Vrste detektorjev:	val. dolž.	Mejena količina	Področje
Fotočelica	150-1000	tok	UV/vis
Fotopomoževalka	150-1000	tok	UV/vis
»Solid state«	350-3000	tok ali napetost	
Termočleni	600-20000	tok	IR
termistorji	600-20000	upor	IR
Diode array	150-1000	tok	UV/vis
CCD			UV-VIS

Spektroskopija-detektorji (III)

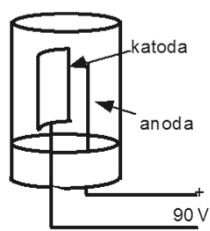
Fotocelica:

Fotoelektrični efekt: Foton, ki pade na katodo prekrito s posebno površino izbije elektron.

Merimo tok, ki je proporcionalen številu fotonov, ki padejo na fotokatodo.

Fotocelice imajo majhen »temni tok«, ki je posledica termičnih vplivov.

Fotocelica

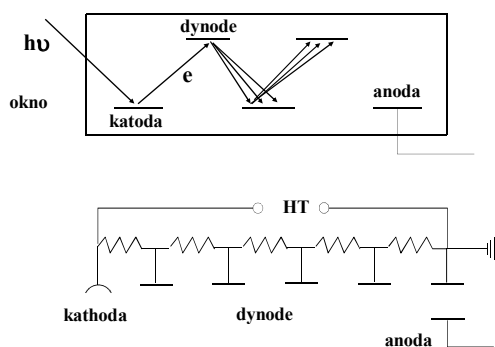


Spektroskopija-detektorji (IV)

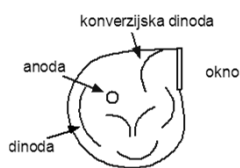
Fotopomnoževalke:

Podobno fizikalno ozadje kot pri fotocelicah, s tem, da primarni fototok ojačimo na seriji dinod.

Fotopomnoževalka



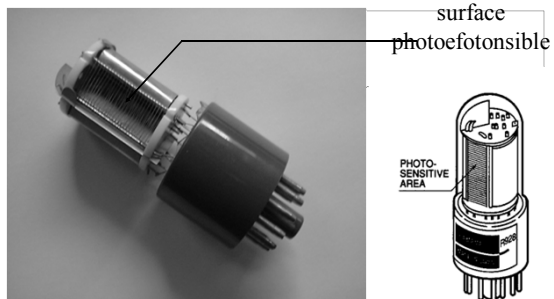
Fotopomnoževalka (I)



Fotopomnoževalka (II)

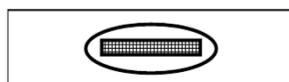


Fotopomnoževalka



Fotodiodni niz – "Diode array"

- Serija fotodiod, ki so razvrščene na integriranem vezju
- S to vrsto detektorja lahko hkrati merimo svetlobo različnih valovnih dolžin



Spektrofotometrija- instrumentacija

Instrumenti za UV-VIS spektrometrijo

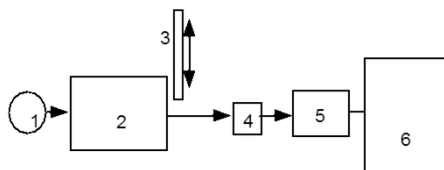
Instrumenti za IR spektrometrijo

Spektrofotometrija- instrumentacija

- Enožarkovni spektrometri
- Dvožarkovni spektrometri
- Večkanalni spektrometri
- Fluorimetri

Enožarkovni sistem

ENOŽARKOVNI SPEKTROFOTOMETER



1 svetlobni izvor
2 izbira valovne dolžine
3 zaklop

4 kiveta
5 detektor
6 zapis signala

Dvožarkovni sistem

