

SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

- SPEKTROSKOPIJA
- SPEKTROMETRIJA

OPTIČNA SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

- ATOMSKA SPEKTROSKOPIJA
- MOLEKULARNA SPEKTROSKOPIJA

SPEKTROSKOPIJA-POJMI IN DEFINICIJE:

SPEKTROSKOPIJA (SPECTROSCOPY) :

Veda, ki preučuje interakcije med snovjo in
elektromagnetnim valovanjem

Atomic spectroscopy: Atomska spektroskopija

Molecular spectroscopy: Molekulska spektroskopija

SPEKTROMETRIJA (SPECTROMETRY):

Kvantitativno merjenje intenzitete
elektromagnetnega valovanja

KEMIJSKA ANALIZA

- ANALIZA GLAVNIH KOMPONENT
- ANALIZA SLEDOV

MAKRO ANALIZA, SEMIMIKRO ANALIZA,
MIKRO-ANALIZA, ULTRAMIKRO ANALIZA
ULTRA-ANALIZA SLEDOV

SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

- EMISIJA
- fluorescenca
- luminiscenca
- fotoluminiscenca
- kemiluminiscenca
- ABSORPCIJA

SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

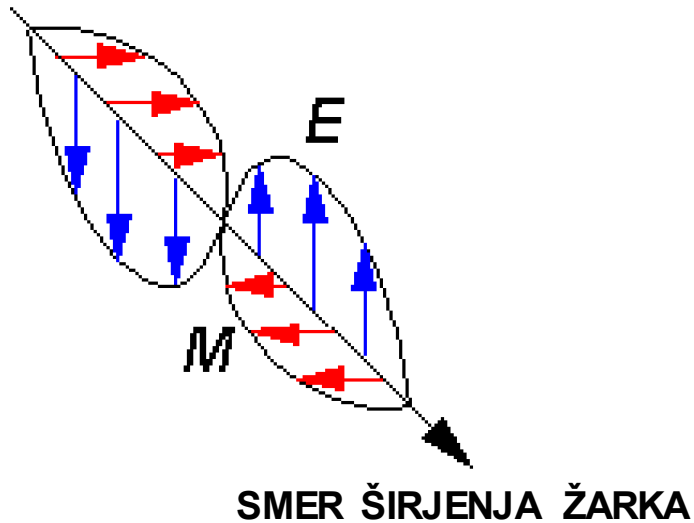
KALIBRACIJSKA FUNKCIJA

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

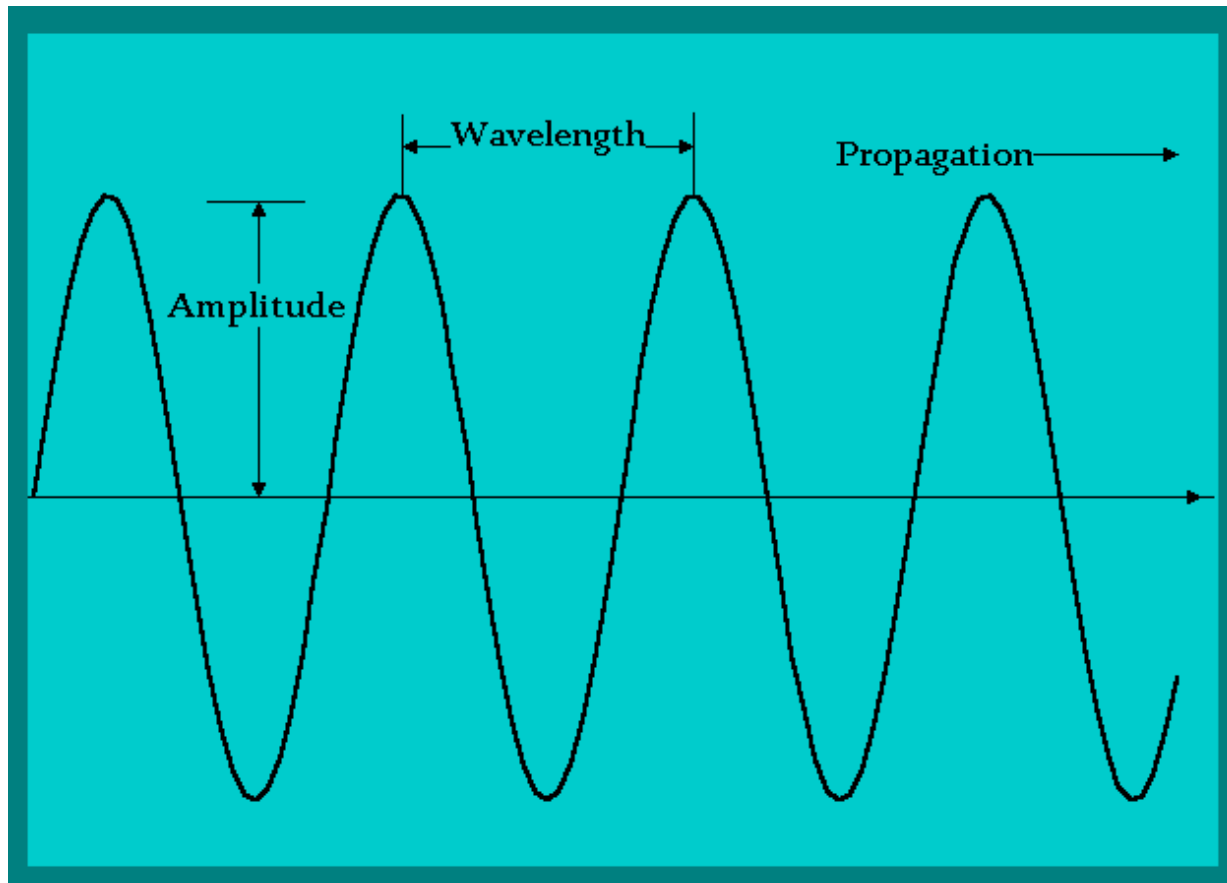
ANALITSKA FUNKCIJA

$$C_a = g(S)$$

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**
- **h.....Planckova konstanta, $6,63 \cdot 10^{-34}$ Js**
- **c.....hitrost svetlobe, $3,00 \cdot 10^8$ ms^{-1}**

Enote

Enote za energijo

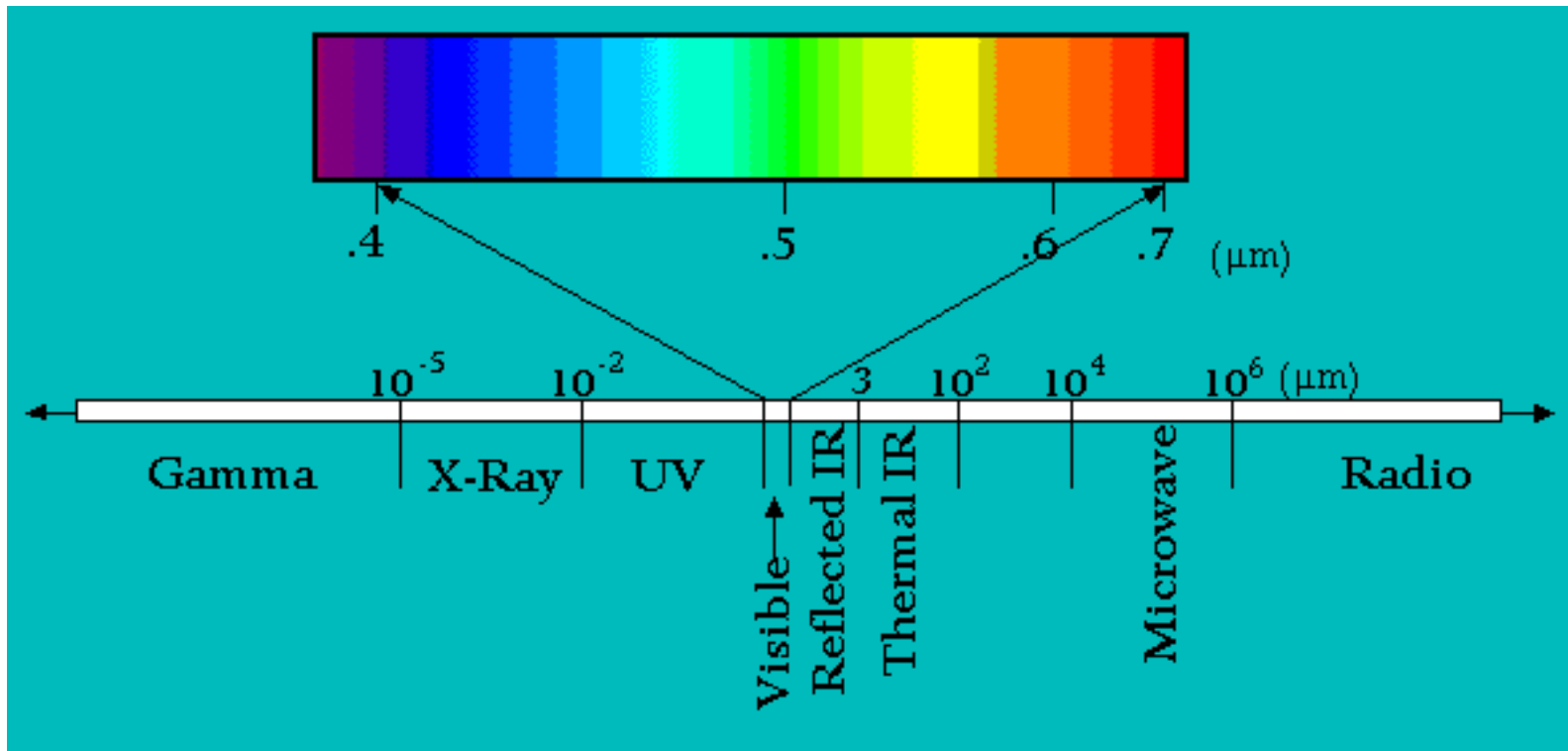
- **J**
- **erg=10⁻⁷ J**
- **eV=1,6·10⁻¹⁹ J**

Enote za valovno dolžino:

- **1Å=10⁻¹⁰ m**
- **1nm =10⁻⁹ m**
- **1μm=10⁻⁶ m**

- **1 eV 1240 nm**

Spekter elektromagnetnega valovanja



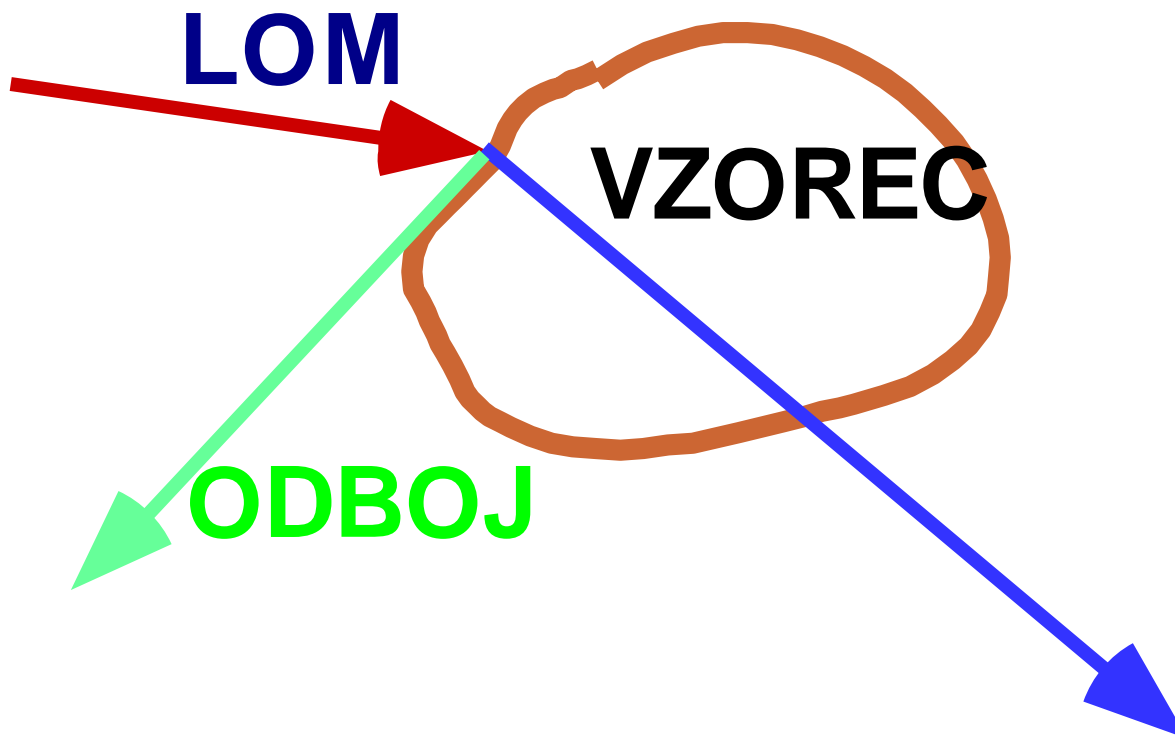
Področja valovnih dolžin v atomski spektroskopiji

- Vidni del spektra: 380-780 nm
- UV: < 380 nm
- pomembno področje v analizni kemiji: 160-770 nm
- trendi: 120-770 nm

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 μm	Interakcije v vezeh
Radijski valovi	m	Jedrska absorpcija

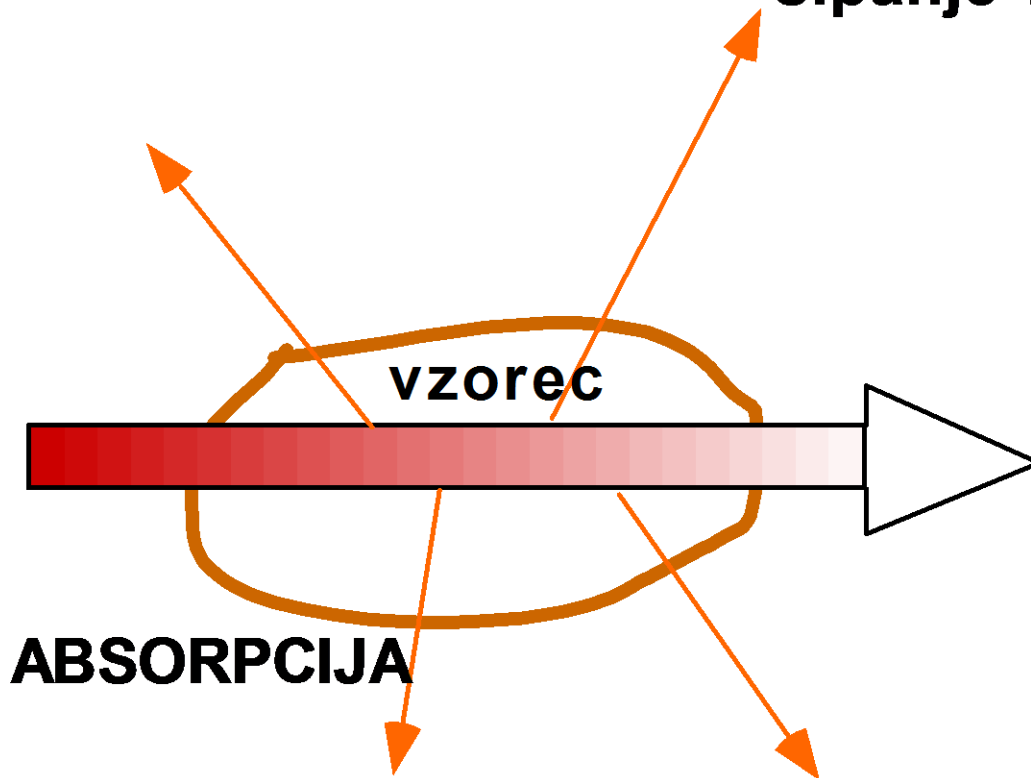
Interakcija med svetlobo in snovjo



Atomska spektroskopija

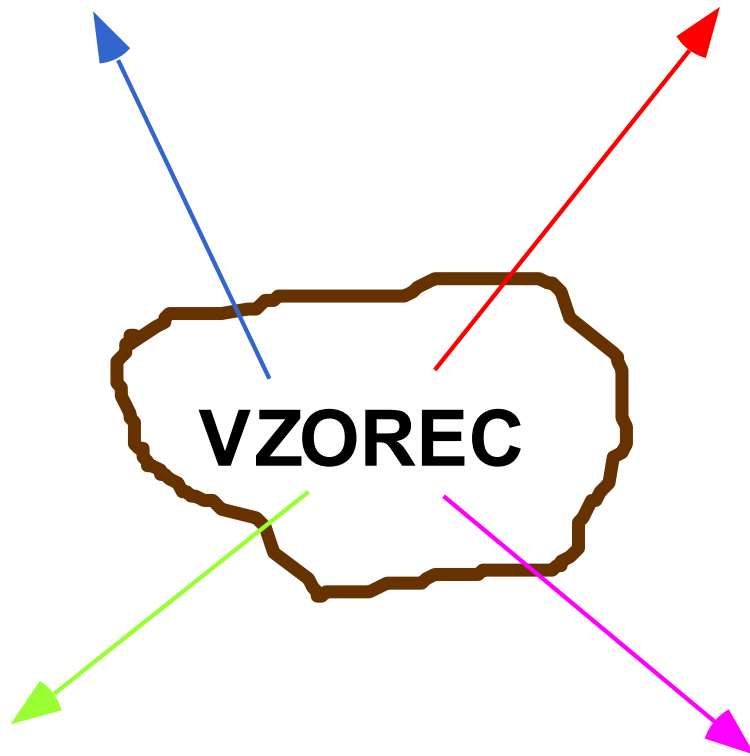
Absorpcija

sipanje in fotoluminiscenca



Emisija

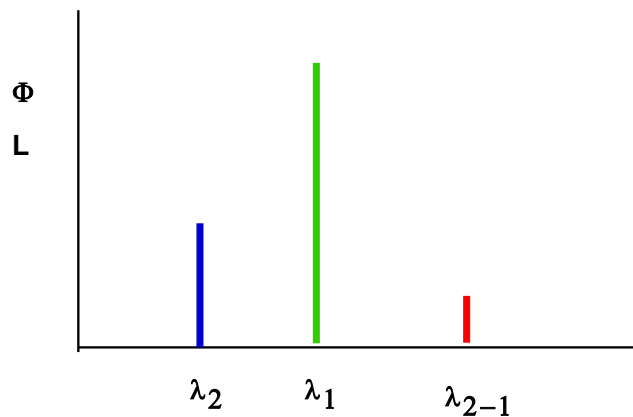
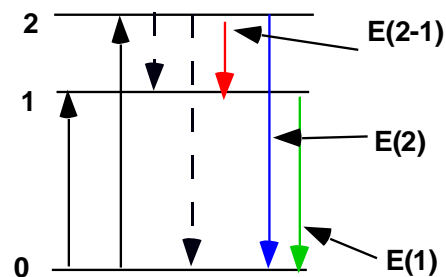
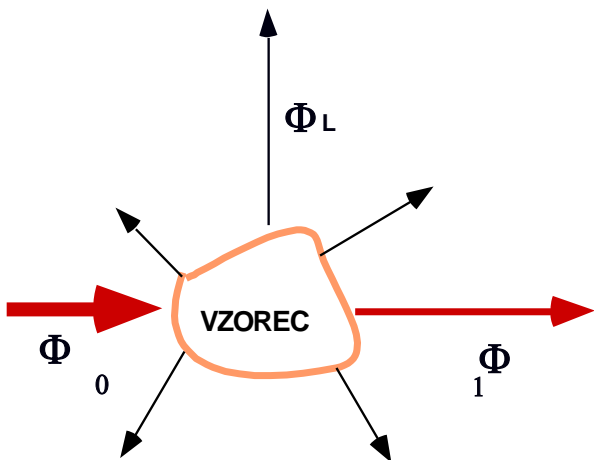
EMISIJA (FLUORESCENCA)



SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

- SPEKTROKEMIJSKI POJMI
(kvanтна stanja)
- OSNOVNO STANJE
- VZBUJENO STANJE

Absorpcija, emisija in fluorescenca



Atomski spektri

- **ZA ELEKTRONSKE PREHODE V ATOMIH SO ZNAČILNI ČRTASTI SPEKTRI**
- **Specifične spektralne črte lahko uporabljamo za elementno analizo (kvalitativno in kvantitativno)**

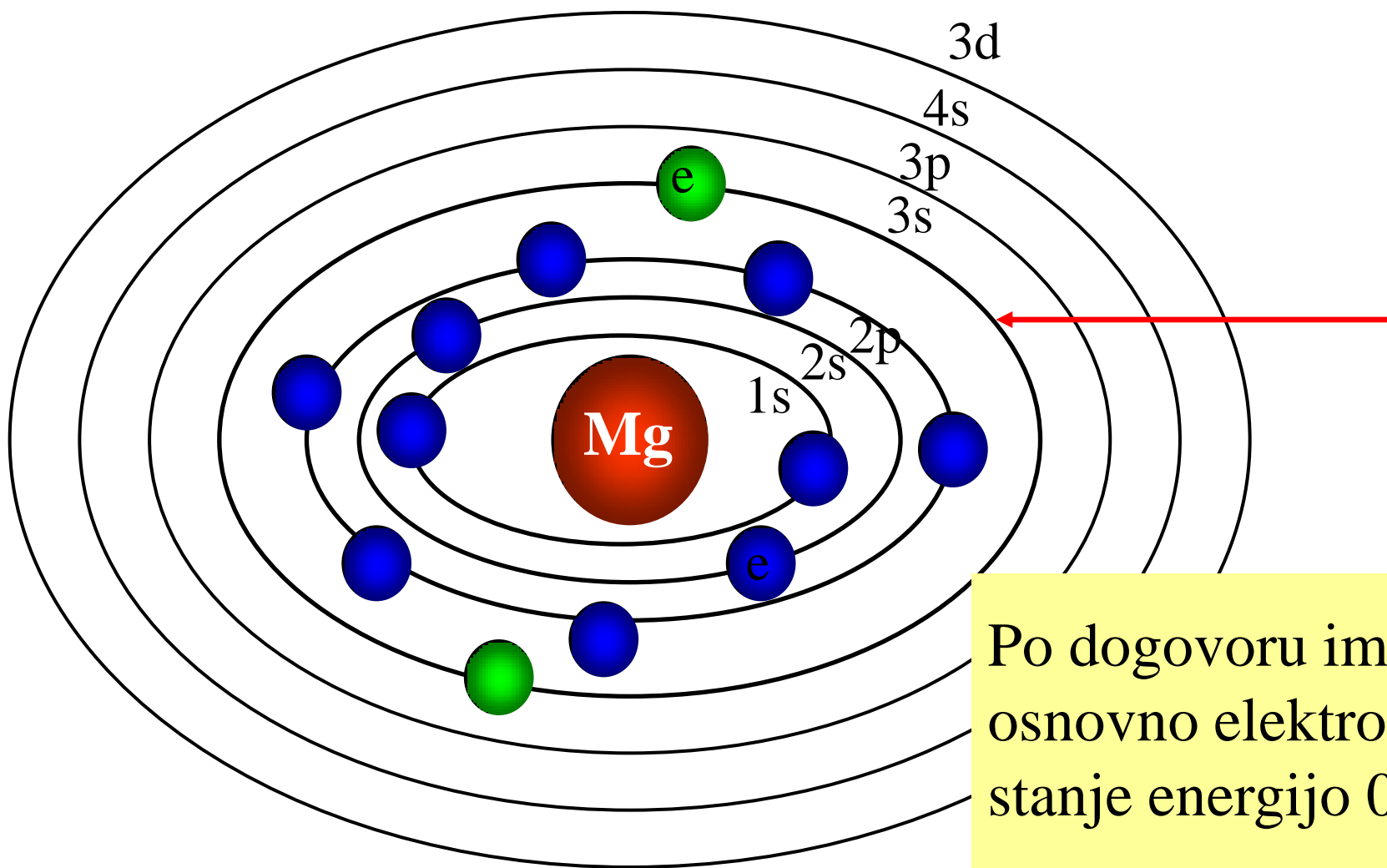
Atomska spektroskopija

- **PROSTI ATOMI**
- **VZBUJENI ATOMI**

KVANTNA ŠTEVILA IN NJIHOV POMEN

Ime	Simbol	Pomen	vred.- oznaka	Izbirno pravilo	Maks. št. elekt.
Glavno kvantno število	n	energija nivo- orbitale	1,2,3.... n K,L,M, N		$2 n^2$
orbitalna vrtilna količina	l	oblika orbitale	0,1,2,3,.. ..n-1 s,p,d,f, g	$\Delta l = \pm 1$	$2(2l+1)$
magnetno	m	Orient. orbitale v mag. polju	-l,..0,..l		
spinsko	s	smer spina	$\pm 1/2$		
notranja vrtilna količina	j	l+s	$l \pm 1$ izjema $j \neq 0-1/2$	$\Delta j = \pm 1$ ali 0	$2j + 1$

Elektronska konfiguracija Mg

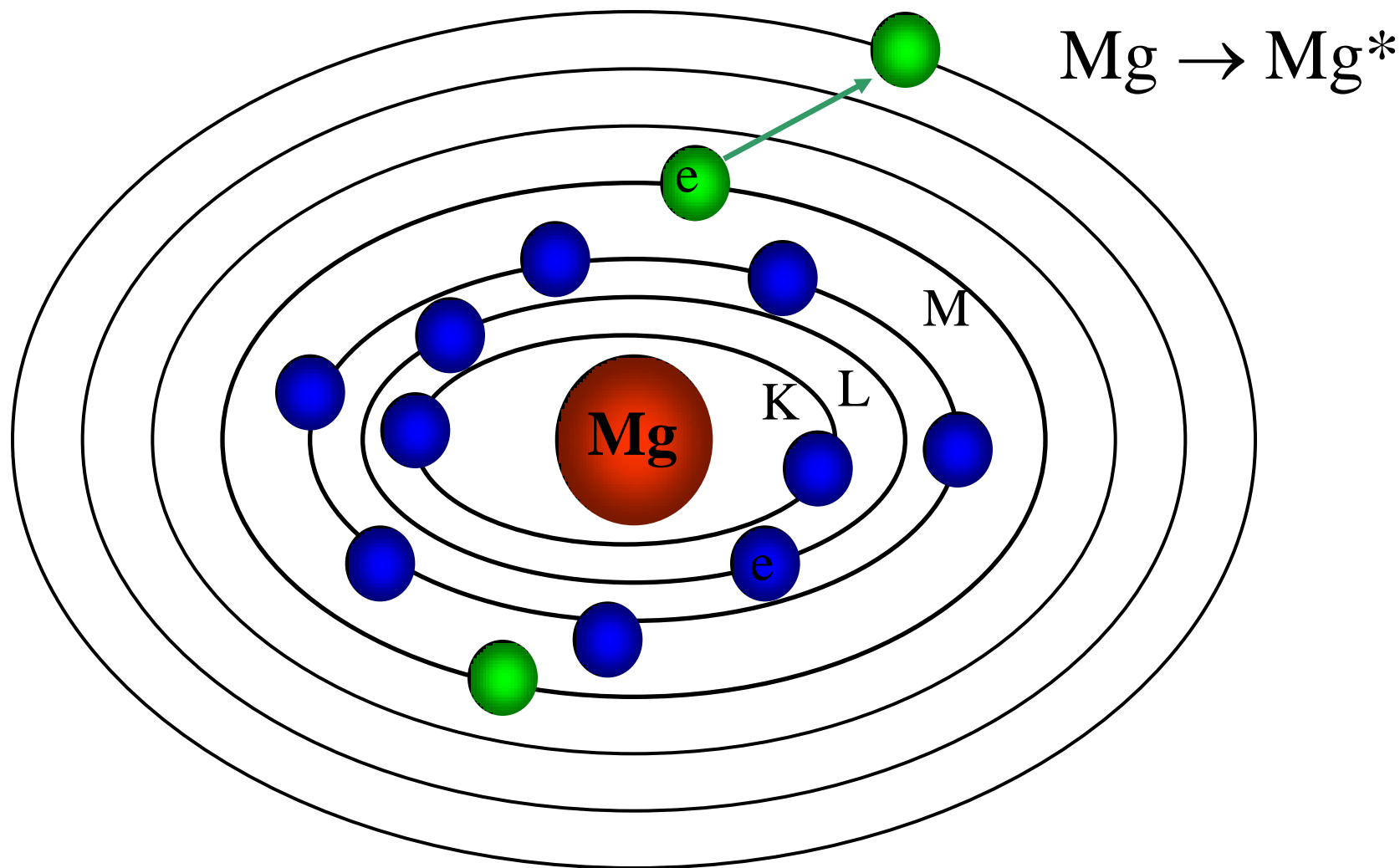


Po dogovoru ima osnovno elektronsko stanje energijo 0

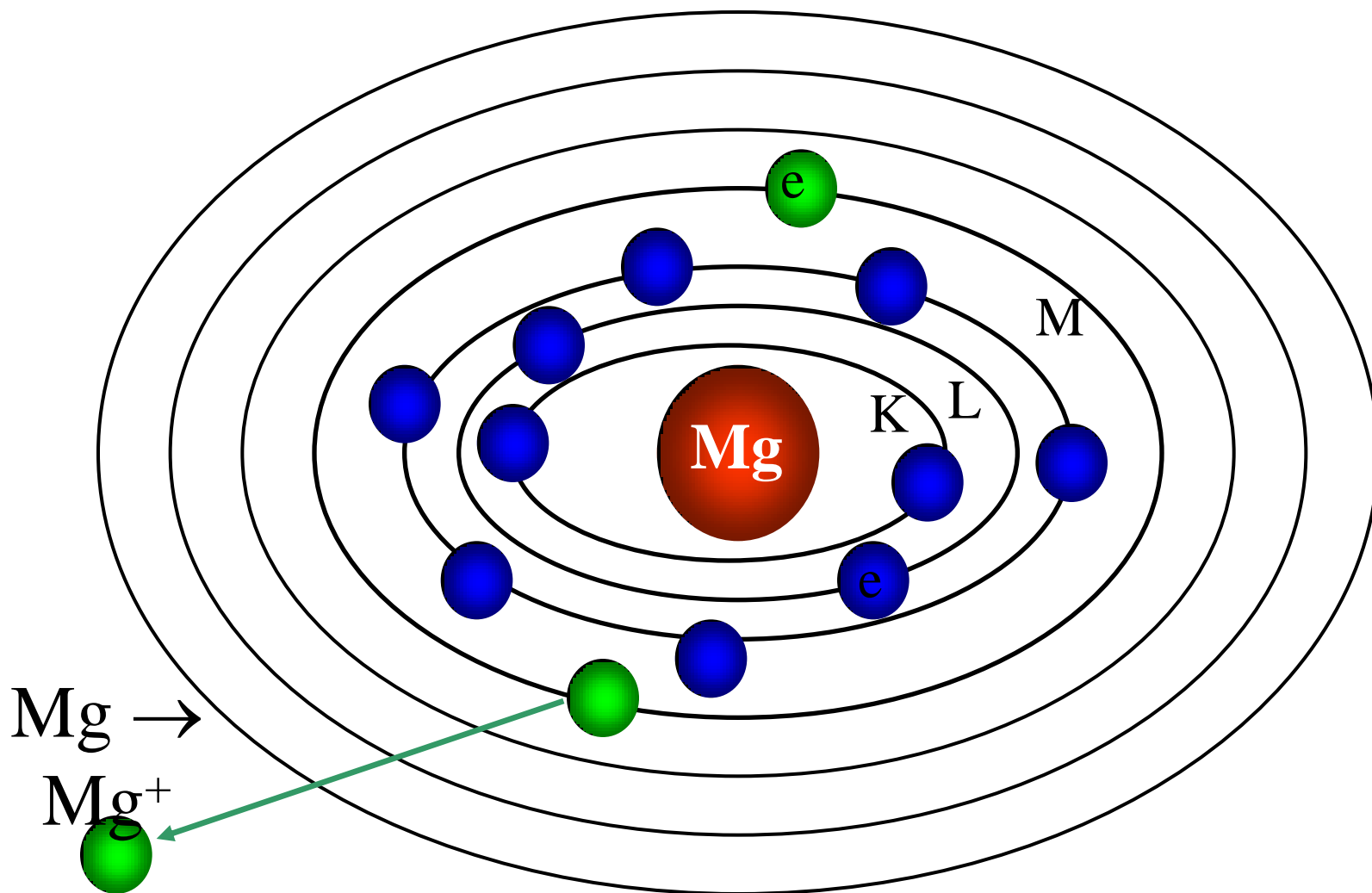
Elektronska konfiguracija Mg

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

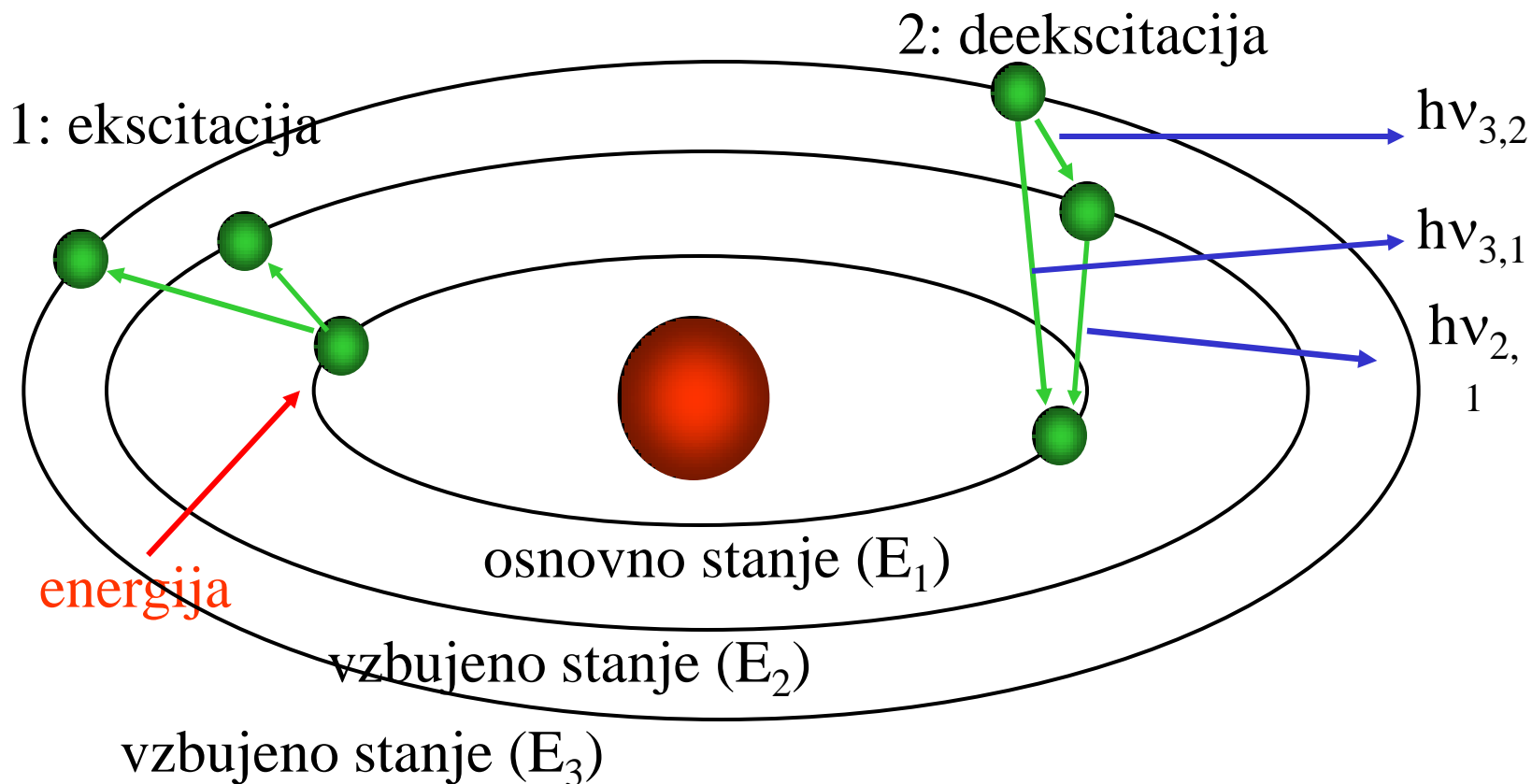
Vzbujanje Mg



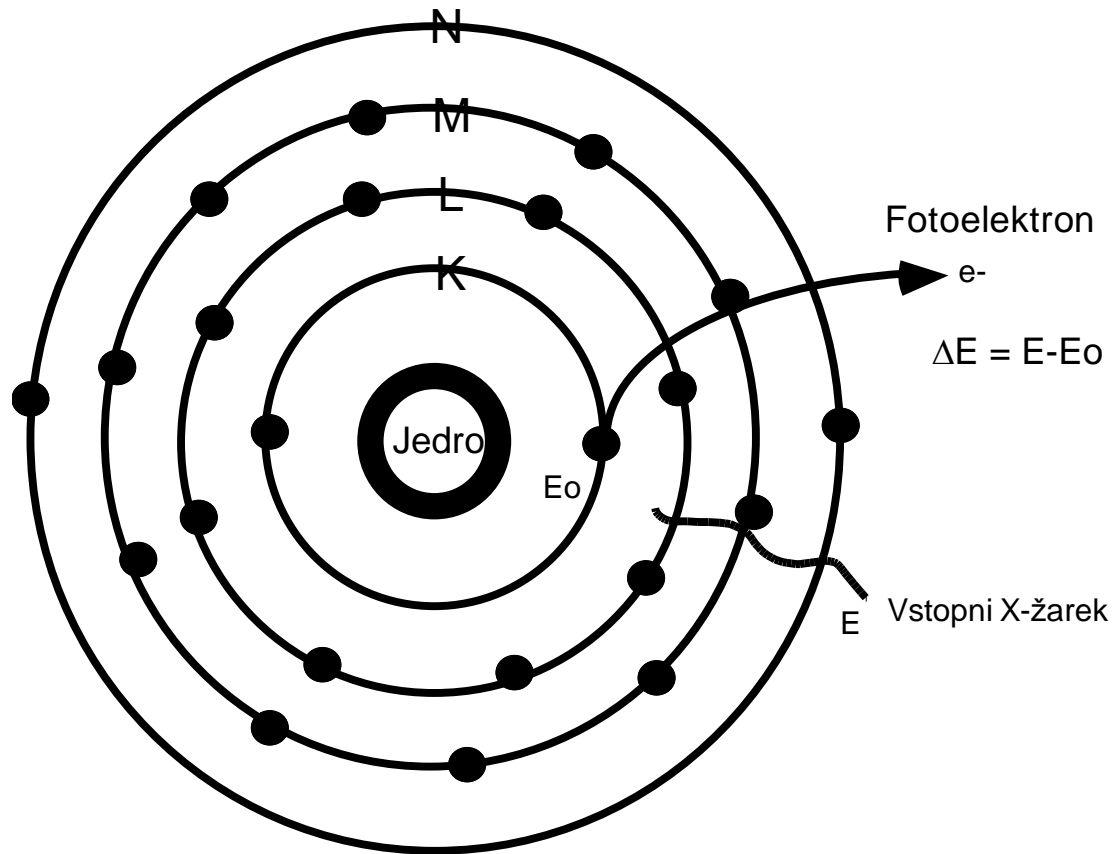
Ionizacija Mg



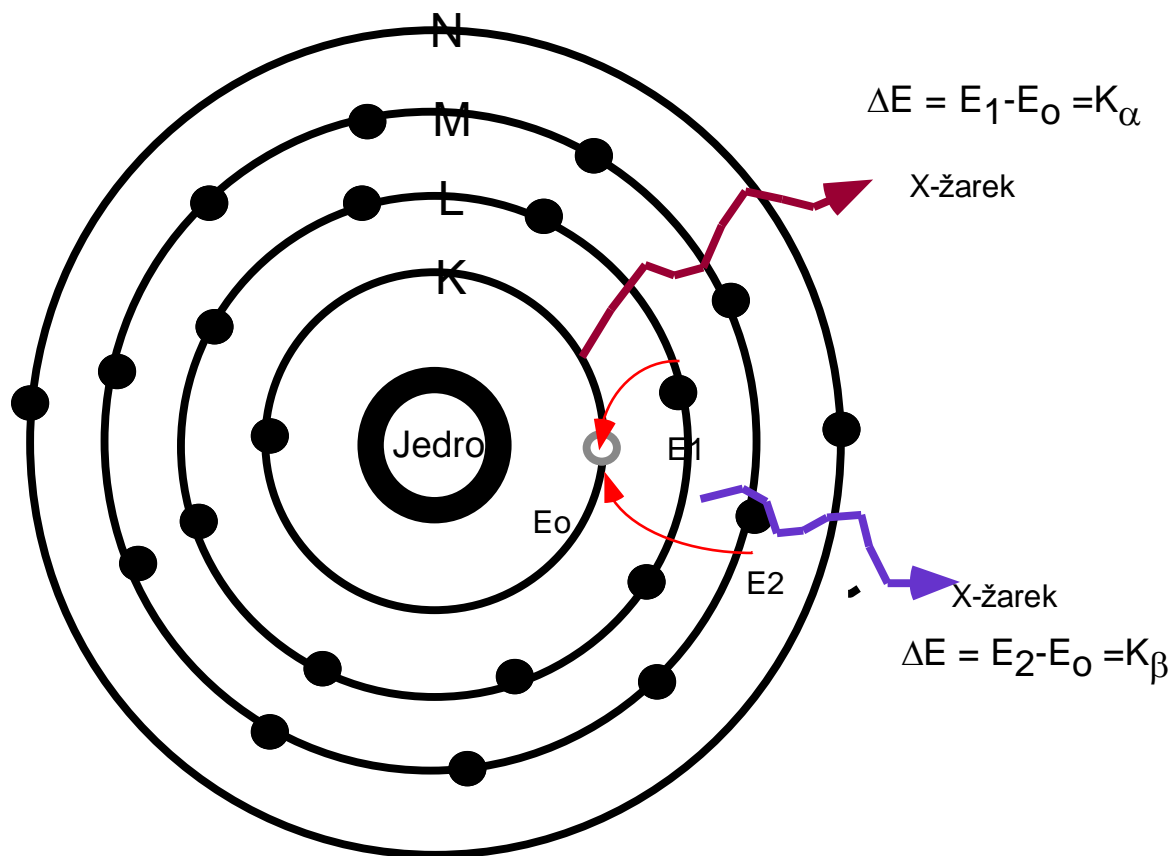
Procesi v emisijski spektrometriji



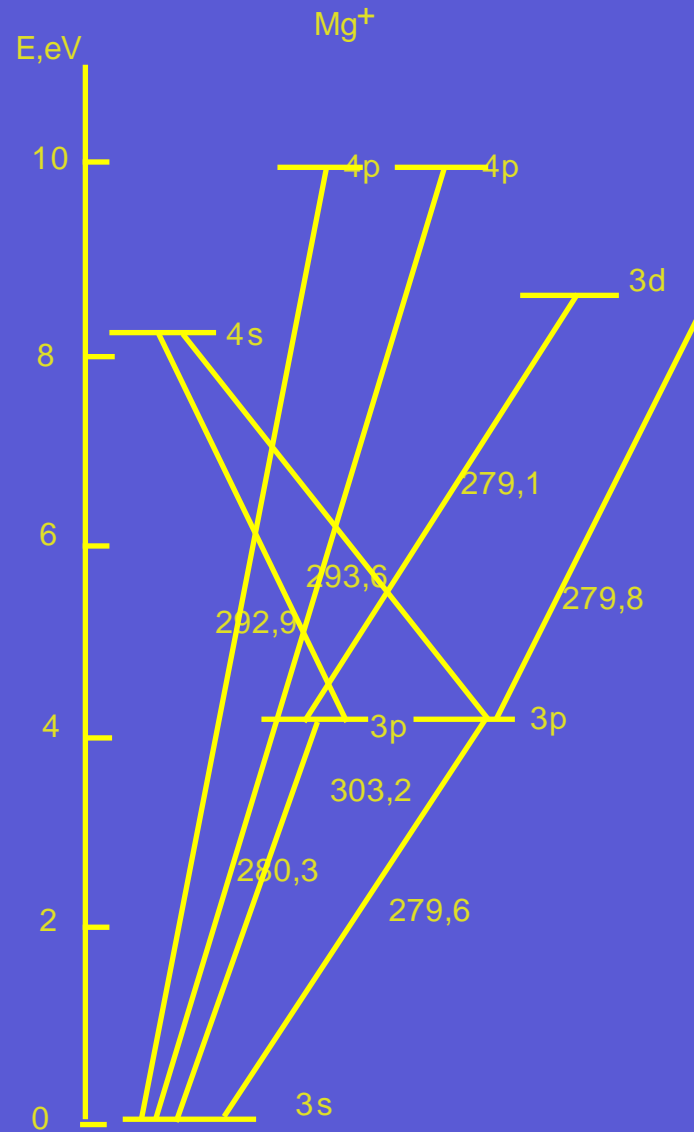
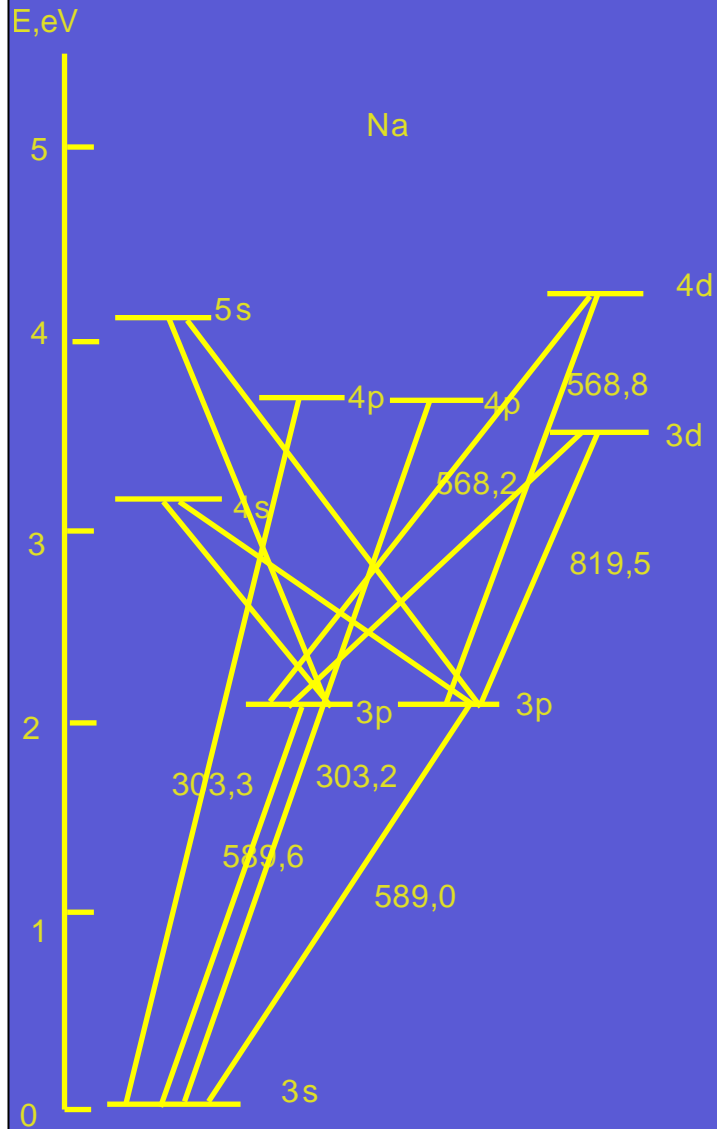
Procesi v spektrometriji X-žarkov (I)



Procesi v spektrometriji X-žarkov (II)



Energijski diagram za Na in Mg⁺



Širina spektralne črte

- HEISENBERG –ovo načelo nedoločnosti:

$$\Delta t \geq \frac{1}{\Delta \nu}$$

$$\Delta t \cdot \Delta \nu \geq 1$$

$$\Delta t \cdot \Delta \nu \cdot h \geq h$$

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq h$$

Širina spektralne črte

- Primer: Širina Hg spektralne črte:
- Vzbujeno stanja: $2 \cdot 10^{-8}$ s
- $\lambda = 253,7$ nm

$$\Delta t \cdot \Delta \nu \geq 1$$

$$\Delta \nu = \frac{1}{2 \cdot 10^{-8}} = 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

Širina spektralne črte

- Odvajanje:

$$dv = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda \qquad d\lambda = -\frac{\lambda^2}{c} dv$$

- Hg:

- $(253,7 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} / 3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} = 1,1 \cdot 10^{-14} \text{ m}$

Atomska spektroskopija splošno:

Atomske spektre sestavljajo ozke spektralne črte

Širjenje spektralnih črt povzročata dva pojava:

- **DOPPLERJEV EFEKT**
- **ŠIRJENJE ZARADI PRITISKA**

Dopplerjev efekt

- **Med atomizacijo/ionizacijo in vzbujanjem se lahko delci gibljejo v smeri detektorja ali v nasprotni smeri, kar povzroča spremembo frekvence emitiranega el. magnetnega valovanja**
- **Spektralne črte se lahko tako razširijo tudi do 100 krat glede na naravno širino**

Temu pojavu se ne moremo izogniti

Dopplerjev efekt

- T... Temperatura (K)
- M...atomska masa
- Npr. Fe pri valovni dolžini okoli 300 nm je pri 2500 K Dopplerjeva širina 0,0014 nm

Širjenje spektralnih črt

- **ŠIRJENJE SPEKTRALNE ŠIRINE ZARADI PRITISKA**
- **Povezano je s trki med delci, ki vpliva na njihova energetska stanja**
- **Ta vpliv narašča s temperaturo**

SPEKTROSKOPIJA-INSTRUMENTACIJA

SPEKTROSKOP (SPECTROSCOPE):

vizualno opazovanje spektra

SPEKTROGRAF (SPECTROGRAPH):

zapis spektra (npr. fotografska plošča
(monokromator, fotografska plošča)

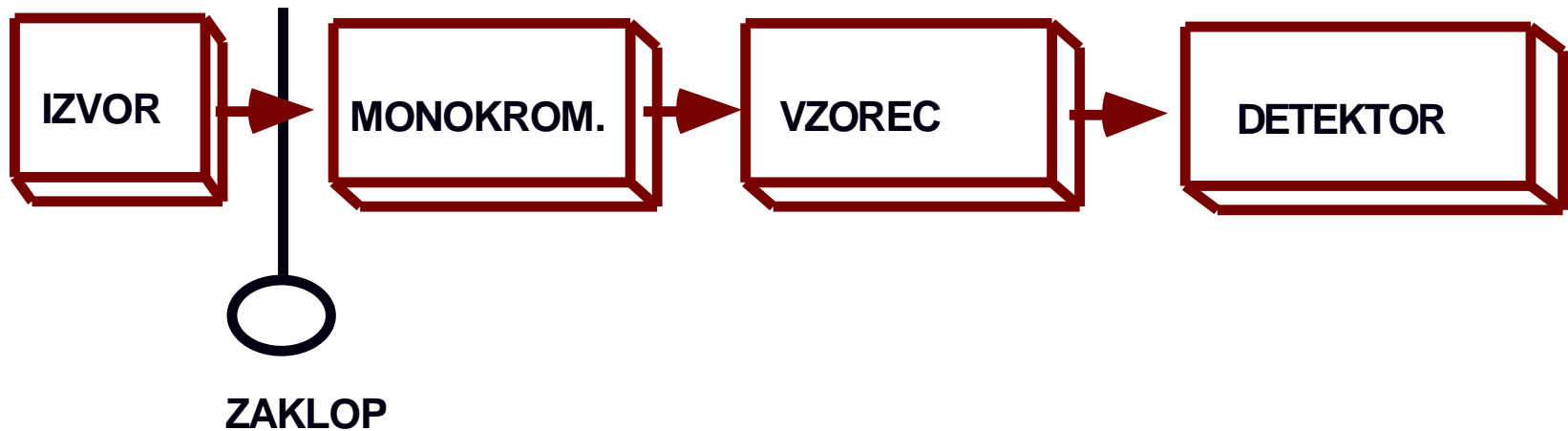
SPEKTROSKOPIJA-INSTRUMENTACIJA

- **SPEKTROMETER (SPECTROMETER):**
Instrument, ki omogoča merjenje intenzitete radiacije kot funkcijo valovne dolžine ali frekvence)
MONOKROMATOR (POLIKROMATOR)
FOTOELEKTRONSKA DETEKCIJA
- **SPEKTROFOTOMETER (SPECTOPHOTOMETER):**
meri razmerje med 2 žarkoma (absorpcija, dvožarkovni sistem)
- **SPEKTROFLUORIMETER**

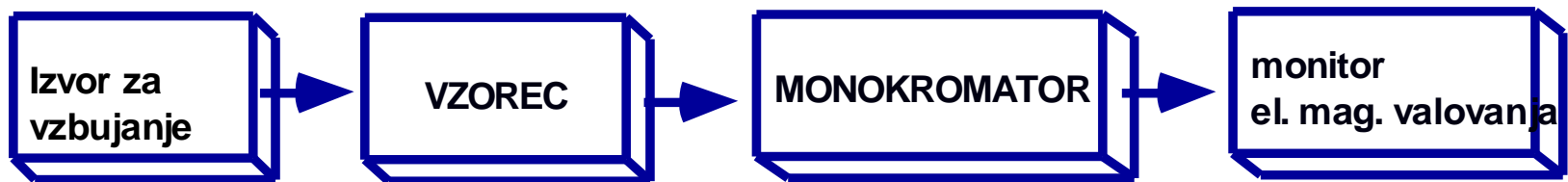
SPEKTROSKOPIJA-INSTRUMENTACIJA

- FOTOMETER (PHOTOMETER):
(za izbiro val. dolžine uporabljamo filtre)
- FLUORIMETER (fotometer za opazovanje fluorescence)
- KOLORIMETER (COLORIMETER)
(opazovanje absorpcije z očmi)

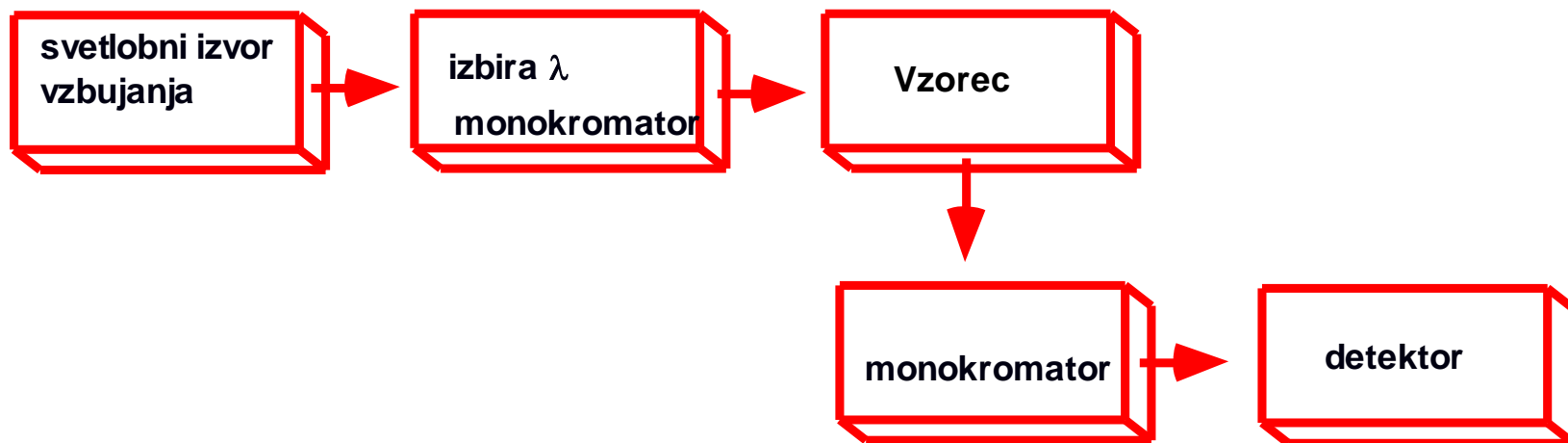
Schema aparature za merjenje absorpcije



Shema aparature za merjenje emisije



Shema aparature za merjenje fluorescence



Merjenje el. mag. valovanja



Načini atomizacije v atomski spektrometriji

Vrsta atomizatorja	Temperatura, °C
Plamen	1700-3150
Elektrotermična atomizacija	1200-3000
Induktivno sklopljena plazma	4000-6000
DC plazma	4000-6000
Mikrovalovno inducirana plazma	2000-3000
“Glow discharge”	“Netermično vzbujanje”
Električni lok	4000-5000
Električna iskra	10000

Atomska spektroskopija / Nastanek prostih atomov- atomizacija

Razprševanje

Transport (prenos) vzorca v atomizator
(plamen, plazma)

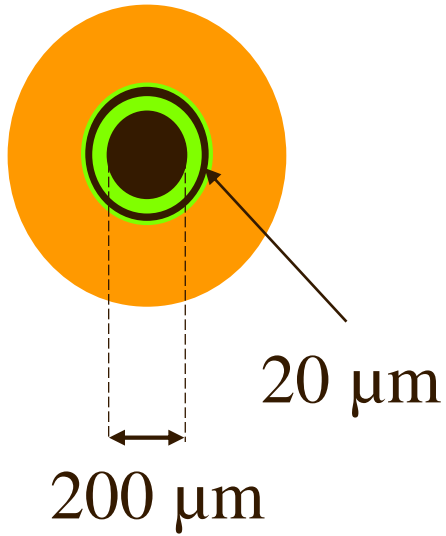
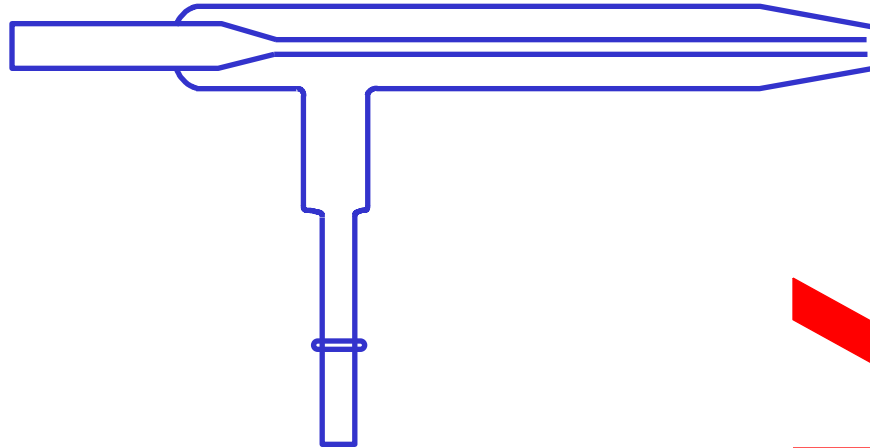
- Procesi: desolvacija, volatilizacija, reakcije v plamenu/plazmi

Atomska spektroskopija / Nastanek prostih atomov- atomizacija

- V plinasti fazi je lahko analit prisoten v obliki prostih atomov, molekul ali ionov.
- Nastanek ionov oziroma molekul zmanjša število prostih atomov
- Reakcije!!! (disociacija, ionizacija)

Koncentrični razpršilniki

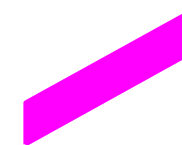
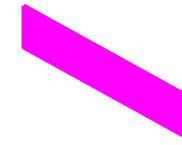
raztopina



Ar



tip A



tip C

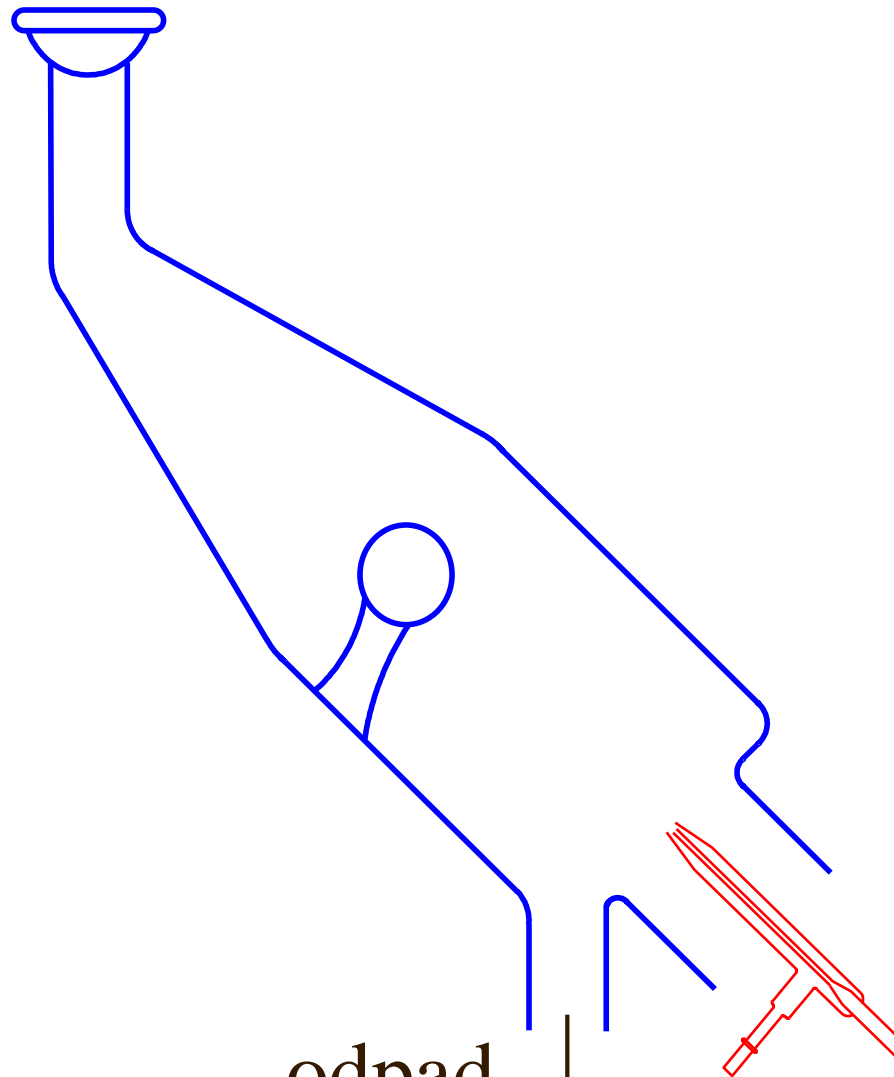
Razpršilne komore

Razpršilne komore

- Zahteva po odstranitvi večjih kapljic.
 - ✓ Usedanje delcev (dvojni prehod)
 - ✓ zajetje delcev- “impact”(cyclone)
- Zahteve:
 - ✓ čim manjši mrtvi volumen
 - ✓ inerten material (steklo, PTFE, Ryton,...)
 - ✓ čim manjši “spominski efekt”
 - ✓ možnost regulacije temperature (zunanji plašč)
- Odtok:
 - ✓ vzrok nestabilnosti
 - ✓ uporaba peristaltičnih črpalk

Konična razpršilna komora

torch



odpad

