

# SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

- SPEKTROSKOPIJA
- SPEKTROMETRIJA

## OPTIČNA SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

- ATOMSKA SPEKTROSKOPIJA
- MOLEKULARNA SPEKTROSKOPIJA

## **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

# KEMIJSKA ANALIZA

- ANALIZA GLAVNIH KOMPONENT
- ANALIZA SLEDOV

MAKRO ANALIZA, SEMIMIKRO ANALIZA,  
MIKROANALIZA, ULTRAMIKRO ANALIZA  
ULTRAMIKRO ANALIZA SLEDOV

# SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

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

# SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

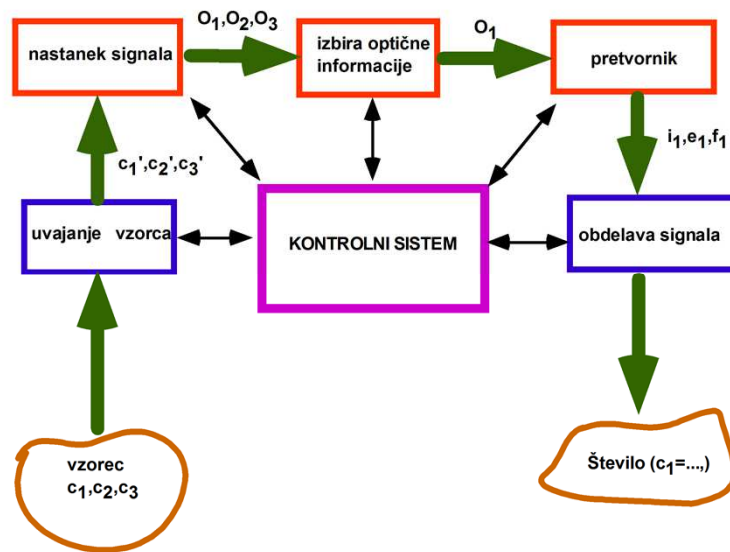
KALIBRACIJSKA FUNKCIJA

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

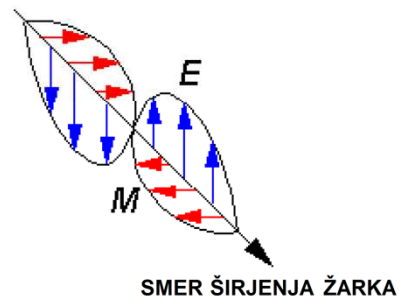
ANALITSKA FUNKCIJA

$$C_a = g(S)$$

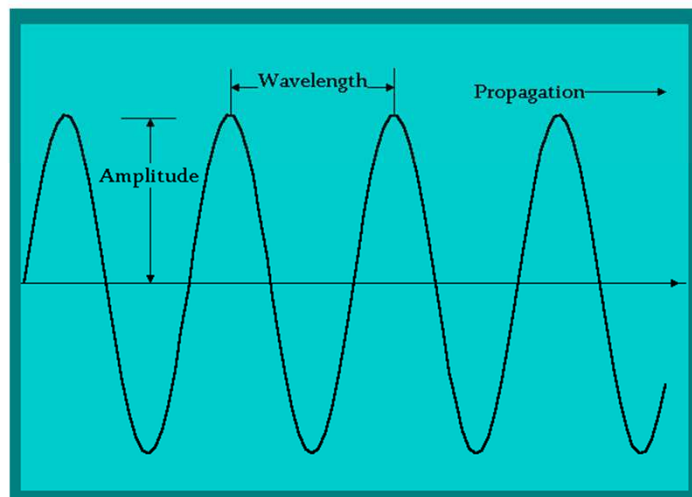
# Spektrokemijski merilni postopek



# Elektromagnetno valovanje



# Elektromagnetno valovanje





## **Elektromagnetno valovanje: Osnovne zveze**

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

- **E.....energija v J**
- **$\nu$ .....frekvenca v Hz,  $s^{-1}$**
- **$\lambda$ .....valovna dolžina**
- **h.....Planckova konstanta,  $6,63 \cdot 10^{-34}$  Js**
- **c.....hitrost svetlobe,  $3,00 \cdot 10^8$   $ms^{-1}$**

## Enote

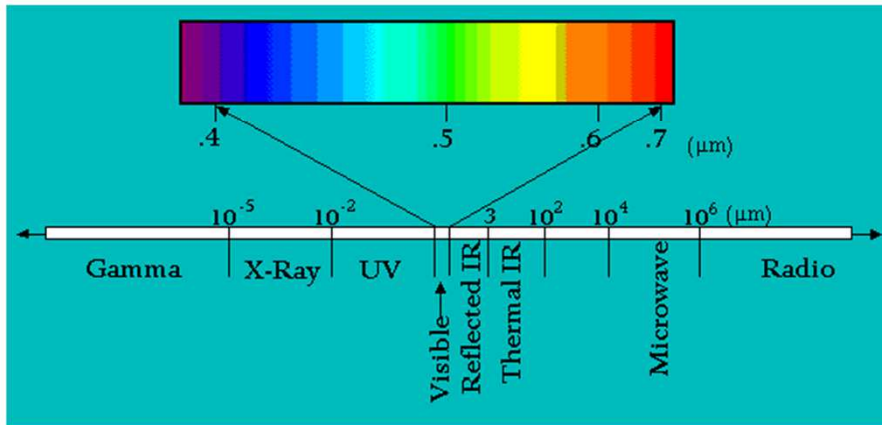
### Enote za energijo

- J
- $\text{erg} = 10^{-7} \text{ J}$
- $\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

### Enote za valovno dolžino:

- $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
- $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$
- $1 \text{ }\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$
  
- $1 \text{ eV} \dots\dots 1240 \text{ nm}$

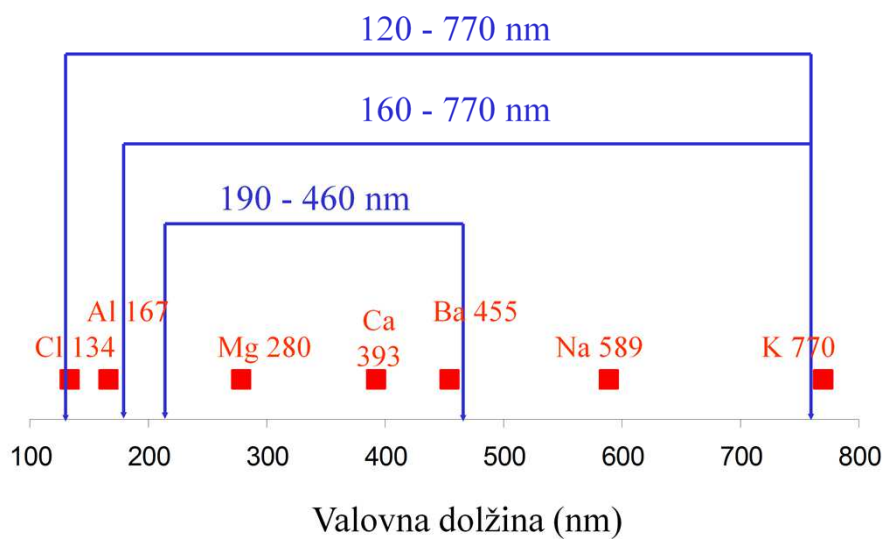
## Spekter elektromagnetnega valovanja



## 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

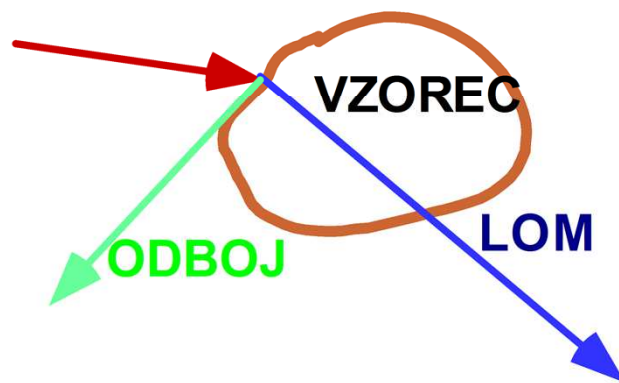
## Atomska spektrometrija Področja valovnih dolžin



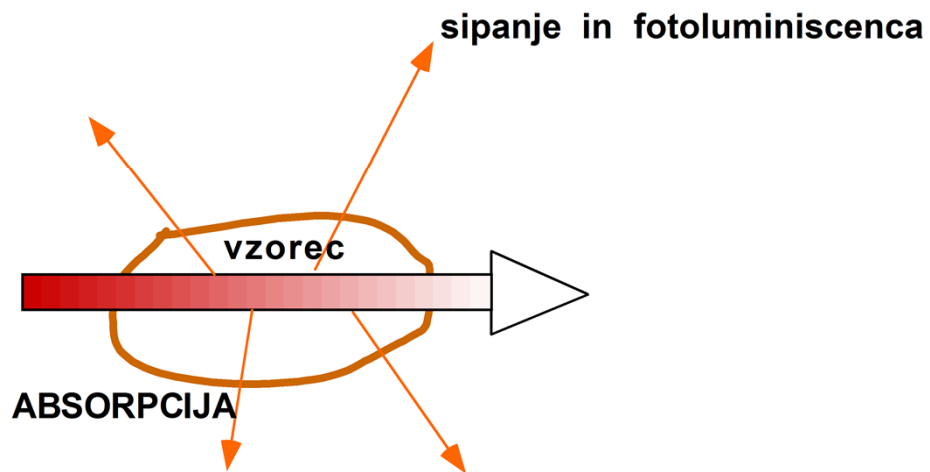
## Interakcije elektromagnetnega valovanja s snovjo

Vrsta valovanja	Val. Dolžina	Interakcija
$\gamma$	<1 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 $\mu$ m	Interakcije v vezeh
Radijski valovi	m	Jedrska absorpcija (NMR,ESR)

## Interakcija med svetlobo in snovjo



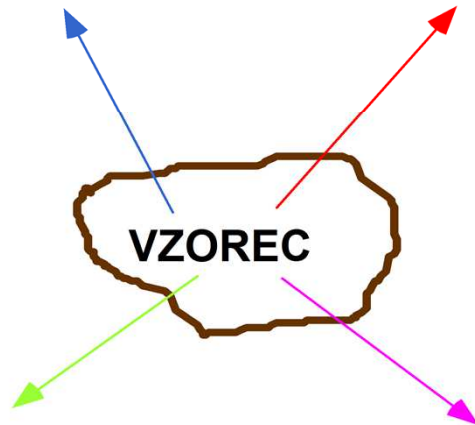
## Interakcija med svetlobo in snovjo: Absorpcija





Interakcija med svetlobo in snovjo:  
Emisija

**EMISIJA (FLUORESCENCA)**



# Atomska spektroskopija

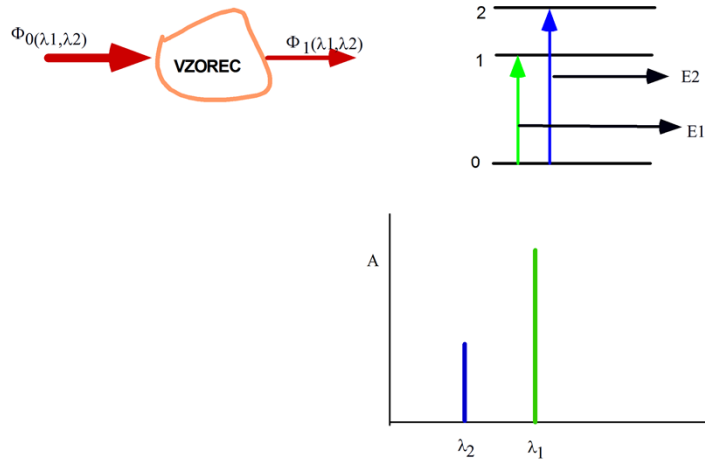
## Energijske domene

- ❑ Energija za vzbujanje “zunanjih”, “valenčnih”, “optičnih” elektronov 1,6 – 10 eV.
- ❑ Ionizacijska energija: 4,3 – 10,4 eV.
- ❑ Ionizacijska energija za Ar: 15,76 eV.

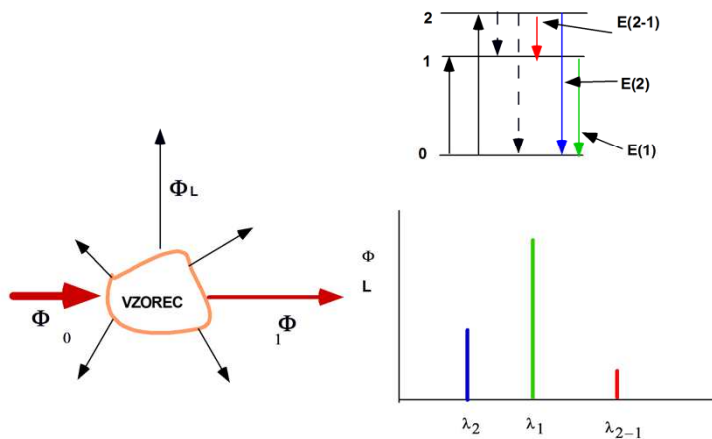
# SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

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

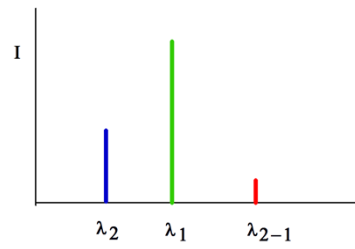
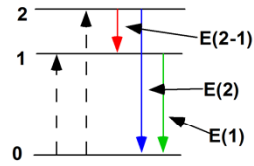
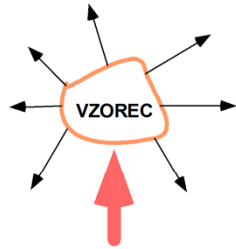
# Absorpcija elektromagnetnega valovanja



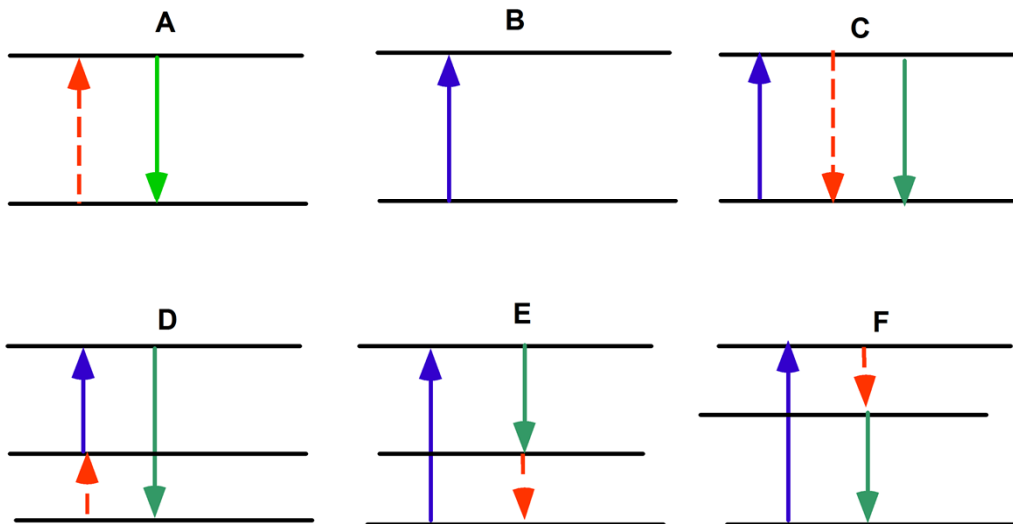
# Absorpcija in fluorescenca



# Emisija



### Glavne vrste optičnih prehodov





## Atomiški 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	n	energija nivo- orbitale	1,2,3,... n K,L,M, N		$2n^2$
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	$\pm 1/2$		
notr. procesija	j	l+s	$l \pm 1$ izjema $j \neq 0-1/2$	$\Delta j = \pm 1$ ali 0	$2j + 1$

## Kvantna števila za večelektronski sistem (LS sklopitev)

L Kvantno število orbitalne vrtilne  
količine

$l_1+l_2, l_1+l_2-1, \dots, l_1-l_2$

L=0 S

L=1 P

L=2 D

L=3 F

## Kvantna števila za večelektronski sistem (LS sklopitev)

$M_L$  Orbitalno magnetno kvantno število

$$M_L = \sum(m_i)_i$$

## Kvantna števila za večelektronski sistem

S Kvantno število spinske vrtilne količine

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, s_1 - s_2$$

$2S + 1$ : multipliciteta

0 singlet

1 dublet

2 triplet

## Kvantna števila za večelektronski sistem

$M_s$  Kvantno število projekcije spinske vrtilne količine

$$M_S = \sum (m_s)_i$$

## Kvantna števila za večelektronski sistem

J Kvantno število celotne vrtilne količine

$$J=L+S, L+S-1, \dots, L-S$$

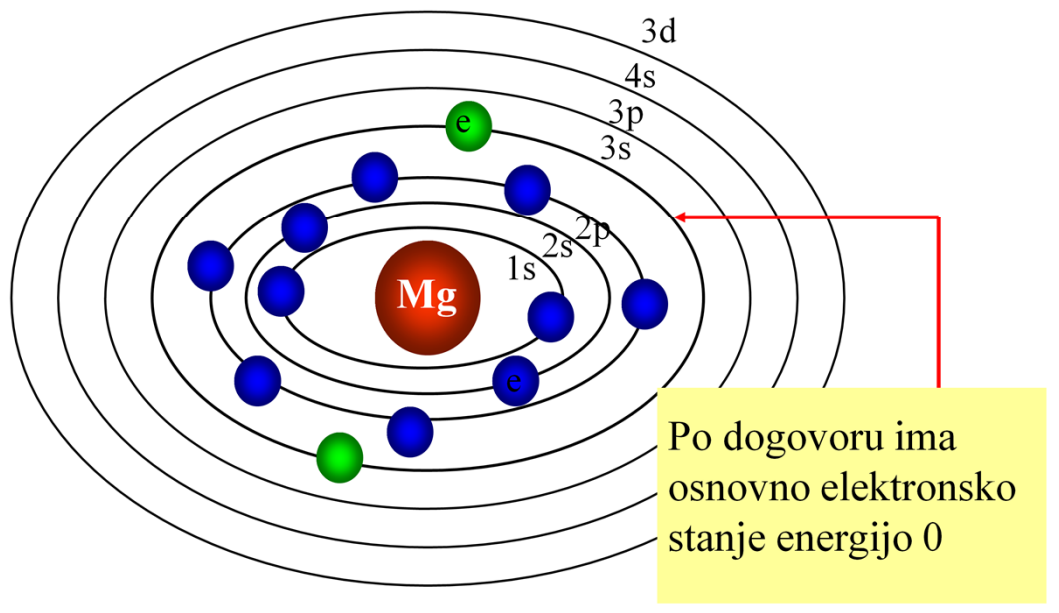


## Kvantna števila za večelektronski sistem

$M_J$  Kvantno število projekcije celotne vrtilne količine

$$M_J = J, J-1, \dots, -J$$

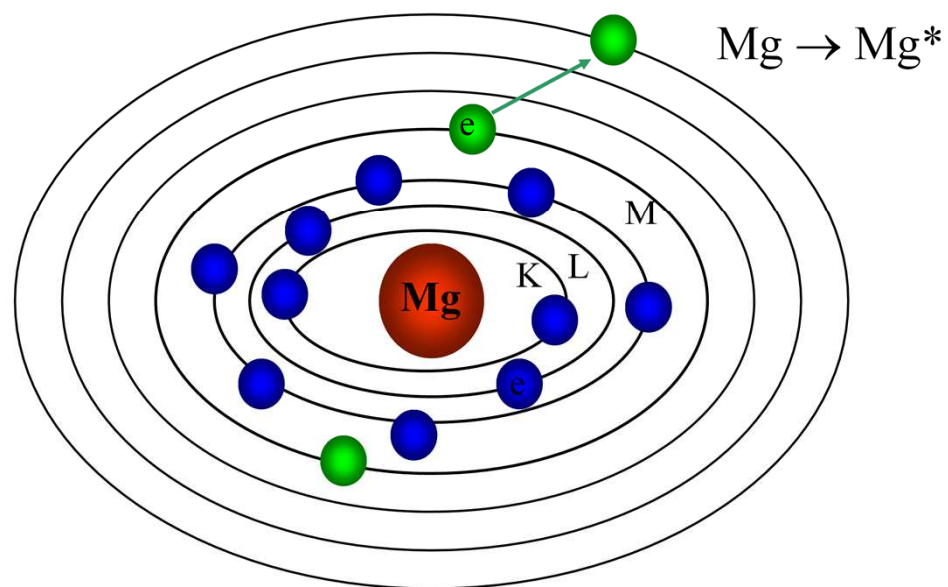
## Elektronska konfiguracija Mg



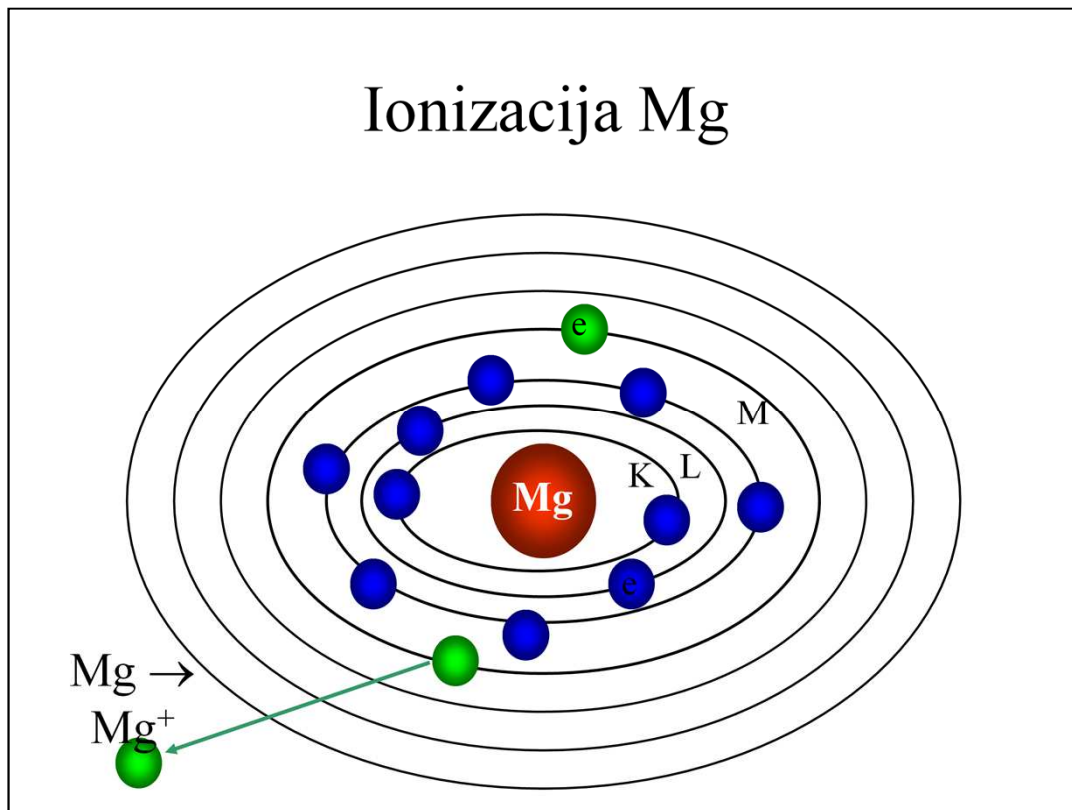
## Elektronska konfiguracija Mg

	K	L	M
Mg	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2$
Mg <sup>+</sup>	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^1$

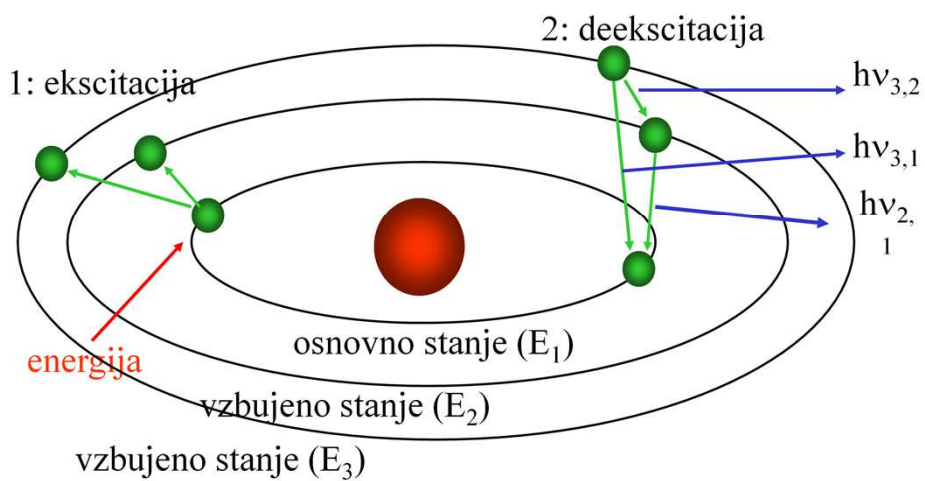
# Vzbujanje Mg



# Ionizacija Mg



## Procesi v emisijski spektrometriji



## Spektroskopska nomenklatura

Mg II 280.2 nm

simbol  
elementa

stopnja  
ionizacije:  
I atomi  
II ioni (enkrat  
ionizirani)  
III ioni (dvakrat  
ionizirani)

Valovna  
dolžina

## Spektroskopski termi

$$n^{2S+1}\{L\}_J$$

n	glavno kvantno število
2S+1	multipliciteta
{L}	S,P,D,F.....
J	(L+S)



## Spektroskopski termi

Na:

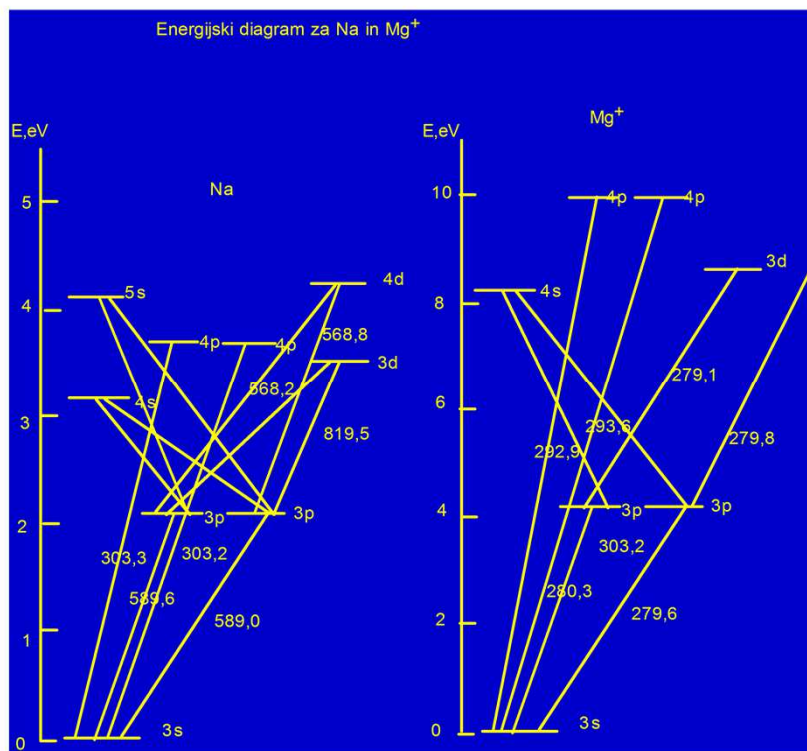
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  ali  $3^2S_{1/2}$

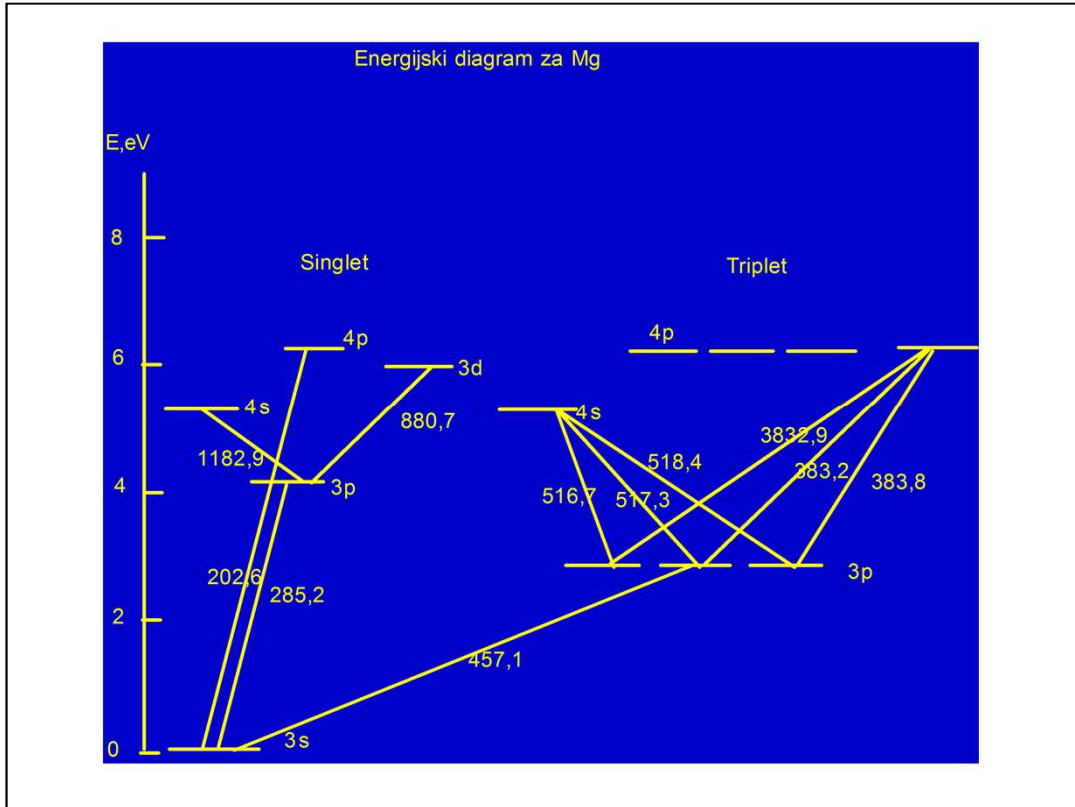
Spektroskopski prehodi za Na:

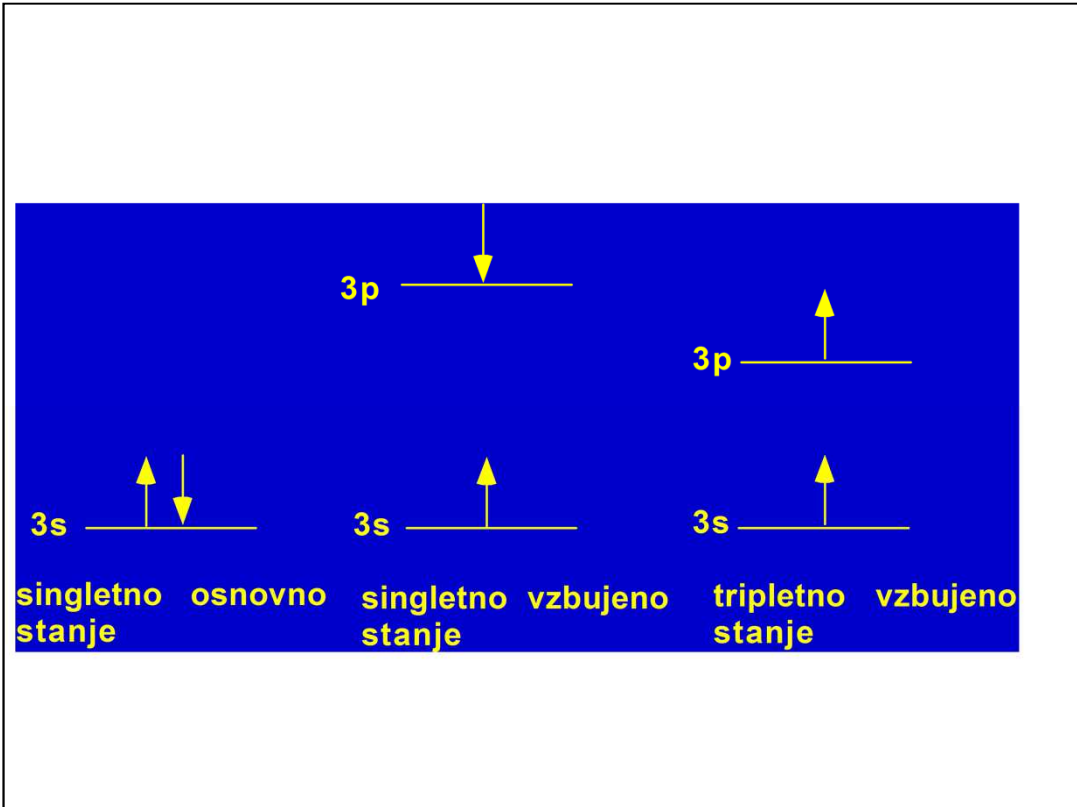
$^2P_{1/2} \longrightarrow ^2S_{1/2}$  589,6 nm ( $D_1$  črta)

$^2P_{3/2} \longrightarrow ^2S_{1/2}$  589,0 nm ( $D_2$  črta)

Energijski diagram za Na in Mg<sup>+</sup>

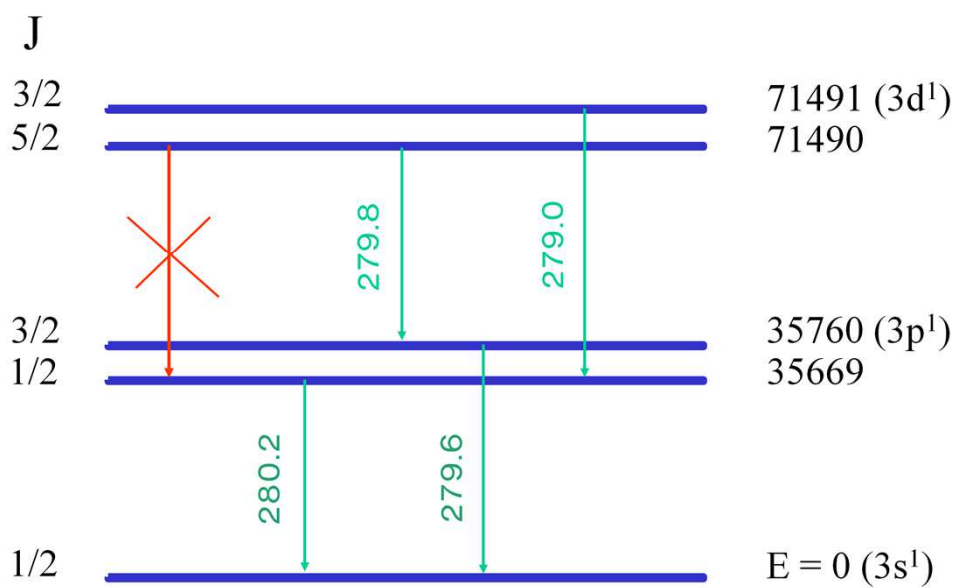




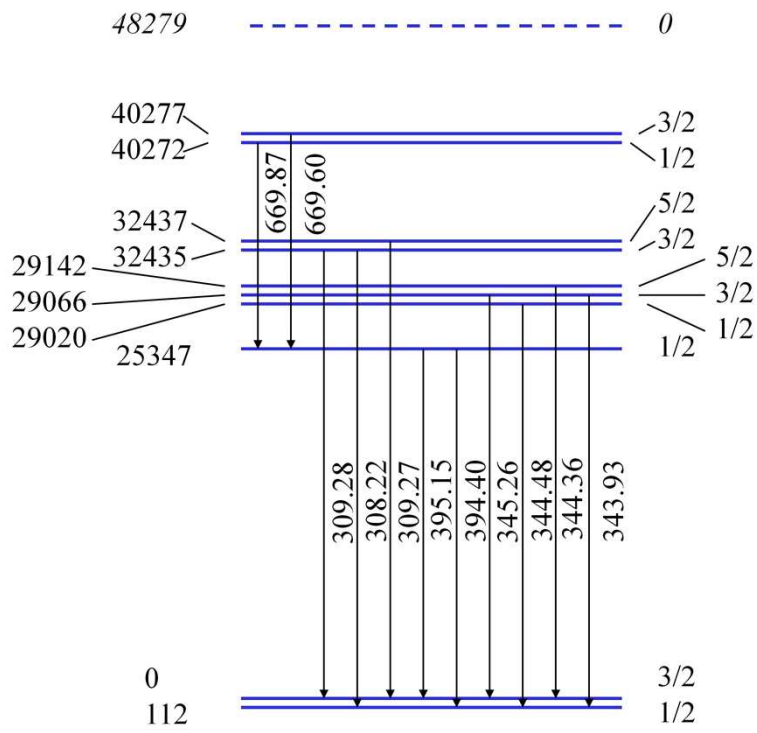


## Optični prehodi $Mg^+$

Izbirno pravilo:  $\Delta J = 0, \pm 1$  ali  $0$



*Al*



## Širina spektralne črte

- HAISENBERG –ovo načelo nedoločenosti:

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

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

## 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

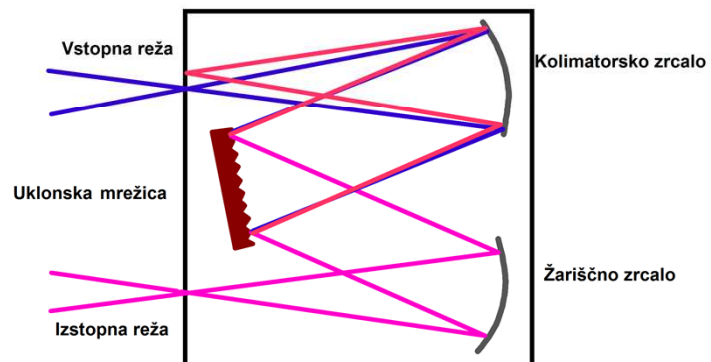
$$\Delta\lambda = \lambda(7 \cdot 10^{-7})\sqrt{\frac{T}{M}}$$

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

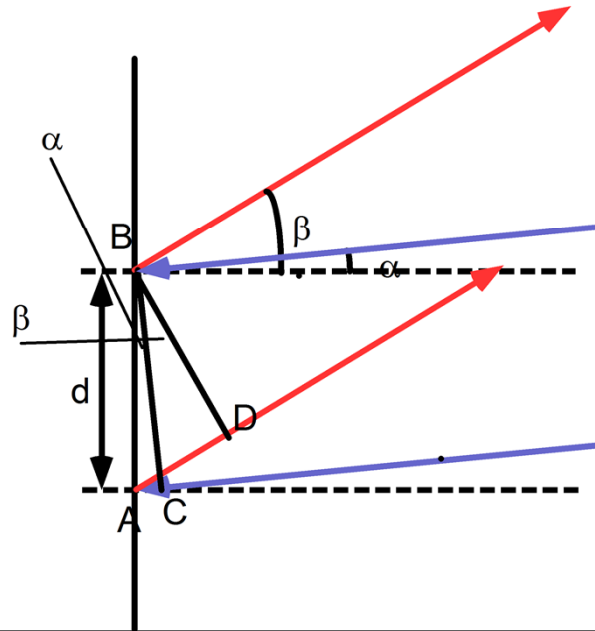
## Širjenje spektralnih črt

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

# Monokromator



## Uklonska mrežica

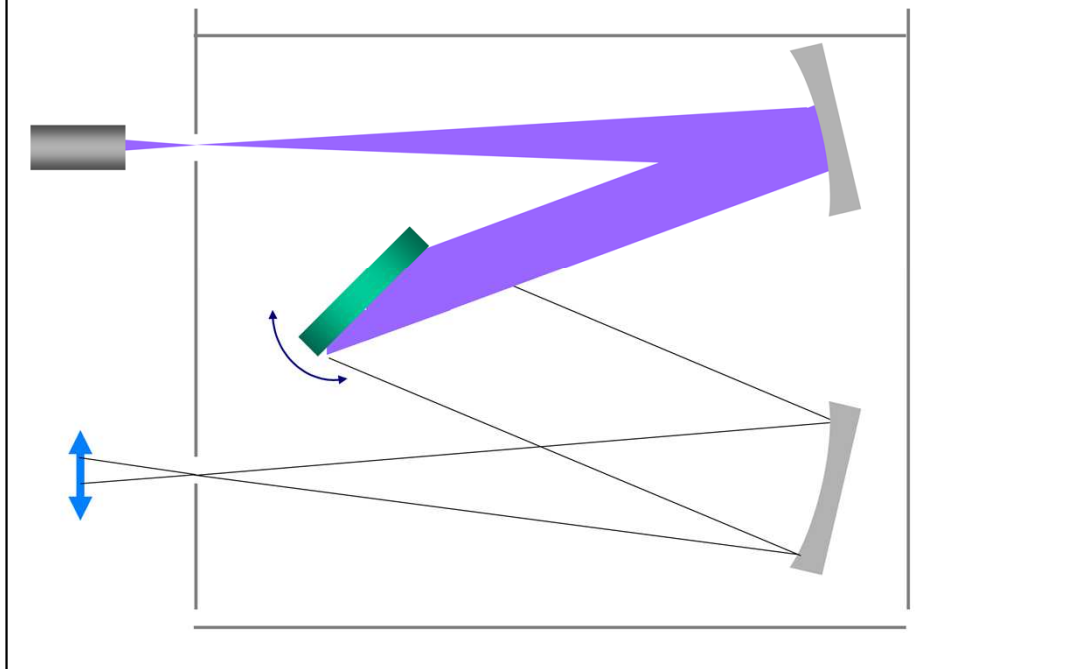


Enačba uklonske mrežice

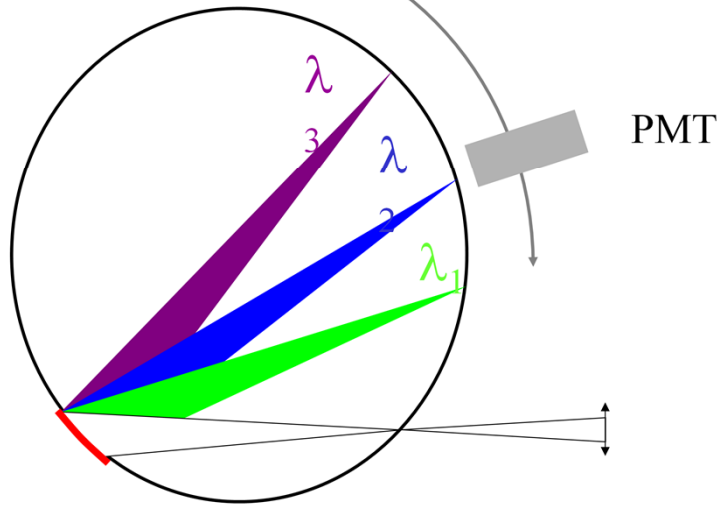
$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = m\lambda$$



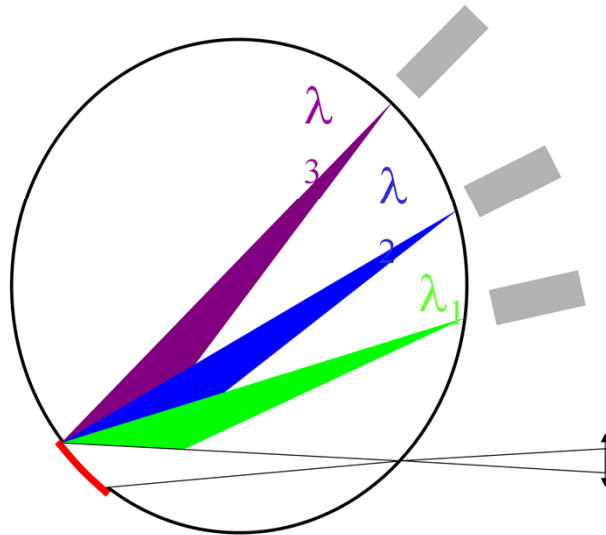
## Monokromator z ravno mrežico



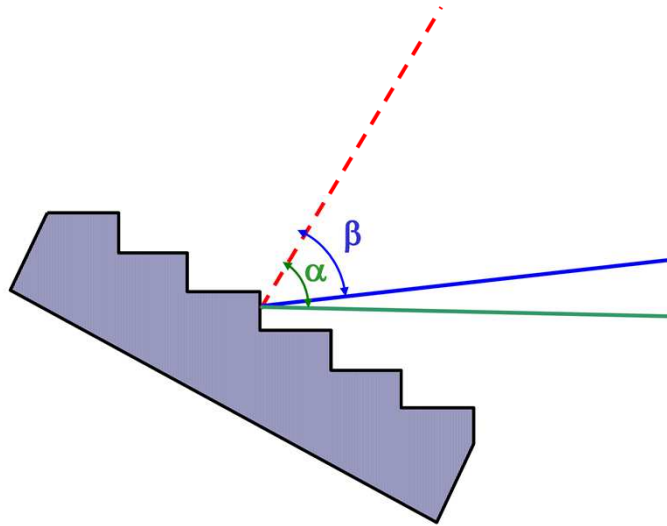
# Paschen-Runge-ov polikromator



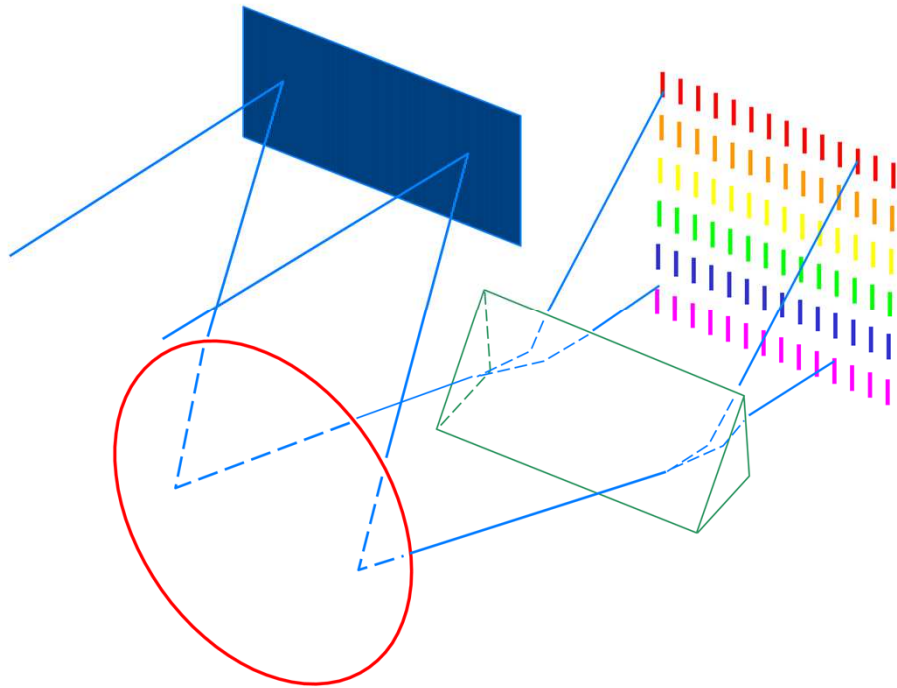
# Paschen-Runge-ov polikromator

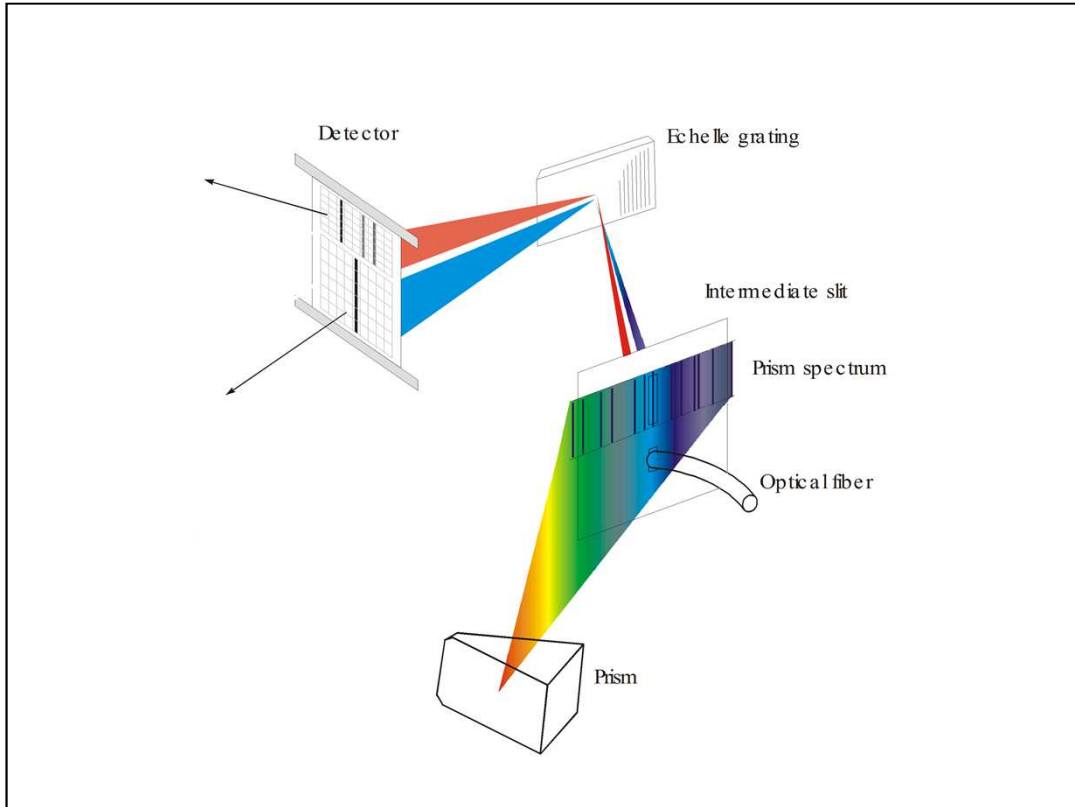


## *“Échelle” uklonska mrežica*



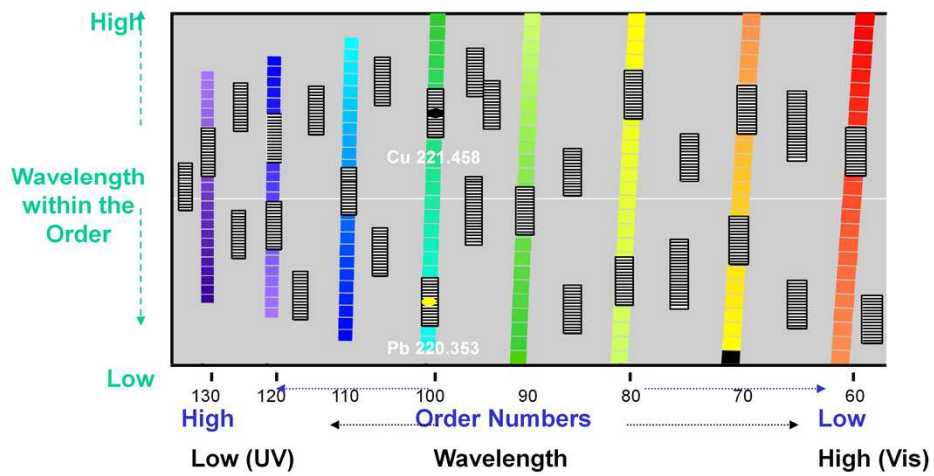
# Echelle monokromator



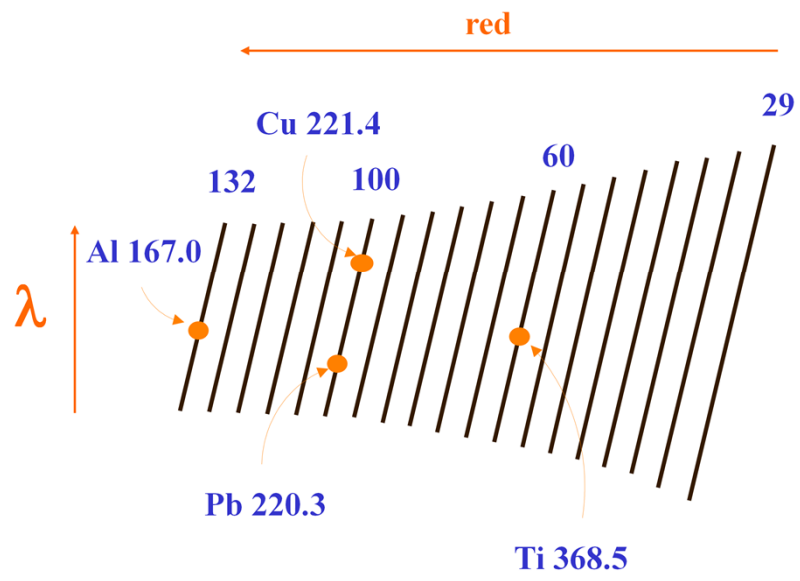


# *SCD Representation with Echelle Diffraction*

## *Pattern Superimposed*



# Echellogram





## Disperzija:

Kotna disperzija (odvod enačbe za uklonsko mrežico po valovni dolžini, vpadni kot  $\alpha =$  konst.)

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = m \lambda$$

$$D_a = \frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{|m|}{d \cos \beta} = \frac{\sin \alpha + \sin \beta}{\lambda \cos \beta}$$

# Monokromator

LINEARNA DISPERZIJA

$$D_l = \frac{dx}{d\lambda}$$

RECIPROČNA LINEARNA DISPERZIJA

$$R_d = D_l^{-1} = (f \cdot D_a)^{-1} = \frac{d\lambda}{dx}$$

$f$ .....goriščna razdalja

# Karakteristike monokromatorja

Spektralna širina monokromatorja  
“spectral bandpass”

$$s_g = R_d W$$

W....širina reže

## Spektralna širina monokromatorja: primer

- Monokromator z  $R_d = 1 \text{ nm mm}^{-1}$  in širino reže  $100 \mu\text{m}$

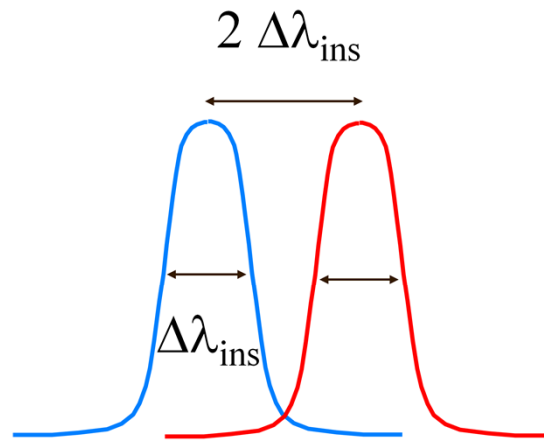
$$s_g = R_d \times W$$

$$s_g = (1 \text{ nm mm}^{-1}) \times 100 \mu\text{m} \times (10^{-3} \text{ mm } \mu\text{m}^{-1}) = 0,1 \text{ nm}$$

Ločljivost:

$$\Delta\lambda_s = 2s_g = 2R_dW$$

## *Praktična ločljivost*



Kriterij: 2 črti z enakima intenzitetama sta ločeni, če se valovni dolžini razlikujeta za  $2 \Delta\lambda_{\text{ins}}$

## **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)

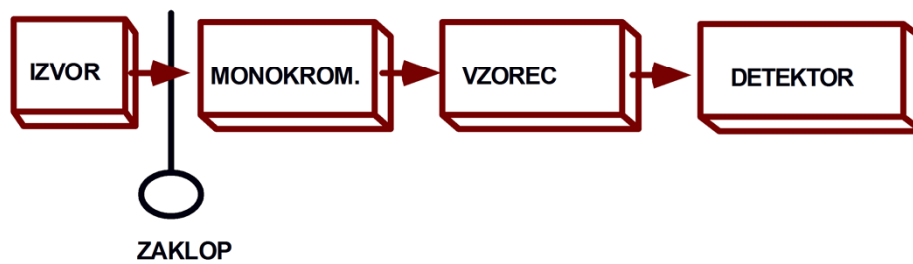
- **SPEKTROFLUORIMETER**



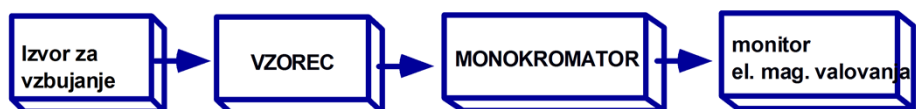
## SPEKTROSKOPIJA-INSTRUMENTACIJA

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

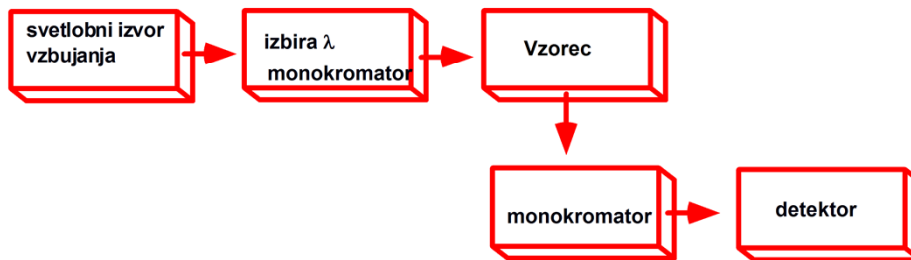
## Shema aparature za merjenje absorpcije



## Shema aparature ze merjenje emisije



## Shema aparature za merjenje fluorescence



## Merjenje el. mag. valovanja

