

# Spektroskopija

S spektroskopijo preučujemo lastnosti snovi preko njihove interakcije z različnimi področji elektromagnetnega valovanja.

Posamezna tehnika ima ime po območju uporabljenega elektromagnetnega valovanja.

S spektroskopskimi tehnikami pridobimo informacije o preučevanem vzorcu, to pomeni o njegovih elektronskih, vibracijskih in rotacijskih stanjih ter o strukturi in simetriji molekul.

# 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

# SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

- EMISIJA (FLUORESCENCA)
- ABSORPCIJA

# SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

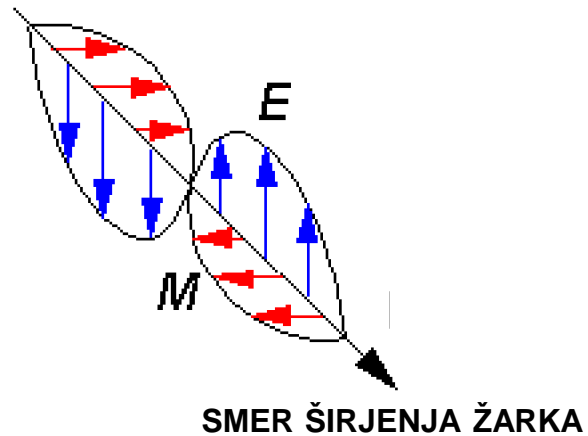
KALIBRACIJSKA FUNKCIJA

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

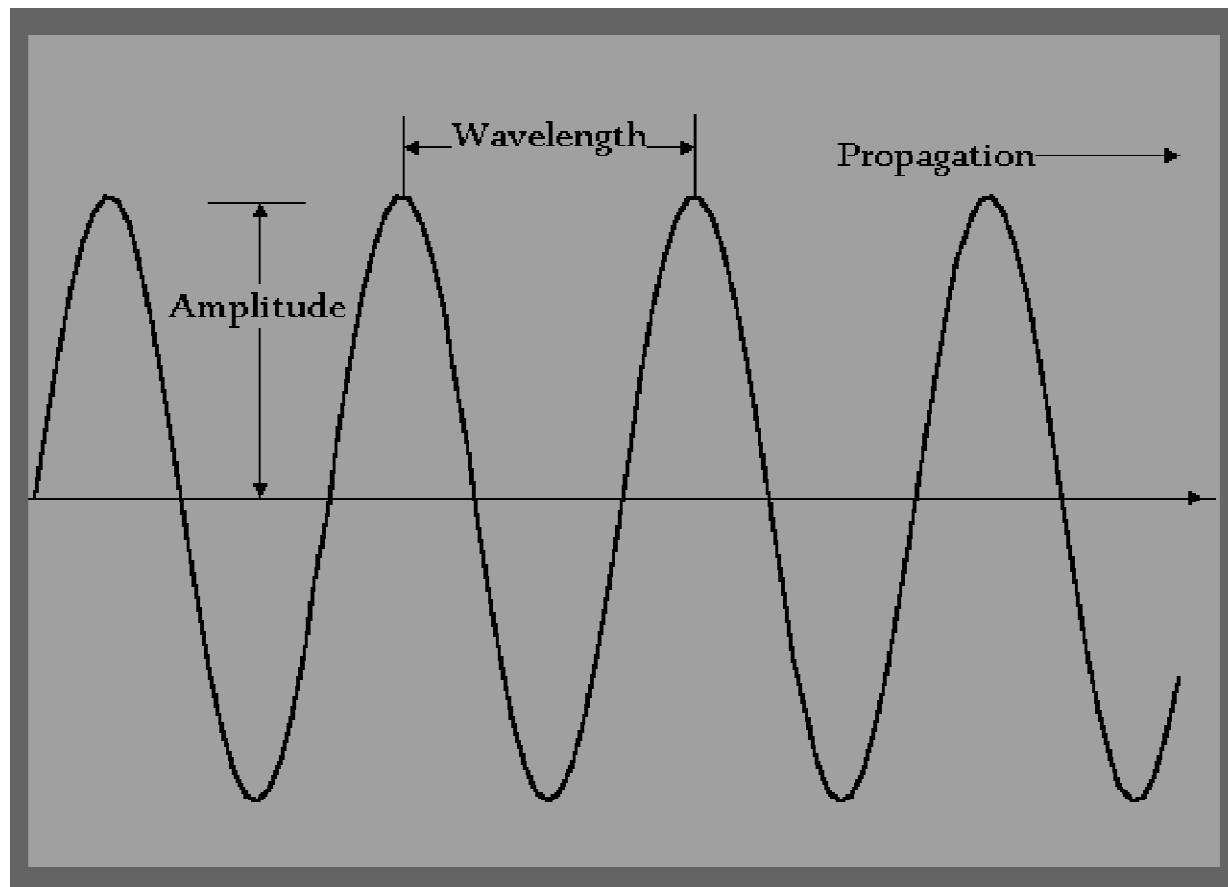
ANALITSKA FUNKCIJA

$$C_a = g(S)$$

# Elektromagnetno valovanje



# Elektromagnetno valovanje



# Osnovne zveze

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

- **E.....energija v J**
- **$\nu$ .....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

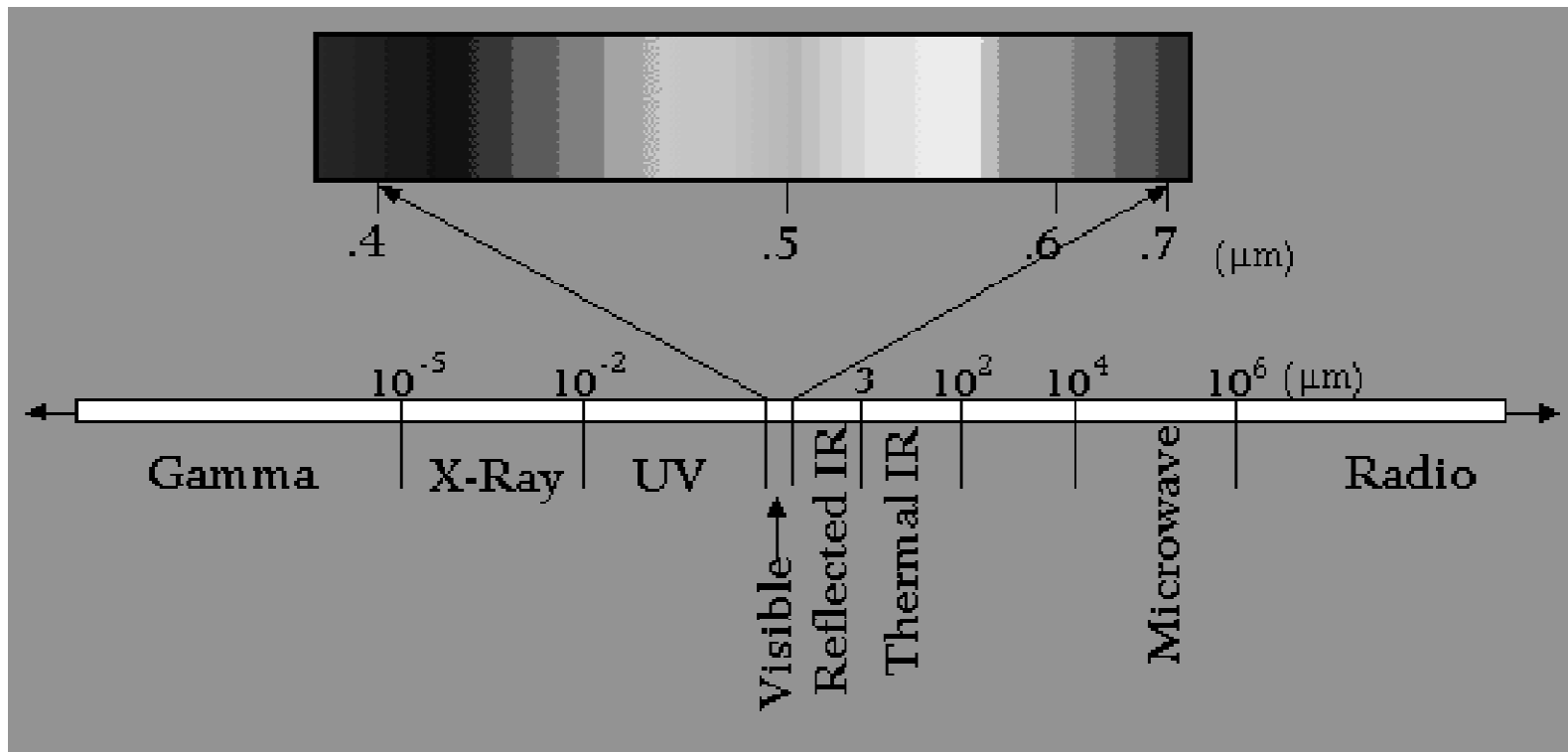
## Enote za energijo

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

## Enote za valovno dolžino:

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

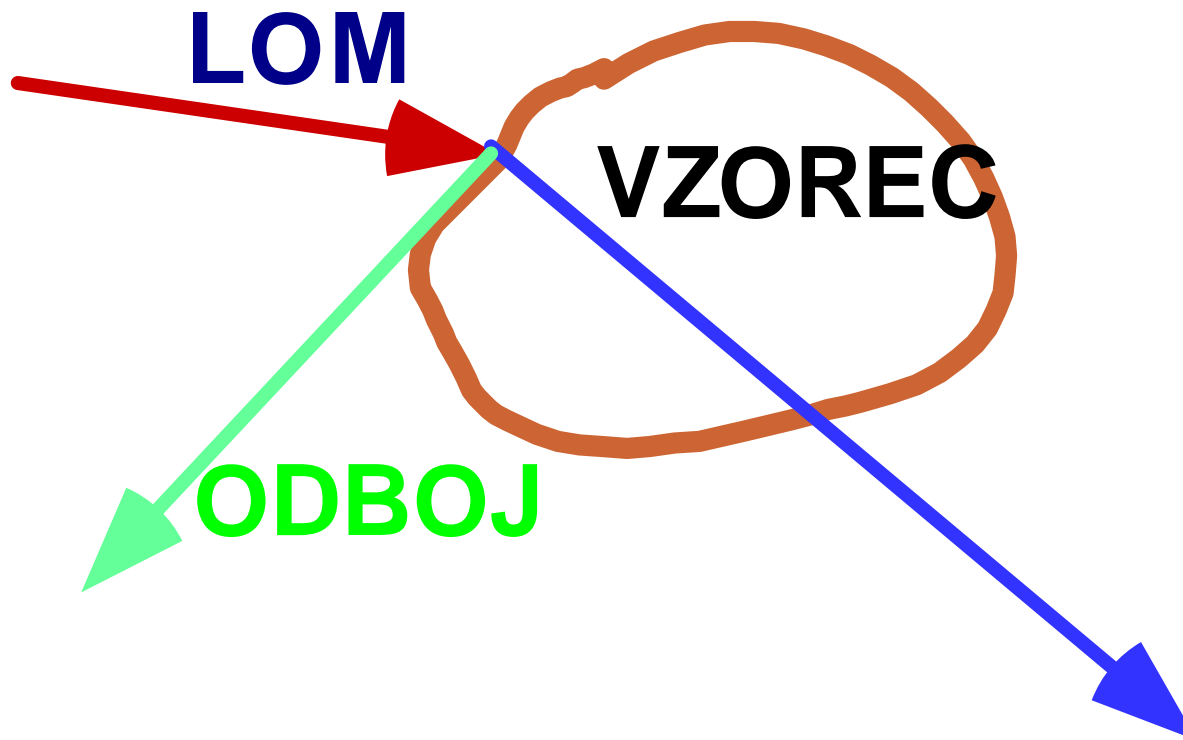
# Spekter elektromagnetnega valovanja



# Interakcije elektromagnetnega valovanja s snovjo

Vrsta valovanja	Val. Dolžina	Interakcija
$\gamma$	<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 $\mu\text{m}$	Interakcije v vezeh
Radijski valovi	m	Spremembe spina

# Interakcija med svetlobo in snovjo



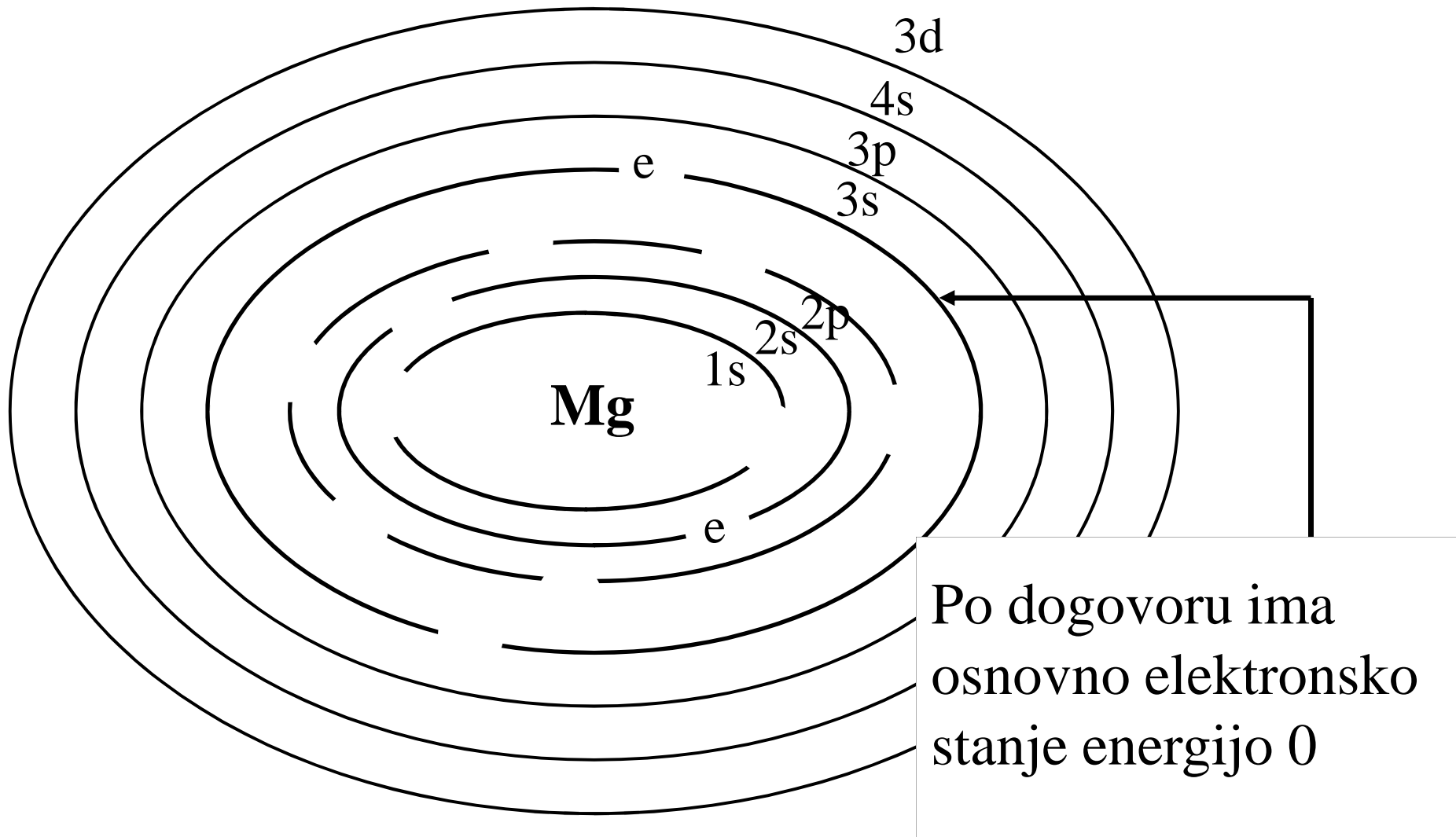
# SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

- SPEKTROKEMIJSKI POJMI
- OSNOVNO STANJE
- VZBUJENO STANJE

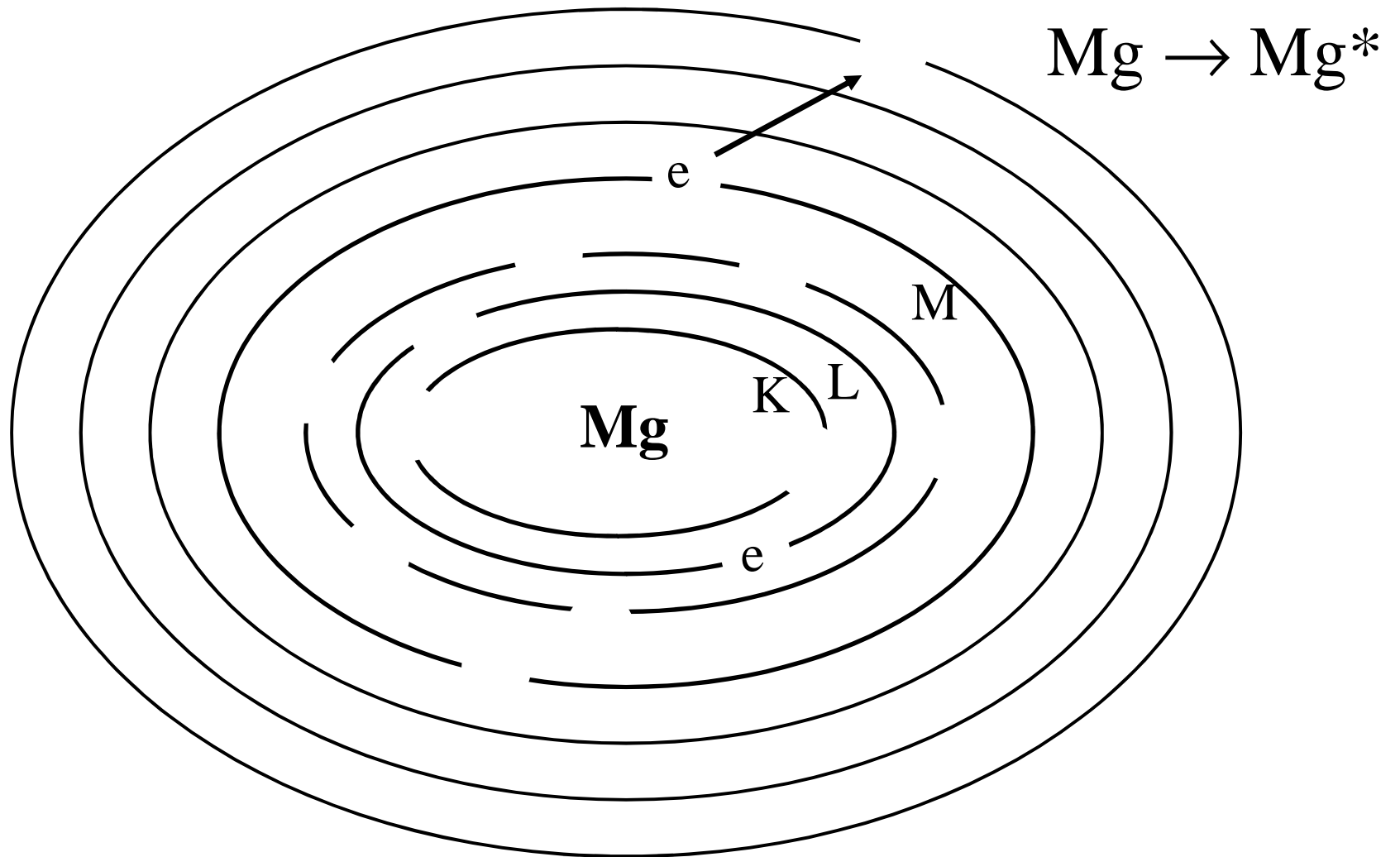
# Elektronska konfiguracija Mg

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

# Elektronska konfiguracija Mg

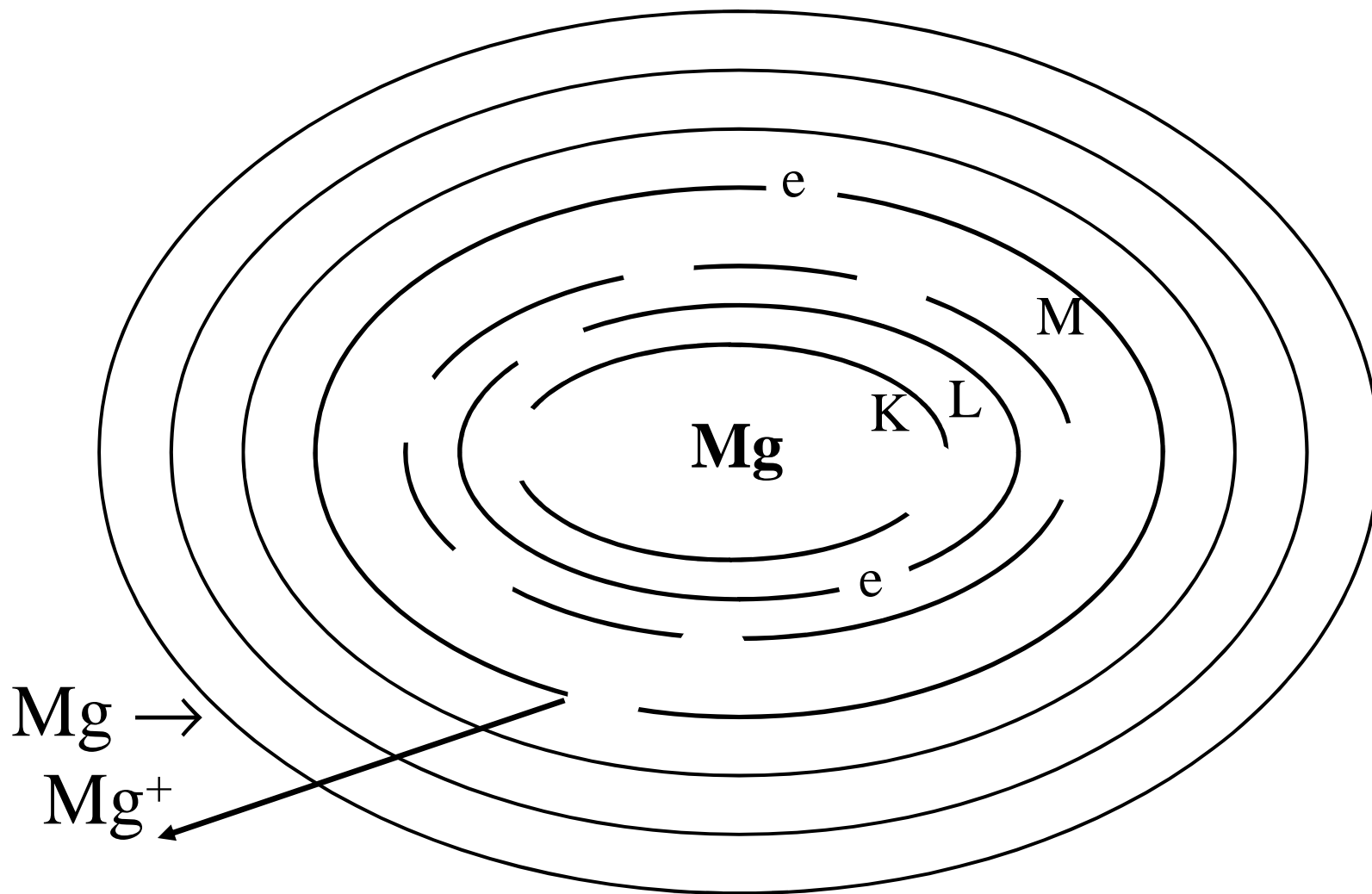


# Vzbujanje Mg



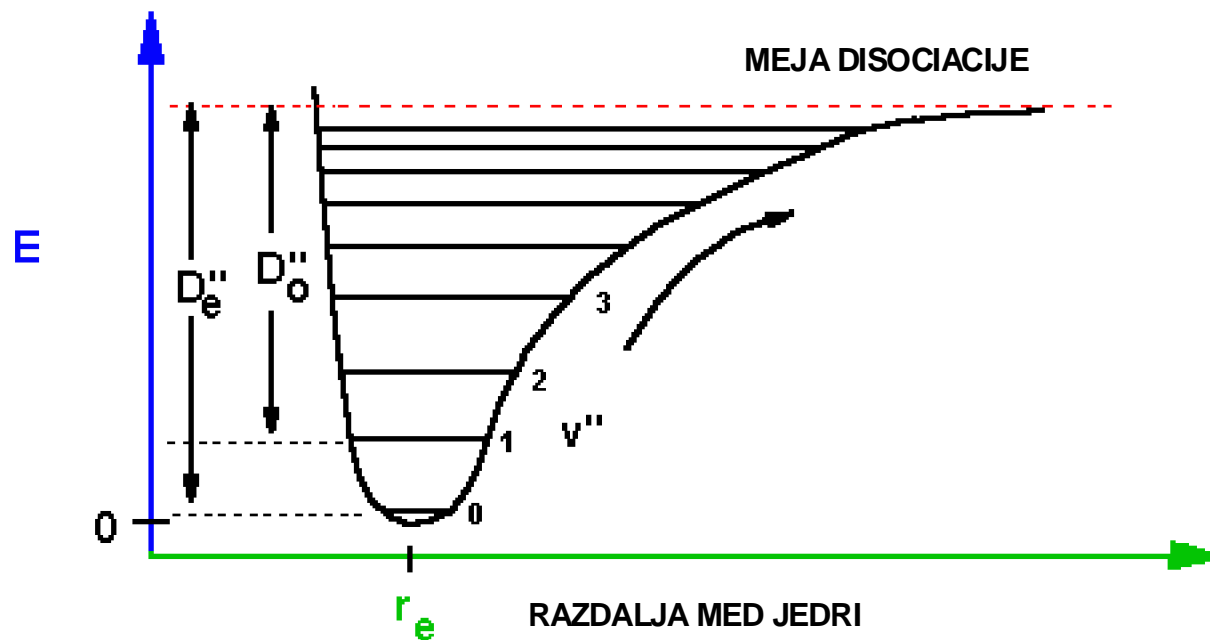


# Ionizacija Mg





# Energijski nivoji v dvoatomski molekuli



# Molekularna spektrometrija

Absorpcija

Fluorescenca

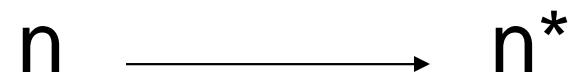
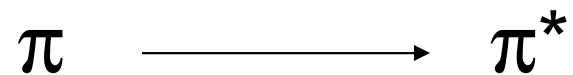
Pojavi v snovi (posledica interakcije EM valovanje - snov):

- 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

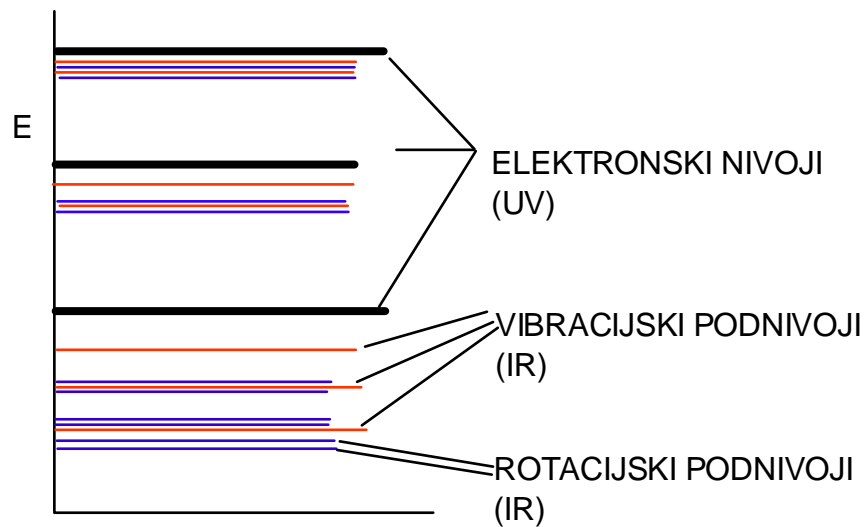
# Molekularna absorpcijska spektrometrija

Proces absorpcije:

Vsako elektronsko stanje v molekuli spremlja niz vibracijskih nivojev

Vsak vibracijski nivo sestavlja več rotacijskih nivojev.

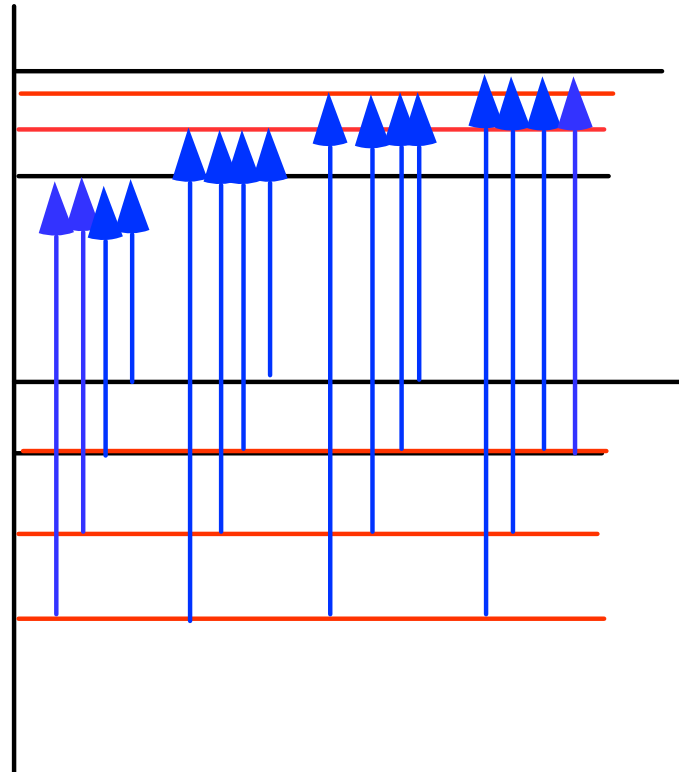
# Molekularna absorpcijska spektrometrija



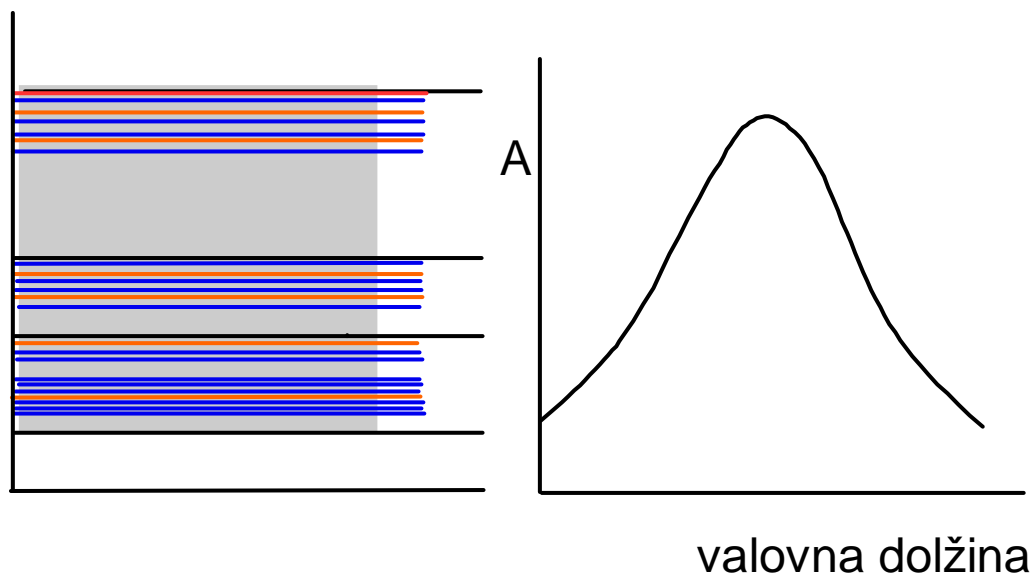
$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{elektronsko}} + \mathbf{E}_{\text{vibracijsko}} + \mathbf{E}_{\text{rotacijsko}}$$



# 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

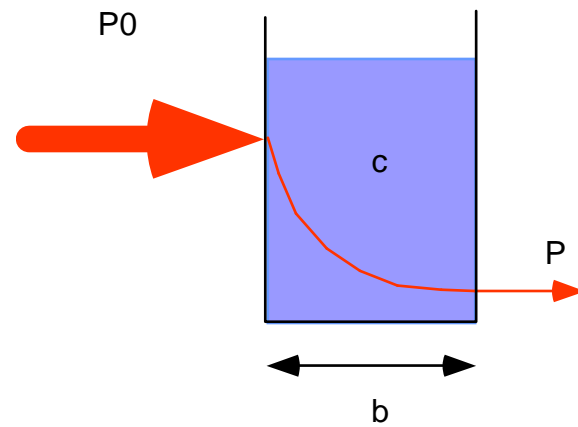
Kvantitativna analiza

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

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

P.....intenziteta sevanja

N.....število delcev, ki absorbirajo

K..... konstanta

$$\int_0^P \frac{dP}{P} = -K \int_0^N dN$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -K.N$$

# Spektrofotometrija - Beerov zakon

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

$$K.N = k'.b.c$$

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



# Spektrofotometrija - Beerov zakon

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

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

$$A = abc$$

A .....absorbanca

# 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 molarinem absorpcijskem  
koeficientu -  $\epsilon$ .

# Spektrofotometrija- primer 2

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

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 kiveti. Molarni absorpcijski koeficient ( $\epsilon$ ) 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  $\text{MnO}_4^-$  je 0,500 pri 525 nm. Pri enakih pogojih je absorbanca  $1,0 \times 10^{-4}$  M raztopine 0,200.

Izračunajte koncentracijo neznane raztopine!

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

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

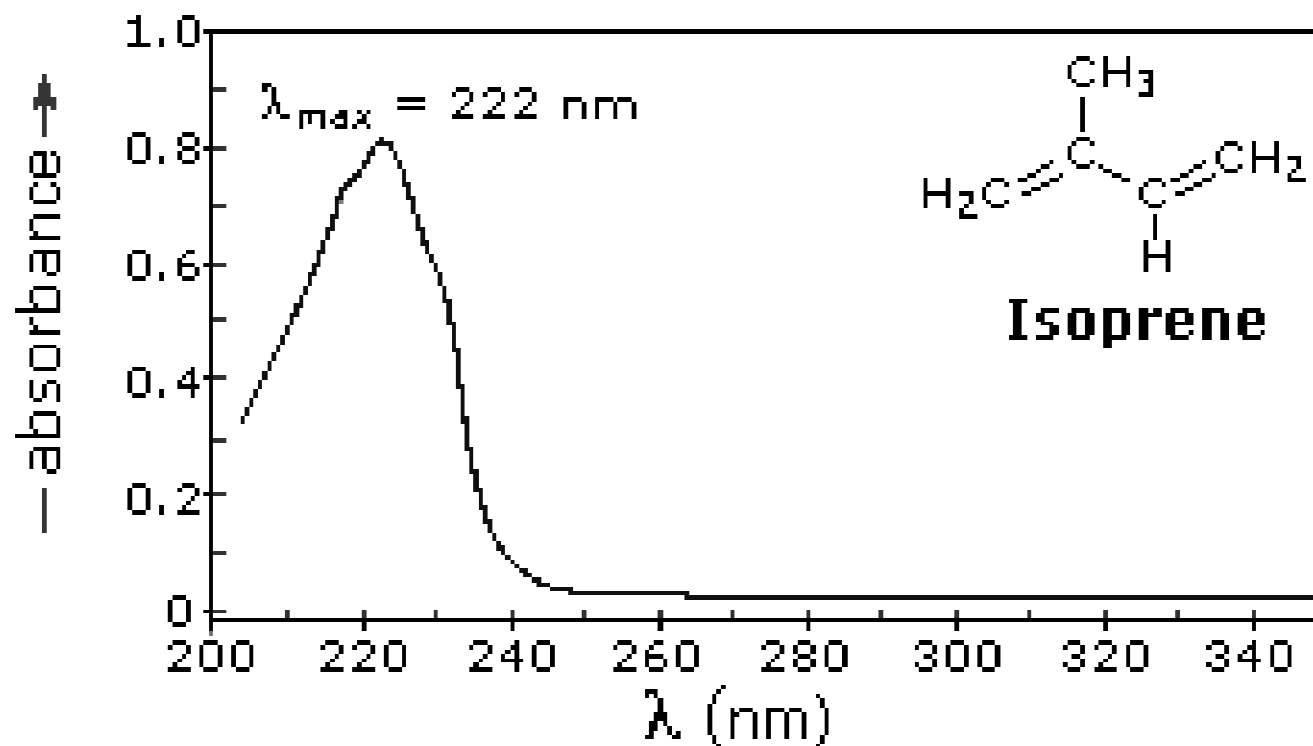
Predpostavili smo linearno odvisnost absorbance od koncentracije!

# Spektrofotometrija- merjenje absorbance

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

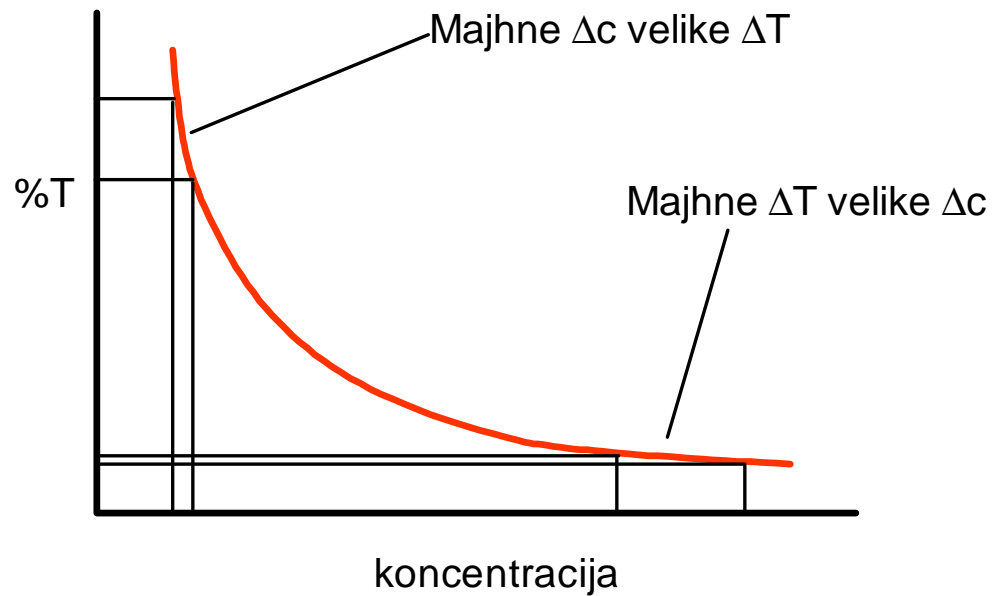
To nam zmanjša napake, izboljša občutljivost in zniža mejo zaznave.

# Primer merjenja absorpcijskega spektra izoprena





# Spektrofotometrija



# 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

## VEČKOMPONENTNI SISTEM

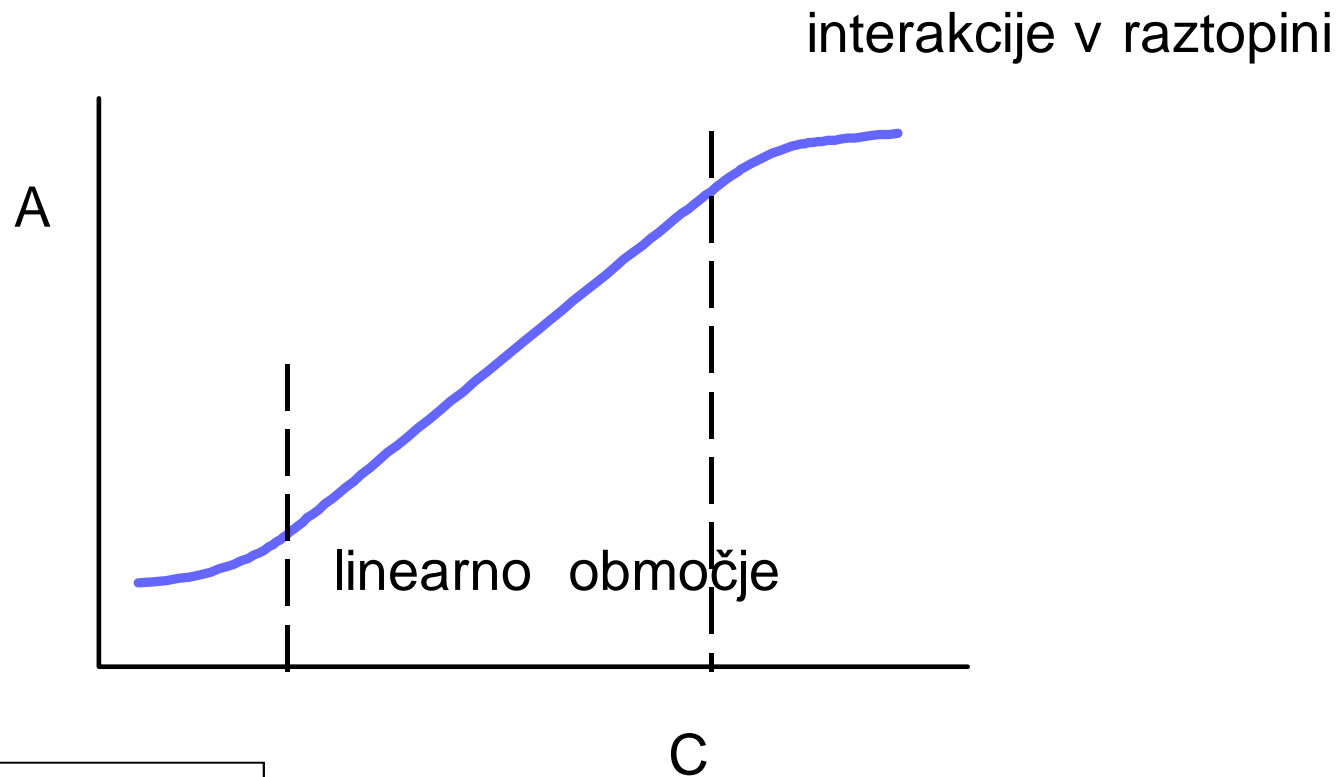
Absorbanca je aditivna količina!

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

Če uporabimo isto kiveto:

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

# Spektrofotometrija



vpliv ozadja

# Molekularna spektroskopija- UV/VIS

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

# UV/VIS absorpcija

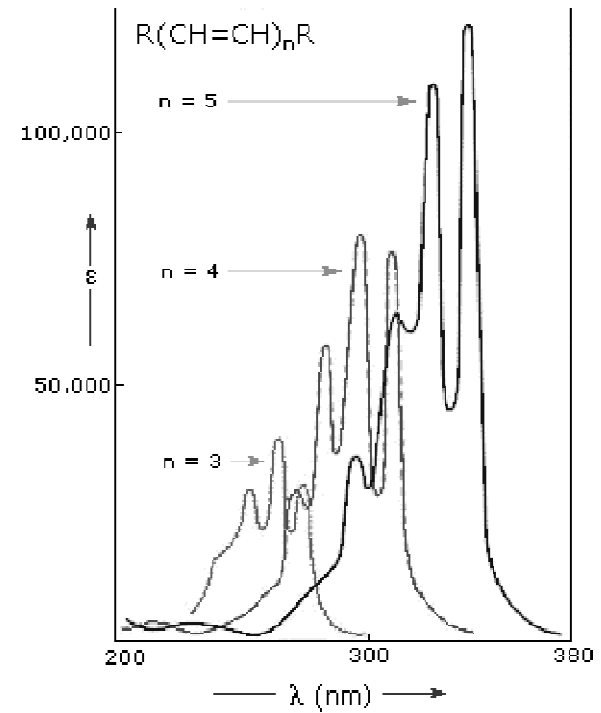
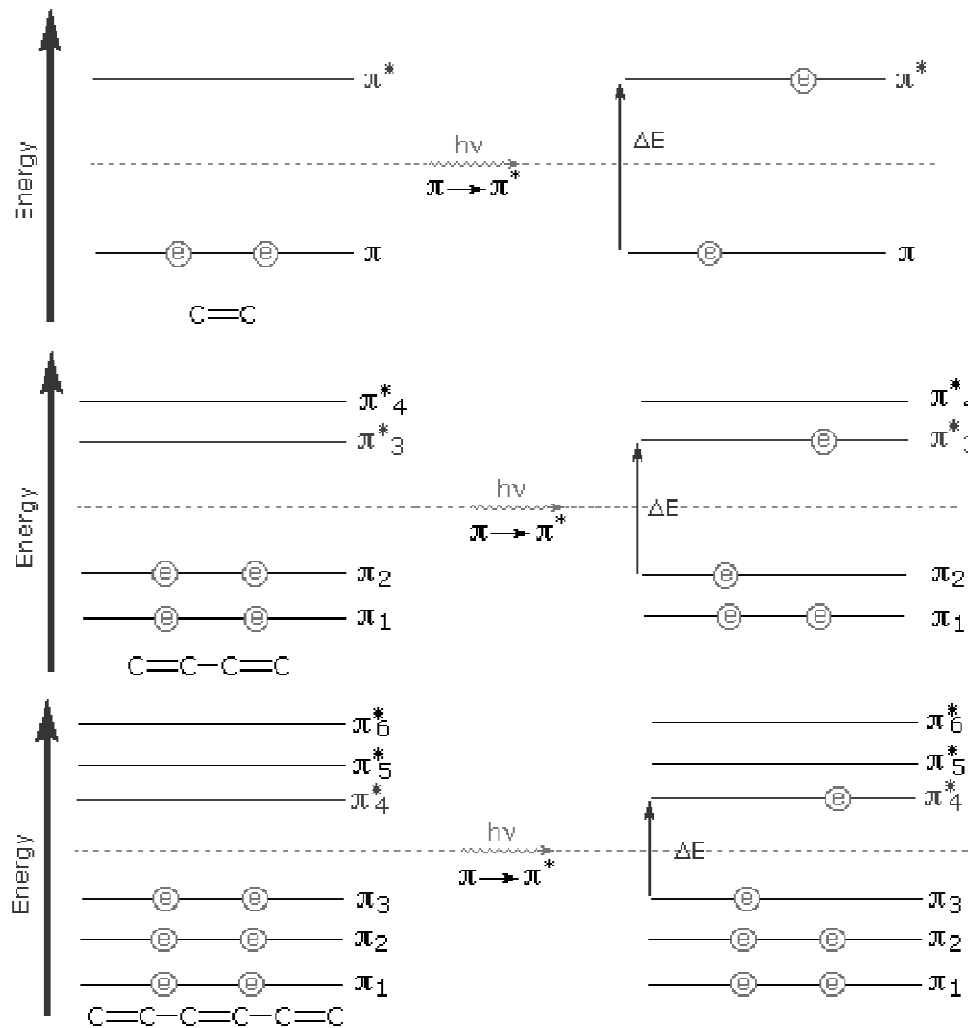
n  $\pi^*$  in  $\pi \pi^*$  prehodi

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

Intenzivna absorpcija (200-700 nm)

Če narašča stopnja nenasičenja, opazimo pomik absorpcije proti daljšim  $\lambda$ .

# Vpliv konjugiranih dvojnih vezi



# UV-VIS absorpcija n $\pi$ in $\pi \pi^*$ prehodi

	$\lambda(\text{maks})$ nm	$\epsilon$ (maks)
<b>R-C=C-C=C-R</b>	<b>217</b>	<b>21000</b>
<b>alkini</b>	<b>178</b>	<b>10000</b>
<b>karbonili</b>	<b>186</b>	<b>1000</b>
<b>karboks. kisl</b>	<b>204</b>	<b>41</b>
<b>nitro skupina</b>	<b>280</b>	<b>100</b>
<b>aromati</b>	<b>204</b>	<b>7900</b>
<b>alkeni</b>	<b>177</b>	<b>13000</b>

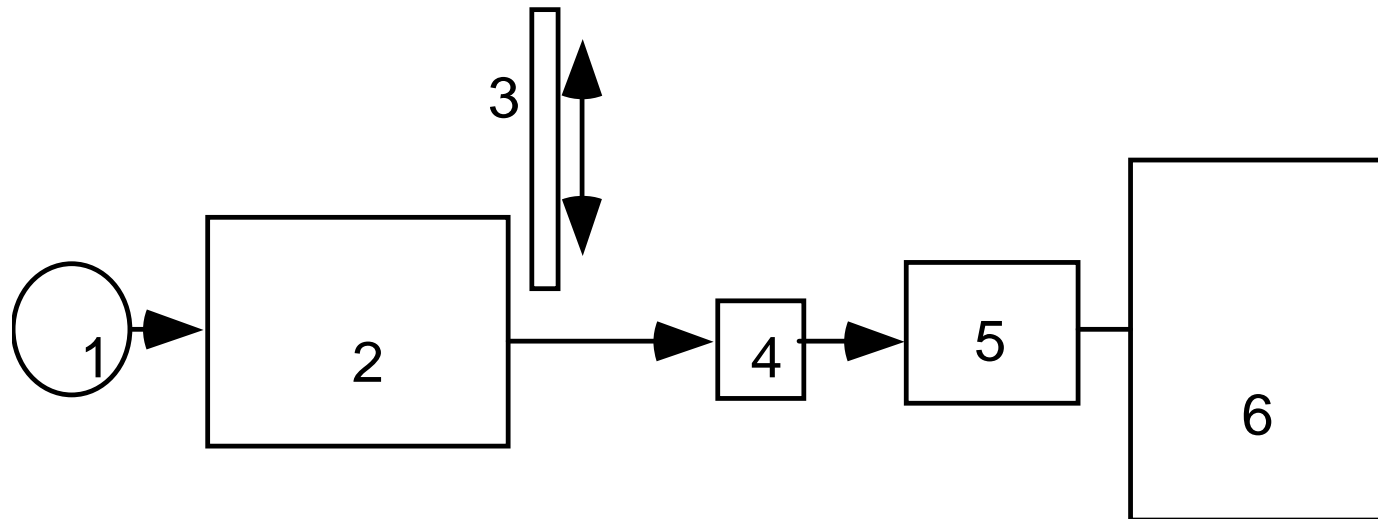


# Spektrofotometrija- instrumentacija

- Enožarkovni spektrometri
- Dvožarkovni spektrometri
- Večkanalni spektrometri
- Fluorimetri

# Enožarkovni sistem

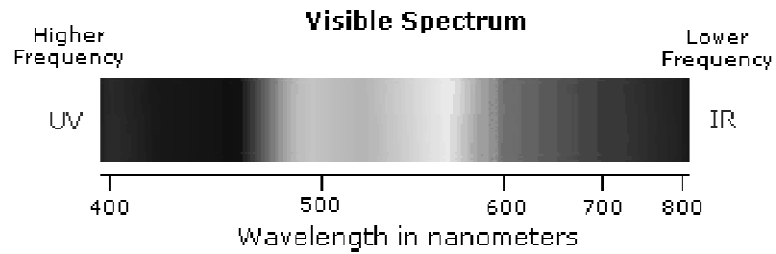
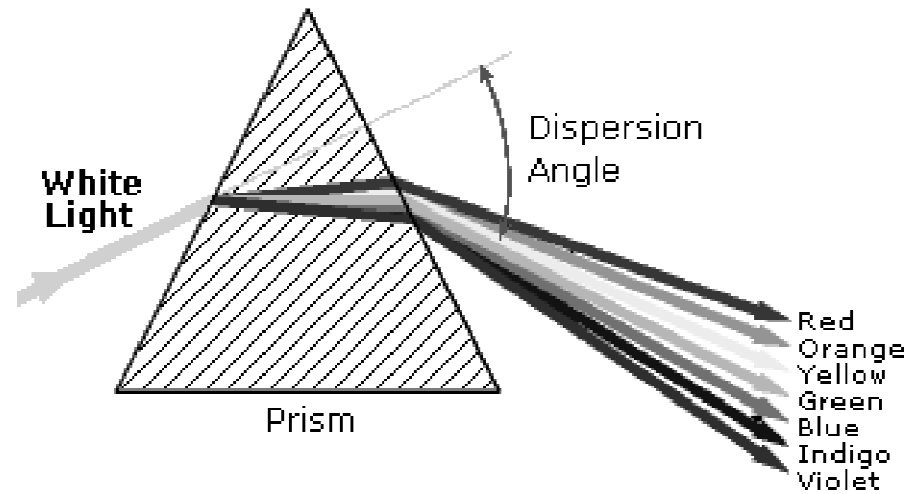
## ENOŽARKOVNI SPEKTROFOTOMETER



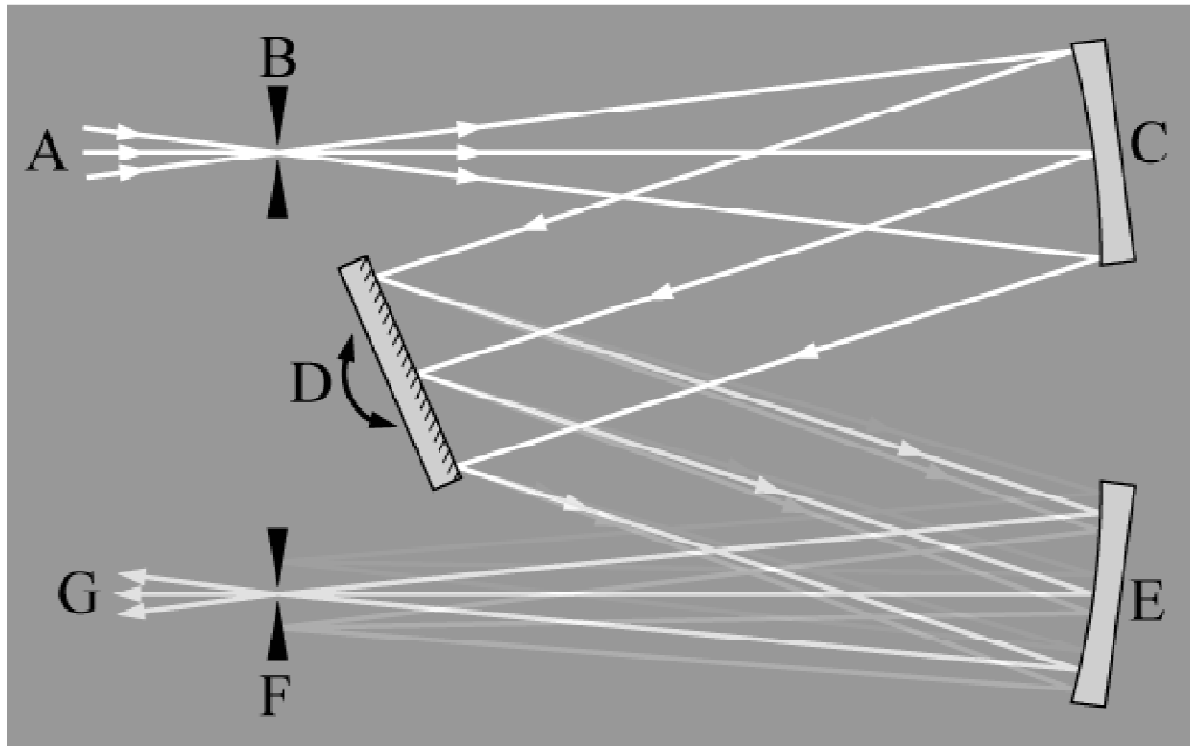
1 svetlobni izvor  
2 izbira valovne dolžine  
3 zaklop

4 kiveta  
5 detektor  
6 zapis signala

# Monokromator



# Monokromator z uklonsko mrežica



# Dvožarkovni sistem

