

## 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




---

---

---

---

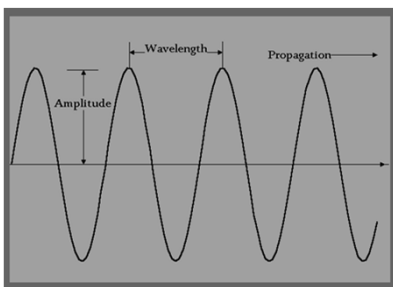
---

---

---

---

## Elektromagnetno valovanje




---

---

---

---

---

---

---

---

## Osnovne zveze

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

- **E.....energija v J**
- **$\nu$ .....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
- erg= $10^{-7}$  J
- eV= $1,6 \cdot 10^{-19}$  J

**Enote za valovno dolžino:**

- 1Å= $10^{-10}$  m
- 1nm= $10^{-9}$  m
- mm= $10^{-6}$  m
  
- 1 eV ..... 1240 nm

---

---

---

---

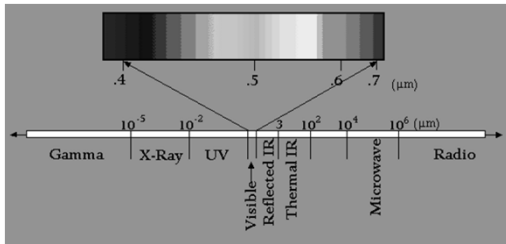
---

---

---

---

### Spekter elektromagnetnega valovanja




---

---

---

---

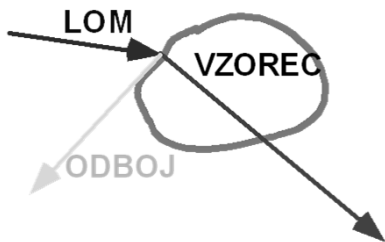
---

---

---

---

### Interakcija med svetlobo in snovjo




---

---

---

---

---

---

---

---

## SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

- SPEKTROKEMIJSKI POJMI
- OSNOVNO STANJE
- VZBUJENO STANJE

---

---

---

---

---

---

---

---

### Elektronska konfiguracija Mg

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

---

---

---

---

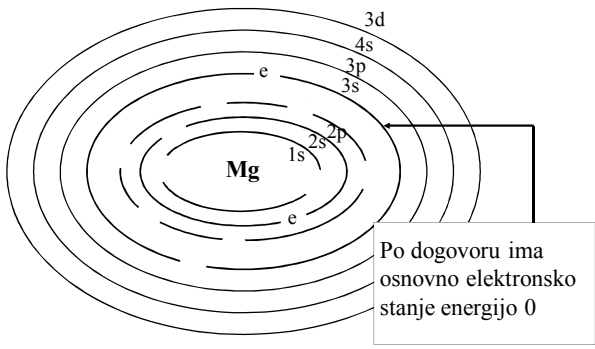
---

---

---

---

### Elektronska konfiguracija Mg




---

---

---

---

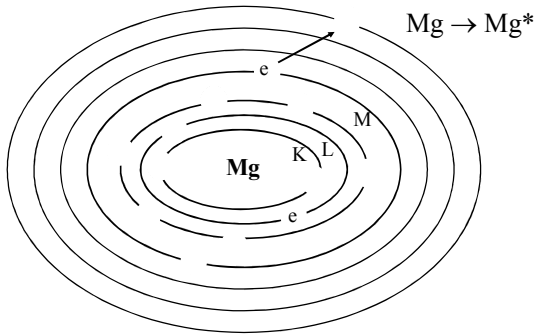
---

---

---

---

### Vzbujanje Mg




---

---

---

---

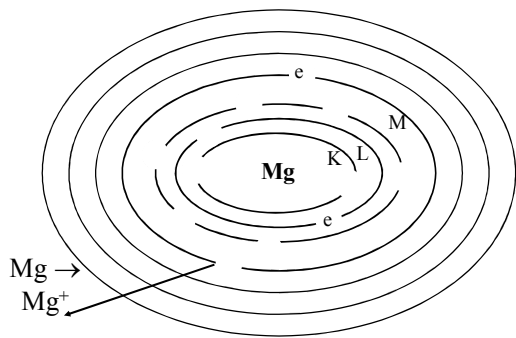
---

---

---

---

### Ionizacija Mg




---

---

---

---

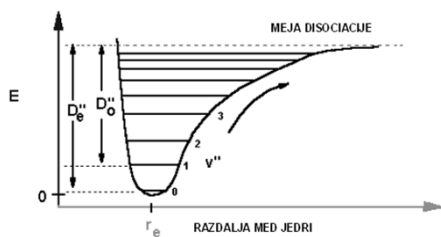
---

---

---

---

### Energijski nivoji v dvoatomski molekuli




---

---

---

---

---

---

---

---

## Molekularna spektrometrija

Absorpcija  
Fluorescenca

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

- Elektronski prehodi
- Vibracije
- Rotacije

---

---

---

---

---

---

---

---

## Molekularna absorpcijska spektrometrija

Proces absorpcije:

Vsako elektronsko stanje v molekuli spremlja niz vibracijskih nivojev  
Vsak vibracijski nivo sestavlja več rotacijskih nivojev.

---

---

---

---

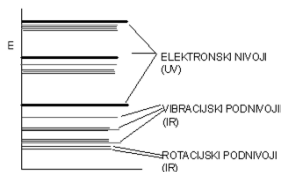
---

---

---

---

## Molekularna absorpcijska spektrometrija




---

---

---

---

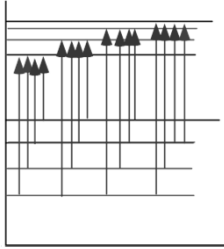
---

---

---

---

## Absorpcija




---



---



---



---



---

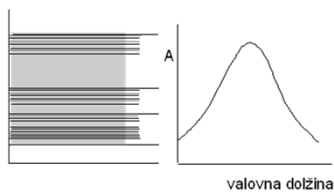


---



---

## 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.

---

---

---

---

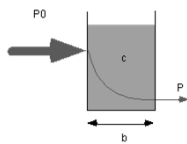
---

---

---

---

## 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 prepustčene svetlobe  
(Transmitanca, prepustnost)

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

$$A = abc$$

A .....absorbanca

---

---

---

---

---

---

---

---

### Spektrofotometrija- primer 1

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 -  $\epsilon$ .

---

---

---

---

---

---

---

---

### 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 ( $\epsilon$ ) 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  $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$  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 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%

---

---

---

---

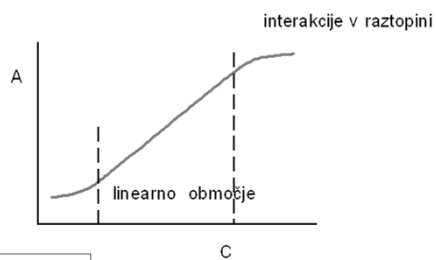
---

---

---

---

### Spektrofotometrija



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

---

---

---

---

---

---

---

---

## IR ABSORPCIJA

- Energija IR je premajhna za vzburjanja 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**

---

---

---

---

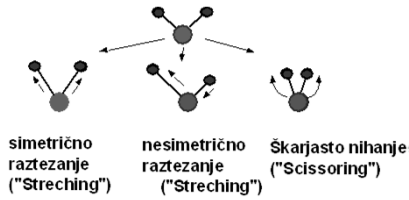
---

---

---

---

### IR absorpcija-vrste vibracij




---

---

---

---

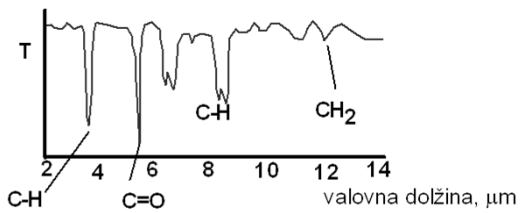
---

---

---

---

### IR-spekter (primer)




---

---

---

---

---

---

---

---

### IR absorpcija

Funkc.skupina	val število $\text{cm}^{-1}$	val. dolžina $\mu\text{m}$
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 <sub>2</sub> 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

---

---

---

---

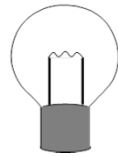
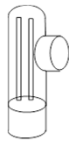
---

---

---

---

## 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

---

---

---

---

---

---

---

---

**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!

---

---

---

---

---

---

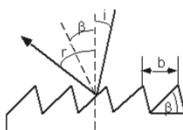
---

---

**Uklonska mrežica**

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

i... vpadni kot  
r...kot odbitega žarka  
d...razdalja med zarezami  
n...red uklona  
 $\lambda$ ...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
Fotocelica	150-1000	tok	UV/vis
Fotopomnoževalka	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.

---

---

---

---

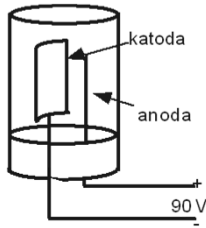
---

---

---

---

### Fotocelica




---

---

---

---

---

---

---

---

### Spektroskopija-detektorji (IV)

Fotopomnoževalke:

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

---

---

---

---

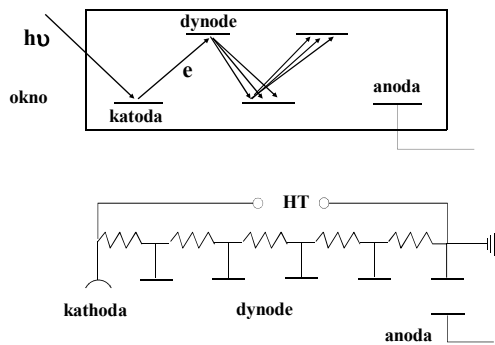
---

---

---

---

### Fotopomnoževalka




---

---

---

---

---

---

---

---

### Fotopomnoževalka (I)



---

---

---

---

---

---

---

---

### Fotopomnoževalka (II)



---

---

---

---

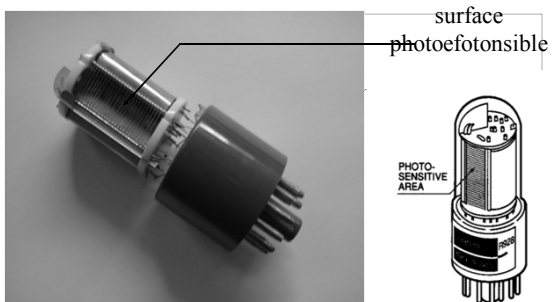
---

---

---

---

### Fotopomnoževalka



---

---

---

---

---

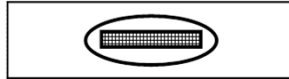
---

---

---

### **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

---

---

---

---

---

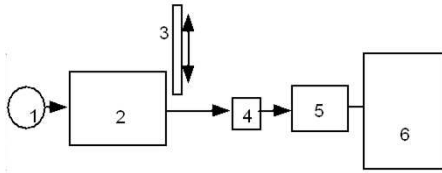
---

---

---

### Enožarkovni sistem

ENOŽARKOVNI SPEKTROFOTOMETER



1 svetlobni izvor  
2 izbira valovne dolžine  
3 zaklop

4 kiveta  
5 detektor  
6 zapis signala

---

---

---

---

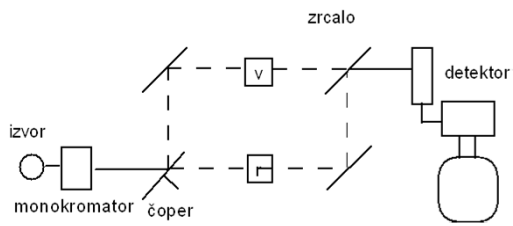
---

---

---

---

### Dvožarkovni sistem




---

---

---

---

---

---

---

---