

## 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

$$C_a = g(S)$$

---

---

---

---

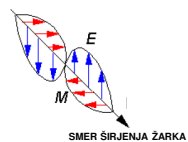
---

---

---

---

## Elektromagnetno valovanje




---



---



---



---



---

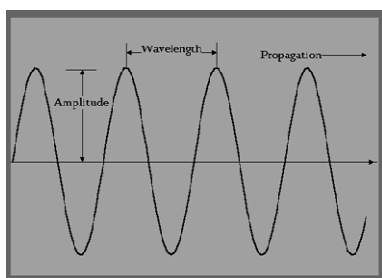


---



---

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

**Enote za valovno dolžino:**

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

---

---

---

---

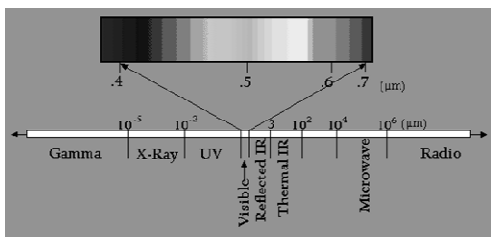
---

---

---

---

### Spekter elektromagnetnega valovanja




---

---

---

---

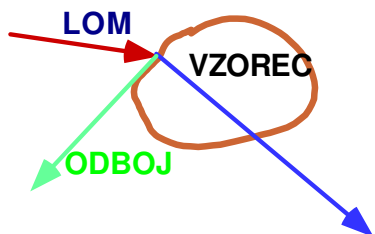
---

---

---

---

### Interakcija med svetlobo in snovjo




---

---

---

---

---

---

---

---

## SPEKTROKEMIJSKA ANALIZA

- SPEKTROKEMIJSKI POJMI
- OSNOVNO STANJE
- VZBUJENO STANJE

---

---

---

---

---

---

---

---

### 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 $\mu$ m	Interakcije v vezeh
Radijski valovi	m	Jedrska absorpcija

---

---

---

---

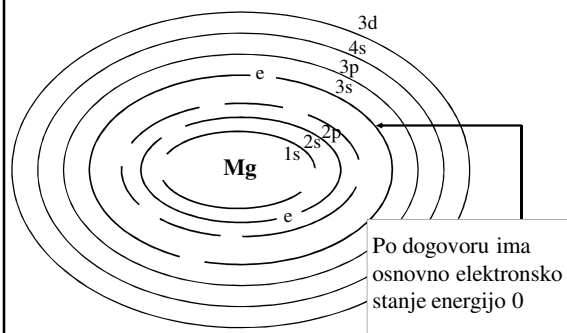
---

---

---

---

### Elektronska konfiguracija Mg




---

---

---

---

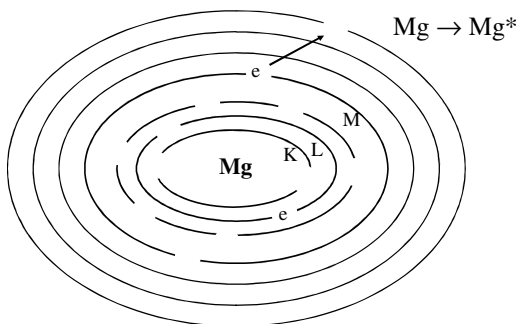
---

---

---

---

### Vzbujanje Mg




---

---

---

---

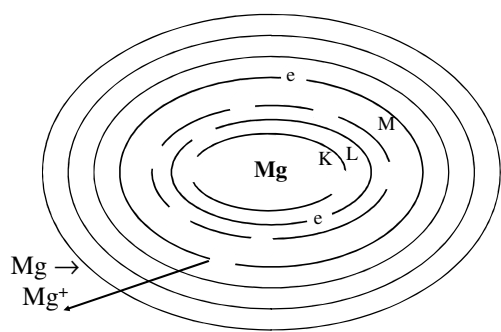
---

---

---

---

### Ionizacija Mg




---

---

---

---

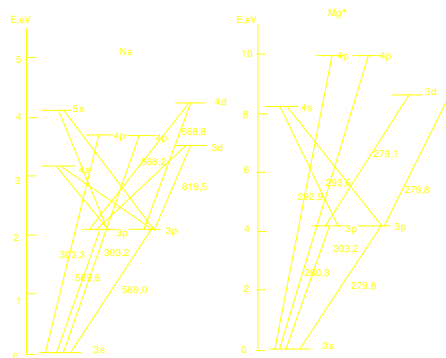
---

---

---

---

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




---

---

---

---

---

---

---

---

## 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.

---

---

---

---

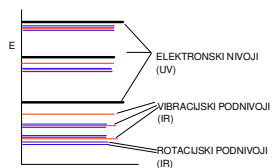
---

---

---

---

## Molekularna absorpcijska spektrometrija




---

---

---

---

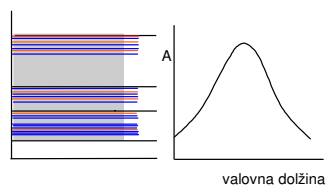
---

---

---

---

## 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.

---

---

---

---

---

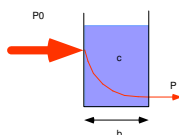
---

---

---



## Spektrofotometrija




---

---

---

---

---

---

---

---

## Spektrofotometrija - Beerov zakon

$T = P/P_0$  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 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  $1,0 \times 10^{-4}$  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.

---

---

---

---

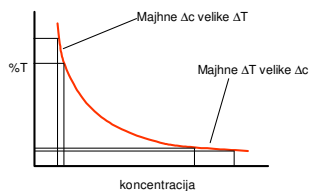
---

---

---

---

### Spektrofotometrija




---

---

---

---

---

---

---

---

### 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!

$$A_r = \epsilon_1 b_1 c_1 + \epsilon_2 b_2 c_2$$

Če uporabimo isto kiveto:

$$A_r = (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2) b$$

---

---

---

---

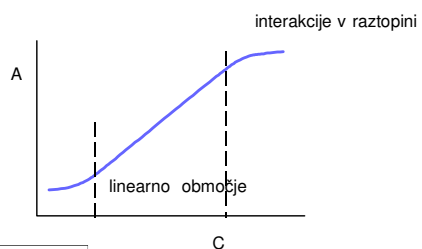
---

---

---

---

### Spektrofotometrija




---

---

---

---

---

---

---

---

## 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 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 višjim  $\lambda$ .

---

---

---

---

---

---

---

---

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

	$\lambda$ (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>

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### 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**

---

---

---

---

---

---

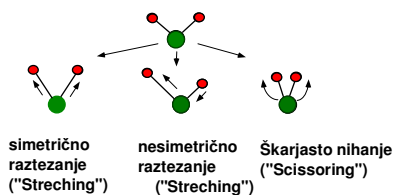
---

---

---

---

## IR absorpcija-vrste vibracij




---

---

---

---

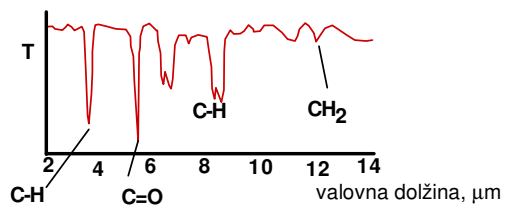
---

---

---

---

## IR-spekter (primer)




---

---

---

---

---

---

---

---

## IR absorpcija

Funkc.skupina	val število $\text{cm}^{-1}$	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 850-890	7,6-8,2 13,2-14

---

---

---

---

---

---

---

---

## Spektrofotometrija- instrumentacija

Instrumenti za UV-VIS spektrometrijo

Instrumenti za IR spektrometrijo

---

---

---

---

---

---

---

---

## Spektrofotometrija- instrumentacija

- Enožarkovni spektrometri
- Dvožarkovni spektrometri
- Večkanalni spektrometri
- Fluorimetri

---

---

---

---

---

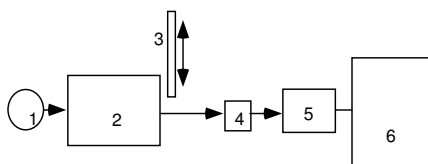
---

---

---

## Enožarkovni sistem

ENOŽARKOVNI SPEKTROFOTOMETER



1 svetlobni izvor  
2 izbira valovne dolžine  
3 zaklop

4 kiveta  
5 detektor  
6 zapis signala

---

---

---

---

---

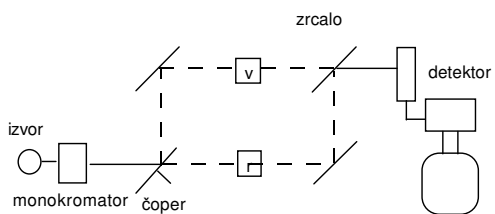
---

---

---



### Dvožarkovni sistem




---

---

---

---

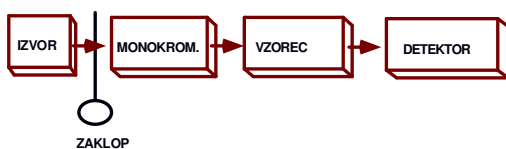
---

---

---

---

### Shema aparature za merjenje absorpcije




---

---

---

---

---

---

---

---

### Shema aparature za merjenje emisije




---

---

---

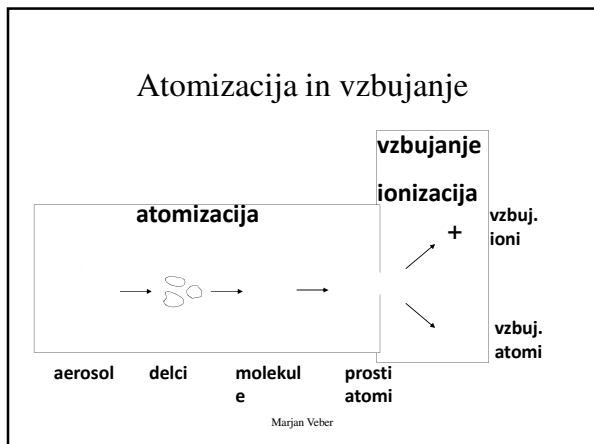
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---

### Specifičnost spektrov

- Deekcitacija vzbujenih atomov povzroča nastanek za vsak element specifičnega emisijskega spektra.
- Vsak element torej emitira svetlobo karakterističnih valovnih dolžin
- Metoda je kvalitativna in predvsem kvantitativna!

---

---

---

---

---

---

---

---

### Atomska emisijska spektrometrija

**Kvantitativna analiza temelji na merjenju intenzitet (jakosti) emisijskih spektralnih črt**

$I = k \times c$

**Koncentracijsko območje: kovine >0,0001%**  
**Natančnost 1-5%**  
**Občutljivost in natančnost zavisita od elementa, ki ga določujemo**

---

---

---

---

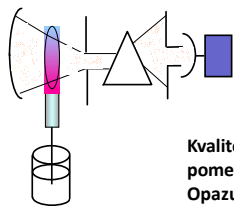
---

---

---

---

### Shema plamenskega fotometra



Kvaliteta monokromatorja ni pomembna  
Opazujemo majhno število zvrsti (atome, ki jih lahko vzbujamo v plamenu – alkalijske in zemljoalkalijske kovine)

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---