

Spektroskoopilised analüüsimeetodid

LOKT.06.017

Ülevaade ainest

Spektroskoopiliste meetodite rakendused keemilises analüüsis

5.09.2018

1

Aine fookus

- **Antakse ülevaade meetoditest eeskätt praktilisi rakendusi silmas pidades**
- Peaks andma kasulikke teadmisi selleks, et
 - Realse elu analüüsiülesannete jaoks meetodit valida
 - Omada ettekujutust meetodite võimalustest ja piirangutest
 - Täiendada end meetodite antavate andmete interpreteerimise alal
 - Osata ette näha tekkivaid ohtusid

5.09.2018

2

Töö vorm

- **Vähe loengut, palju seminari (diskussiooni)**
- Suur osa materjalist esitatakse diskussioonina
 - Osaliselt baseerub AK I ja AK II materjalidel
- Oluline osa on rakendusnäidete diskussioonil
 - Analüüsimeetodid
 - Teadusartiklid
- **Kodus eelnevalt valmistumine on väga oluline**
- Infovahetus:
 - Mis loengus/seminaris öeldud, see eeldatakse olema kõigil kuulnud
 - **ÕIS- kaudu e-mail: hoolitsege, et Teil oleks ÕIS-is töötav e-mail**

5.09.2018

3

Aine asend teiste ainete seas

- Jätk kursustele
 - Analüütiline keemia I (LOKT.06.010)
 - Instrumentaalsed analüüsimeetodid (LTKT.06.001)
 - Varem: Analüütiline keemia II (LOKT.06.013)
 - LOKT.06.010 võiks olla läbitud
- Paralleelne kursustele:
 - Liquid Chromatography and mass spectrometry (LOKT.06.016)
 - Kromatograafiliste meetodite rakendused keemilises analüüsis
 - Atomic spectroscopy (LOKT.06.047)
 - Struktuuranalüüs I ja II (LOKT.09.022 ja 023)
 - Metrology in Chemistry LOKT.06.030

5.09.2018

4

Ülevaade

- Molekulspektroskoopia
 - Eeskätt keemiliseks analüüsiks kasutatav
- Käsitletavad meetodid:
 - UV-Vis spektroskoopia
 - Infrapuna-spektroskoopia (IR)
 - NIR spektroskoopia
 - Luminesentsispektroskoopia, fluoretsentsispektroskoopia
 - Raman spektroskoopia
 - Spektroskoopia tööstusprotsesside juhtimises

5.09.2018

5

Ülevaade

- Veebileht: <http://tera.chem.ut.ee/~ivo/Spec/>
- Lektorid: I. Leito, K. Herodes
- Ainekava ei kajasta kronoloogiat
 - Tulenevalt erinevate lektorite vabadest aegadest on võimalik teemade mõningane fragmenteeritus
- Käsitletavate teemade osas on muudatused võimalikud
 - Lõplikud eksamiteemad pannakse paika enne eksamit
- Toimumine:
 - N 10:15, r 1100
 - R 14:15, r 1100

5.09.2018

6

Teadmiste kontroll

- Eksamile pääsevad kõik
- Materjale kasutada ei tohi (välja arvatud rakendusnäidete väljatrukid)
- Eksam on suuline
- Hea hinde saamise eeldused:
 - Diskussioonideks ettevalmistumine kodus
 - Aktiivne kaasamõtlemine ja osalemine diskussioonides

5.09.2018

7

Spektroskoopilised meetodid

- Spektroskoopia mõiste on ajaloolise definitsiooniga võrreldes kõvasti laienenud
- Algselt hõlmas see vaid nähtava valgusega spektroskoopiat ja spektraalseadmeid, mis lahutasid valguse spektriks
- Sõnad, mida kohtate:
 - Spektroskoopia
 - Spektrograafia
 - Spektrometria
 - Spektrofotomeetria

5.09.2018

8

Spektroskoopilised/spektrometriselised meetodid

- **Kiirgusspektroskoopia meetodid**
 - aine ja kiirguse vastasmõjul tekkinud, neeldunud, hajunud vms kiirguse mõõtmine
- **Massispektrometria meetodid** (ei vaatle siin kursuses, vt LOKT.06.016)
 - molekulidest tekitatud ioonide massi-laengu suhte mõõtmine
- **Elektronispektrometria meetodid** (ei vaatle siin kursuses)
 - aine mõjutamisel ainet eralduvate elektronide energia mõõtmine

5.09.2018

9

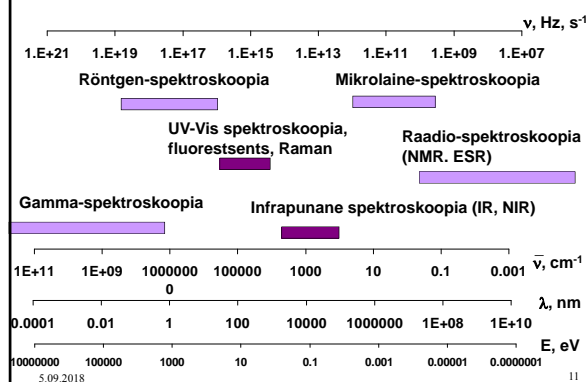
Kiirgusspektroskoopia meetodid

- Ka praegusel ajal enamus spektroskoopilisi meetodeid baseerub **kiirguse ja aine vastasmõjul**
- Kuid vastasmõjud on märksa mitmekesisemad
 - Neeldumine
 - Luminestsents
 - Elastne ja mitte-elastne hajumine
 - Polariseerumise pöördumine
- Kiirgusena kasutatakse praktiliselt kogu elektromagnetkiirguse spektrit

5.09.2018

10

Elektromagnetkiirgus ja meetodid



5.09.2018

11

Kiirguse parameetrid

- Sagedus ν [Hz]
 - Kiirguse sagedus ei sõltu keskkonnast
- Lainepikkus λ_i [nm, cm, Å, ...]
 - i tähistab keskkonda
 - Erinevalt sagedusest pole kiirguse lainepikkus konstantne vaid sõltub keskkonnast
 - Mida kõrgema murdumisnäitajaga keskkond seda lühemaks lüheneb lainepikkus
 - Vaakumis:

$$\nu \cdot \lambda = c$$

Kiirguse levimiskiirus vaakumis: $c = 2.99792 \cdot 10^8$ m/s (õhus vaid ca 0.03% madalam)

5.09.2018

12

Kiirguse parameetrid

- Kiirguse levimiskiirus keskkonnas i :

$$v_i = \frac{c}{n_i}$$

n_i keskkonna murdumisnäitaja
 v_i kiirguse levimiskiirus keskkonnas i

5.09.2018

13

Kiirguse parameetrid

- Lainearv $\bar{\nu}$ [sageli cm^{-1}]
 - Väljendab ühele pikkusühikule mahtuvate lainete arvu
 - Nagu lainepikkuski, sõltub lainearv keskkonnast
- Definitsioonavaldis, samad ühikud:

$$\bar{\nu}_i = \frac{1}{\lambda_i} = \frac{\nu}{c_i}$$

Alaindeks i väljendab keskkonda

- Kui lainepikkus on antud mikromeetrites, siis:

$$\bar{\nu}_i [\text{cm}^{-1}] = \frac{10000}{\lambda_i [\mu\text{m}]}$$

5.09.2018

14

Kiirguse parameetrid

- Kvandi energia E [J, eV, keV]

$$E = h \cdot \nu$$

h Planck'i konstant ($6.63 \cdot 10^{-34}$ J-s)
 ν Kiirguse sagedus

- Sageli kasutatav ühik on eV
- $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

5.09.2018

15

Kiirguse neeldumine ja kiirgumine

- Enamikul juhtudest kaasneb aines kiirguse **neeldumisega** või **kiirgumisega**

aine osakeste (aatomid või molekulid)

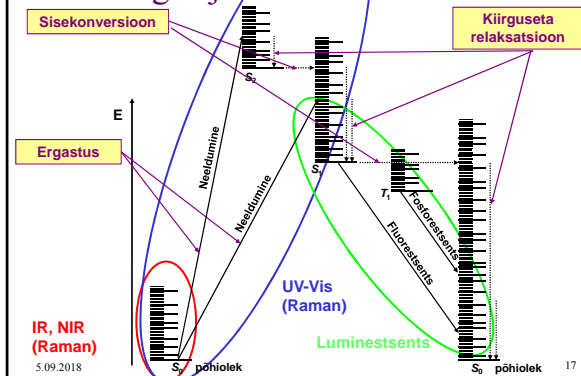
üleminek ainesiseste **olekute** vahel

- Toimuda saavad vaid need üleminekud, mille korral energianivoode energiate erinevus vastab neelduva või kiirguva kvandi energiale**

5.09.2018

16

Kiirgus ja molekulide ehitus



5.09.2018

17

Meetodite võimalused, piirangud

- Mitmed on samad, mis olid vaatluse all ka analüütilise keemia põhikursuses, aga kõik pole ka
 - Rakendusala (määratavate analüütide hulk, uuritavad objektid, sisaldused)
 - Selektiivsus
 - Seotud meetodi antava struktuurse informatsiooniga
 - Täpsus
 - Avastamispiir
 - Aparatuuri keerukus
 - Vajalik proovi ettevalmistus
 - Portatiivsus
 - Dstruktiivsus-mittedstruktiivsus

5.09.2018

18