

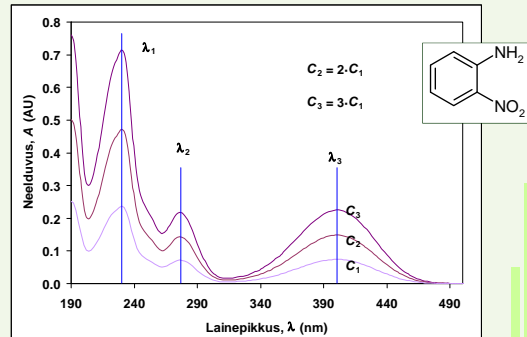
UV-Vis spektroskoopia

- Lihtsa analüüsi „tööhobune“
- Selektiivsus kehvapoolne
- Avastamispiir keskmine
- Universaalsus keskmine
- Samas, üks odavamaid spektroskoopilisi meetodeid

5.09.2018

1

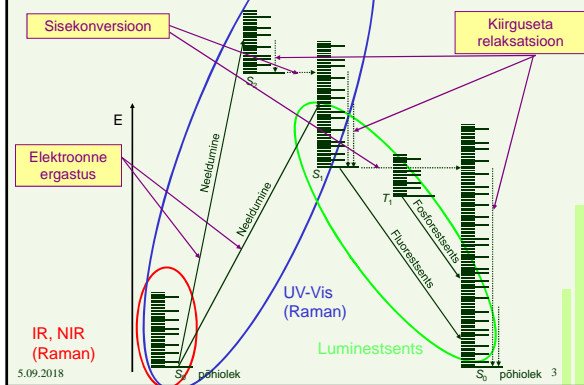
Ainete UV-Vis spektrid



5.09.2018

2

Energianivood ja üleminekud



5.09.2018

3

Molekulide elektroonsed olekud

- Vaatleme paarisarvulise elektronide arvuga molekule:
 - **singletne molekul**: kõik elektronid on paardunud
 - **tripletne molekul**: on kaks paardumata elektroni
- Lähteolekus on enamus tavalisi molekule singletsed
 - Tähistatakse **S₀**
- Osakesed, millel on üks paardumata elektron on **vabad radikaalid**
 - Vabad radikaalid on **dubletsed molekulid**

5.09.2018

4

Molekulide elektroonsed olekud

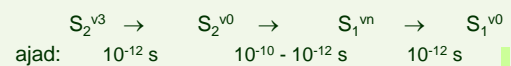
- Singletsete osakeste **elektroonsel** ergastumisel läheb osake üldjuhul üle singletsesse ergastunud olekusse
 - singlett-singlett üleminek
 - näiteks olekusse S₁ või S₂
 - seejuures kõrgema tõenäosusega on üleminekud ergastatud oleku mõnele kõrgemale vibratsiooninivoole
 - Nt pigem S₁^{v4} kui et S₁^{v0}
 - singlett-triplett üleminekud on kvantmehaanika järgi keelatud ja seetõttu harvad

5.09.2018

5

Ergastunud molekuli käitumine

- Olgu ergastus toimunud olekusse S₂^{v3}
 - Ergastus toimub ca 10⁻¹⁵ s jooksul
 - Tuumade ümberpaigutumine: 10⁻¹⁰ – 10⁻¹² s
- Edasi toimuvad järgmised üleminekud:



- S₂^{v0} ja S₁^{vn} vahel olev sisekonversiooniüleminek on neist aeglaseim
- Need on kiirguseta protsessid ja energia muundub **soojuseks**

5.09.2018

6

Ergastunud molekuli käitumine

- Olekust S_1^0 edasi on neli võimalust:
 - Sisekonversioon:** kiirguse üleminek olekusse S_0^m ja sealt edasi S_0
 - protsessi aeg $10^{-10} \dots 10^{-12}$ s
 - Väliskonversioon**
 - Florestsents:** kiirgusega üleminek olekusse S_0^m ja sealt edasi S_0
 - protsessi aeg $10^{-6} \dots 10^{-12}$ s (enamasti $10^{-8} \dots 10^{-9}$ s)
 - Fosforestsents:**
 - Intersüsteemne üleminek olekusse T_1^m ja sealt edasi kiirguslik üleminek olekusse S_0
 - See kiirguslik üleminek on **fosforestsents**
 - protsessi aeg $10^2 \dots 10^6$ s (aeglane protsess)
- Florestsents ja fosforestsents koondmõistena on **luminesents**

5.09.2018

7

Ainete UV-Vis spektrid

- Põhilised omadused:
 - Spektri olemasolu eeldab molekulis kromofoori
 - π -süsteem, NO_2 , $-\text{N}=\text{N}-$, metallikompleksid, vabad radikaalid ...
 - Kõik ained ei neela UV kiirgust sobivas spektrialas**, st meetod pole nii universaalne kui IR v Raman
 - Spektrijooned laiad ja mittekarakteristlikud
 - Ei sobi hästi identifitseerimiseks**
 - v.a. lihtsates süsteemides ja eelneva lahutamise korral
 - Kattumine pigem reegel kui erand**
 - Meetodi olemuslik selektiivsus on madal
 - vrld: IR, Raman

5.09.2018

8

Põhilised Ainete UV-Vis spektrid omadused:

- Neeldumistegurid väga erinevad: $n \dots n \cdot 10^5$
 - Väike lisand, millel on kõrge neeldumistegur, võib spektrit tugevalt muuta**
 - Analüüsil viiakse analüüt üldiselt vormi
 - mis neelab **võimalikult pikal lainepikkusel**
 - Seal on kattumiste oht madalam
 - millel on **kõrge neeldumistegur**
 - Kasutatakse üldiselt lahuseid
 - IR ja NIR korral lähedasemad (IR $n \cdot 10^1 \dots n \cdot 10^3$, NIR $n \cdot 10^0 \dots n \cdot 10^1$)
- Vis ja eriti UV kiirgus hajub üsna intensiivselt
 - Lahuses ei tohi olla hägu**
 - IR korral märksa vähem problemaatiline
- Meetod sobib olukorras, kus on teada, mis analüüti me määrame ja et seda on proovis sees
- Meetod ei sobi üldpildi saamiseks proovi koostisest

5.09.2018

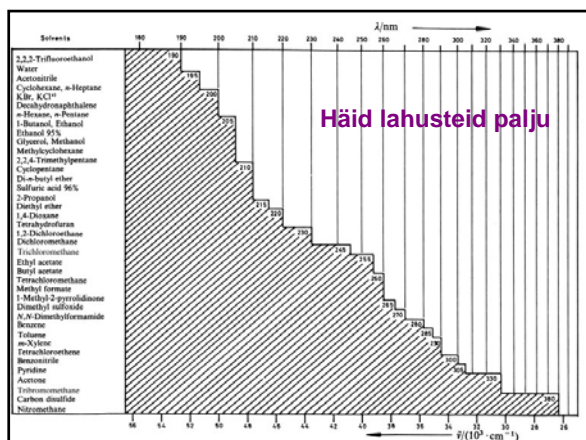
9

Materjalid

- Nähtava ala jaoks sobivad kvarts ja klaas
- UV ala jaoks sobib kvarts
- Nii kvarts kui klaas on optiliste detailide valmistamiseks **väga sobivad**
 - Kiirguse kaod madalad
 - Materjalid pole kallid
 - On võimalik valmistada kiudusid
 - Atmosfääris püsivad

5.09.2018

10



Kiirgusallikad

- On olemas mitmeid sobivaid kiirgusallikaid:
 - Volframlamp: 350-3000 nm
 - Deuteeriumlamp: 160-400 nm
 - Ksenoon-kaarlamp: 150-800 (1100) nm
- Kõrge intensiivsusega
- Veel:
 - Valgusdiod:** ca 400-700
 - Muutub aina populaarsemaks
 - Laser**

5.09.2018

12

Detektorid

- On olemas **üsna**gi tundlikud detektorid:
 - Fotoelektronkordisti
 - Fotodiodid
 - Praegu juba domineerib ja muutub aina populaarsemaks
- Tänu sellele, et on olemas **intensiivsed allikad** ja **tundlikud detektorid**, võib aparate konstrueerida selliselt, et esinevad märgatavad kiirguse kaod
 - Lisaks on UV-Vis spektroskoopia neeldumis- mitte kiirgusspektroskoopia
 - Kiirguse kaod on neeldumisspektroskoopias on vähem mureks

5.09.2018

13

Realisatsioon

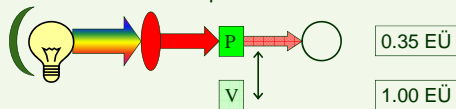
- Monokromaatoriga spektromeetrid
- Filterfotomeetrid
- Diodrivi-spektromeetrid
 - Mõõtmised väikesed
 - Puuduvad liikuvad osad
 - LC detektorina
- FT ei ole levinud

5.09.2018

14

Fotomeeter

- Lihne, odav ja töökindel seade neelduvuste mõõtmiseks
- Eeldus: kehtib Beeri seadus $A = \epsilon lc$, vajadusel kontrollida
 - Filtriga valitav spektririba laius paarkümmend nm
 - Kontrollida, kas teised maatriksi komponendid neelavad antud lainepikkusel

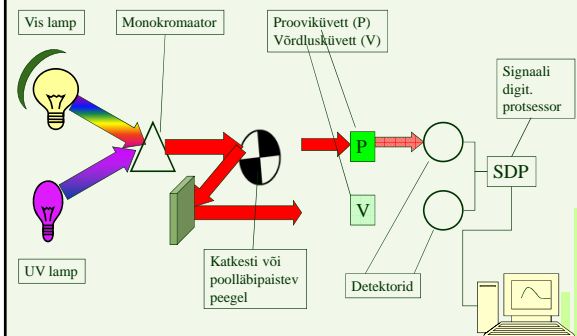


$$\%T = \frac{I_p}{I_v} = \frac{0.35}{1.00} \times 100\% = 35\% \quad A = \log \frac{I_v}{I_p} = \log \frac{1.00}{0.35} = 0.46AU$$

5.09.2018

15

UV-Vis spektrofotomeeter

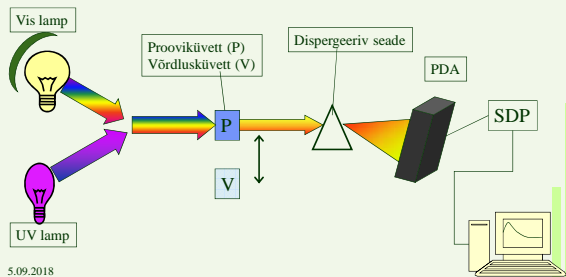


5.09.2018

16

Multikanalilise detektoriga UV-Vis spektrofotomeeter

- Diodrivi detektor
- Lubab salvestada laia spektririba praktiliselt hetkeliselt
 - Võimalus parandada signaal/müra suhet liites spektreid



5.09.2018

Realisatsioon

- Millised on nende variantide eelised ja puudused?
- Kõik kolm varianti on ühildatavad kiudoptikaga
- Mõõdetakse reeglina lahustega
 - ei tohi olla hägused!
- Mõõdetakse reeglina neeldumist
- Mõõtmised üldiselt läbiva valgusega
- Kehtib Beeri seadus
 - Meetodile on omane väga hea lineaarsus ja kõrge täpsus

5.09.2018

18

Mini-spektromeetrid

Viimase 10 aasta jooksul toimunud tõsine hüpe

- Seadmed töötavad ka patareidega ja mahuvad taskusse
- Multikanalilistel seadmetel puuduvad liikuvad osad, st töökindlad
- On kasutatavad välitöödel, eriti just kiiresti muutuvate proovide või ebapüsivate ainete koheseks määramiseks ja kiiret reageerimist nõudvate muutuste jälgimisel
- Ka seal kus pole ruumi suurematele seadmetele



5.09.2018

19

Spektrofotomeetrite lisaseadmed

Kiudoptika kasutamine võimaldab viia küvetikambri spektromeetrist eemale

- Pildil UV-Vis spektromeeter integreerituna inertgaasi kuivkappiga (*glovebox*) (atmosfääris alla 1 ppm O₂ ja H₂O)



5.09.2018

20

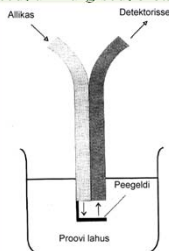
Spektrofotomeetrite lisaseadmed

Kiudoptika rakendused (alates 1960-ndatest)

- Tehastes, seal kus spektromeeter füüsiliselt ei mahu
- Ohtlike protsesside jälgimiseks
- Töötamiseks **ekstreemsetes oludes**, nagu näiteks ülipuhtas atmosfääris (inertgaasi kuivkapp) ja/või **ekstreemsete ainete**: ülipuhtad ained, superhapped, superalused, ülimürgised, bioaktiivsed ained, agressiivsed ained jne

Optrode

- rakendatakse välitöödel, (tööstus)protsesside monitoorimisel
- kiire analüüs
- puudused?



5.09.2018

21

Spektrofotomeetrite lisaseadmed

Läbivoolu seadmed

- Peristaltiline pump
- Läbivoolu küvett

Termostateeritavad küvetihoidjad

- Peltier' termostaat
- Vedelik/gaas termostaat

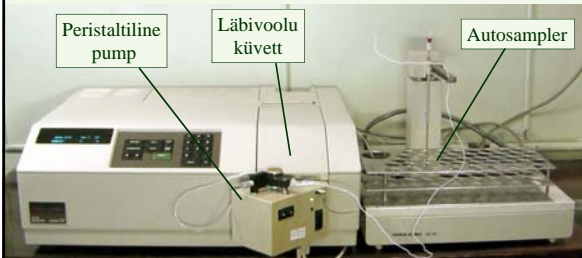


22

Spektrofotomeetrite lisaseadmed

Automatiseeritud proovi sisetamise seadmed (autosamplerid):

- Arvutiprogramm juhib
- Saab oluliselt hoida kokku tööjõukulusid
- Keeruline rakendada mitterutiinanalüüside jaoks



5.09.2018

23

UV-Vis spektromeetrid kui lisaseadmed

Vedelikchromatograafias detektorina

- Praktikumis HPLC-UV
- Katsekojas HPLC-PDA-MS

Kapillaarelektroforeesis detektorina

Vedelike ja gaaside puhtuse jälgimine tööstusprotsessides

5.09.2018

24