

Spektroskoopia

26.11.2019

1

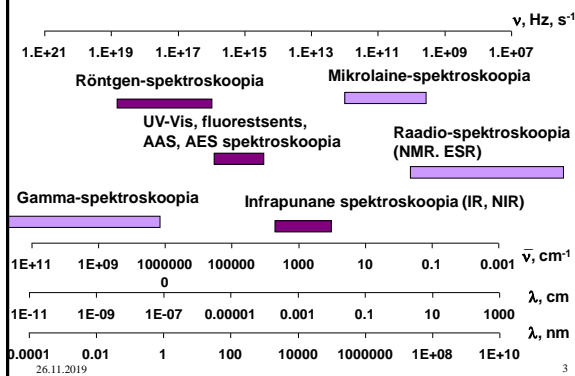
Spektroskoopiliste meetodite jaotus

- Vastasmõju järgi:
 - **Kiirgusspektroskoopia** - kiirguse ja aine vastasmõju
 - **Massispektromeetria** - laetud osakeste ja elektromagnetvälja vastasmõju
- Vastasmõjus oleva osakese tüübi järgi:
 - **Aatomspektroskoopia**
 - aatomid
 - **Molekulspektroskoopia**
 - Molekulid, metallikompleksid, ioonid ...

26.11.2019

2

Elektromagnetkiirus ja meetodid



26.11.2019

3

Kiirgusspektroskoopia meetodid

- **Röntgenspektroskoopia** (0,01-10 nm, mõnikümme eV .. mõnikümme keV), aatomite sisekihtide elektronid
- **UV-Vis spektroskoopia, fluorestsents AAS, AES** (180-800 nm, mõni eV), sidemeelektronid
- **Lähi-infrapunane (NIR) spektroskoopia** (800 nm .. 2500 nm, Mõnisada meV), sidemete võnkumised
- **Infrapunane (IR) spektroskoopia** (800 nm .. 300 μm, mõni meV .. Mõnisada meV), molekulides sidemete võnkumised
- **Raadiospektroskoopia** (mõni cm .. mõni m), tuumade spinnid

26.11.2019

4

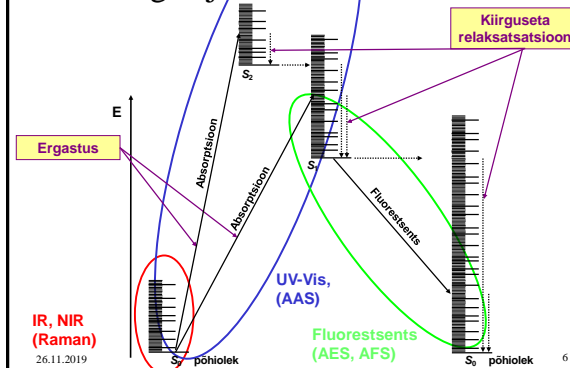
Optilise spektroskoopia protsessid

- **Ergastumine** - molekul või aatom saab energiat ja siirdub kõrgemale energianivoole
 - Ergastumiseks vajaliku energia võib aatom/molekul saada eeskätt kahel moel:
 - Neelates kiirguskvanti
 - Põrkudes teiste osakestega (temperatuuri mõjul)
- **Relaksatsioon** - ergastunud molekul või aatom annab osa energiat ära ja siirdub madalamale energianivoole
 - **mittekiirguslik relaksatsioon** - energia eraldub soojusena
 - **kiirguslik relaksatsioon** - energia eraldub kiirgusena (nt. fluorestsents)

26.11.2019

5

Kiirgus ja molekulide ehitus



26.11.2019

6

UV-Vis Spektroskoopia

Peamiselt kvantitatiivne analüüs

26.11.2019

7

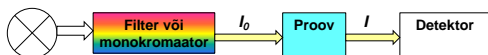
Põhiomadused

- Laineala:
 - **UV**(ultraviolet): 190 .. 400 nm
 - **Vis** (nähtav): 400 .. 800 nm
 - 400-450 violetne, 450-490 sinine, 490-560 roheline, 560-590 kollane, 590-630 oranž, 630-700 punane
 - **NIR** (lähiiinfrapunane): 800 .. 2500 nm
- Tüüpiline **neeldumisspektroskoopia**
- Analüüdiks on molekulid - see on **molekulspektroskoopia**
 - Ka ioonid, metallikompleksid jne

26.11.2019

8

Põhimõtteskeem



- Mõõdetakse aine poolt neelatud kiirguse intensiivsust. Neelduvus: $A_{\lambda} = \log \frac{I_0}{I}$
- Erinevad ained neelavad erinevatel lainepikkustel erineval määral
- Saadav info:
 - Neeldumise intensiivsuse järgi saab määrata aine hulka
 - Maksimumi kuju järgi (põhimõtteliselt) identifitseerida

26.11.2019

9

Kiirgusallikad

- Volfram-hõõglamp – nähtav spektriala
 - 320 – 2500 nm
- Deuteeriumlamp – UV ala
 - 160 – 375 nm
- Ksenoon kaarlahenduslamp
 - 190 – 1000 nm

26.11.2019

10

Lainepikkuse selektorid

- Vastavalt lainepikkuse selektorile jagatakse instrumendid:
 - **Valgusfilter – filter-fotomeeter (fotokolorimeeter):**
 - Kiirguse vahemik paarkümmend nm
 - Valmistatakse nt värvilisest klaasist
 - Ei võimalda registreerida aine spektrit!
 - **Monokromaator – spektrofotomeeter:**
 - Kitsa lainepikkuse vahemiku selekteerimine
 - Enamasti difraktsioonvõre baasil
 - Võimaldab lainepikkust sujuvalt muuta st registreerida spektreid
 - **Dioddrivi – spektrofotomeeter:**
 - Enamasti difraktsioonvõre baasil
 - Töötab nii selektori komponendina kui detektorina
 - Võimaldab saada spektri korraga

26.11.2019

11

Materjalid

- Mõõtmised viiakse läbi **küvetides**
- Küveti materjal:
 - **Kvarts** (sobib lainepikkustel >190 nm)
 - **Klaas** (sobib lainepikkustel ca >300 nm)
 - **Plastik** (PS, PMMA; >300 nm)
- Küveti optilised tahud peavad olema puhtad (ei tohi olla purusid, tilku, ...)
- Lahus ei tohi sisaldada hägu

26.11.2019

12

Detektorid

- Fototoru (*phototube*)
 - 150 – 1000 nm
- Fotoelektronordisti
 - 150 – 1000 nm
- Fotodiodid
 - Si pooljuht
 - 350 – 1100 nm
- Dioddrivi
 - Palju fotodioode kõrvuti

26.11.2019

13

Tehniline teostus

- Tulenevalt neelduvuse definitsioonavaldisest on vaja mõõta proovile pealelangevat (I_0) ja proovi läbinud kiirgust (I)

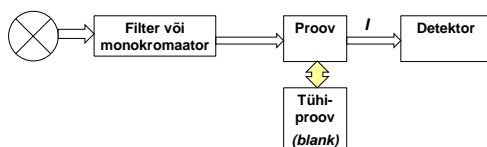
$$A_\lambda = \log \frac{I_0}{I}$$

- Ühekiirelise instrumendi korral mõõdetakse I_0 ja I eraldi.
- Kahekiirelises mõõdetakse I_0 ja I paralleelselt.
- I_0 määramisel kasutatav lahus (*blank*) peaks ideaalis sisaldama kõiki samu komponente, mis uuritav lahus, välja arvatud analüüt

26.11.2019

14

Ühekiireline fotomeeter



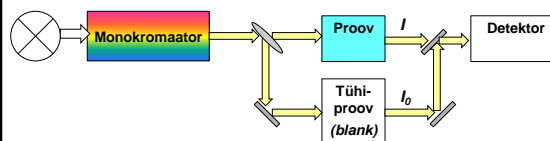
- I_0 mõõtmiseks asetatakse kiire teele tühiproov, I mõõtmiseks proov.

– Nii toimib praktikumis kasutatav fotokolorimeeter.

26.11.2019

15

Kahekiireline spektromeeter

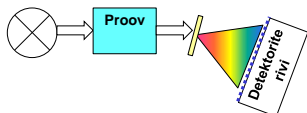


- Pöörleva peegli abil jaotatakse kiir kahte ossa, millest üks läbib proovi, teine võrdluslahust.
- Kahekiirelisus kompenseerib
 - Kiirgusallika energia ebahütluse ja ebastabiilsuse, samuti detektori ebahütlase tundlikkuse.
 - Neeldumise solvendis.

26.11.2019

16

Dioddrivi-instrument



- Proovi läbib kogu uuritav spektrivahemik.
- Proovi läbinud kiirgus lahutatakse disperseeriva elemendi abil (nt difraktsioonvõre).
- Detektorite rivi registreerib samaaegselt intensiivsused paljudel lainepikkustel.
- Võimaldab kiiresti spektri registreerida.
 - Tüüpiline näide: dioddrividetektor vedelik-kromatograafias

26.11.2019

17

UV-Vis spektri teke

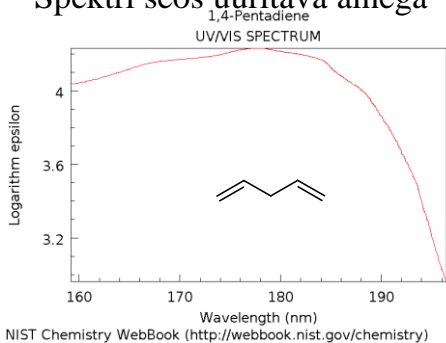
- Molekul neelab elektronergastusel kvandi:

$$M + h\nu = M^*$$
- Orgaanilised ühendid:
 - UV-Vis spektroskoopia seisukohast kõige olulisem on π elektronide ergastamine ($\pi \rightarrow \pi^*$ üleminek)
 - Mida ulatuslikum on konjugatsioon, seda pikemal lainepikkusel on neeldumine
 - Muud kromofoorid: $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$, kinoidne kromofoor
- Üleminekumetallide soolade lahused on värvilised d ja f elektronide üleminekute tõttu
- Kõige intensiivsemalt neelavad kiirgust laenguülekandega kompleksid:
 - Elektron liigub metallilt ligandile või vastupidi

26.11.2019

18

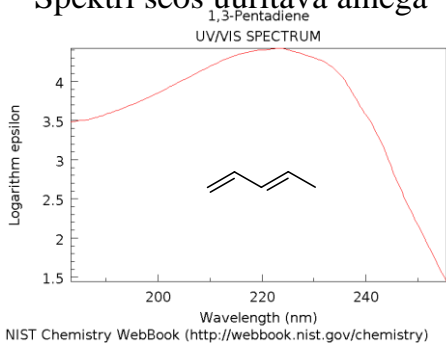
Spektri seos uuritava ainega



26.11.2019

19

Spektri seos uuritava ainega

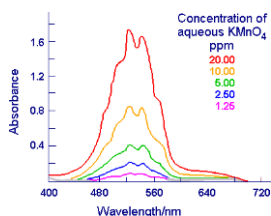


26.11.2019

20

Laenguülekanedega neeldumine

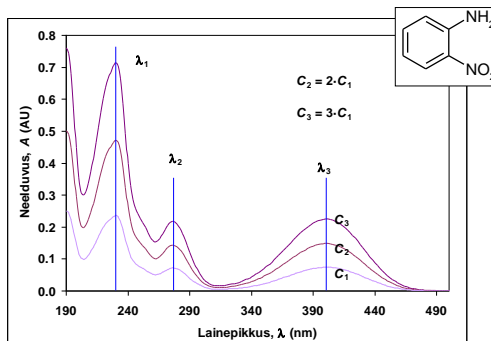
- KMnO_4 vesilahus.
- Neeldumine 528 nm juures annab lahusele purpursu värvuse.
- 528 nm neeldumine on seotud elektroni ülekanedega hapniku vabast elektronpaarist Mn-le.



26.11.2019

21

Spektri sõltuvus kontsentratsioonist



26.11.2019

22

Kvantitatiivne analüüs

- Kvantitatiivse analüüsi aluseks on Lambert-Beeri seadus (reegel):

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot b \cdot C$$

- A_λ on neelduvus (e. absorptsioon, e. optiline tihedus) mingil kindlal lainepikkusel λ , ε on analüüdi molaarne neeldumistegur, b on lahusekihi paksus, C on analüüdi molaarne kontsentratsioon
- Neelduvus:

$$A_\lambda = \log \frac{I_0}{I}$$

26.11.2019

23

Molaarne neeldumistegur

- Molaarne neeldumistegur sõltub:
 - **Lainepikkusest**
 - Väga tugevalt
 - **Molekuli omadustest**
 - Väga tugevalt
 - Neeldumistegurite maksimaalsed väärtused ca $n \cdot 10^5 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$
 - Enamasti kasutatakse analüüsil sellist lainepikkust ja analüüdi sellist vormi (kompleksi), mille korral neeldumistegur ongi seal $10^5 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ kandis
 - pH-st
 - Indikaatoritel väga tugevalt, enamikul ainetel vähe
 - Temperatuurist, ioontugevusest
 - vähe
- **Molaarne neeldumistegur ei sõltu kontsentratsioonist!**

26.11.2019

24

Kvantitatiivne analüüs

- Madalate kontsentratsioonide juures kehtib lineaarsus väga hästi
- Mõistlikult saab töötada A -de vahemikus:
 $0.02 < A < 1.2$
- Seega lineaarne ala on küllalt kitsas
- Meetodi avastamispiir on äärmiselt sõltuv konkreetsest meetodist ja ainest, tüüpiliselt:
 $10^{-3} \dots 10^{-5} \text{ M}$
- Kuna aparatuuril pole palju muudetavaid parameetreid, siis kestab kalibreerimisgraafik küllalt kaua

26.11.2019

25

Võtmeaspektid

- **Molekulide spektrijooned on laiad**
 - Siit probleem selektiivsusega: kui lahuses on koos kaks ainet, mis mõlemad kiirgust neelavad, siis on suur tõenäosus, et nende neeldumiskõrgused kattuvad
 - Seega meetod iseenesest on **madala selektiivsusega**
 - Samas, enamus analüüse tehakse **fotomeetriliste reaktiivide** kasutamisel, mis lisab kõvasti selektiivsust
- **Molekulide UV-Vis spektrijooned ei ole karakteristiklikud**
 - Meetodi võime aineid identifitseerida on piiratud
 - v.a. siis, kui on puhas aine ja kandidaate vähe, näiteks kromatograafia detektorina

26.11.2019

26

Võtmeaspektid

- **Neeldumistegurid on üldiselt kõrgeid**
 - Annab võimaluse määrata madalaid sisaldusi
 - Kasutatakse lahuseid

26.11.2019

27

Võtmeaspektid

- Mitte kõiki aineid ei saa määrata selle meetodiga
- Kui mingi molekul mingil lainepikkusel λ neelab kiirgust, siis enamasti neelab ta kiirgust ka kõigil lainepikkusest λ **lühematel lainepikkustel**
 - Praktiliselt kõik molekulid neelavad kiirgust lainepikkustel alla 190 nm
 - Aromaatset tuuma sisaldavad molekulid neelavad enam vähem kõigil lainepikkustel, mis on madalamad kui ca 270 nm
 - Ained mis neelavad üle 400 nm on **värvilised**
 - Molekuli osa, millest tingituna on aine värviline, nimetatakse **kromofooriks**.

26.11.2019

28

Võtmeaspektid

- **Järeldused:**
 - Kui uuritav proov on segu, siis saab vajalikku analüüti määrata sel juhul, kui
 - **Analüüt neelab väga pikal lainepikkusel** (tüüpiline näide on mõne värvilise aine määramine segus, kus teisi värvilisi aineid pole)
 - **Segu teised komponendid neelavad väga lühikesel lainepikkusel** (näiteks aromaatsete ühendite sisalduse määramine alkaanide segus)
 - **Segu teised komponendid eraldatakse eelnevalt** (näiteks kromatograafiliselt)
 - **Analüüt viiakse eelnevalt sellisesse vormi (kompleksi), mille neeldumismaksimum on väga pikal lainepikkusel.** Seda kuuluvad kõiksugused fotomeetriliste reaktiividega analüüsid (näiteks praktikumi Fe töö, samuti fosfori määramine molübdeensinise meetodil)

26.11.2019

29

Analüütilise lainepikkuse valimine

- **Kolm aspekti:**
 - **Mida pikemal lainepikkusel määramine läbi viia, seda madalam on tõenäosus, et mõni teine proovi komponent segab**
 - Laiade spektrijoonete tõttu on molekulide UV-Vis spektrid küllaltki mittekarakteristlikud ja ei sobi eriti hästi ainet identifitseerimiseks
 - Meetod ei sobi eriti hästi selliste ainet määramiseks, mille neeldumismaksimumid on väga madalal lainepikkusel
 - **Mida kõrgem on molekuli neeldumistegur analüütilisel lainepikkusel, seda tundlikum meetod**
 - **Analüütiliseks lainepikkuseks tasub võtta maksimumi lainepikkus**
- Slaidil 22 toodud spektril sobib analüüsiks kõige paremini λ_3 , kõige halvemini λ_1

26.11.2019

30

Infrapunane Spektroskoopia

Peamiselt kvalitatiivne analüüs

26.11.2019

31

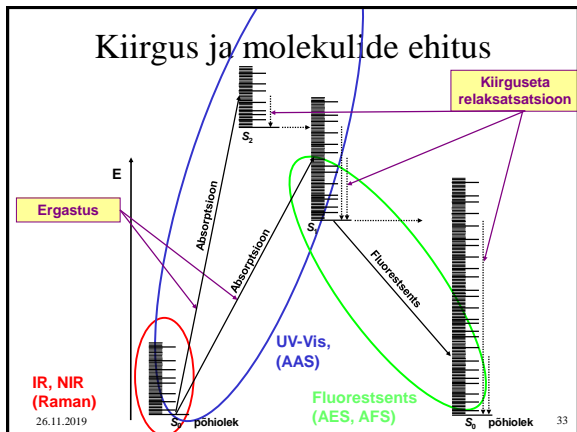
Põhimõte

- On meetod, mille puhul mõõdetakse analüüdi poolt neelatud infrapunase kiirguse intensiivsust
 - Neeldumisspektroskoopia
- Neeldumine tekib võnkeergastuste kaudu
 - Spektrijooned vastavad molekuli erinevate osade võnkumistele
 - Sageli on spektrijooned omistatavad konkreetsetele sidemetele
- Analüüdiks on samamoodi molekulid - see on ka molekulspektroskoopia
- Toimub kas IR (infrapunases) spektrialas:
 - IR: 4000 .. 400 cm⁻¹

26.11.2019

32

Kiirgus ja molekulide ehitus



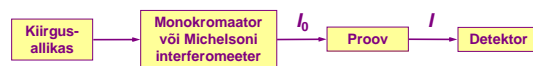
IR, NIR (Raman)

26.11.2019

33

Põhimõtteskeem

- Väga sarnane UV-Vis spektromeetritele

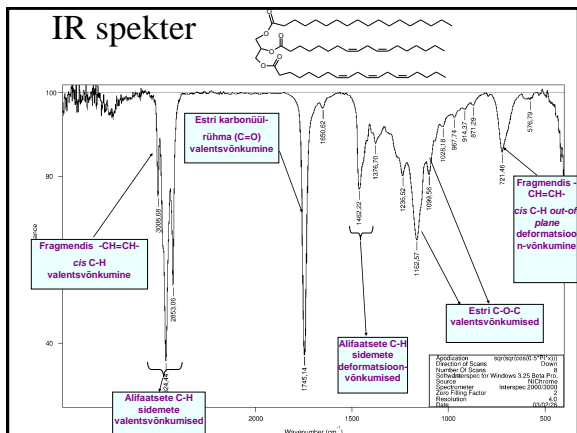


- Mõõdetakse aine poolt neelatud kiirguse intensiivsust
- Erinevad ained neelavad erinevatel lainepikkustel erineval määral
- Saadav info:
 - Neeldumise intensiivsuse järgi saab määrata aine hulka
 - Maksimumi kuju järgi identifitseerida

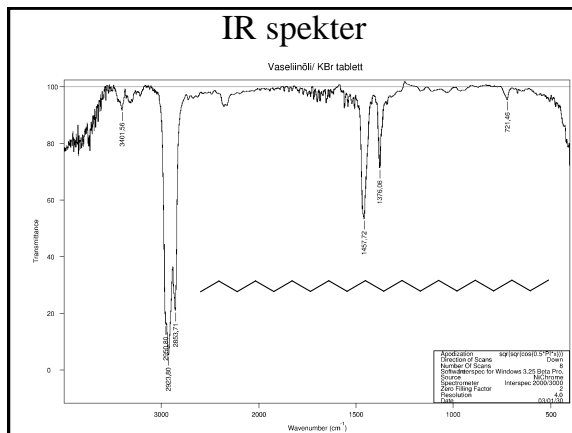
26.11.2019

34

IR spekter



IR spekter



Ainete identifitseerimine ja kvantitatiivne analüüs

- Spektrid, mis saadakse, on **molekulide neeldumisspektrid**
- Erinevatele fragmentidele molekulis vastavad erinevad spektrijooned
- Kvantitatiivne analüüs vastavalt Beer'i seadusele

26.11.2019

37

Võtmeaspektid

- IR kiirgust neelavad peaaegu **kõik molekulid**
- Molekulide spektrijooned on **karakteristlikud** ja **kitsamad**
 - Identifitseerimine ja kvalitatiivne analüüs on levinud
 - Siiski, sarnaselt UV-Vis spektrofotomeetriaga on ka siin kattumine probleemiks
 - Võrreldes UV-Vis alaga on jooned kitsamad ja identifitseerimisel pole meil täpse joone intensiivsuse teadmine tarvilik
- Üldiselt **neeldumistegurid madalamad** kui UV-Vis spektrites
 - Sageli töötatakse vahetult puhaste ainete ja reaalsete objektidega

26.11.2019

38

Võtmeaspektid

- Enamus lahusteid neelab rohkemal või vähemal määral IR kiirgust
- Meetod ei sobi vesilahuste jaoks
 - Vesi neelab IR kiirgust
 - Enamus kasutatavaid materjale kardab vett
- Ka enamus muid lahusteid segab
- Kõige rohkem kasutatakse proovi ettevalmistamiseks:
 - KBr tableti meetodit
 - Täielikku sisepeegeldust (ATR)

26.11.2019

39