

# Spektroskoopia

31.08.15

<http://tera.chem.ut.ee/~koit/arstpr/spe.pdf>

## 1 Sissejuhatus

Spektroskoopia on üldine termin meetodite kohta, mis tegelevad kiirguse ehk elektromagnetlainete ja aine vaheliste vastasmõjude uurimisega. Seega kasutatakse spektroskoopias elektromagnetkiirgust aine omaduste uurimiseks ja aine või selles sisalduvate komponentide kindlaks määramiseks.

## 2 Valgus ja selle vastasmõju ainega

Üks tuntumaid elektromagnetkiirguse esindajaid on valgus. Seejuures on valgus teatavasti dualistliku olemusega:

1. Seda saab vaadelda valgusosakeste ehk footonite voona, mida iseloomustab ühe footoni energia  $E$ :

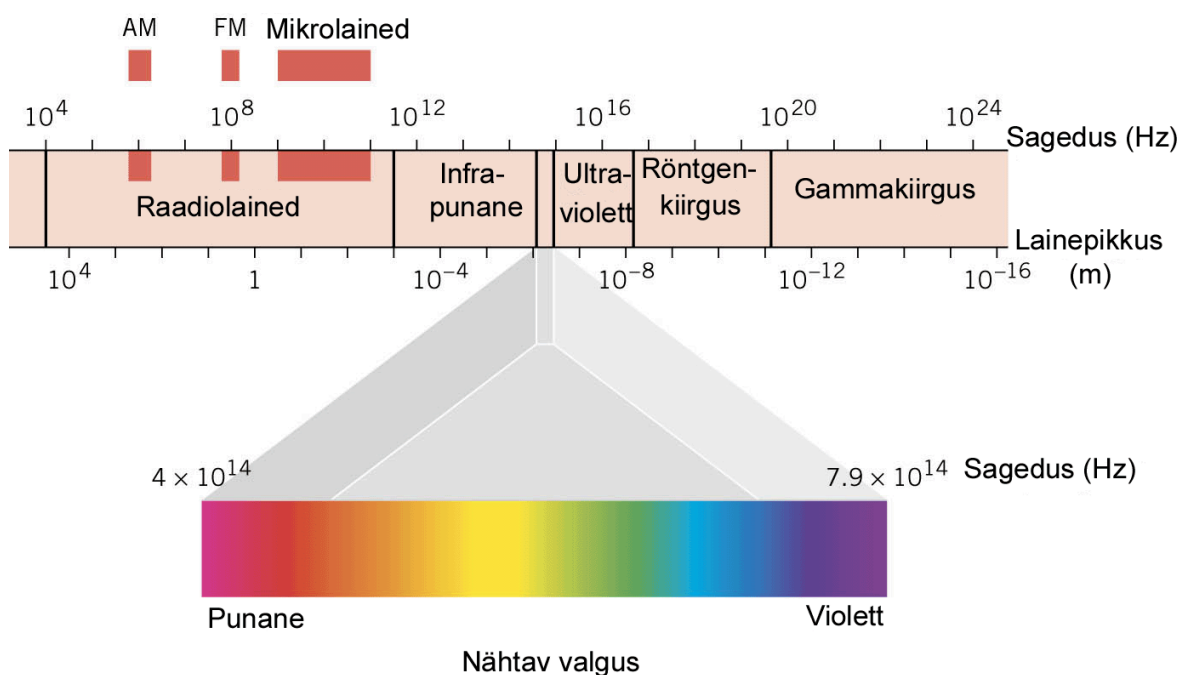
$$E = h \cdot \nu$$

kus

$h$  on Planck'i konstant ( $h = 6,6254 \cdot 10^{-34}$  J/s),

$\nu$  on footoni võnkesagedus.

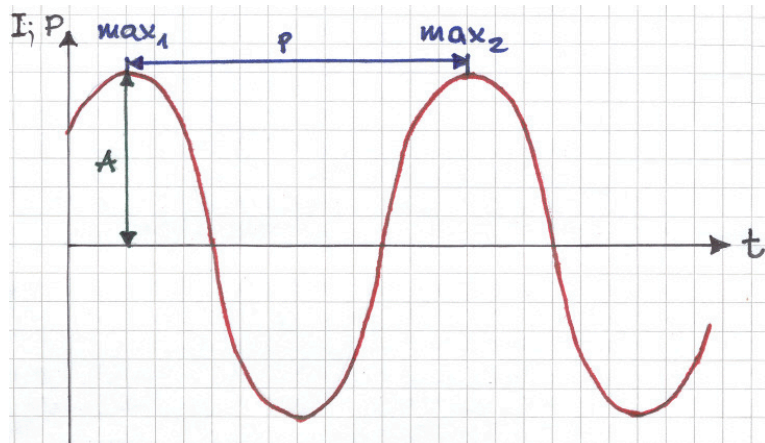
2. Samas võib valgust käsitleda elektromagnetlainena. Inimsilmale nähtav valgus moodustab vaid väikese osa kogu elektromagnetlainete skaalast, mida kasutatakse erinevate materjalide uurimiseks.



Joonis 1. Elektromagnetlainete skaala

Elektromagnetlainete levikut saab jälgida nii ajas kui ruumis.

**AJAS:**



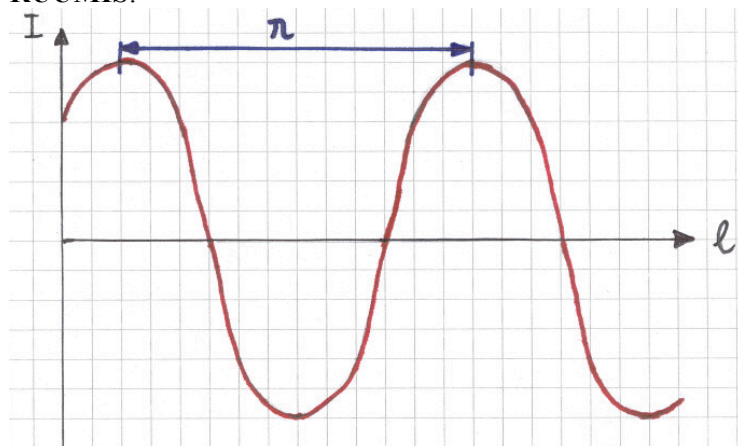
**Joonis 2.** Elektromagnetlaine aja skaalas.

Joonisel 2 on kasutatud järgmisi füüsikaliste suurusete tähistusi:

- P – võimsus, valgusenergia hulk, mis kiirgub etteantud pindalaga pinnale sekundi jooksul (J/s ehk W),
- I – valguse intensiivsus, võimsusega analoogiline suurus, mis näitab kui ere on valgus, mis etteantud suurusel pinnale jõuab. Mõõdetakse kandela (cd),
- t – aeg sekundites,
- A – amplituud, maksimaalne võimsuse või intensiivsuse väärtus antud laine korral,
- p – periood, kaugus laine kahe (lähima) maksimumi vahel, mõõdetakse sekundites,
- v – sagedus, välja võngete arv sekundis, mis on võrdne perioodi pöördväärtusega, ühikuks herts (Hz).

$$v = \frac{1}{p} \quad \left[ \frac{1}{s} \right] = [Hz]$$

**RUUMIS:**



**Joonis 3.** Elektromagnetlaine levimine ruumis

Joonisel 3 on:

- l – teepikkus, valguse poolt läbitav vahemaa, mõõdetakse meetrites,
- $\lambda_i$  – valguse lainepikkus antud keskkonnas (i), kahe antud laine maksimumi vaheline kaugus, mõõdetakse tavaliselt nanomeetrites ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ),
- $v_i$  – valguse kiirus antud keskkonnas (i), mõõdetakse meetrites sekundi kohta ehk m/s.

$$v_i = \lambda_i * v$$

### 3 Valguskiirguse rakendamine spektroskoopias

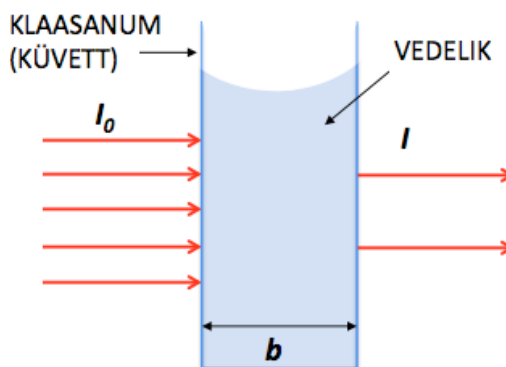
Kasutades ära teadmisi elektromagnetkiirguse omaduste kohta (energia, sagedus, lainepikkus, intensiivsus), saame informatsiooni nii proovis olevate ühendite kui ka nende kontsentratsioonide kohta.

#### 3.1 Neeldumisspektroskoopia

Üks osa spektroskoopiast tegeleb aines neelduva valguse uurimisega. Aatomid ja molekulid on võimelised (valgus)kiirgust neelama. Reaalselt tähendab see, et aine osakesed (molekulid,  $M$ ) on võimelised neelama kindla energiaga ( $h\nu$ ) valguse osakesi ehk footoneid:



Ülaltoodud võrrandis tähistab  $M^*$  footoni neeldumise tulemusel tekkivat ergastatud aine osakest. Molekuli ergastus kujutab endast molekulile suurema energia andmist kui molekul põhiolekus omab (ehk molekuli viimist kõrgemale energia nivoole). Ergastatud oleku eluiga on tavaliselt vaid  $10^{-12}$  kuni  $10^{-9}$  sekundit. Ergastatud molekul annab energia ära ja naaseb põhiolekusse. Energia antakse reeglina ära soojuse kujul, st aine soojeneb, kuid see soojenemine ei ole mõõdetav. Seega saame mõõta aines **neelduva** valguse intensiivsust enne ja pärast uuritava proovi läbimist.



Joonis 4. Valguse neeldumine vedelikus.

Ülaltoodud joonisel 4 tähistab  $I_0$  peale langeva monokromaatse (ühte kindlat lainepikkust sisaldava) valguse intensiivsust ja  $I$  ainet läbinud valguse intensiivsust.  $I$  on alati väiksem kui  $I_0$ , kuna vedelikus osa valgust neeldub aines. Suurus  $b$  tähistab valguse teepikkust anumast ja kokkuleppeliselt mõõdetakse seda harilikult sentimeetrites.

Ülalkirjeldatud suurustest saab arvutada valguse läbilaskvuse  $T$  antud lainepikkusel:

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ või väljendatuna protsentides } T\% = \frac{I}{I_0} * 100\%$$

Mida rohkem valgust tuleb proovist läbi, seda suurem on  $I$ , järelikult seda väiksem on  $I$  ja  $I_0$  erinevus ning seda suurem on  $T$  väärtus.

Kui  $I$  on väga väike, siis  $T$  väärtus on samuti väiksem (st läbilaskvus on madalam).

Läbilaskvuse  $T$  negatiivne logaritm on valguse neelduvus ehk optiline tihedus  $A$ :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log(T)$$

Mida suurem on  $A$  väärtus, seda vähem valgust tuleb läbi. Nii  $A$  kui ka  $T$  on ühikuta suurused. Neelduvusele märgitakse tihti juurde kokkuleppeline ühik AU (ingl. *absorption unit*).

Kuna erinevad ained neelavad erineva energiaga footoneid (kindlaid elektromagnetlaineid, millel on kindel energia, sagedus ja lainepikkus), siis sel viisil on võimalik aineid identifitseerida ehk viia läbi kvalitatiivset analüüsi. Neelduvus  $A$  ainele iseloomulikul lainepikkusel võimaldab määrata ka antud aine kontsentratsiooni ehk viia läbi kvantitatiivset analüüsi. Selleks, et omavahel ühendada mõõdetud lahuse neelduvus ja uuritava aine kontsentratsioon lahuses, kasutatakse Beeri reeglit.

### 3.1.1 Beeri reegel

Beeri reegli saab lühidalt kirja panna valemiga:

$$A = a * b * c$$

$A$  – valguse neelduvus (antud lainepikkusel),

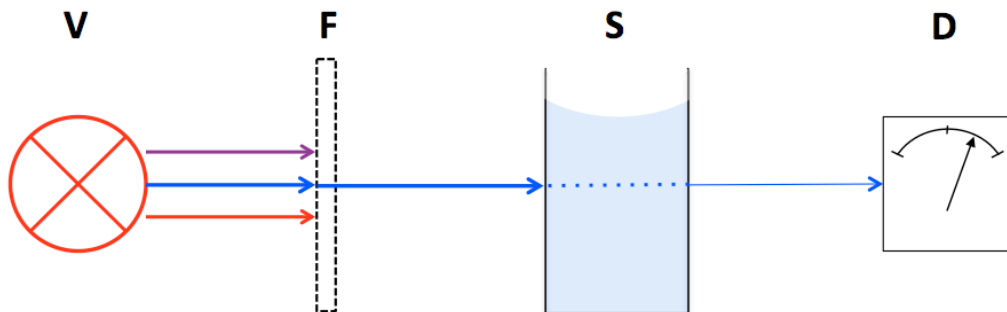
$a$  – neeldumiskoeffitsient: ainet iseloomustav konstant; sõltub aine ja lainepikkusest,

$b$  – optiline teepikkus ehk valguse teepikkust anum (vedelikukihis) ja

$c$  – uuritava aine kontsentratsioon lahuses, mida harilikult mõõdetakse moolides liitri kohta (mol/l ehk M).

Lihtsalt lahti seletatuna väljendab Beeri reegel seda, et mida rohkem on ainet lahuses ja mida pikema maa valgus peab lahuses läbima, seda suurem osa valgusest neeldub.

Kuidas spektroskoopia käib? Lihtne seade neelduvuse mõõtmiseks on kujutatud järgmisel skeemil (Joonis 5):



Joonis 5. Fotomeetri skeem.

Ülaltoodud joonisel tähistab:

V – valgusallikat, mis kiirgab erinevaid valguslaineid,

F – filtrit, mis selekteerib välja ühe konkreetse lainepikkusega valguse,

S – proovi ehk uuritava aine lahust küvetis (S on tulnud ingliskeelsest sõnast *sample*) ja

D – detektorit ehk mõõteseadet, mis mõõdab proovi läbinud valguse hulga  $I$ .

$I_0$  väärtuse saamiseks tuleb mõõta valguse intensiivsus ilma proovi küvetita. Sellisel juhul läbib valgus kas õhku või võrdlulahust sisaldavat küveti.

Neeldumisspektroskoopia põhimõtet ja Beeri reeglit kasutatakse praktilises töös 'Albumiini fotomeetriline määramine'.

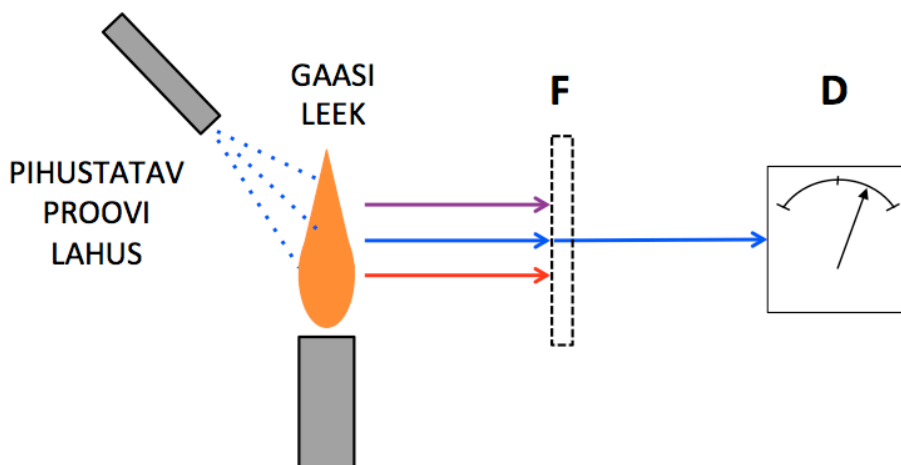
### 3.2 Emissioonspektroskoopia

Kui üks osa spektroskoopiast tegeleb aines neelduva kiirguse uurimisega, siis teine spektroskoopia haru, emissioonspektroskoopia, uurib ainet kiirguvat valgust. Nagu eespool mainitud, saab osakesi ergastada ehk viia kõrgema energiaga olekusse, misjärel põhiolekusse naastes võib üleliigne energia vabaneda lisaks soojusele ka elektromagnetkiirgusena. Selliseks ergastuseks tuleb aga kasutada väga kõrget energiat, nt väga kõrget temperatuuri.

Leekfotomeetri korral pihustatakse uuritava aine lahus gaasileeki (u 1800°C), kus uuritava aine ioonid  $A^+$  atomiseeritakse ja aatomid  $A$  ergastuvad. Leegis ergastunud aatomid  $A^*$  kiirgavad põhiolekusse tülles footoni energiaga  $h\nu$ :



Kiiratava footoni energia (seega ka lainepikkus ja sagedus) on igale aatomile iseloomulikud. Just seda põhimõtet kasutatakse ära leekfotomeetri juures.



Joonis 6. Leekfotomeetri skeem.

Leekfotomeetri olulisemad komponendid on:

- proovi pihustamise süsteem,
- gaasi leek, kus toimub solvendi aurustumine, ionide atomiseerimine ja ergastamine,
- filter F on vajalik, kuna leegis võib olla erinevaid komponente, mis kiirgavad erineva lainepikkusega kiirgust. Filter F selekteerib uuritavale ainele iseloomuliku lainepikkusega valguse leegi üldisest kiirgusest välja.
- detektor D mõõdab proovist kiirguva valguse intensiivsust ainult lainepikkusel (lainepikkuste vahemikus), mida filter läbi laseb.

Mida suurem on aine sisaldus proovis, seda intensiivsem on detektorini jõudev valgus, seega saab antud meetodil lisaks ainete eristamisele ka nende kontsentratsioone määrata.

### 3.2.1 Kvantitatiivne analüüs kalibreerimisgraafiku meetodil

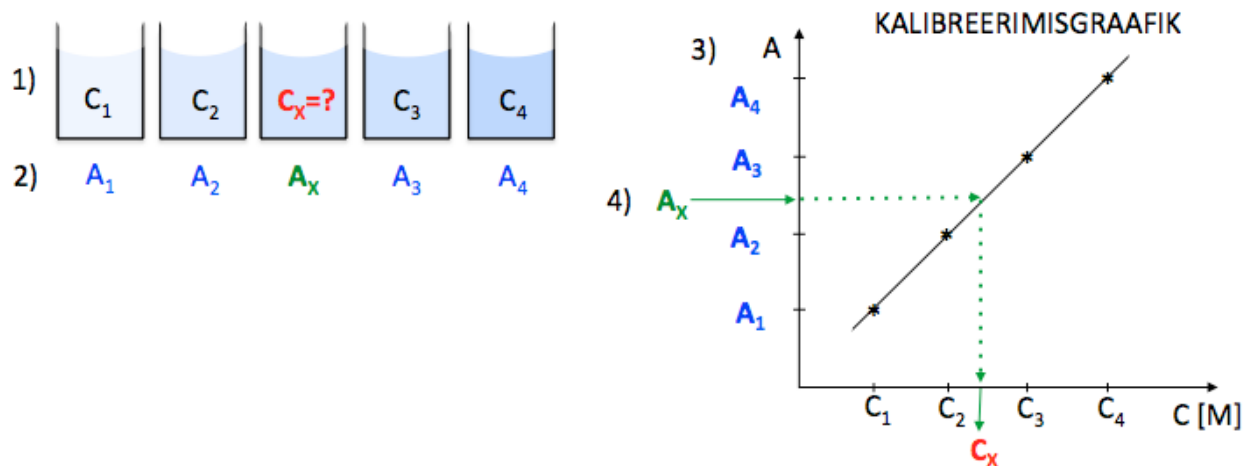
Eelnevalt kirjeldati, et detektorisse jõudev valguse intensiivsus sõltub uuritava ühendi kontsentratsioonist. Kuidas aga teha kindlaks kui suurele kontsentratsioonile vastab üks või teine detektori näit? Selleks avaldame Beeri reeglist kontsentratsiooni  $c$ :

$$c = \frac{A}{a * b}$$

Sellest avaldisest näeme, et kontsentratsiooni leidmiseks vajaliku neelduvuse  $A$  saame mõõta spektromeetriga, samuti on meile teada  $b$ , mis on valguse poolt läbitav tee pikkus küvetis. Kuid neeldumiskoeffitsiendi  $a$  väärtuse määramine tundmatu koostisega lahusele on üldjuhul liiga keerukas, et seda otseselt määrata. Seetõttu tuleb meil saavutada olukord, kus  $a$  väärtust polegi kontsentratsiooni määramisel vaja.

Selleks:

- 1) valmistatakse mitu lahust, milles meile huvi pakkuva aine kontsentratsioon on teada (joonisel 7 lahused kontsentratsioonidega  $c_1$ - $c_4$ ),
- 2) mõõdetakse nende lahuste neelduvused (joonisel 6 neelduvused  $A_1$ - $A_4$ ) ja ka uuritava lahuse neelduvus ( $A_x$ ),
- 3) koostatakse neelduvuste ning kontsentratsioonide põhjal kalibreerimisgraafik,
- 4) kalibreerimisgraafikult leitakse uuritava lahuse neelduvusele ( $A_x$ ) vastav kontsentratsioon ( $c_x$ ):



Joonis 7. Kalibreerimisgraafiku meetod

Sellist meetodit nimetatakse kalibreerimisgraafiku meetodiks. Standardlahuste kontsentratsioonid valitakse enamasti nii, et uuritava aine kontsentratsioon  $c_x$  jääks graafiku keskele ( $c_1 < c_x < c_4$ ). Sama põhimõtet saab kasutada ka valguse kiirgust või mõnda muud antud ainele iseloomulikku füüsikalist suurust mõõtes.

Emissioonspektroskoopia põhimõtet ja kalibreerimisgraafiku meetodit kasutatakse praktilises töös 'Naatriumi ja kaaliumi leekfotomeetriline määramine'.

## 4 Spektroskoopia loengu ülesanded

1. Võrrelda omavahel valguslaineid ja helilained. Mis on neil ühist ja mis erinevat?
2. Mítme värvi abil tavaliselt kirjeldatakse vikerkaart? Mis järjekorras on vikerkaarevärvid?
3. Proovi läbimisel vähenes valguse intensiivsus 100 korda. Kui suur oli valguse neelduvus?
4. Optiliselt aktiivse aine kontsentratsioon lahuses on  $1 \cdot 10^{-3}$  M. Selle lahuse 1 cm paksuse kihi korral on neelduvus 1,5. Leida neelduvuskoeffitsiendi väärtus.