

# **MOLEKULOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROFOTOMETRIE**

v UV a viditelné oblasti spektra

# Instrumentace

- Spektrofotometr je přístroj na měření transmitance nebo absorbance vzorku jako funkce vlnové délky elektromagnetického záření. Skládá se z:
  - širokopásmového zdroje elektromagnetického záření;
  - dispersního zařízení vymezuujícího z širokého pásma spektra určitou vlnovou délku (přesněji úzké spektrální pásmo);
  - prostoru s kyvetou na umístění vzorku;
  - jednoho nebo několika detektorů záření.

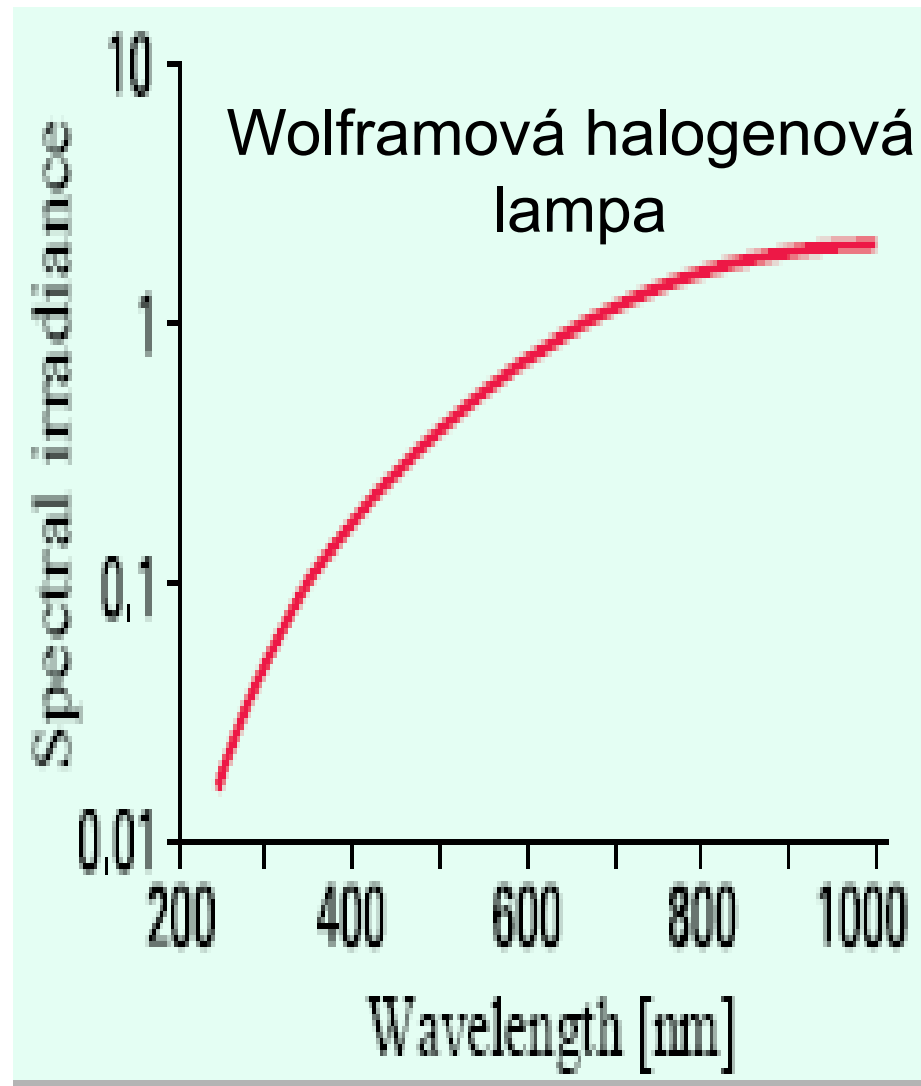
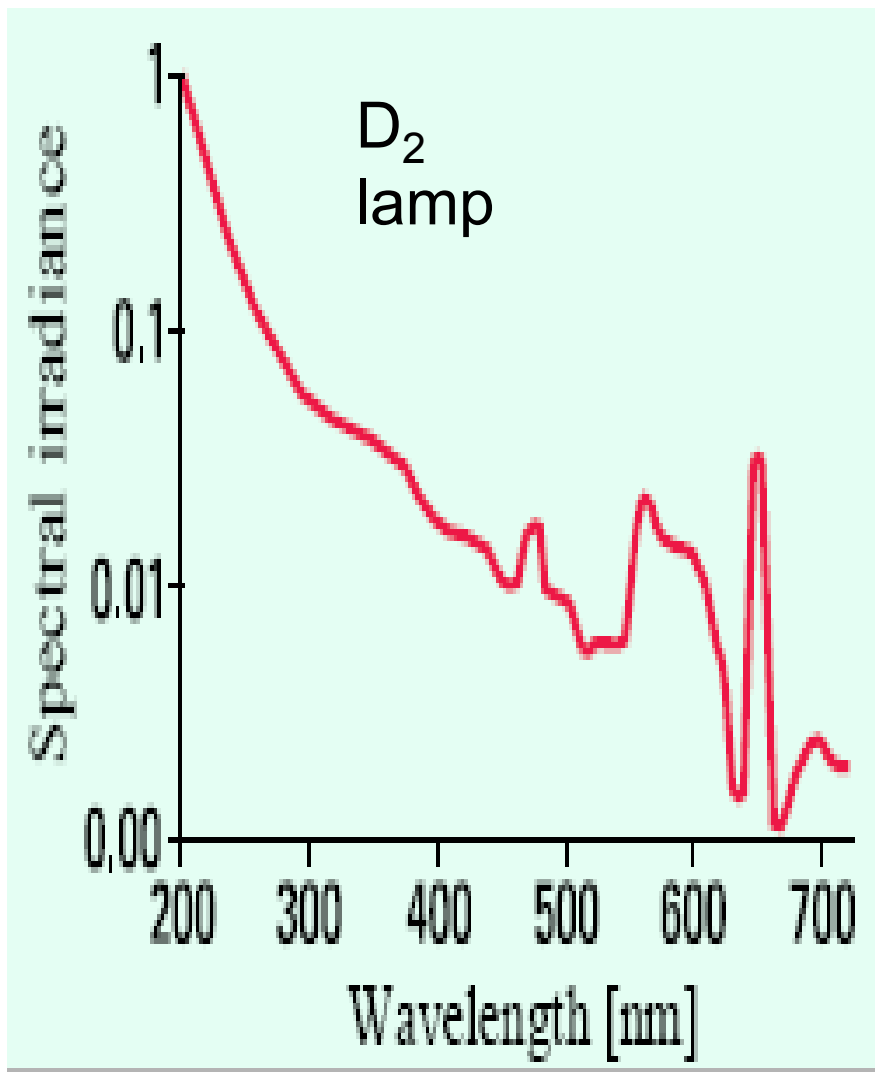
# Spektrofotometr

- **Zdroj záření** – požadavek, aby:
  1. emitoval konstantní zářivý tok v celém rozsahu spektra;
  2. vykazoval nízkou úroveň šumu
  3. zachovával dlouhodobou stabilitu
- Dva typické zdroje pro UV-Vis
  - deuteriová výbojka
  - wolframová halogenová lampa
- Deuteriová výbojka:
  - poskytuje intenzivní záření zejména v UV oblasti
  - šum lampy představuje kritický faktor
  - emise klesá s časem, poločas cca 1000 h

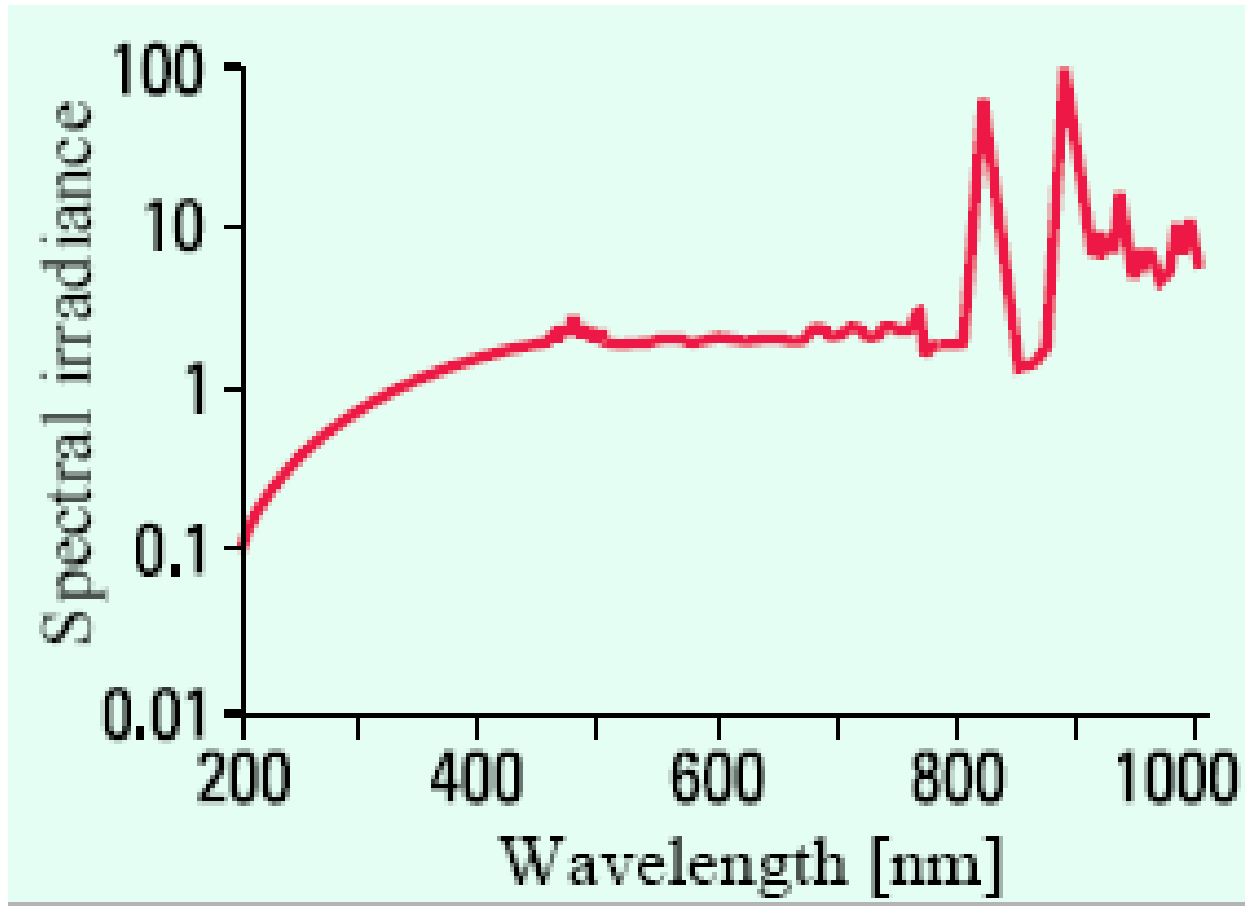
# Zdroje záření

- Wolframová halogenová lampa:
  - poskytuje intenzivní záření zejména ve viditelné oblasti;
  - nízká úroveň šumu;
  - minimální drift, životnost 10 000 h.
- Oba zdroje se obvykle kombinují:
  - zdroje se přepínají podle okolností (vlnová délka);
  - záření z obou zdrojů se kombinuje  $\Rightarrow$  jediný širokopásmový zdroj
- Xenonová výbojka – alternativní zdroj:
  - pokrývá UV i Vis oblast;
  - větší šum než D2 i W, proto vhodný jen pro velké zářivé toky  $\Rightarrow$  pro měření difusní reflektance

# Zdroje záření



# Zdroje záření záření

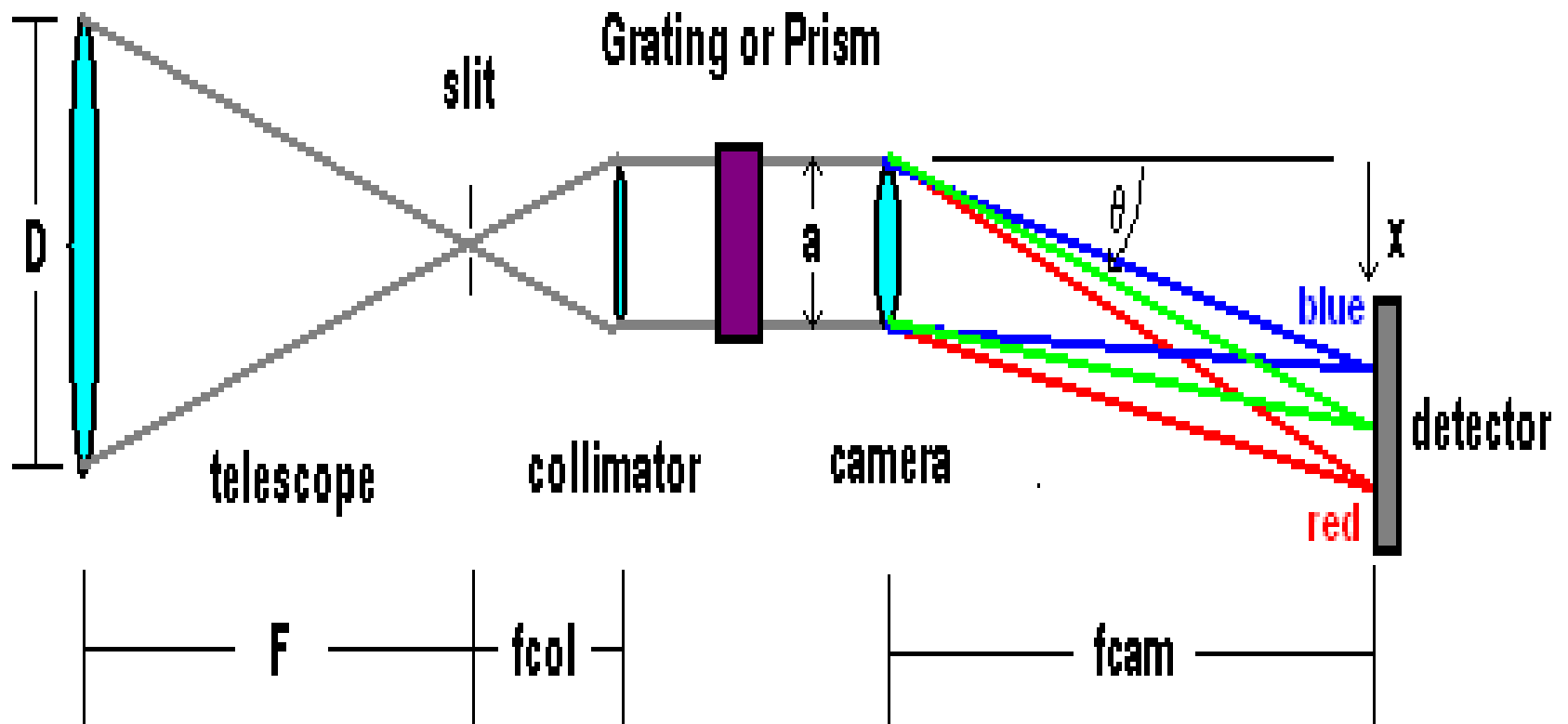


Spektrum xenonové výbojky

# Disperze záření- spektrální přístroj

- Spektrální přístroj se skládá z těchto součástí:
  - vstupní (primární) štěrbina,
  - optické členy pro vedení paprsku – kolimátor (čočky, konkávní zrcadla)
  - disperzní člen (hranol, mřížka)
  - optické členy pro vedení paprsku – kamera (čočky, konkávní zrcadla)
  - výstupní štěrbina

# Disperze záření- spektrální přístroj





# Disperze záření- spektrální přístroj

1. Úhlová disperze mřížky, hranolu
  2. Reciproká lineární disperze mřížky, hranolu
  3. Rozlišovací schopnost mřížky, hranolu
  4. Optická vodivost (propustnost) spektrálního přístroje
- ad 1) Úhel mezi paprsky 2 vlnových délek, které se liší o  $\Delta\lambda = 0,1 \text{ nm}$ ;  $d\theta/d\lambda$
- ad 2) Rozdíl 2 vlnových délek  $\Delta\lambda$ , mezi nimiž je v ohniskové rovině vzdálenost 1 mm;  $d\lambda/dl$
- ad 3) Dvě spektrální čáry jsou ještě rozlišeny, padne-li první maximum ohybového obrazce příslušné k jedné čáře na první minimum příslušné ke druhé čáře;  $R = \lambda/\Delta\lambda$
- ad 4) Schopnost optického systému pojmout světelný tok  $G = \pi S \cdot \sin^2 \Omega$ , kde  $S$  je plocha emitujícího zdroje a  $\Omega$  je úhel mezi krajním paprskem vymezeným clonou a optickou osou.

# Disperze záření- spektrální přístroj

## Hranol – refrakce –úhlová disperze

(a)

Prism

Snellův zákon

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} = n_{12} = \frac{N_2}{N_1}$$

$\delta$  - lámavý úhel hranolu

$\delta$

Charakteristická disperze materiálu

úhlová disperze hranolu

závisí na

- materiálu  $\approx n$
- vlnové délce  $\approx dn/d\lambda$
- lámavém úhlu  $\delta$

$$\left( \frac{dn}{d\lambda} \right)$$

$$\frac{d\mathcal{G}}{d\lambda}$$

$d\mathcal{G}$

$\Delta\lambda$

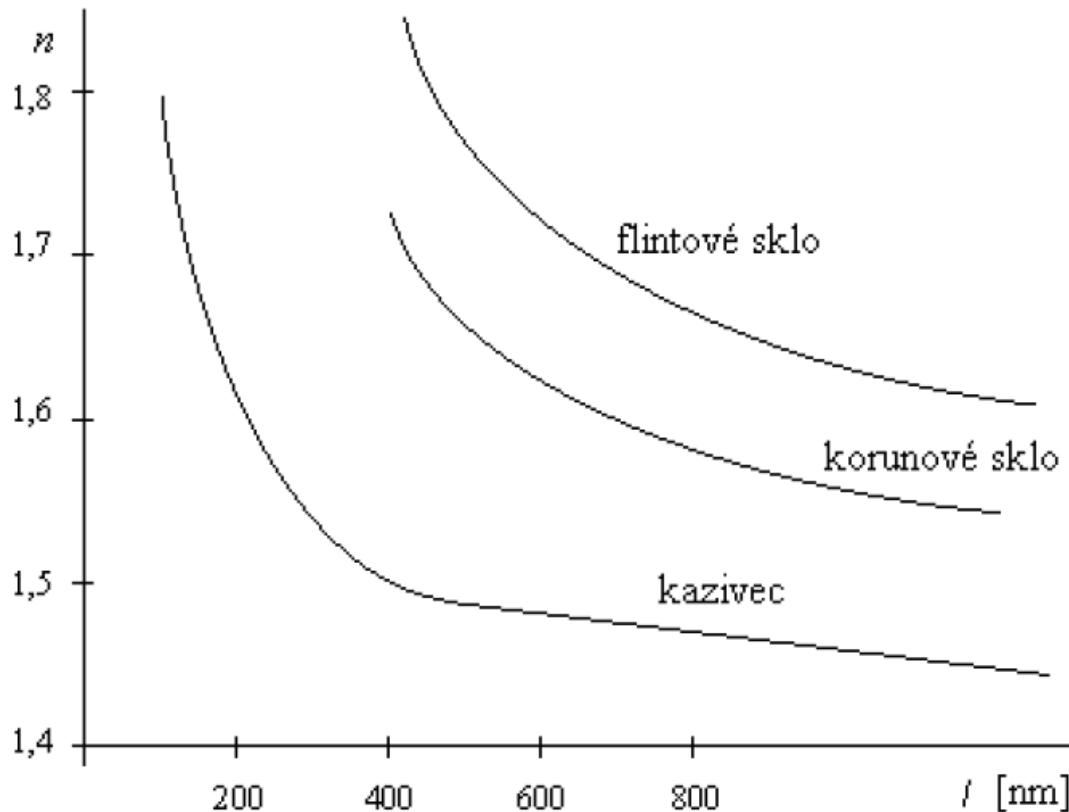
$$\frac{d\mathcal{G}}{d\lambda} = \frac{2}{n} \cdot \left( \frac{dn}{d\lambda} \right) \cdot \operatorname{tg} \left( \frac{\delta + \mathcal{G}}{2} \right) = \frac{2 \sin(\delta / 2)}{\sqrt{n^2 \cdot \sin^2(\delta / 2)}} \cdot \left( \frac{dn}{d\lambda} \right)$$

# Disperze záření- spektrální přístroj

$$\left( \frac{dn}{d\lambda} \right)$$

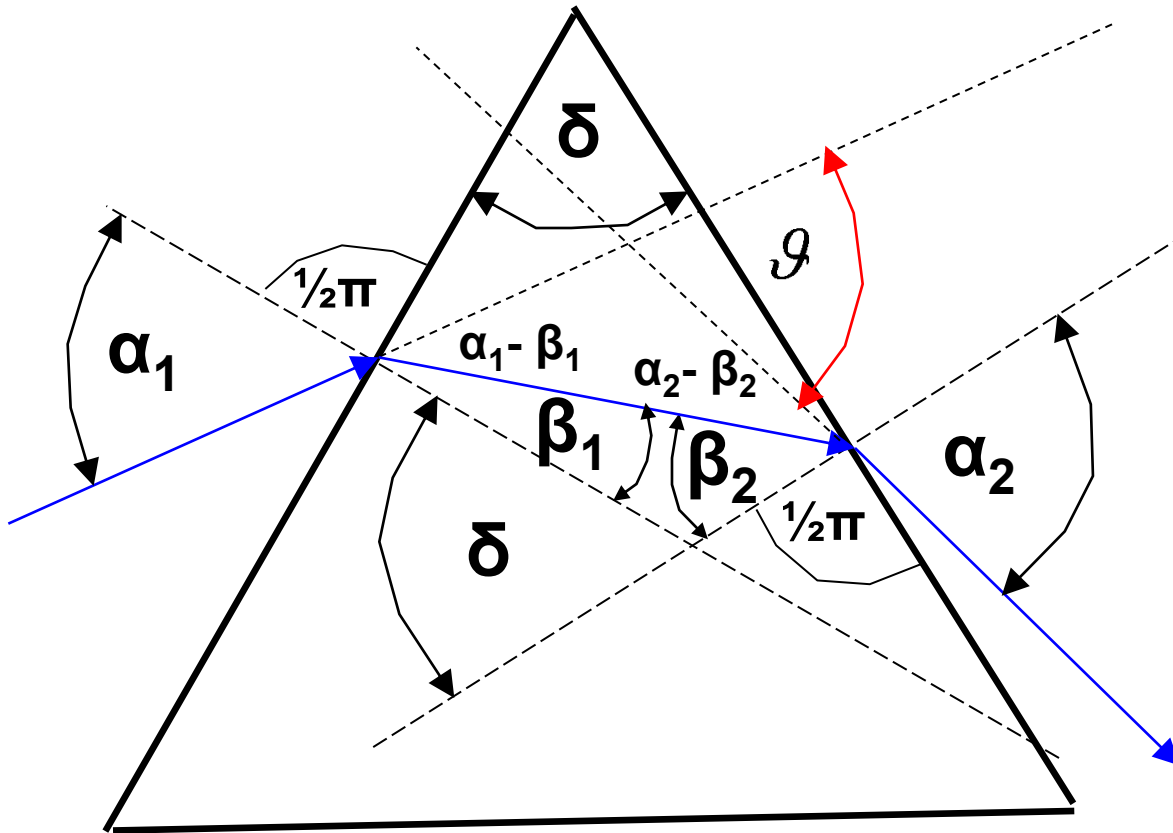
## Hranol – charakteristická disperze materiálu

- Hyperbolická závislost charakteristické disperze materiálu
- Index lomu  $n$  roste směrem ke kratším vlnovým délkám $\Rightarrow$
- Paprasek s kratší vlnovou délkou se láme více než s delší



# Disperze záření- spektrální přístroj

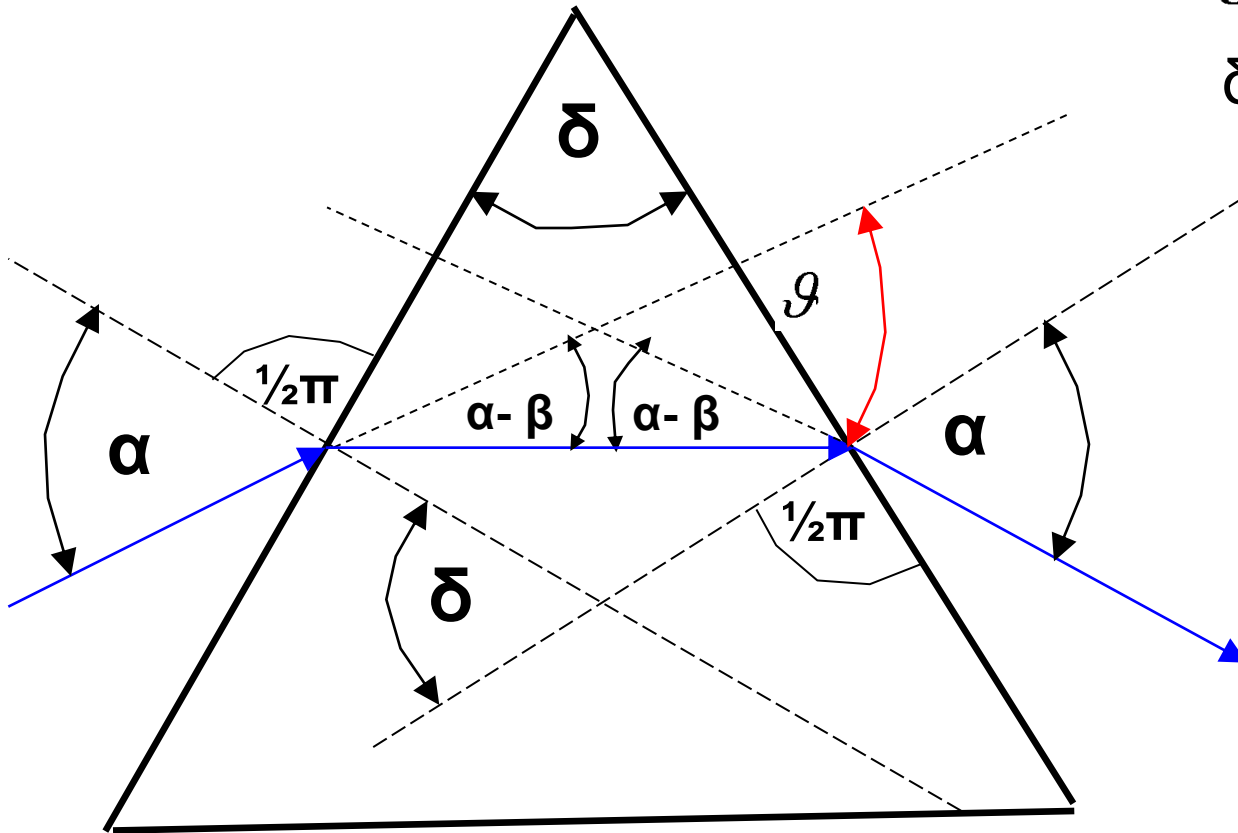
$\mathcal{D}$  = deviace paprsků  
 $\delta$  = lámavý úhel



# Disperze záření- spektrální přístroj

$\mathcal{D}$  = deviace paprsků

$\delta$  = lámavý úhel



$\beta$   
 $\beta$



# Významná citlivá OAR

## Crown-ethery:

Na, K, Rb, Cs

## Dithizon a jeho analoga:

Zn, Cd, Cu(II), Pb(II), Hg(II), Co(II), Ni(II), Ag, Au(III),  
Bi(III), Se(IV), PGM

## 1,5-difenylkarboxyhydrazon (hydrazid):

Cr, Os, Re, Hg, Zn, Cd

# Zbarvení komplexů

1. Přejchod nevazebných **d-elektronů** iontu kovu do protivazebného  **$\pi$ -orbitalu** ligandu:  **$d \rightarrow \pi^*$** 
  - nízké valenční stavy iontů: Fe(II), Co(II), Cu(I) komplexy s 1,10 fenantrolinem, **bathochromní posun** úměrný stabilitě chemátu
2. Přejchod protivazebných  **$\pi$ -elektronů** ligandu do vakantního **d-orbitalu** centrálního iontu:  **$\pi^* \rightarrow d$** 
  - vyšší valenční stavy iontů: Fe(III), Ti(IV), komplexy s polyfenoly, fenolkarboxylovými kyselinami, **bathochromní posun** úměrný stabilitě chelátu
3. Přejchod **elektronů v organickém činidle**: konjugované systémy – chromofory spojené s funkčními skupinami,  **$\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$**



# Zbarvení komplexů

- N-heterocyklická o-substituovaná azobarviva, hydroxy-, karboxy- substituovaná trifenylmethanová barviva: PAR = 4-(2-pyridylazorezorcín); (2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naftyl-azo)benzenarsonová kyselina

# Ternární komplexy se smíšenými ligandy

- Hydratační obal iontu je nahrazen hydrofobními ligandy
- Koordinační číslo centrálního iontu vzorste
- Změní se optické vlastnosti ve srovnání s binárním komplexem (posun bathochromní a hyperchromní)
- Ternární komplexy se často extrahují do organických rozpouštědel
- Roste selektivita