

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 vymezujícího z širokého pásma spektra určitou vlnovou délku (přesněji úzké spektrální pásmo);
 - prostoru s kyvetou na umístění vzorku;
 - jednoho nebo několika detektorů záření.

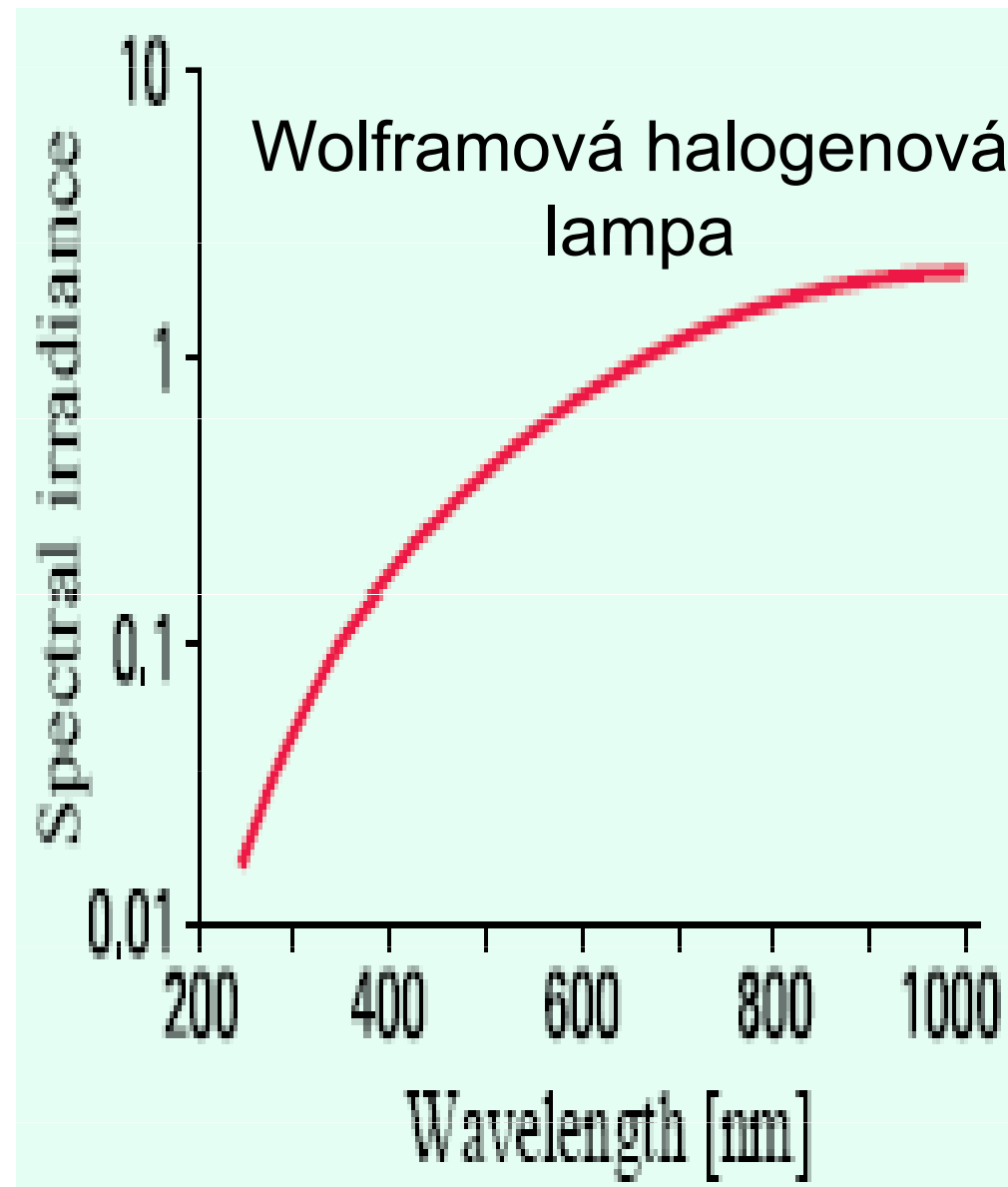
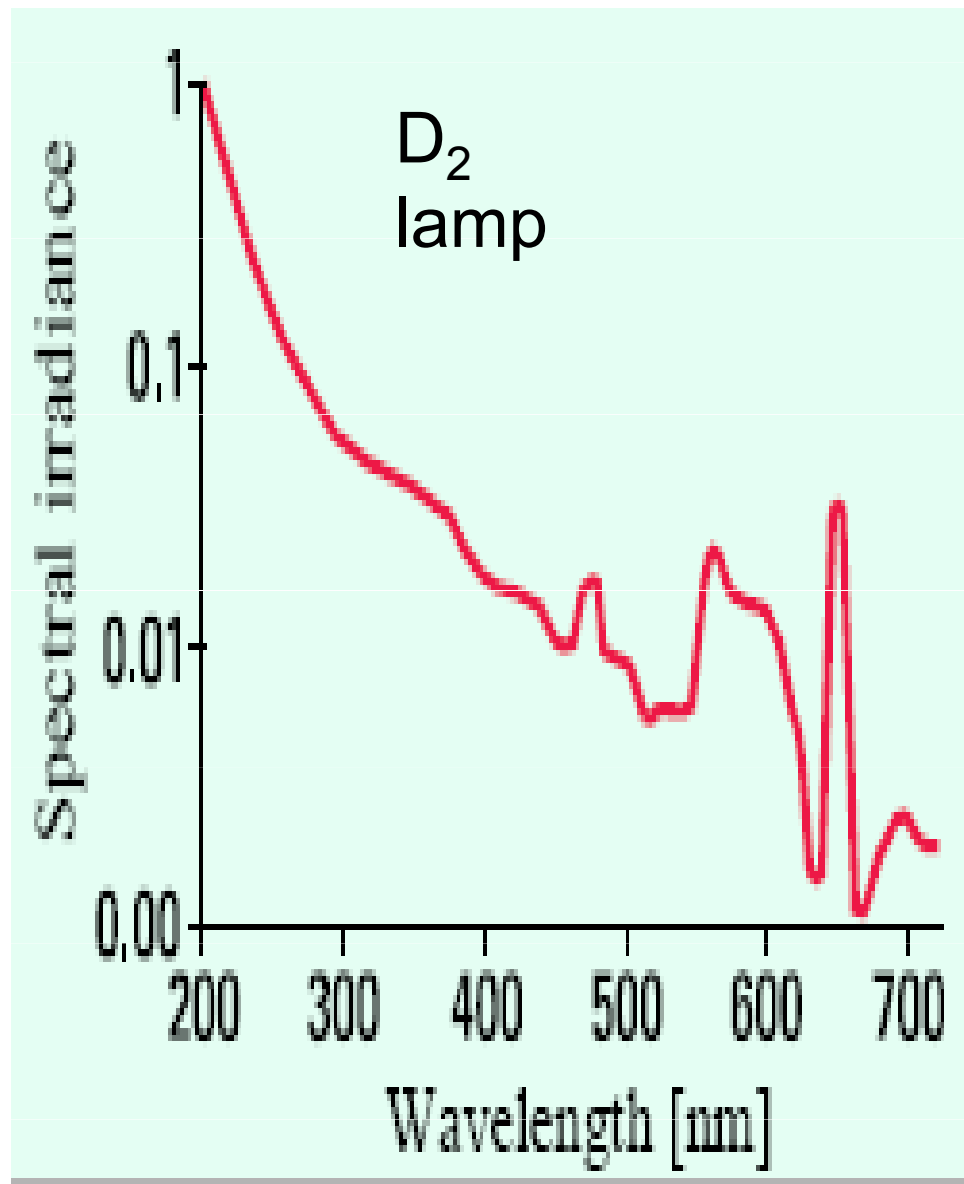
Spektrofotometr

- **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

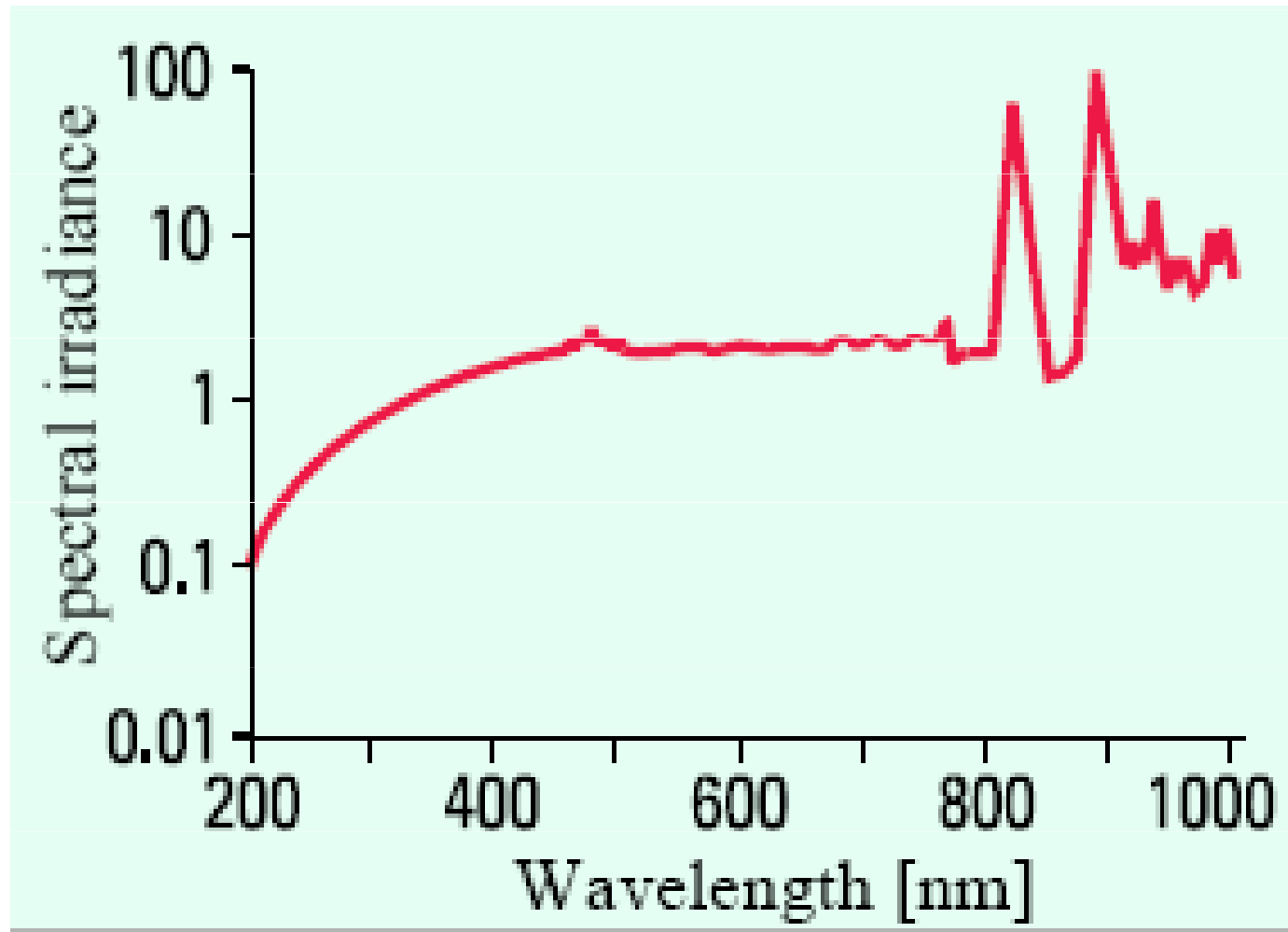
Zdroje záření

- 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

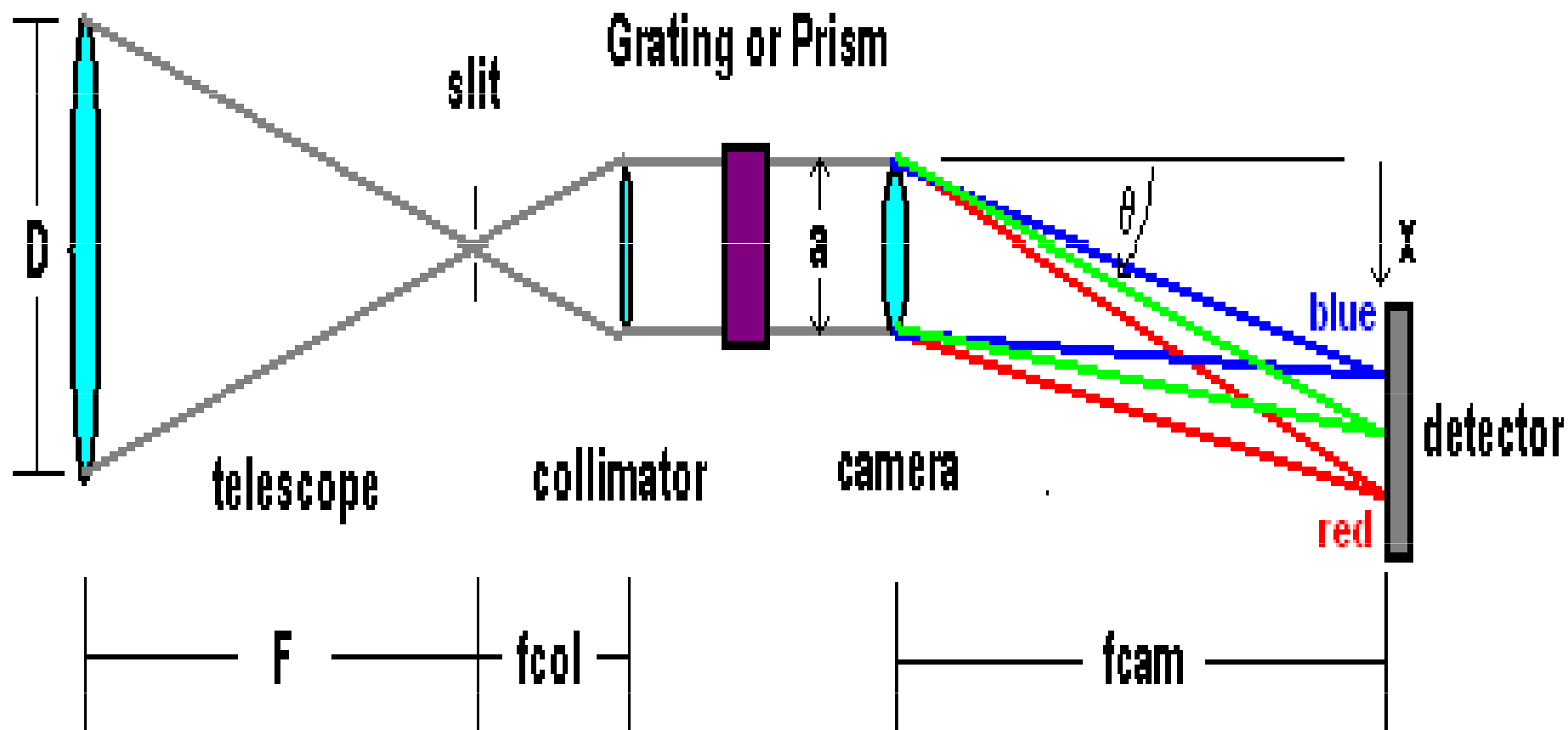


Spektrum xenonové výbojky

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 $\Delta\lambda = 0,1 \text{ nm}$; $d\vartheta/d\lambda$
- 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 Ω je úhel mezi krajním paprskem vymezeným clonou a optickou osou.

Disperze záření- spektrální přístroj

Hranol – refrakce –úhlová disperze

(a) Prism

Snellův zákon

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

δ - lámavý úhel hranolu

Charakteristická disperze materiálu

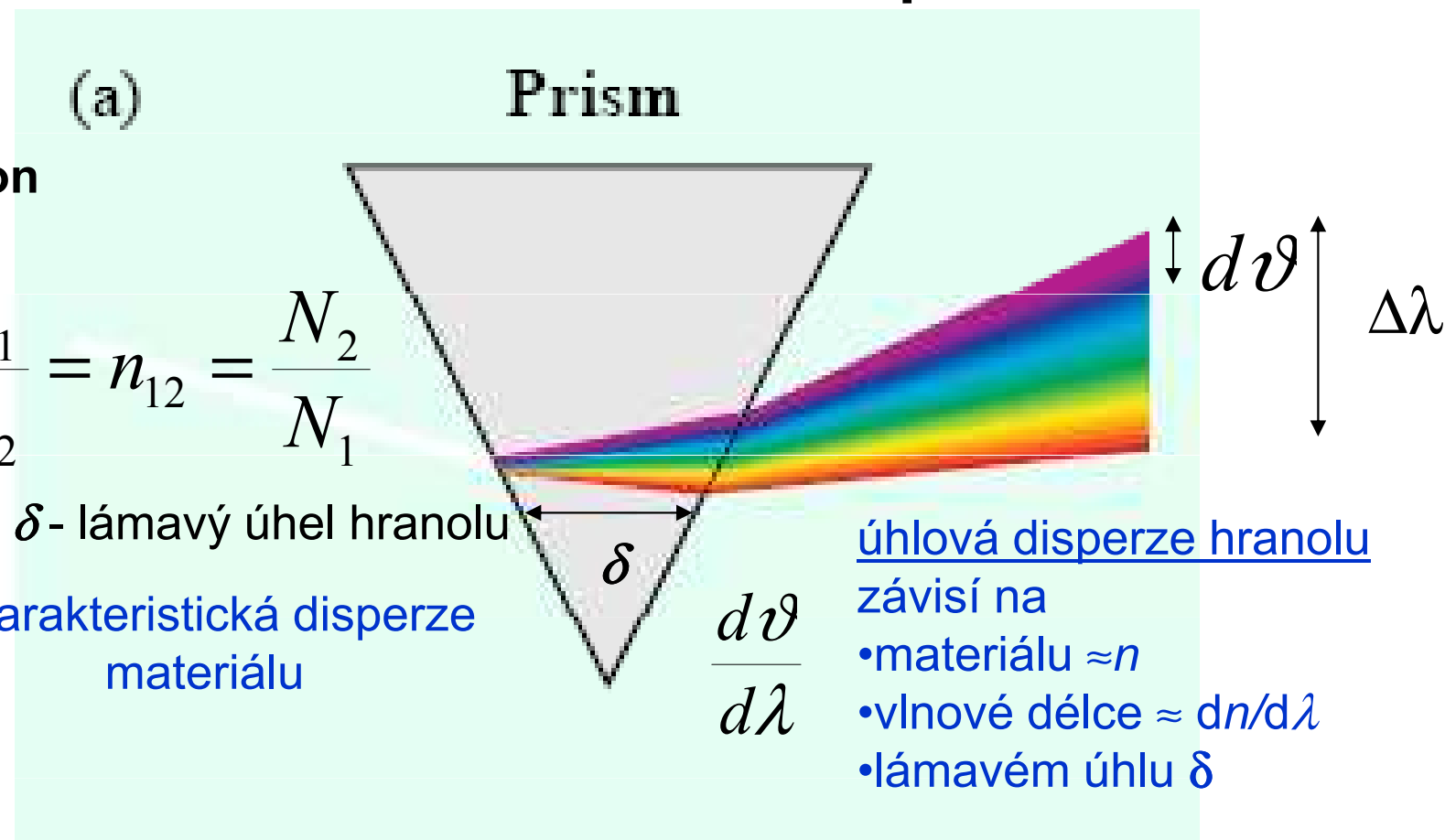
$$\left(\frac{dn}{d\lambda} \right)$$

$$\frac{d\vartheta}{d\lambda}$$

úhlová disperze hranolu

závisí na

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



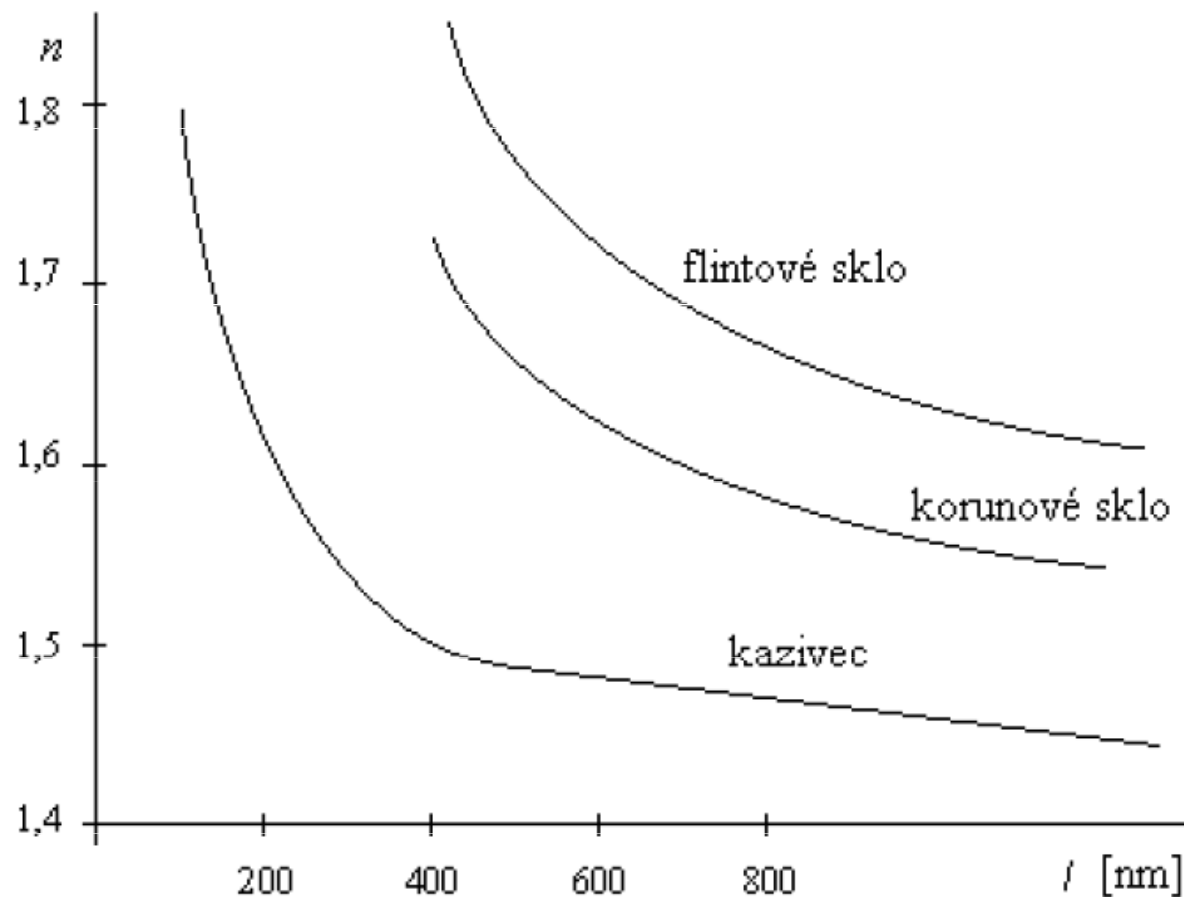
$$\frac{d\vartheta}{d\lambda} = \frac{2}{n} \cdot \left(\frac{dn}{d\lambda} \right) \cdot \operatorname{tg} \left(\frac{\delta + \vartheta}{2} \right) = \frac{2 \sin(\delta / 2)}{\left[1 - n^2 \cdot \sin^2(\delta / 2) \right]^{1/2}} \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)$$

Disperze záření- spektrální přístroj

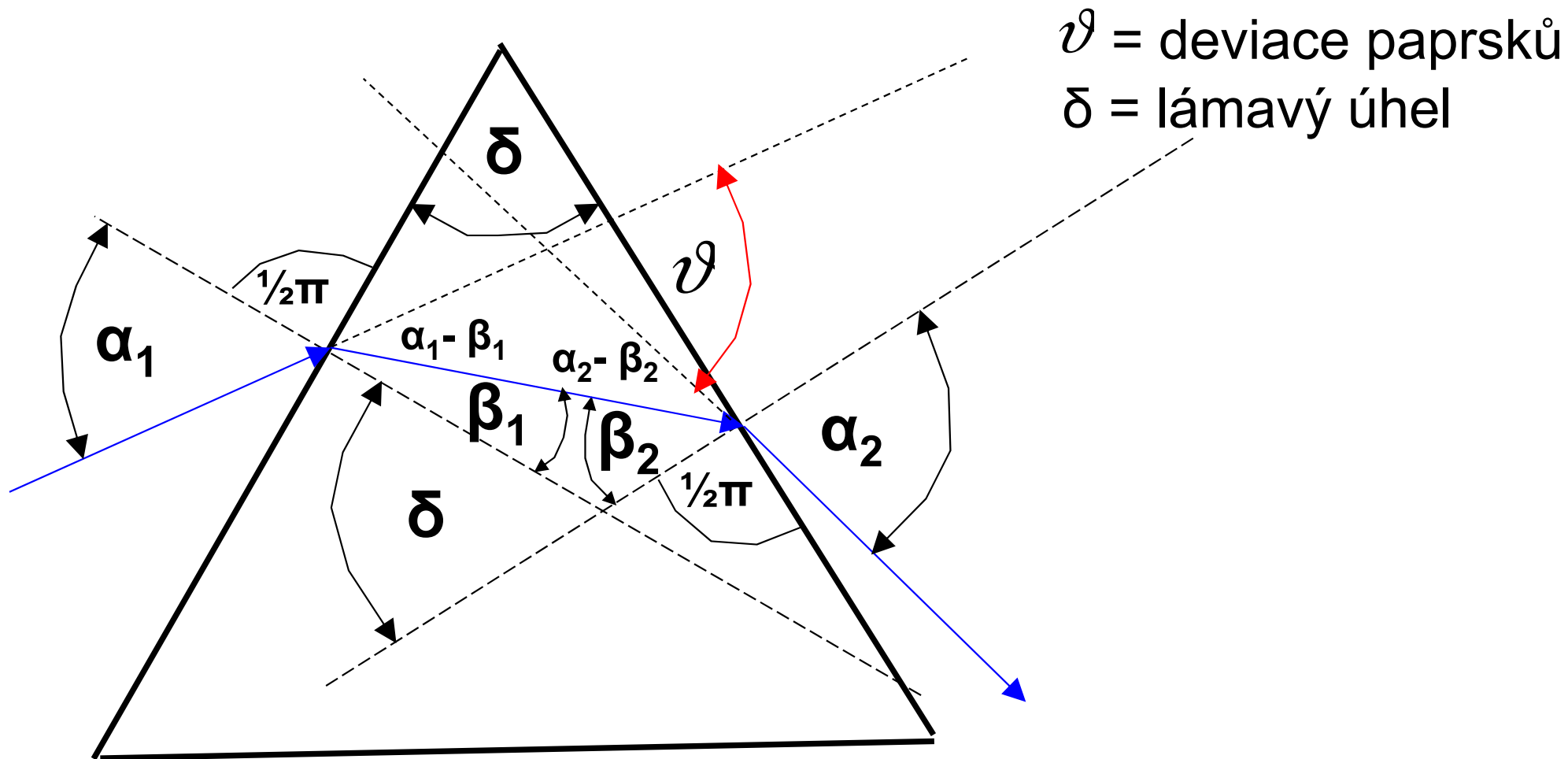
$$\left(\frac{dn}{d\lambda} \right)$$

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



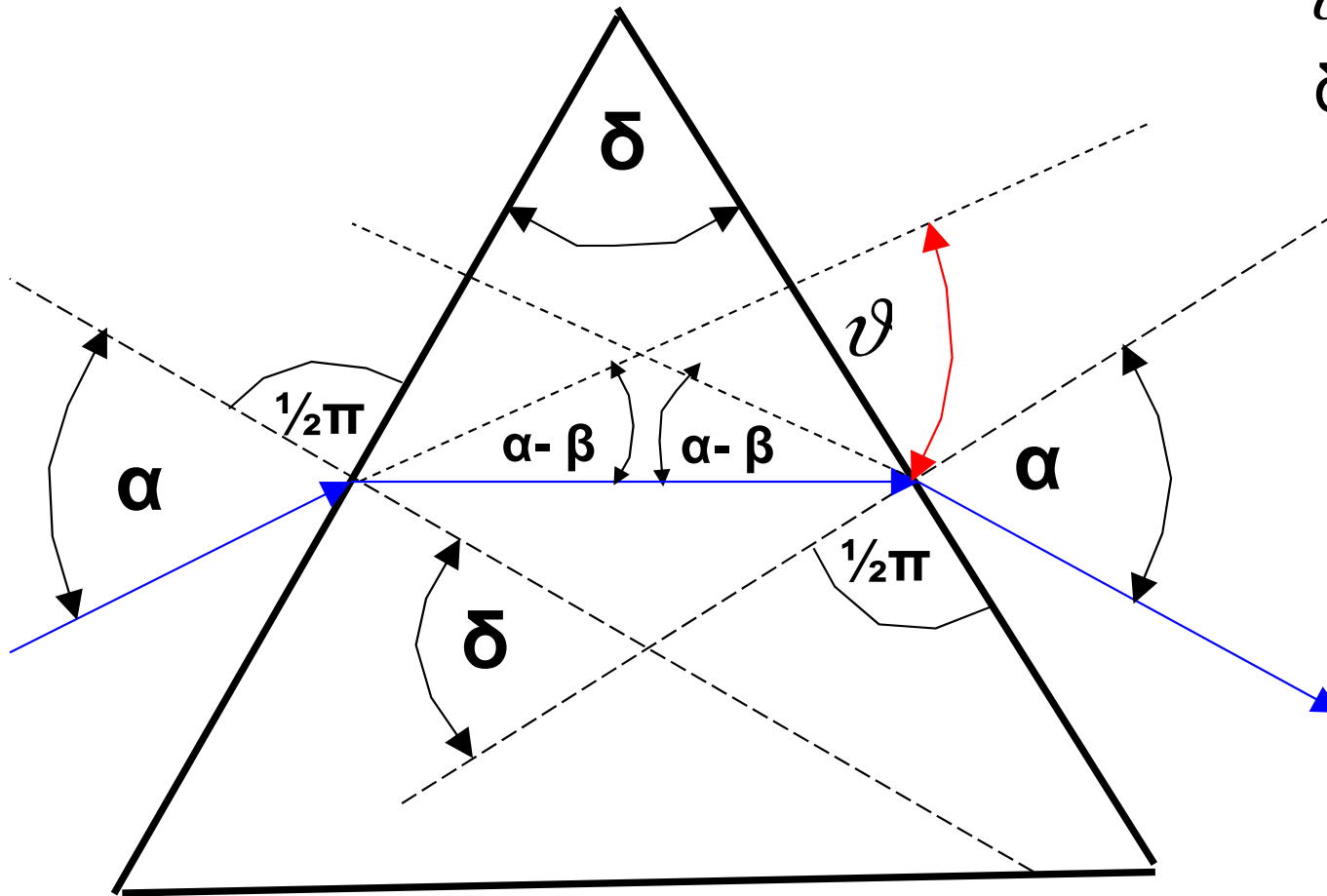
Disperze záření- spektrální přístroj



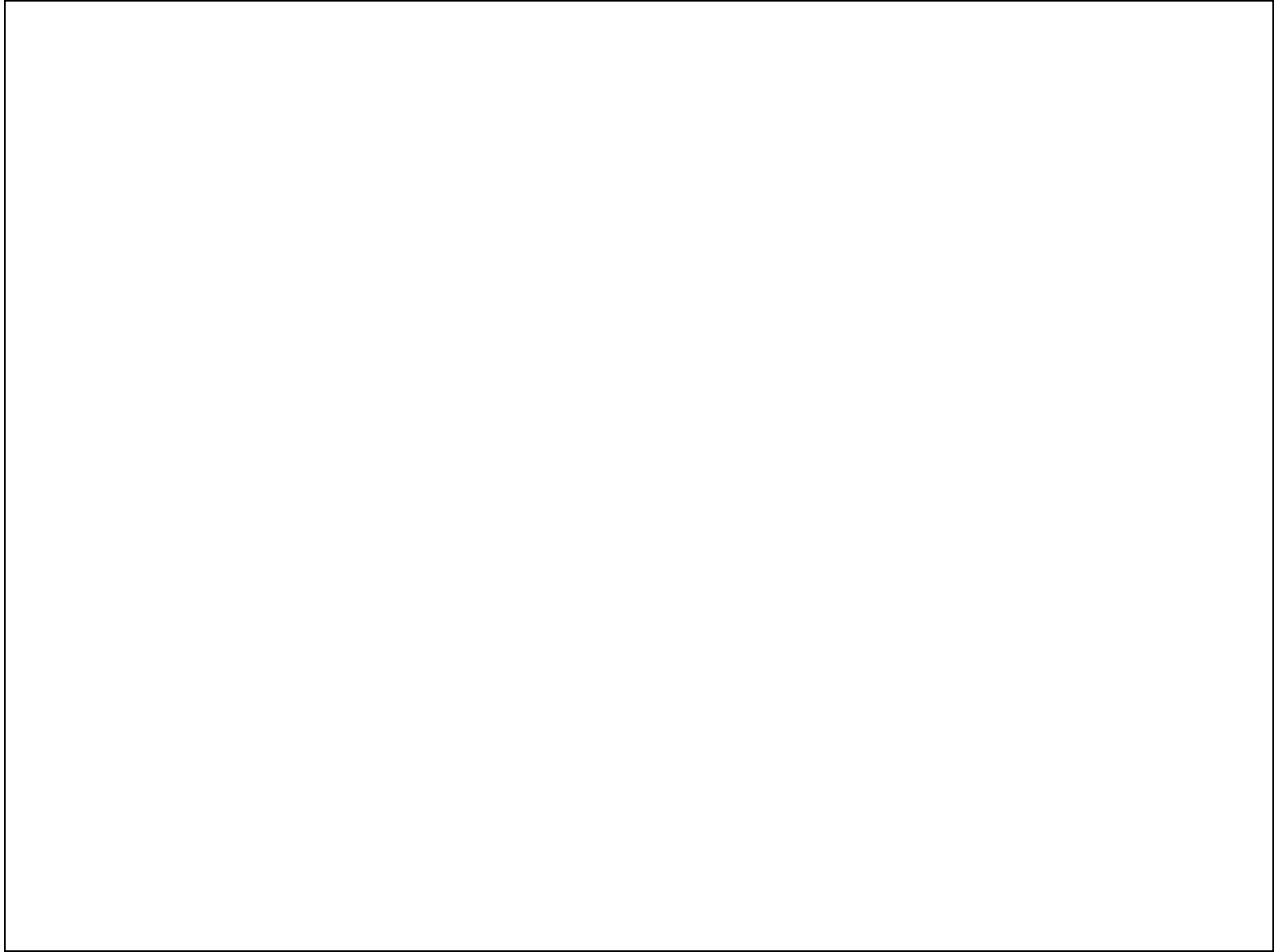
Disperze záření- spektrální přístroj

ϑ = deviace paprsků

δ = lámavý úhel



β
 β



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-difenyلكarboxyhydrazon (hydrazid):

Cr, Os, Re, Hg, Zn, Cd

Zbarvení komplexů

1. Přejchod nevazebných **d-elektronů** iontu kovu do protivazebného **π -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 **π -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