

# CZEŚĆ I

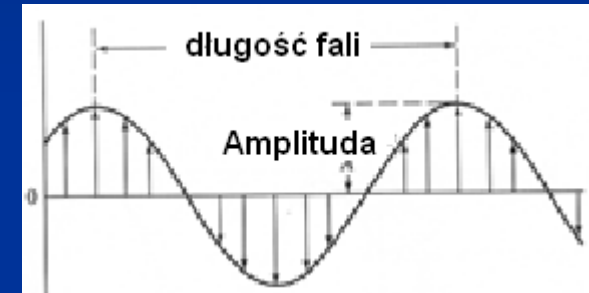
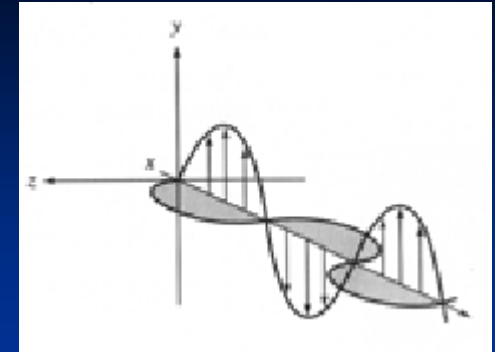
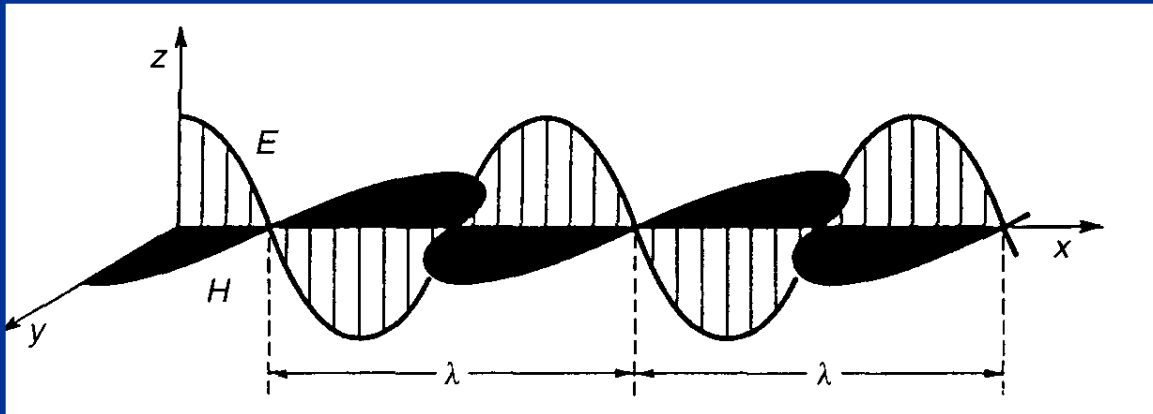
# METODY SPEKTROSKOPOWE

*Współczesne metody analiza struktury chemicznej*

## 1. Pojęcia podstawowe

# METODY SPETROSKOPOWE ABSORPCJOMETRIA

## Natura promieniowania elektromagnetycznego

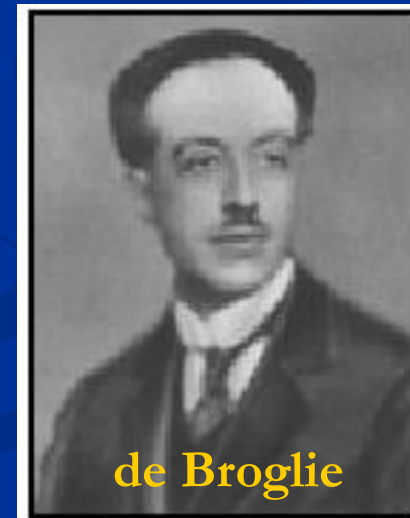


## Cechy promieniowania elektromagnetycznego

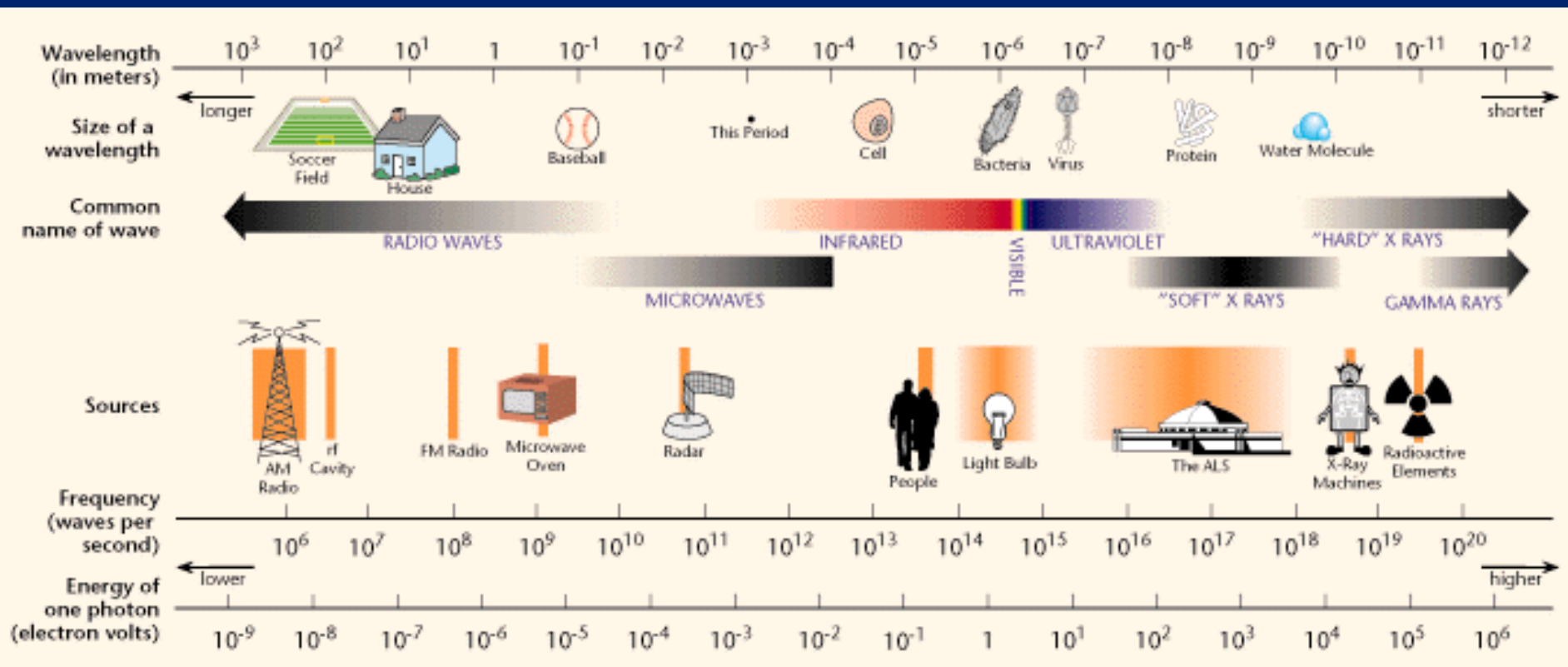
$$E = h \frac{c}{\lambda} = h\nu$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

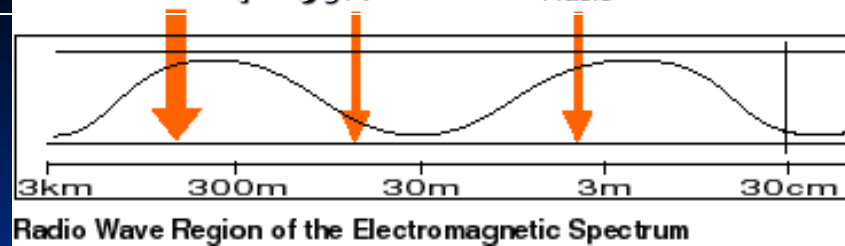
$$\lambda = \frac{h}{p}$$



# Widmo promieniowania elektromagnetycznego

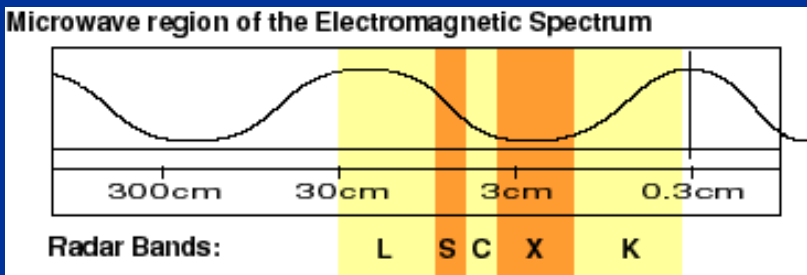


## Fale radiowe



Przenikają przez atmosferę  
Łatwo je wytworzyć i odebrać  
Odbijają się od jonosfery i mogą propagować dalekie odległości wokół ziemi

## Mikrofale



Mikrofale nie są zatrzymywane przez przeszkody o rozmiarach cząstek mniejszych niż długość mikrofal (tzn. ~1cm). Mogą być stosowane do obrazowania ziemi spoza chmur.



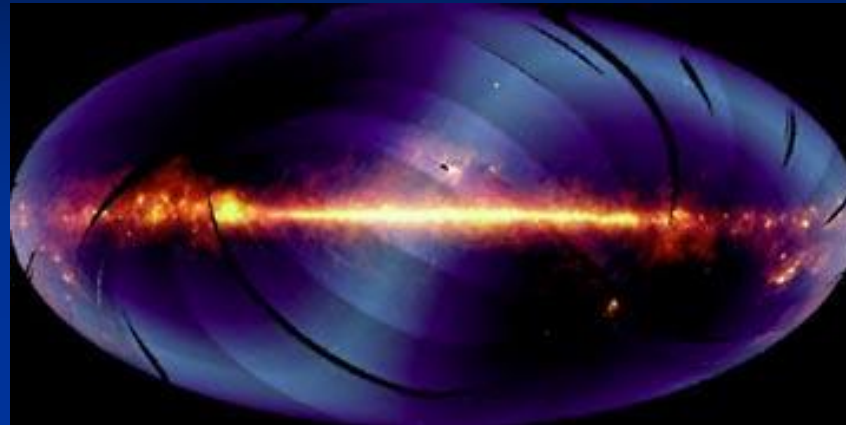
Mikrofalowy obraz amazonki



Mikrofalowe tło reliktywne wszechświata (background)

**Podczerwień** 1  $\mu\text{m}$  – 1000  $\mu\text{m}$

Promieniowanie podczerwone = promieniowanie ciepłe



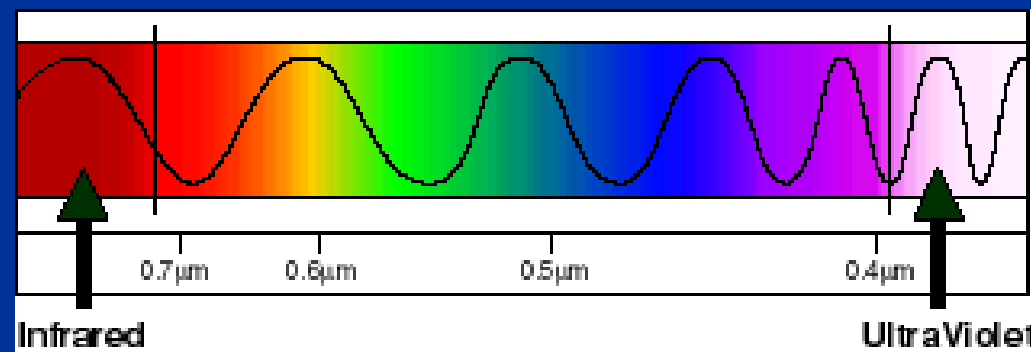
Zdjęcie IR pyłu kosmicznego w naszym systemie słonecznym



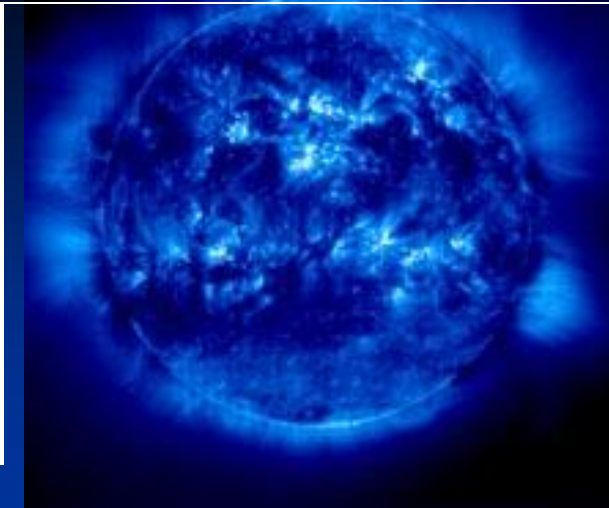
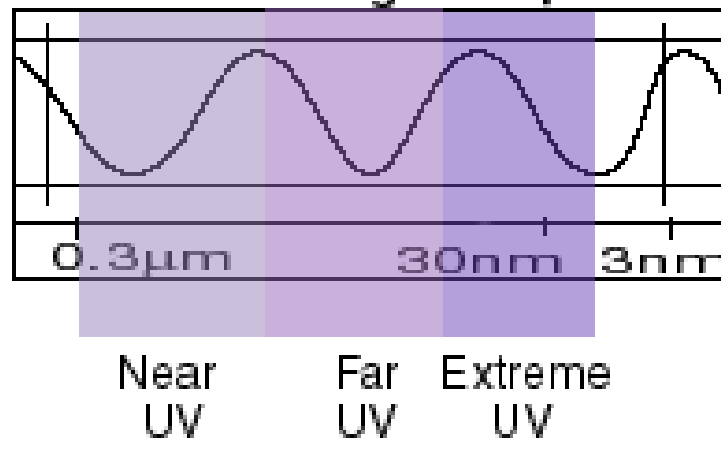
Zdjęcie IR miss Polonia

## Zakres widzialny

Zakres rejestrowany przez nasz zmysł wzroku



## Ultrafiolet



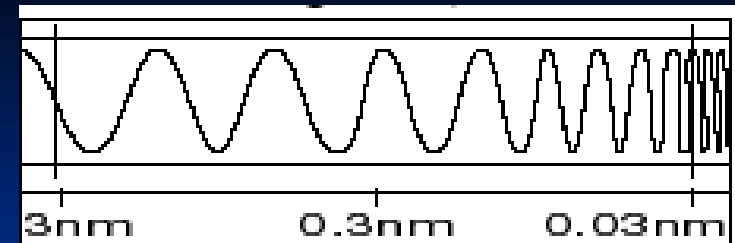
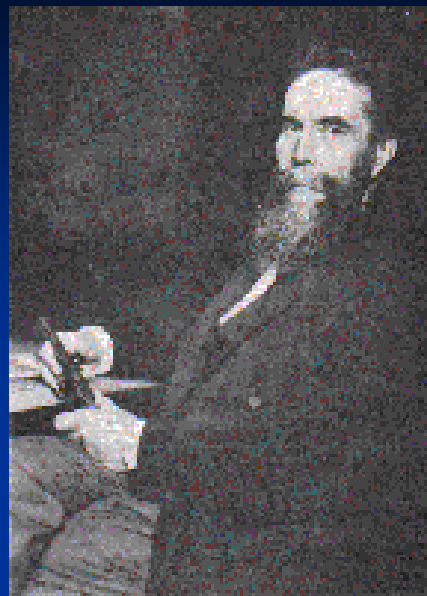
**Pszczoły oraz niektóre ptaki  
widzą zarówno UV jak i VIS**

**10% światła słonecznego  
stanowi UV**

Ultrafiolet jest wysoce energetycznym promieniowaniem, mogącym zrywać wiązania chemiczne. Dlatego też sa niezwykle szkodliwe dla żywych organizmów. Warstwa ozonowa znajdująca się na wysokości 80 km stanowi naturalna osłonę.

## Promieniowanie rentgenowskie (X)

Promieniowanie rentgenowskie (X) zostało odkryte przypadkowo w 1895 przez Wilhelma Conrada Roentgena (niemiecki fizyk). W rok po tym zrobił pierwsze zdjęcie RTG swej żonie.



## Promieniowanie gamma

$10^{-12} - 10^{-13} \text{ m}$

Promieniowanie gamma jest najbardziej energetycznym znanym do dziś rodzajem promieniowania.



# Widmo promieniowania elektromagnetycznego

$E$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	0,012	0,12	1,2	12	120	1200	$10^4$	$10^6$	
$\nu$ [MHz]	$3 \cdot 10^4$		$3 \cdot 10^6$		$3 \cdot 10^8$		$3 \cdot 10^{10}$		$3 \cdot 10^{12}$
$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	1	10	100	1000	$10^4$	$10^6$		$10^8$	
$\lambda$ [cm]	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-8}$
	1 mm	100 $\mu$ m	10 $\mu$ m	1 $\mu$ m				10 nm	1 nm

fale radiowe	mikrofale	podczerwień daleka bliska		nadfiolet	promieniowanie rentgenowskie
--------------	-----------	---------------------------------	--	-----------	---------------------------------

NMR

Widma  
rotacyjne/oscylacyjne

Widmo  
elektronowe

Długość fali w nm:

Barwa:

700	600	500	400
czerwona	żółta	zielona	niebieska fioletowa

<b>Promieniowanie:</b>	radiowe	mikro- falowe	podczerwone	wi- dzialne	nad- fioletowe	rentge- nowskie
------------------------	---------	------------------	-------------	----------------	-------------------	--------------------

**Spektro-  
skopia:**

NMR

EPR

rotacyjna

w podczerwieni

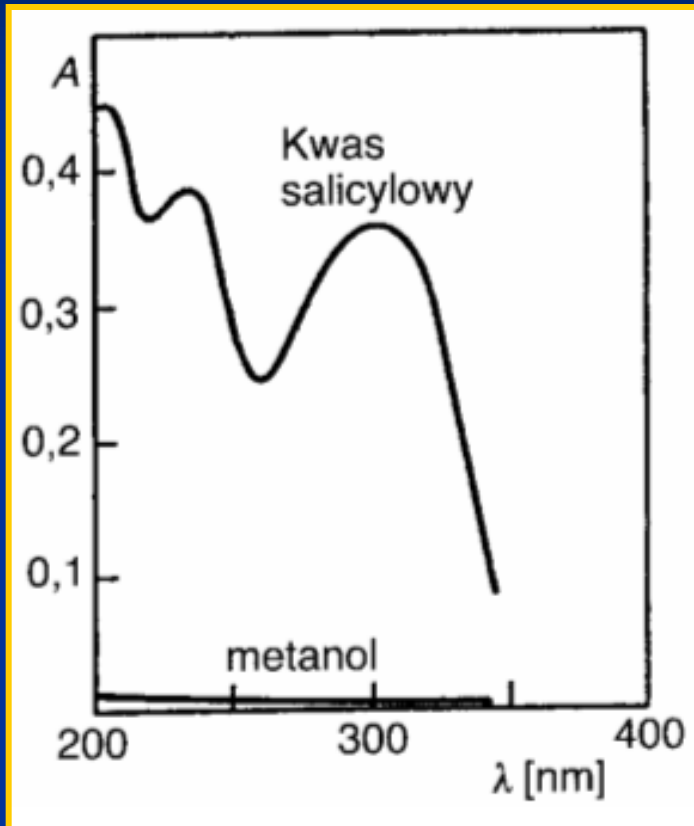
w świetle widzial-  
nym i UV

rentgenografia  
strukturalna



## Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią

## Absorpcja bezpośrednia



## Poziomy energii w cząsteczkach

$$E = E_{rot} + E_{osc} + E_{el} + E_{inna}$$

## Przejścia elektronowe

$$\tilde{\nu} \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tau_s \sim 10 \text{ ns}$$

$$\tau_T \sim 1 \mu\text{s} - 1 \text{ ms}$$

## Przejścia oscylacyjne

$$\tilde{\nu} \sim 10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tau \sim 1 \text{ ps}$$

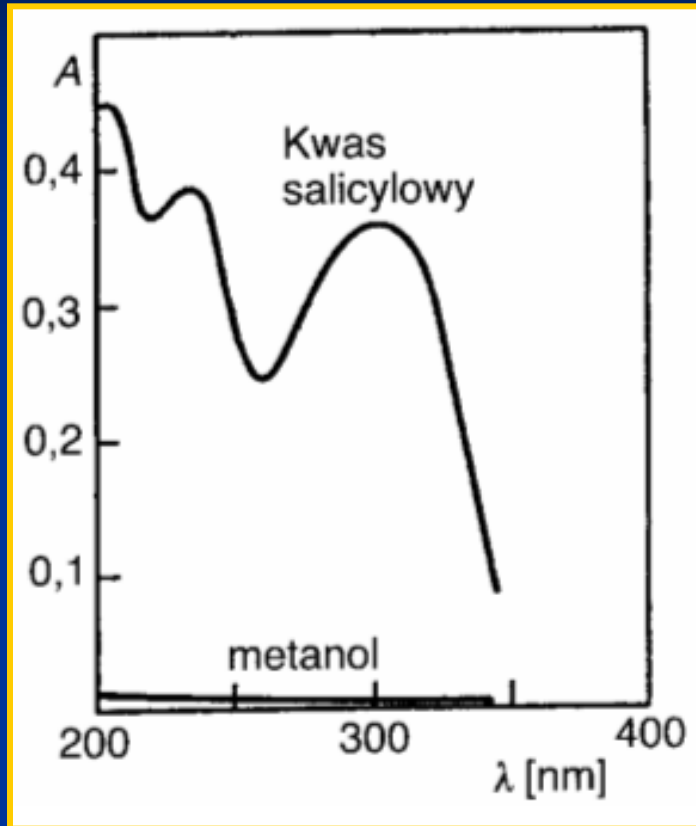
## Przejścia rotacyjne

$$\tilde{\nu} \sim 1 - 10 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tau \sim 100 \text{ ps}$$

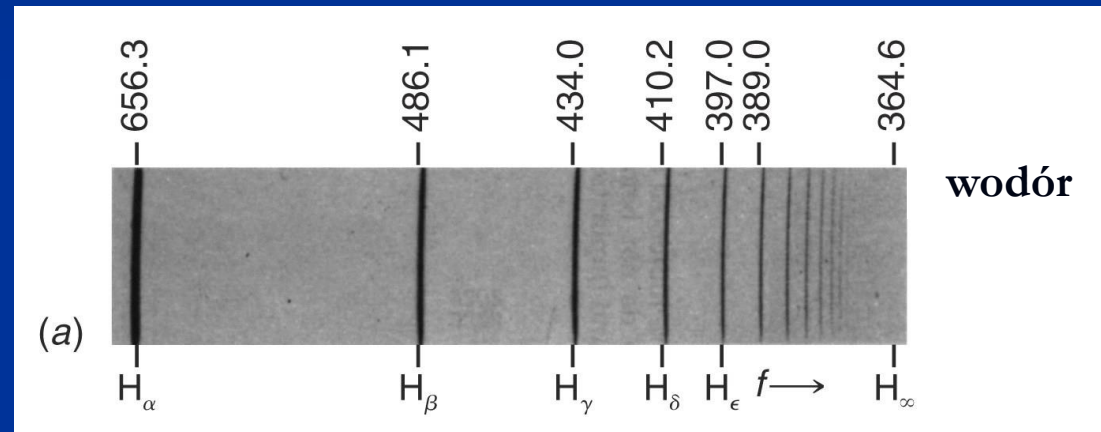
## Widmo ciągłe (pasmowe)

widmo cząsteczek – spektroskopia molekularna



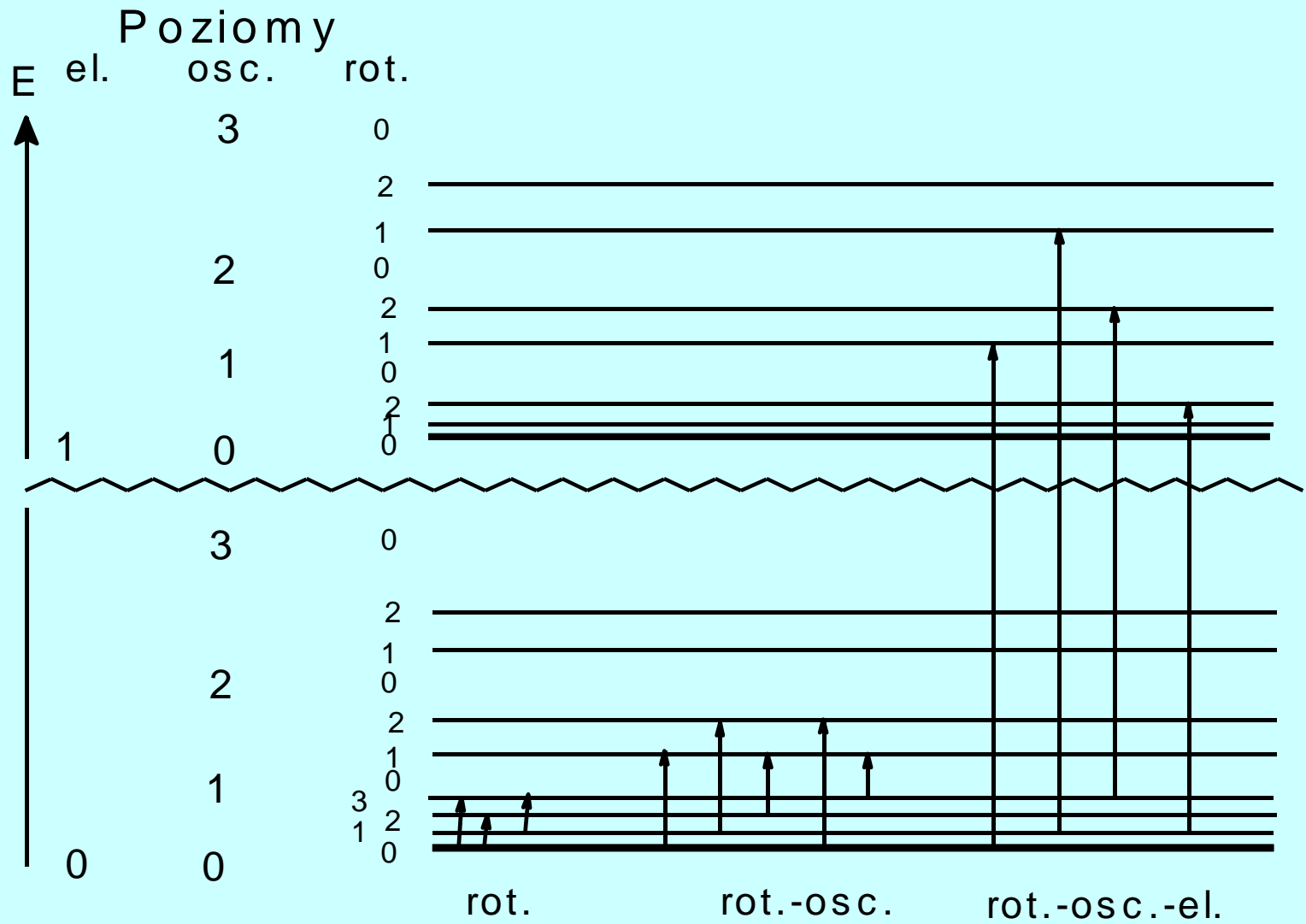
## Widmo prążkowe

widmo atomowe – spektroskopia atomowa



Dlaczego widma molekularne są ciągłe prążkowe ?

# POZIOMY ENERGETYCZNE CZĄSTECZKI



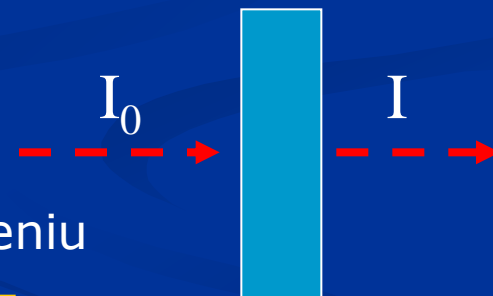
## Prawa absorpcji:

### Prawo Lamberta - Beera

- po raz pierwszy sformułował Bouguer ponad 200 lat temu.
- dotyczyło absorpcji promieniowania wizualnego przez układ jednorodny,
- trzydzieści jeden lat później podał je ponownie Lambert,
- obecnie brzmienie zawdzięczamy sformułowaniu Waltera, który napisał je trzydzieści siedem lat później.

### Założenia:

- jednorodna, równoległa, wiązka o natężeniu  $S_0$  przechodzi przez substancję jednorodną
- grubość warstwy  $S$
- część wiązki zostanie odbita na granicy faz  $I_{\text{odb}}$
- część zostanie zaabsorbowana  $J_a$
- pozostałość przechodzi  $J$ , część ulegnie rozproszeniu



$$J_0 = J_{\text{odb}} + J_r + J_a + J$$

Używając w serii oznaczeń roztworów przezroczystych i tych samych czystych kuwet straty należenia odbitego i rozproszonego możemy pominąć, stąd :  $J_0 = J_0 + J$

$$1 = \frac{J_a}{J_0} + \frac{J}{J_0}$$

## Transmitancja - wartości przepuszczalności

$$\frac{J}{J_0} \cdot 100\% = T$$

$J_0$  - zależy od liczby cząsteczek w ośrodku na drodze promieniowania oraz absorpcji kwantu światła. Uwaga natężenie światła jest miarą natężenia napromieniowania wyrażoną w  $[W/m^2]$  lub  $[kg/s^3]$  lub  $[kg/m^3]$

## Treść prawa Lamberta (1760)

Osłabienie natężenia światła na skutek absorpcji jest wprost proporcjonalne do grubości warstwy

$$\frac{dJ_x}{J_x} = -k \cdot db$$

Całkując w granicach od  $J_0$  do  $J$

$$\ln \frac{J}{J_0} = -kb$$

$$\frac{J}{J_0} = 10^{-kb}$$

$$T = \frac{J}{J_0} = 10^{-kb} \in \langle 0, 1 \rangle$$

$$J = J_0 e^{-kb}$$

- T nie zależy od natężenia światła padającego  $J_0$
- wzrost arytmetyczny grubości warstwy powoduje geometryczne zmniejszanie się T

**wprowadzenie**

b	Transmitancja, T	A = -log T
0	1	0.000
1	0.5	0.301
2	0.25	0.602
3	0.125	0.903
4	0.0625	1.204
5	0.03125	1.505
6	0.015625	1.806
7	0.0078125	2.107
8	0.00390625	2.408
9	0.001953125	2.709
10	0.000976563	3.010

## Absorbancja

(zwana też ekstynkcją (E) lub gęstością optyczną (D)):

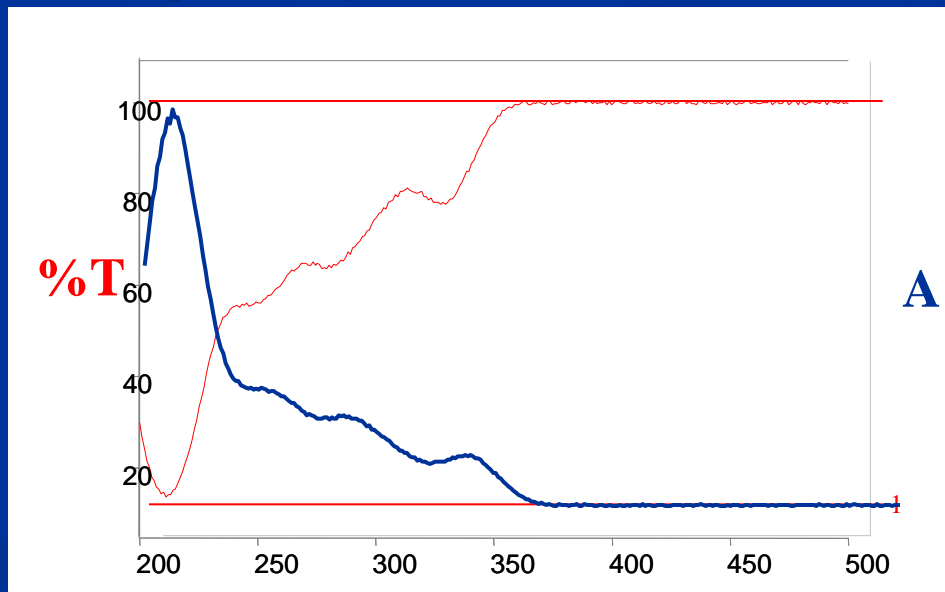
$$A = \log \frac{J_o}{J} = kb$$

$$-\log T = A$$

$$A \in < 0, \infty >$$

Absorbancja  $A \in < 0, \infty >$   
 możliwość odczytu aparatury  
 mieści się w granicach  $< 0, 2 >$ ,  
 praktyczne obszary  $< 0.05, 0.75 >$

### Relacja pomiędzy transmitancją i absorbancją



## Treść prawa Beera (1852)

W przypadku promieniowania monochromatycznego przechodzącego przez prostą w tylko jeden składnik absorbuje natężenie promieniowania przechodzącego można odnieść do stężenia substancji absorbującej

$$J = J_0 e^{-kc} \quad \text{lub} \quad J = J_0 \cdot 10^{k \cdot c}$$

$$T = 10^{-kc}$$

## Treść prawa Lamberta – Beera:

$$J = J_0 \cdot 10^{-abc}$$

$$\log \frac{J_0}{J} = abc = A$$

$$T=1.00 \text{ (100 \%T)} \quad A=0.00$$

$$T=0.10 \text{ (10 \%T)} \quad A=1.00$$

$$T=0.001 \text{ (0.1 \%T)} \quad A=3.00$$

stąd:

$$a = \frac{A}{bc}$$

- współczynnik absorbancji

**Współczynnik absorbancji ( $a$ ,  $\varepsilon$ ):**

- charakterystyczny dla danej substancji i rozpuszczalnika przy określonej długości fali
- jeśli stężenie jest wyrażone w  $[\text{g}/\text{dm}^3]$ ,  $b$  w  $[\text{cm}]$  to  $a$  nosi nazwę współczynnika absorpcji właściwej zwanego absorbowalnością o jednostce  $[\text{1}/(\text{g}\cdot\text{cm})]$
- jeśli  $c$  jest wyrażone w  $[\text{mol}/\text{dm}^3]$  to  $a$  nosi nazwę współczynnika absorpcji molowej ( $\varepsilon$ );

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot l}$$

praktyczne wartości  
w granicach:  
20 – 60 000

- w analizie leków stosuje się współczynnik  $a_{1\text{cm}}^{1\%}$  absorbancję roztworu  $1\text{g}/\text{cm}^3$  i grubość warstwy  $1\text{ cm}$  przy danej długości fali

$$a_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{A}{C}$$

stąd

$$C = \frac{A}{a_{1\text{cm}}^{1\%}}$$

- współczynnik absorpcji jest wielkością stałą  $a = f(c) = \text{const.}$





Dla absorpcji  $\text{Br}_2$  rozpuszczonego w tetrachlorku węgla w kuwecie o grubości 2,0 mm uzyskano podane poniżej dane. Oblicz na ich podstawie molowy współczynnik absorpcji bromu dla użytej długości fali.

$[\text{Br}_2]/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0,0010	0,0050	0,0100	0,0500
$I/I_0$	0,814	0,356	0,127	$3,0 \cdot 10^{-5}$

## Rozwiązanie

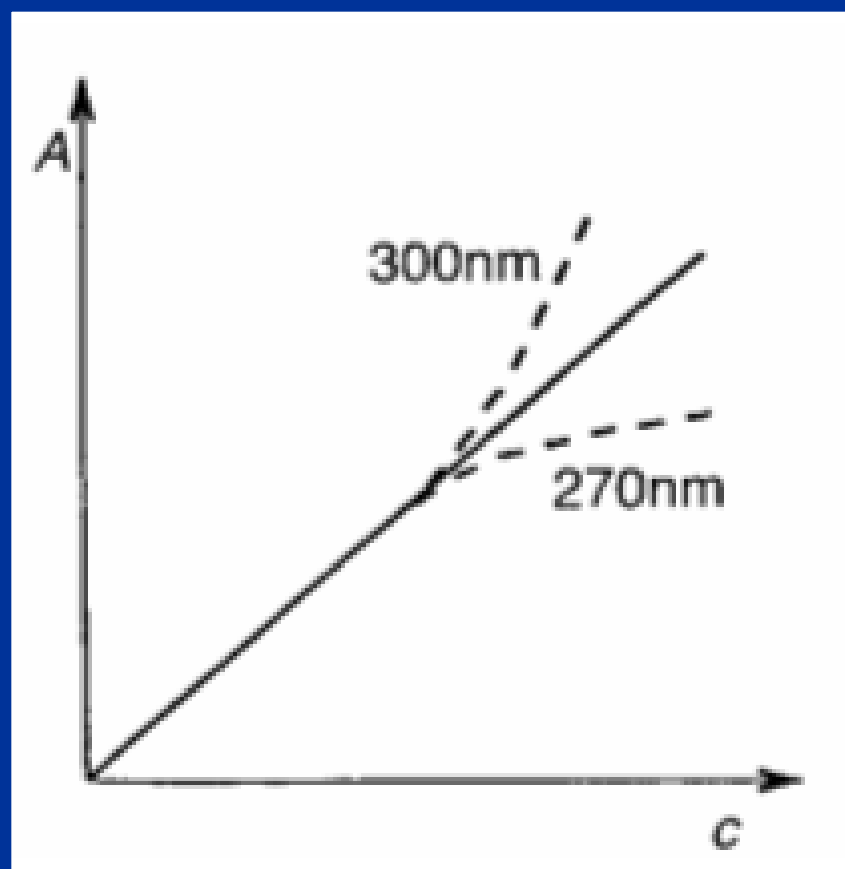
$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot l}$$

$$A = \log \frac{J_0}{J}$$

$[\text{Br}_2]/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0,0010	0,0050	0,0100	0,0500	
$I/I_0$	0,814	0,356	0,127	$3,0 \cdot 10^{-5}$	
$\varepsilon/(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	447	449	448	452	średnio: 449

Molowy współczynnik absorpcji wynosi zatem

$$\varepsilon = 450 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

**Odstępstwa od prawa Lamberta – Beera:**

**prawo Lamberta – Beera  
są spełnione tylko w ograniczony  
zakresie stężeń**

**Przyczyny odchyłeń od prawa  
Lamberta – Beera:**

**Przyczyny fizyczne**

➤ Prawa absorpcji są spełnione dla roztworów rozcieńczonych ( $c < 0,01M$ ), a w niektórych przypadkach silnie rozcieńczonych ( $c < 0,001M$ ). Przed przystąpieniem do oznaczeń ilościowych należy sprawdzić, w jakim zakresie stężeń zależność  $A = f(c)$  jest prostoliniowa.

**Przyczyny odchyłeń od prawa Lamberta – Beera:****Przyczyny fizyczne**

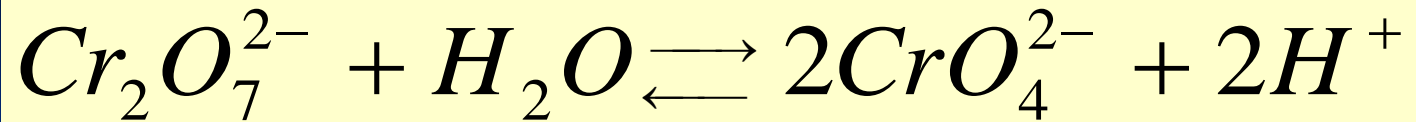
➤ Wyprowadzając prawa absorpcji założono, że jedynym procesem jest absorpcja promieniowania elektromagnetycznego przez substancję zgodnie z równaniem:



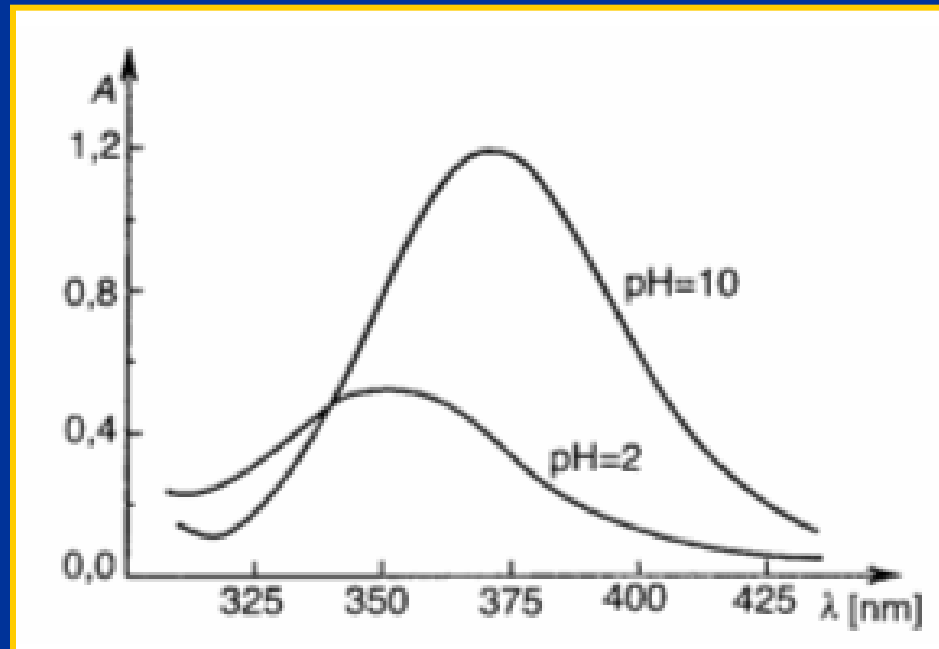
Tymczasem powrót wzbudzonej cząsteczki  $X^*$  do stanu podstawowego jest możliwy na innej drodze, z udziałem emisji kwantu promieniowania, zgodnie z równaniem:

**Przyczyny chemiczne**

- polimeryzacja, asocjacja cząsteczek
- dysocjacja związków na jony (zmiana barwy)
- hydroliza i zmiana pH
- zmiana zabarwienia z upływem czasu
- temperatura
- efekt rozpuszczalnikowy
- obecność obcych elektrolitów

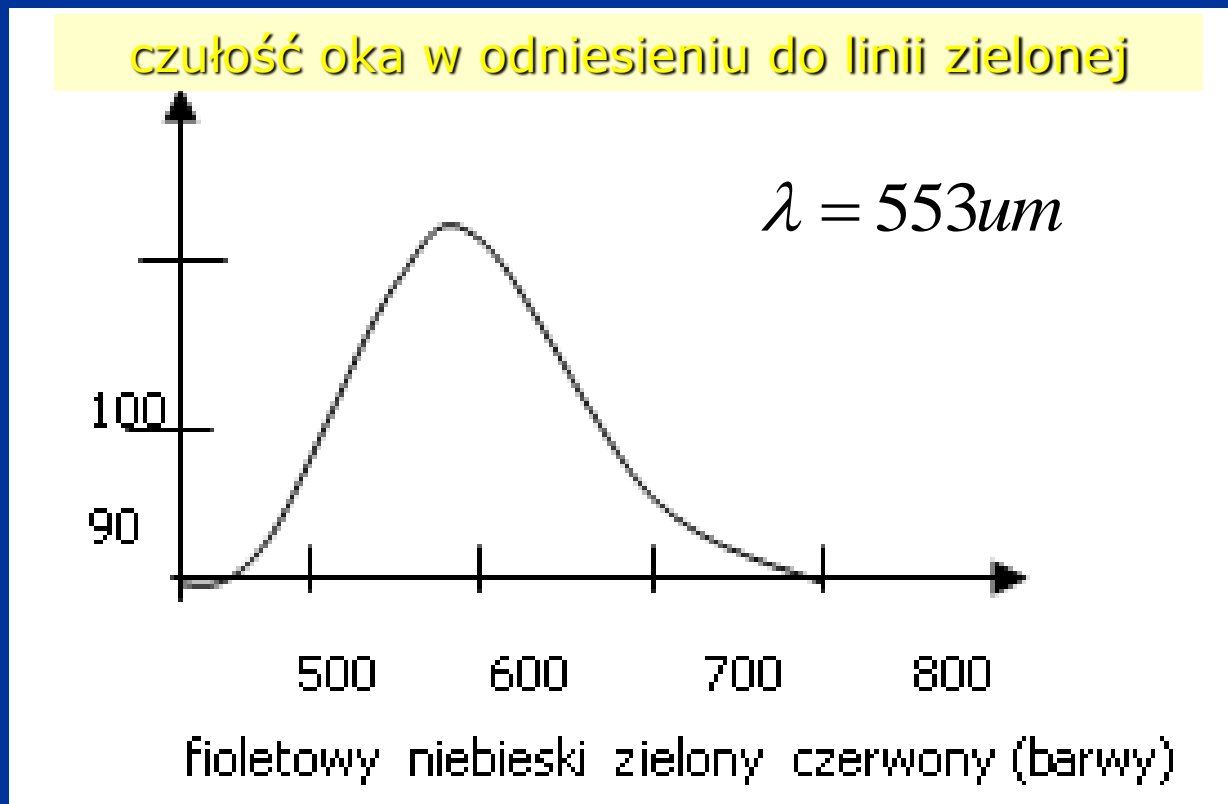
**Przykład:**

Zmiana pH lub stężenia roztworu może powodować: dysocjację, asocjację, solwatację lub kompleksowanie. Widma uzyskane dla substratów i produktów tych reakcji różnią się często bardzo znacznie między sobą, np. w zależności od pH w roztworze występuje dichromian (VI) o barwie pomarańczowej lub żółty chromian (VI):



## Przyczyny pomiarowe

- przyczyny instrumentalne, brak ściśle monochromatycznej wiązki
- czułość elektronowa
- czystość rozpuszczalników
- subiektywne błędy obserwacji związane z różną czułością na różne długości fali promieniowania



## Parametry pasma

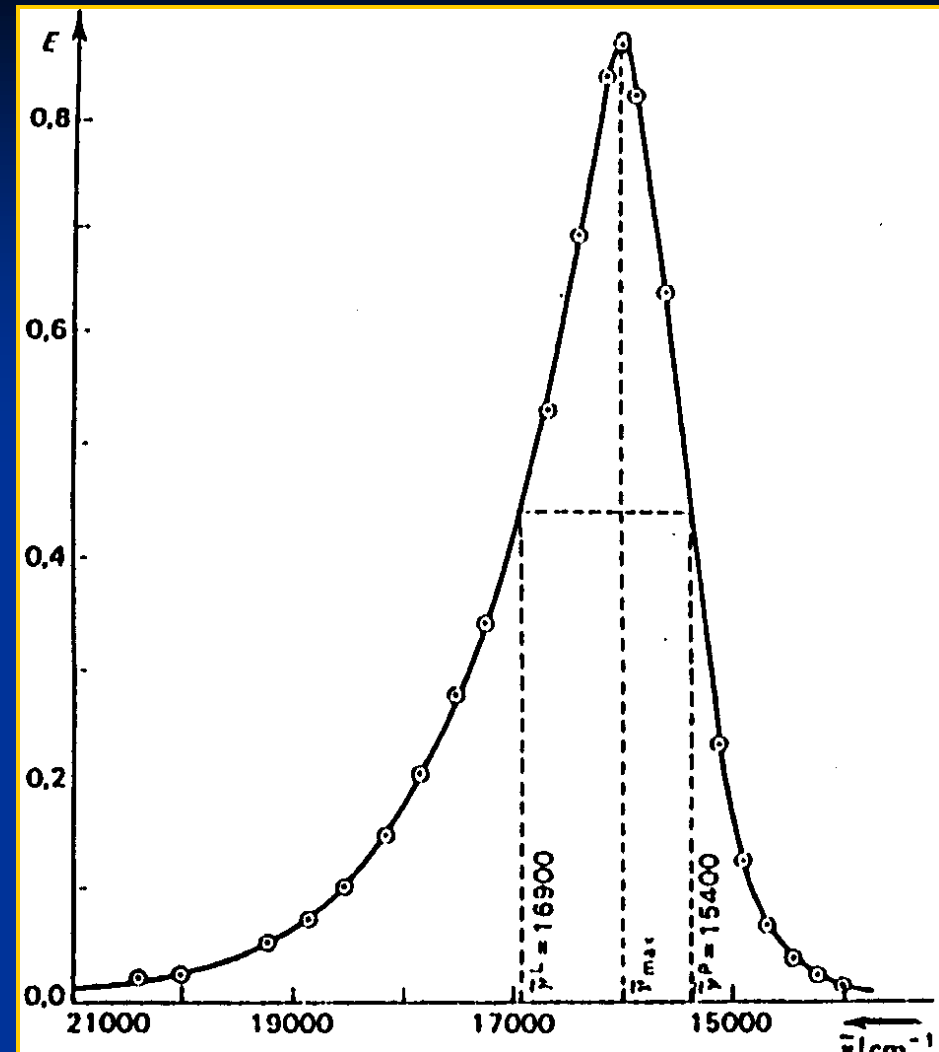
położenie:

$$\lambda \text{ lub liczna falowa } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

## Struktura pasma

stopień asymetrii:

$$a = \frac{\tilde{\nu}_{1/2}^l - \tilde{\nu}_{\max}}{\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_{1/2}^p}$$



**Widmo absorpcyjna  
zieleni brylantowej.**

## Natężenie pasma (intensywność absorpcji)

### przybliżone

$\varepsilon_{\max}$  molowy współczynnik ekstynkcji dla maksimum absorpcji

### dokładnie

molowe natężenie integralne  
(współczynnik integralny):

$$B = \frac{2.303}{c \cdot l} \cdot \int_0^{\infty} \lg \frac{I}{I_0} d\tilde{\nu}$$

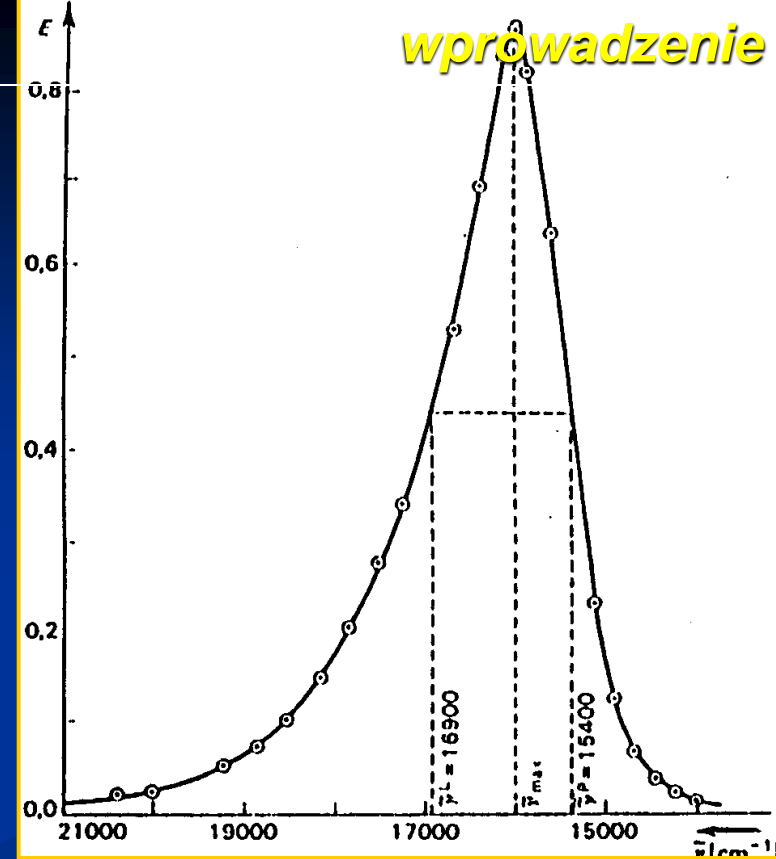
## Widmo absorpcyjna zieleni brylantowej.

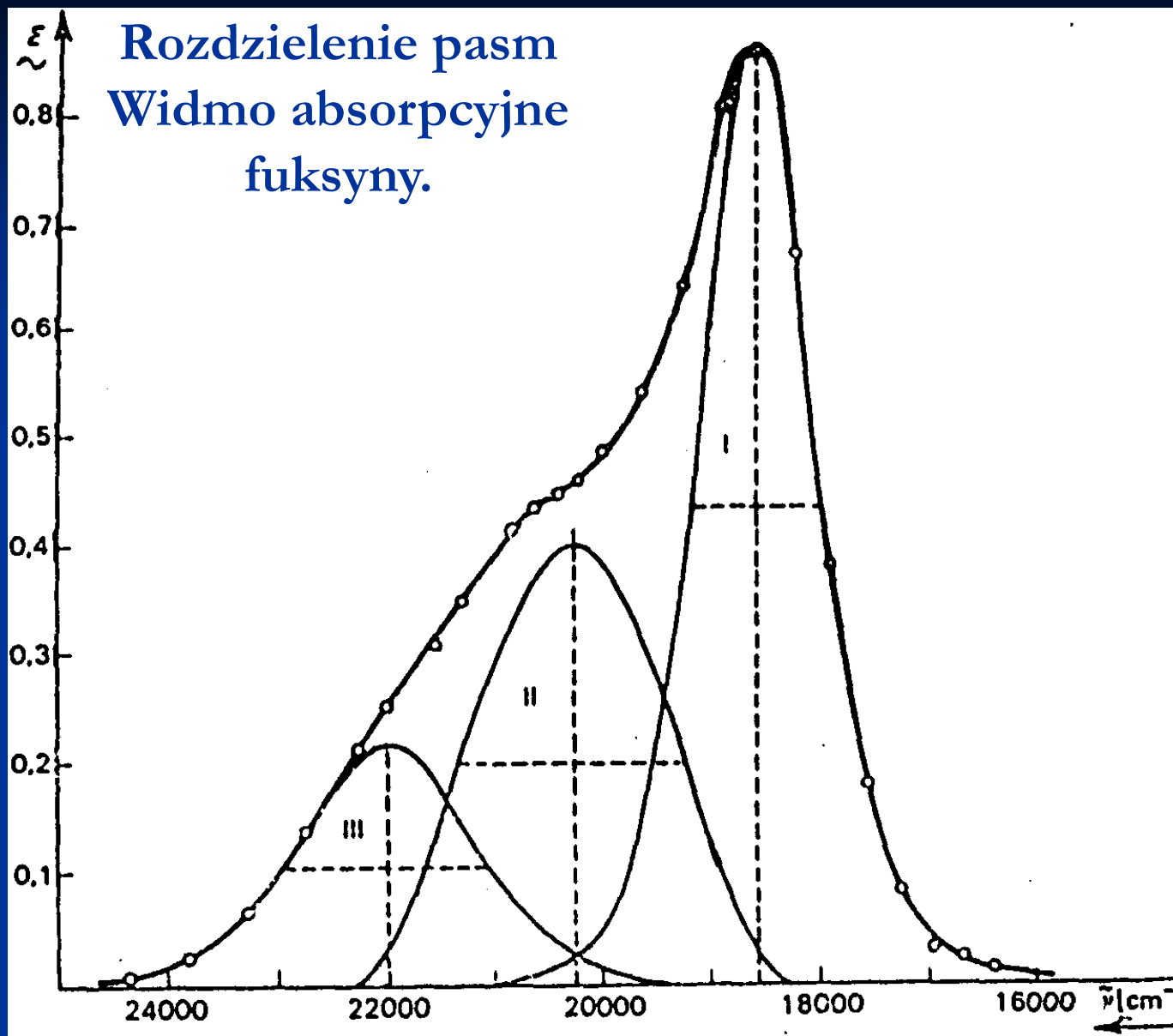
$c$  – stężenie,  $l$  – grubość warstwy,  $I$  natężenie promieniowania  
przybliżony sposób oszacowania  $B$ :

$$B \approx \varepsilon_{\max} \cdot \Delta\tilde{\nu}_{1/2}$$

miarą  $B$  jest pole powierzchni na wykresie  $A = F(\lambda)$

$$A = \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$



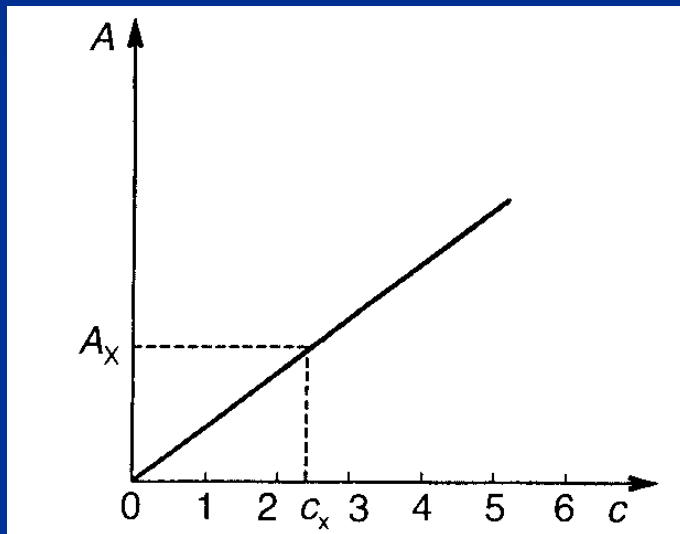




# Analiza ilościowa

Metoda krzywej wzorcowej

Krzywa wzorcowa dla jednoskładnikowego układu spełniającego prawo Lamberta-Beera.



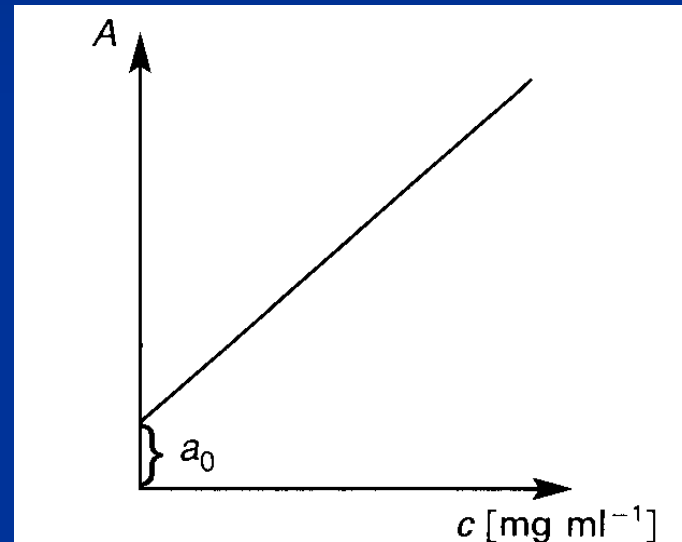
$$A_x = \varepsilon_\lambda c_x l$$

$$A_s = \varepsilon_\lambda c_s l$$

$$\frac{A_x}{A_s} = \frac{c_x}{c_s}$$

$$c_x = \frac{A_x}{A_s} \cdot c_s$$

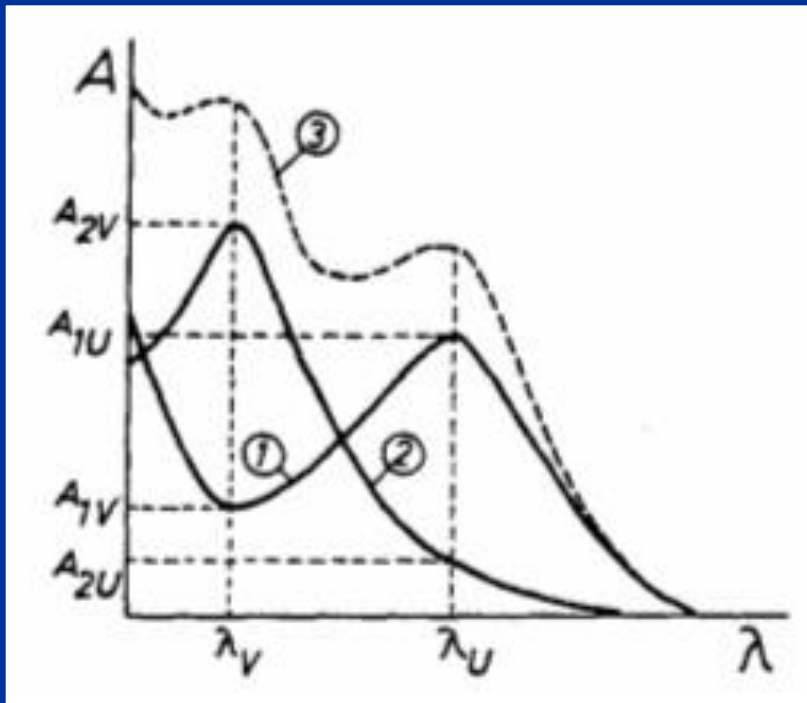
Krzywa wzorcowa dla roztworu, w którym promieniowanie absorbuje analizowana substancja i rozpuszczalnik.



**Prawo addytywności absorpcji:**

Dotyczy układów wieloskładnikowych o stężeniach  $C_{11}, C_{21}, \dots$  i molowych współrzędnych absorpcji  $E_{11}, E_{21}, \dots$ ; wówczas absorbancja próbki

$$A = \log \frac{J_o}{J} = A_1 + A_2 + \dots = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 + \dots$$

**Analiza ilościowa mieszaniny dwuskładnikowej**

$$A_{\lambda_v} = \varepsilon_{1v} \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_{2v} \cdot l \cdot c_2$$

$$A_{\lambda_u} = \varepsilon_{1u} \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_{2u} \cdot l \cdot c_2$$