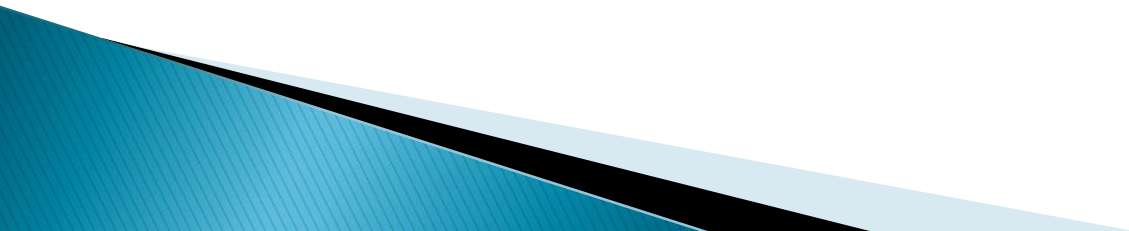


Spektroskopija



ELEKTROMAGNETSKO ZRAČENJE

- ✚ temeljna svojstva
- ✚ mehanizam interakcije s tvari

definicija:

→ energija koja se u valovima prenosi kroz prostor ogromnom brzinom

oblici zračenja:

- svjetlost
- toplina

primjeri:

- röntgensko zračenje
- ultraljubičasto zračenje
- mikrovalovi
- radiovalovi

svojstva:

- valna duljina, λ
- amplituda, A
- frekvencija, ν
- brzina, c
 - nije potreban prijenosni medij (razlika od drugih pojava)

model:

- valni
- čestični

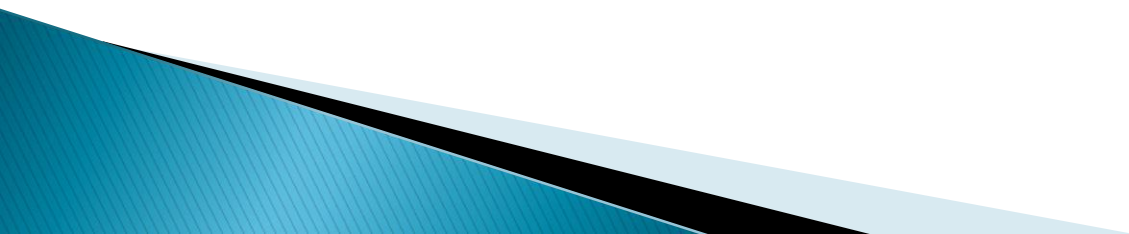
→ valni model ne može objasniti apsorpciju i emisiju zračenja

→ struja diskretnih čestica ili valnih paketića zvanih fotoni

→ energija fotona proporcionalna je frekvenciji

→ dakle: dvojna priroda zračenja – čestice ili valovi, tj. komplementarna narav zračenja

→ valna svojstva: interferencija, ogib, prijenos, lom, odbijanje, raspršenje, polarizacija



ELEKTROMAGNETSKI VAL

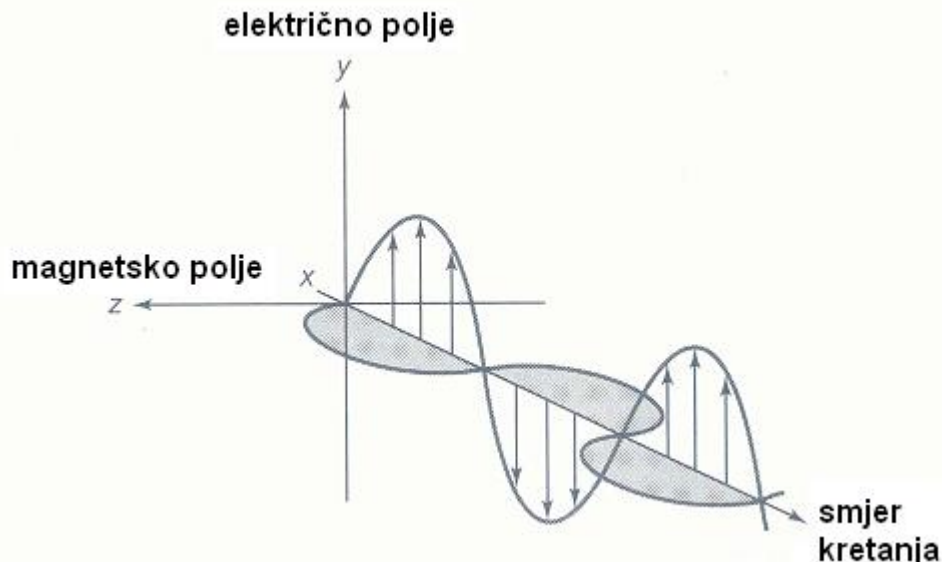
prikaz snopa monokromatskog,
ravninski polariziranog zračenja

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

brzina $c = \lambda \cdot \nu \text{ /ms}^{-1}$ $c = 3 \cdot 10^8 \text{ /ms}^{-1}$

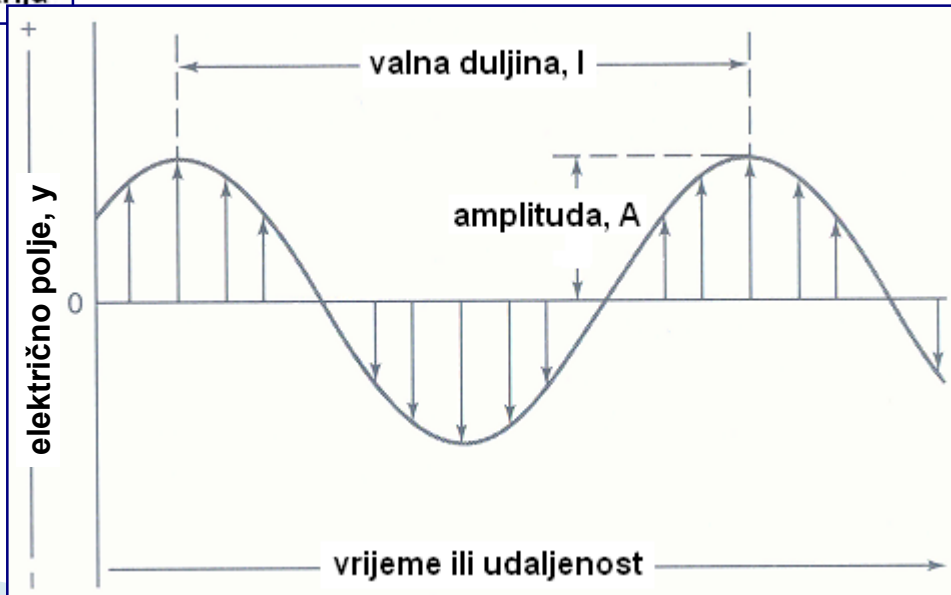
frekvencija $\nu = \frac{c}{\lambda} \text{ /Hz}$

valni broj $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ /cm}^{-1}$ $\nu = c \cdot \tilde{\nu}$



električno i magnetsko polje
pod pravim kutem

dvodimenzijski prikaz
električnog vektora



APSORPCIJA

- ESR
- NMR
- mikrovalna spektroskopija (MW)
- infracrvena spektroskopija (IR)
- elektronska spektroskopija (UV/VIS)
- atomska spektroskopija (AA)
- Mössbauerova spektroskopija
- spektroskopija X-zraka (Röntgen)

EMISIJA

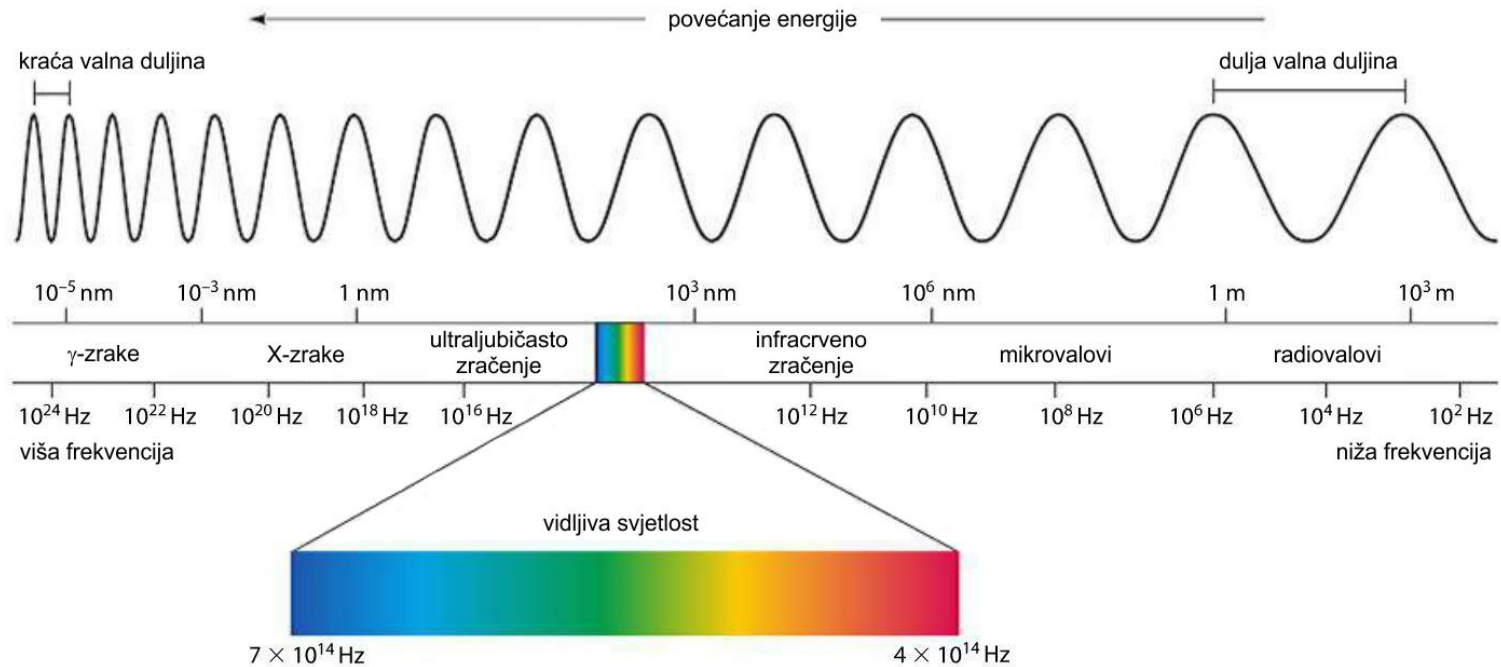
- IR emisija
- luminiscencija (fluorescencija, fosforescencija)
- emisija X-zraka
- optička emisijska spektroskopija
- radioaktivno zračenje

RASPRŠENJE

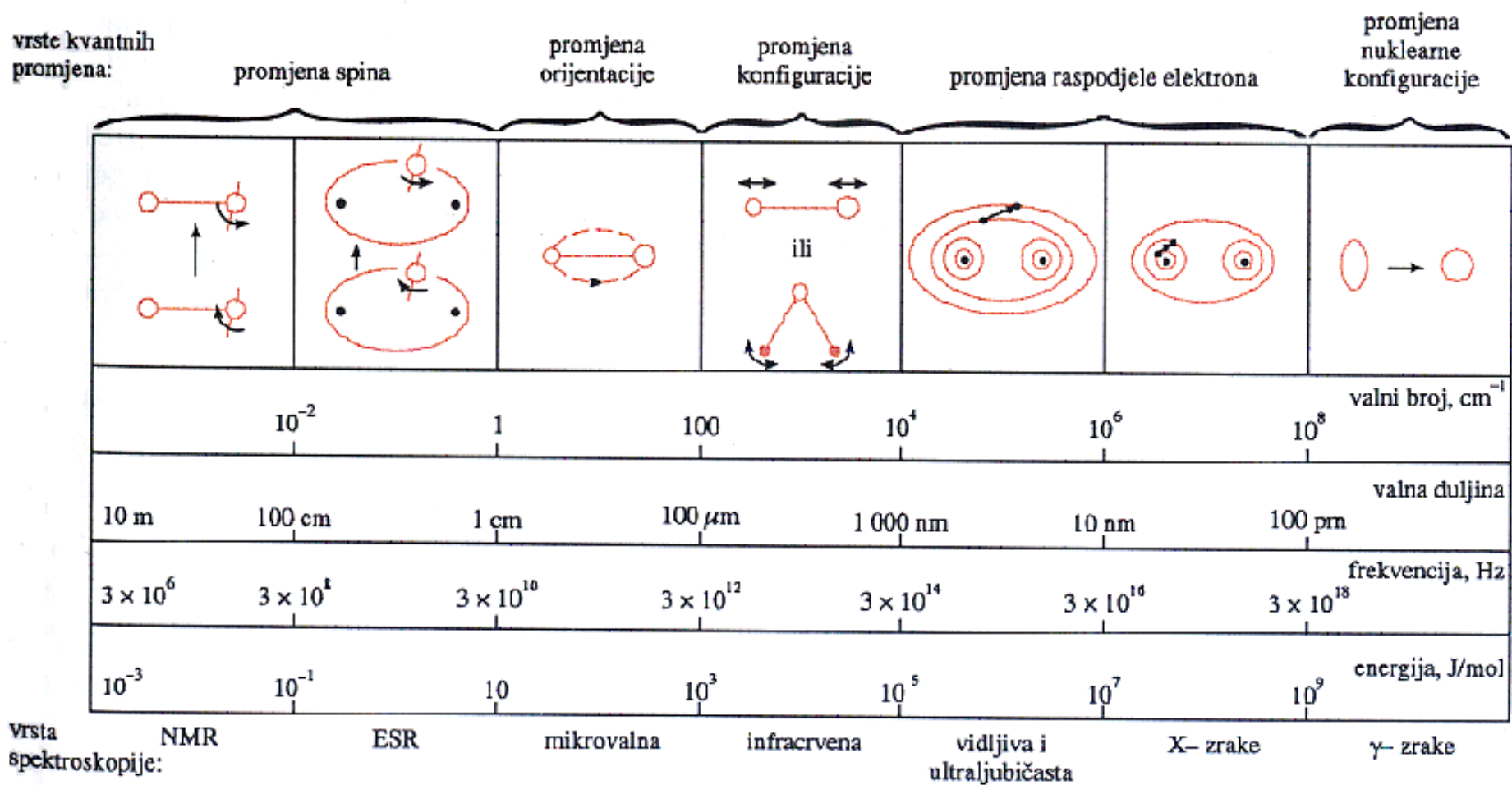
- elastično, difrakcija (X-zrake)
- neelastično (Ramanovo)

refleksija
refraktometrija
polarizacija

Spektar elektromagnetskog zračenja

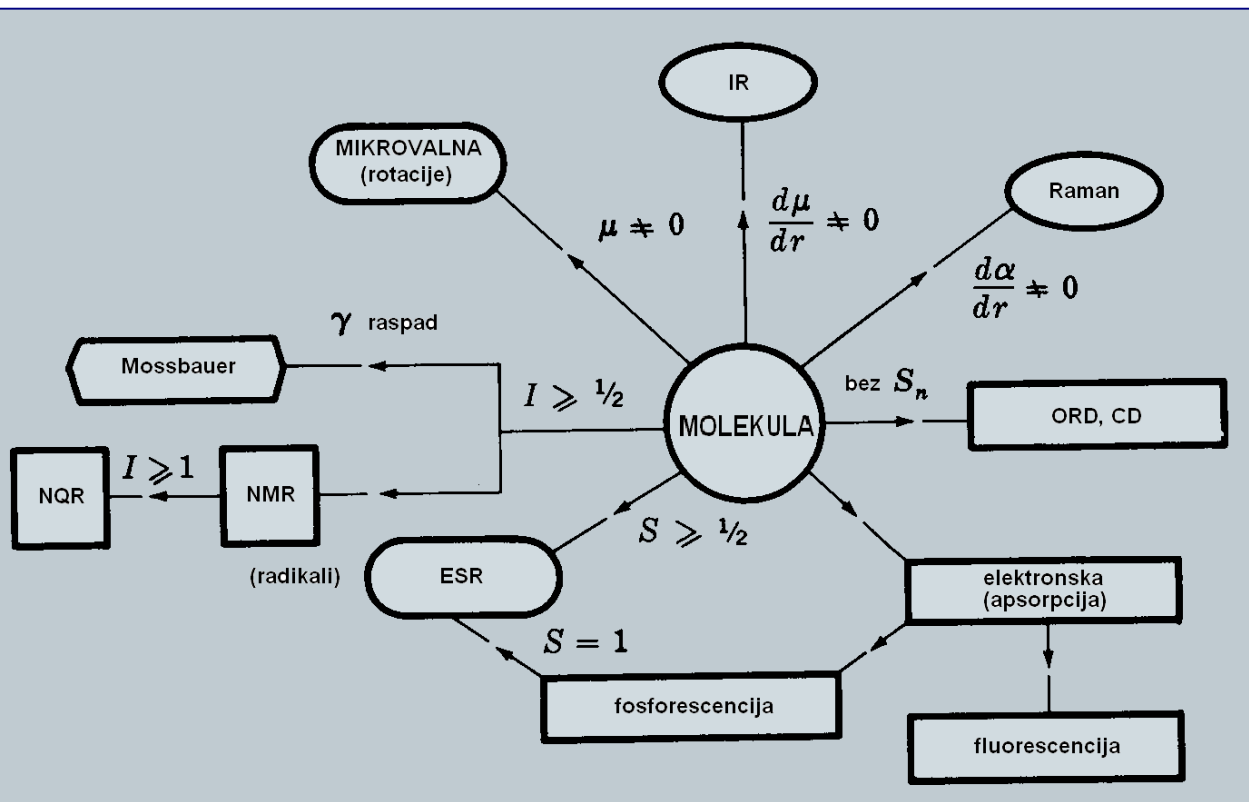


PODRUČJA ELEKTROMAGNETSKOG SPEKTRA

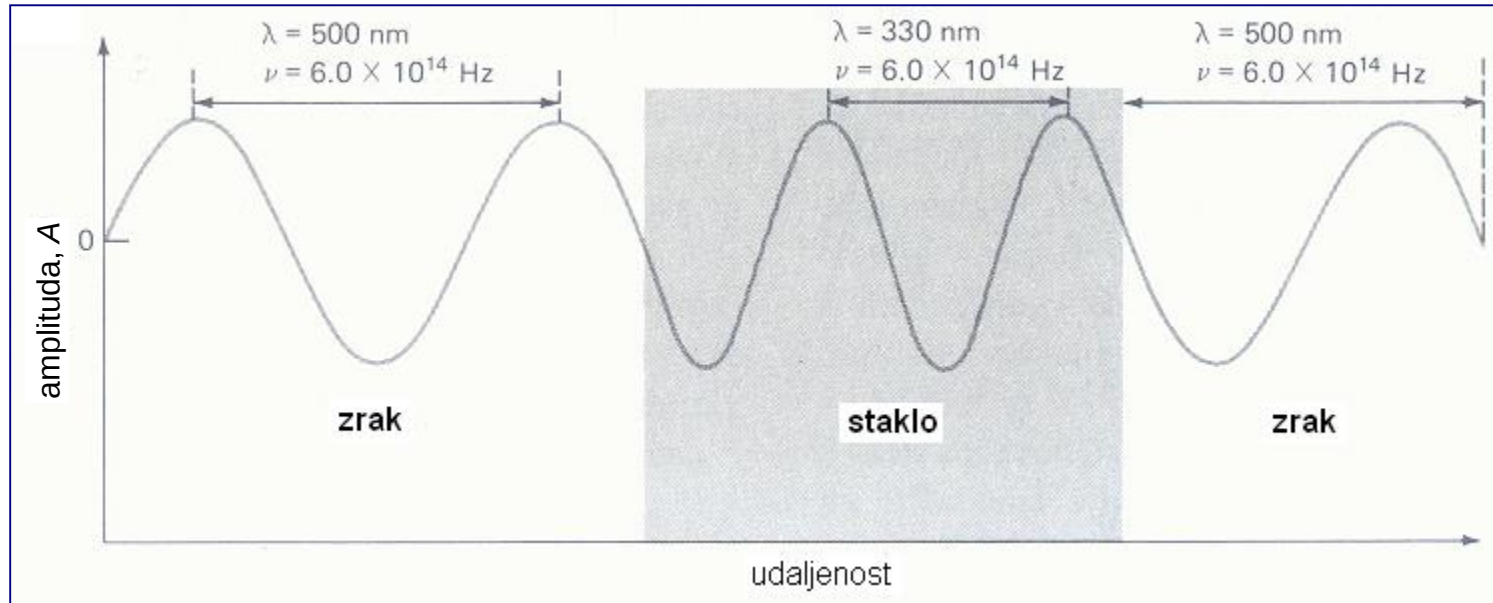


oznake:

IR	→ infracrvena spektroskopija
NMR	→ nuklearna magnetska rezonancija
NQR	→ nuklearna kvadrupolna rezonancija
ESR	→ elektronska spinska rezonancija
ORD	→ optička rotorska disperzija
CD	→ cirkularni dikroizam
μ	→ električni dipolni moment
α	→ polarizabilnost
I	→ kvantni broj spina
S	→ elektronski kvantni broj



UTJECAJ PROMJENE SREDINE NA SNOP MONOKROMATSKOG ZRAČENJA



- frekvencija ista
- valna duljina se mijenja
- brzina se mijenja
(manja za samo $\approx 0,03 \%$)

MATEMATIČKI OPIS VALA

$$y = A \sin(\omega t + \phi)$$

y – električno polje

A – amplituda (maks. za y)

t – vrijeme

ϕ – fazni kut

ω – angularna frekvencija

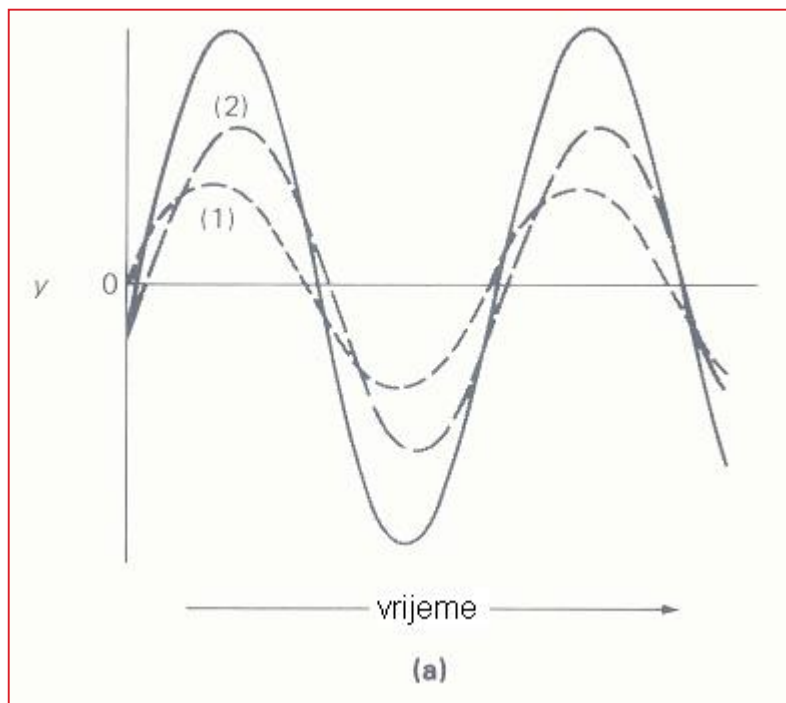
odnos angularne frekvencije vektora i frekvencije (ν) zračenja:

$$\omega = 2\pi\nu$$

supstitucijom u gornju jednadžbu dobiva se:

$$y = A \sin(2\pi\nu t + \phi)$$

SUPERPOZICIJA SINUSOIDNIH VALOVA

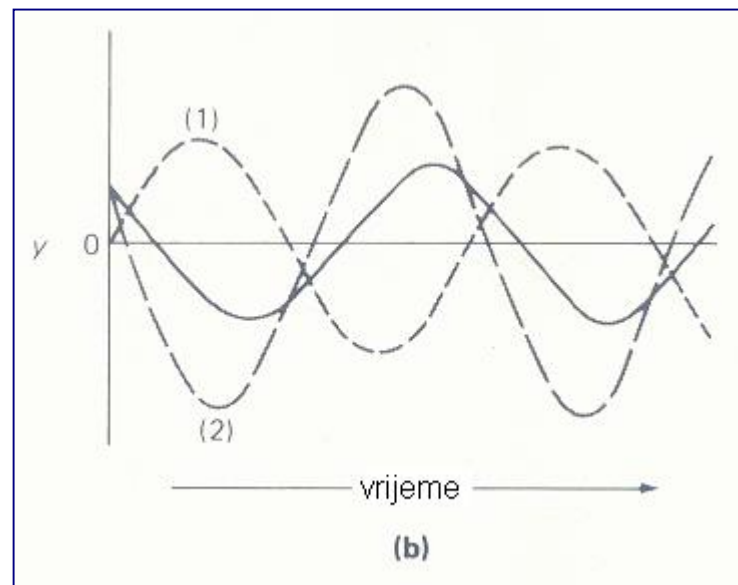


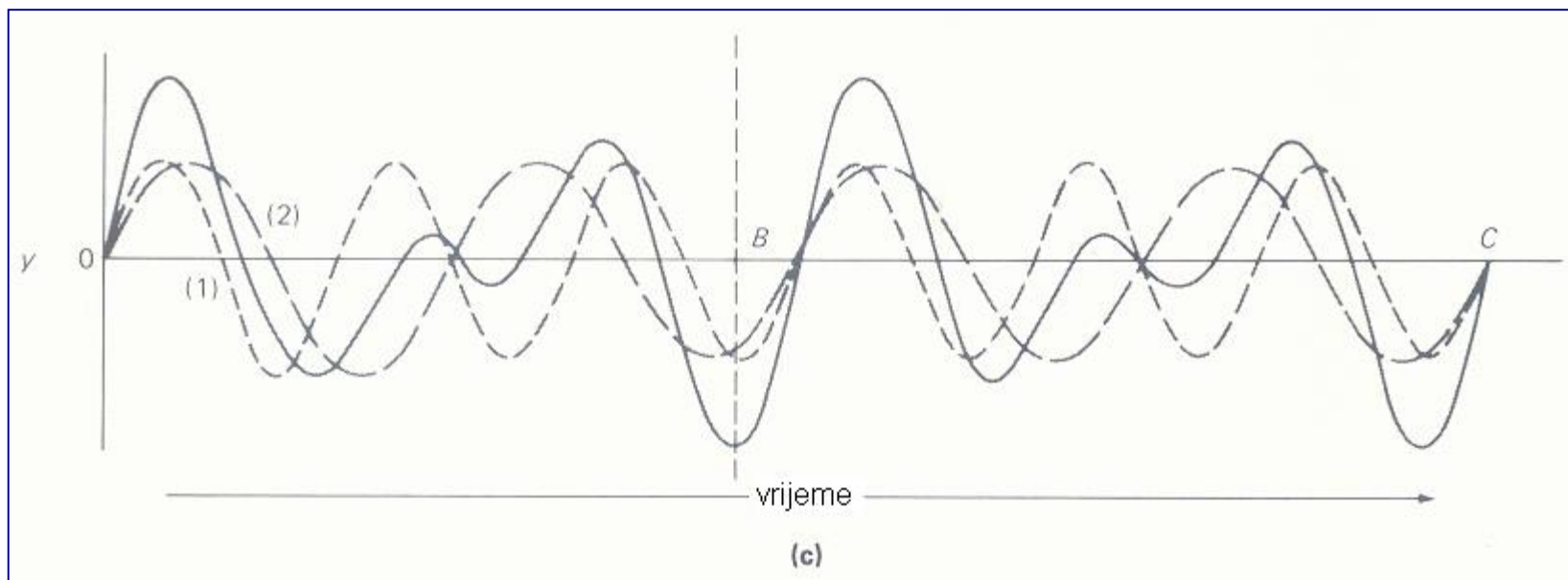
a)

$$A_1 < A_2$$
$$(\phi_1 - \phi_2) = -20^\circ$$
$$\nu_1 = \nu_2$$

b)

$$A_1 < A_2$$
$$(\phi_1 - \phi_2) = -200^\circ$$
$$\nu_1 = \nu_2$$





c)

$$\begin{aligned} A_1 &= A_2 \\ \phi_1 &= \phi_2 \\ \nu_1 &= 1,5 \nu_2 \end{aligned}$$

rezultantno električno polje:

$$y = A_1 \sin(2\pi\nu_1 t + \phi_1) + A_2 \sin(2\pi\nu_2 t + \phi_2) + \dots + A_n \sin(2\pi\nu_n t + \phi_n)$$

ANALITIČKE TEHNIKE I GLAVNE PRIMJENE

tehnika	mjereno svojstvo	glavne primjene
gravimetrija	Težina čistog analita ili spoja poznate stehiometrije.	Kvantitativna analiza za glavne ili sporedne sastojke.
volumetrija (titrimetrija)	Volumen standardne otopine reagensa koji reagira s analitom.	Kvantitativna analiza za glavne ili sporedne sastojke.
atomska i molekulska spektroskopija	Valna duljina i intenzitet elektromagnetskog zračenja koju analit emitira ili apsorbira.	Kvalitativna, kvantitativna ili strukturna analiza od glavnog sastojka do razine tragova.
spektrometrija masa	Masa analita ili njegovih fragmenata.	Kvalitativna ili strukturna analiza od glavnog sastojka do razine tragova; izotopni sastav.
kromatografija i elektroforeza	Različita fizikalno-kemijska svojstva odvojenih analita.	Kvalitativno i kvantitativno odvajanje smjesa od razine glavnog sastojka do tragova.
termička analiza	Kemijske / fizikalne promjene u analitu kad se grije ili hladi.	Karakterizacija pojedinačnih sastojaka ili miješanih sastojaka; glavni i sporedni.
elektrokemijska analiza	Električna svojstva analita u otopini.	Kvalitativna i kvantitativna analiza sastojaka od razine glavnog do tragova.
radiokemijska analiza	Karakteristično ionizirajuće nuklearno zračenje koje emitira analit.	Kvalitativna i kvantitativna analiza sastojaka od razine glavnog do tragova.

SPEKTROSKOPSKE TEHNIKE I GLAVNE PRIMJENE

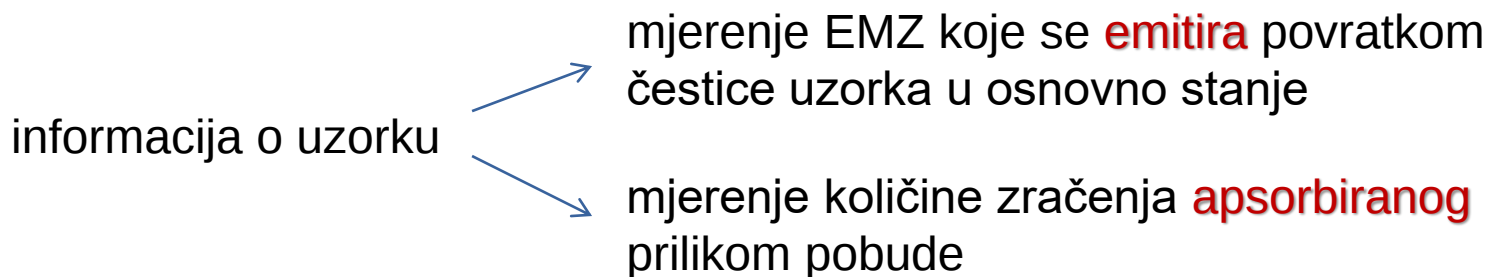
tehnika	temelj	glavne primjene
emisijska plazma spektrometrija	atomska emisija nakon pobude u visokotemperaturnoj plinskoj plazmi	određivanje metala i nekih nemetala uglavnom na razini tragova
plamena emisijska spektrometrija	atomska emisija nakon plamene pobude	određivanje alkalijskih i zemnoalkalijskih metala
atomska apsorpcijska spektrometrija	atomska apsorpcija nakon atomizacije plamenom ili elektrotermičkim putem	određivanje tragova metala i nekih nemetala
atomska fluorescencijska spektrometrija	atomska fluorescencijska emisija nakon pobude plamenom	određivanje žive i hidrida nemetala na razini tragova
rentgenska emisijska spektrometrija	atomska ili atomsko fluorescencijska emisija nakon pobude elektronima ili zračenjem	određivanje glavnih ili sporednih elementnih sastojaka metalurških ili geoloških uzoraka
γ -spektrometrija	emisija γ -zraka nakon nuklearne pobude	praćenje radioaktivnih elemenata u uzorcima iz okoliša
ultraljubičasta / vidljiva spektrometrija (UV/Vis)	elektronska molekulska apsorpcija u otopini	kvantitativno određivanje nezasićenih organskih spojeva

spektroskopija → interakcija zračenja i tvari → informacije o uzorku

uzorak → **pobuda primjenom energije** (toplina, električna energija, svjetlost, čestice, kemijska reakcija)

prije pobude nalazi se pretežno u svom najnižem energijskom stanju
→ osnovno stanje

pobuda prouzroči da neke čestice uzorka prijeđu u stanje
više energije → **pobuđeno stanje**

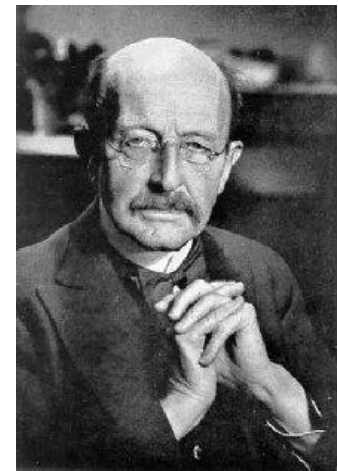


Planck, 1900. → prvi prijedlog kvantne teorije – objašnjenje svojstava zračenja koje emitira ugrijano tijelo

→ postavio kvantnu teoriju diskontinuiranosti energije:

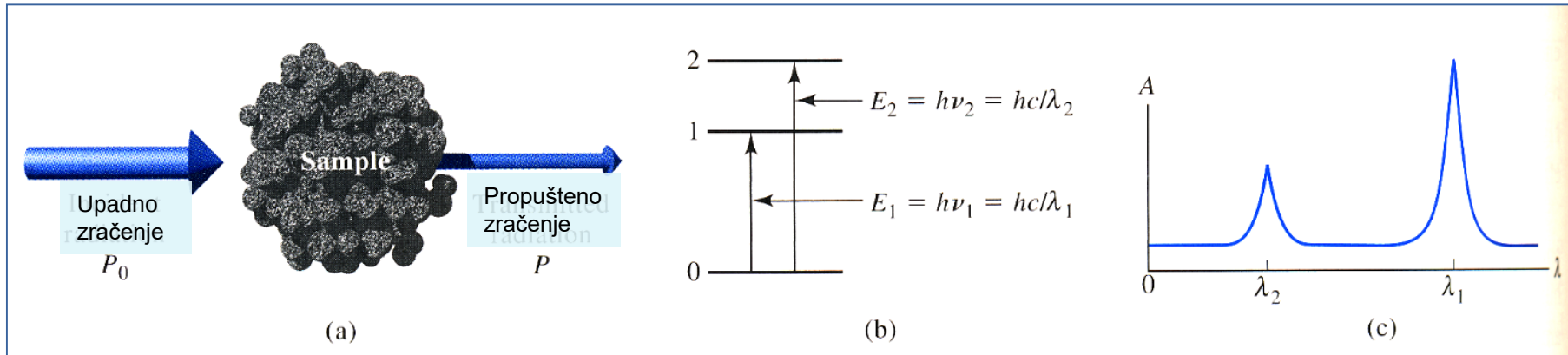
užareno tijelo može emitirati ili apsorbirati samo višekratnik od određenog najmanjeg kvantuma energije zračenja, koji je za svaki broj titraja u sekundi (ν) različit i njemu proporcionalan
→ to je **kvant** energije (foton):

$$E = h\nu$$



Max Planck (1858–1947)

apsorpcija



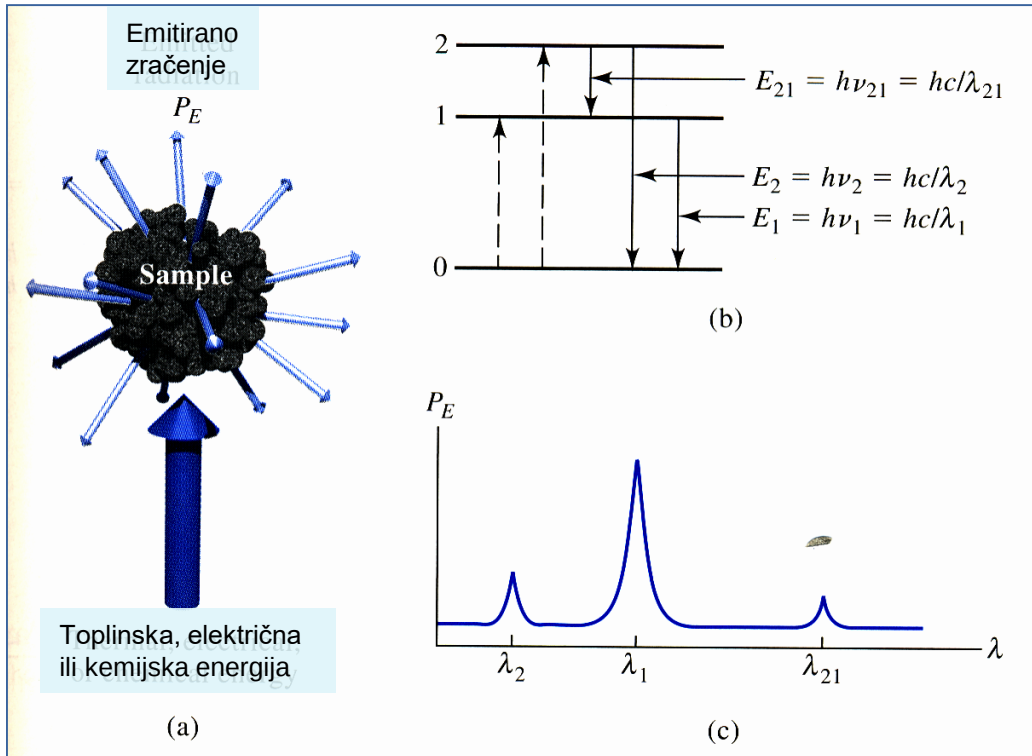
a) zračenje početne (upadne) snage P_0 može se apsorbirati u analitu, što rezultira propuštenim snopom niže snage zračenja P

b) da bi došlo do apsorpcije, energija upadnog snopa zračenja mora odgovarati nekoj od energijskih razlika analita

c) rezultirajući apsorpcijski spektar – mjerenje apsorpcije kao funkcije valne duljine

emisija

a) uzorak pobuđen primjenom toplinske, električne ili kemijske energije – ne uključuje energiju zračenja → procesi bez zračenja

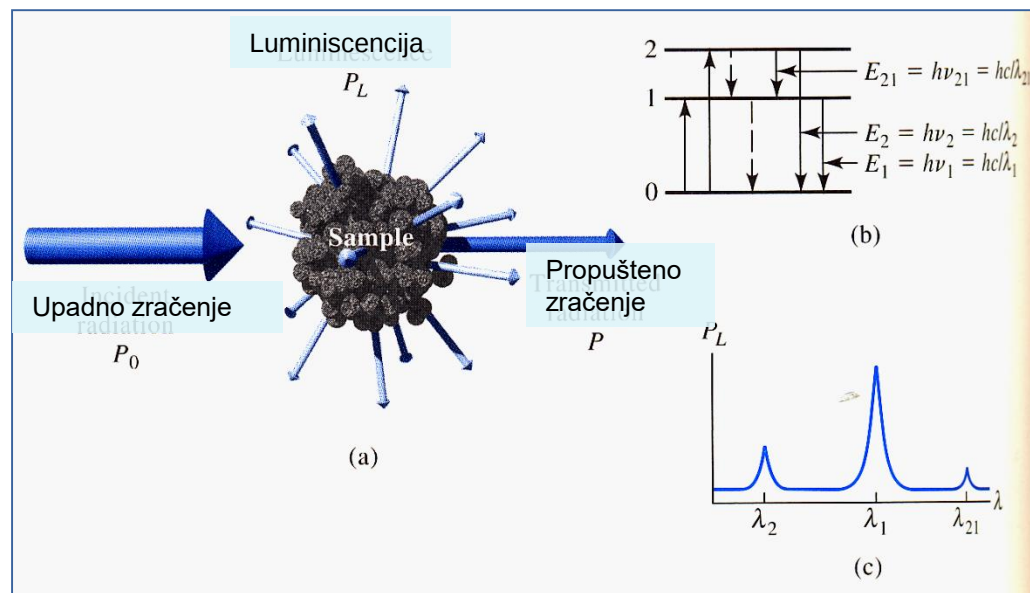


b) dijagram energijskih razina:
→ isprekidane linije sa strelicom prema gore simboliziraju pobudne procese bez zračenja
→ pune linije sa strelicom prema dolje pokazuju da uzorak gubi energiju emisijom fotona

c) rezultirajući spektar
→ mjerenje energije emitiranog zračenja P_E kao funkcije valne duljine

luminescencija (fluorescencija, fosforescencija)

a) nakon apsorpcije EMZ dolazi do otpuštanja energije emisijom zračenja = fluorescencija, fosforescencija



b) apsorpcijom se može analit pobudit u stanje 1 ili stanje 2

→ nakon pobude suvišak energije može se otpustiti (relaksacija)

→ emisijom fotona

(luminescencija – puna linija)

→ procesom bez zračenja

(isprekidana linija)

c) emisija se odvija pod svim kutovima

→ valna duljina odgovara

energijskoj razlici između razina

→ glavna razlika između fluorescencije i fosforescencije = vrijeme emisije

→ mjeri se snaga luminescencije kao funkcija valne duljine

ATOMSKA SPEKTROSKOPIJA

opisuje procese interakcije energije i atoma ili jednoatomnih iona

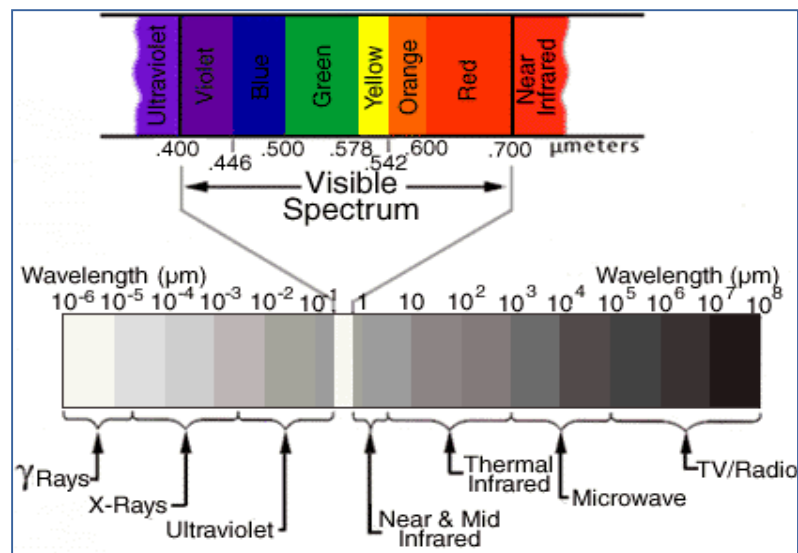
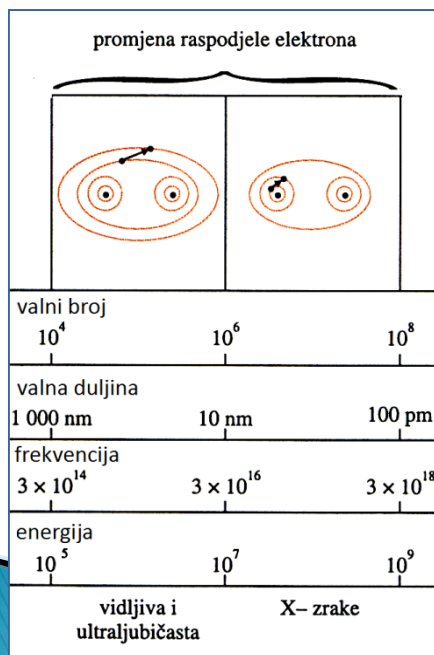
→ energijski prijelazi elektrona u različita stanja:

– VANJSKI ELEKTRONI

UV/VIS dio spektra EMZ (optički dio)

– UNUTARNJI ELEKTRONI

rentgenski dio spektra EMZ (ESCA – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis – analiza površina)



Metode atomske spektrometrije u analitičkoj kemiji

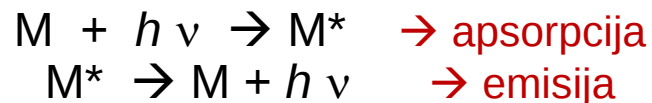
- **atomska apsorpcijska** spektrometrija (AAS)
 - plamena (FAAS), elektrotermička (ETAAS ili GFAAS)
- **atomska emisijska** spektrometrija (AES ili OES)
 - plamena fotometrija, plazma spektrometrija (ICP, DCP, MWP), iskra, luk, izvori tinjajućeg izbijanja (GD-OES)
- **atomska fluorescencijska** spektrometrija (AFS)
 - laser + plamen, lampe sa šupljom katodom + plamen ili plazma
- **rentgenska fluorescencijska ili emisijska** spektrometrija (XRF, XRE)

Atomski spektri

- ▶ u analitičkoj kemiji → određivanje elementnog sastava tvari
- ▶ nastaju u plazma-plinovitim sustavima (izvor energije termički ili električni)

plazma → vrući, djelomice ionizirani plin – sadrži relativno visoke koncentracije kationa i elektrona → vodljiva plinska smjesa

- atomske specije prisutne u plazmi (M ili M⁺) mogu apsorbirati ili emitirati zračenje određene frekvencije



- broj frekvencija ovisi o broju dozvoljenih prijelaza elektrona i o uvjetima ekscitacije (temperatura, elektronska gustoća)
- skup svih frekvencija = **ATOMSKI SPEKTAR**

kako je počelo...

- Sir Isaac Newton, 1672. → spektar sunca - sunčevo zračenje propušteno kroz mali otvor u tamnu sobu na prizmu, na kojoj se dispergiralo u spektar boja

- do tada se smatralo da materijal prizme donosi boje u svjetlost
- boje drugom prizmom “sakupio” ponovno u bijelu svjetlost
- utvrdio da je boja nedvojbeno svojstvo svjetlosti i da je bijela svjetlost smjesa različitih boja
- djelovanje tvari – apsorpcija nekih dijelova te propuštanje i refleksija drugih
- predložio da je svjetlost sastavljena od malih čestica – *korpuskula*



Sir Isaac Newton (1642-1727)

- Wollaston, 1802. → prvi opis spektra – opazio tamne linije na fotografskoj slici sunčevog spektra

- proučavao lom i disperziju na različitim materijalima

- opazio izražene tamne linije koje su dijelile spektar u četiri obojena područja:

- crveno
- žutozeleno
- plavo
- ljubičasto

- opazio ukupno 7 tamnih linija – interpretirao kao granice područja primarnih boja



William Wollaston (1766-1828)

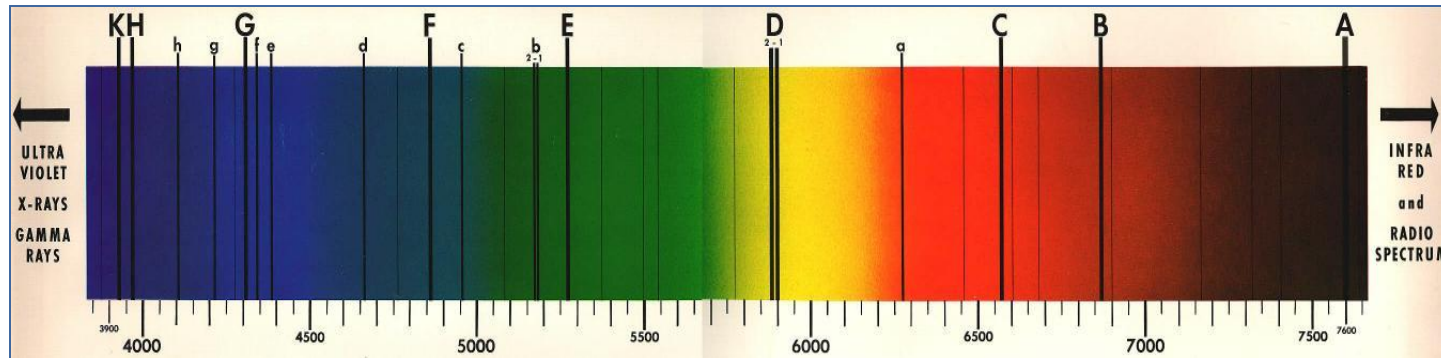
- liječnik, fiziolog
- znanstvenik u području optike
- kemičar



konstruirao

- refraktometar (1802)
- refleksijski goniometar (1809) – mjerenje kutova kristala – napredak mineralogije (mineral volastonit)
- *camera lucida* – teleskopska cijev, refleksijske prizme, leće

- Fraunhofer, 1817. → podroban opis linija – označio najvažnije linije počevši s “A” u crvenom dijelu spektra



Joseph von Fraunhofer
(1787-1826)

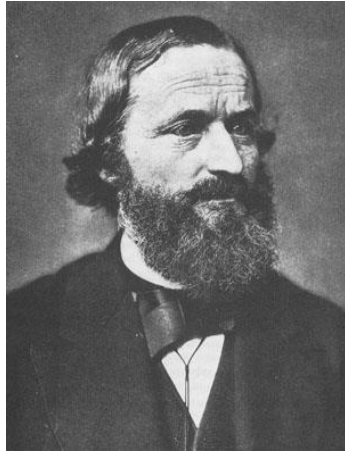
→ njemački optičar

- uveo modifikaciju osnovne instrumentne konfiguracije
- postavio teodolit na put lomljenog snopa = prototip suvremenog spektroskopa
- tim instrumentom izbrojio stotine tamnih linija u sunčevom spektru i odredio njihov relativan položaj s velikom preciznošću

→ razvio abecedni sustav oznaka odabranih referentnih linija, npr.:

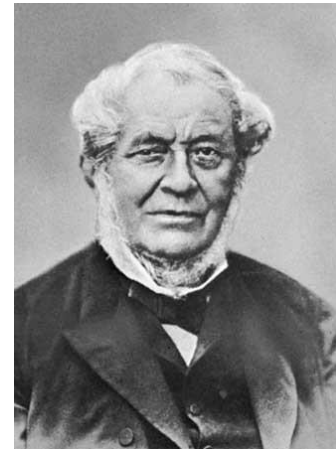
- **A** – blizina crvenog ruba spektra
- **D** – par linija u žarko žutom području (opažena ista boja u plamenu)
- **H** – blizina ljubičastog ruba spektra
- **I** – linija u ultraljubičastom dijelu spektra

- Kirchhoff, 1859.; Bunsen, 1860. → objašnjenje postanka Fraunhoferovih linija



Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887)
→ fizičar i matematičar

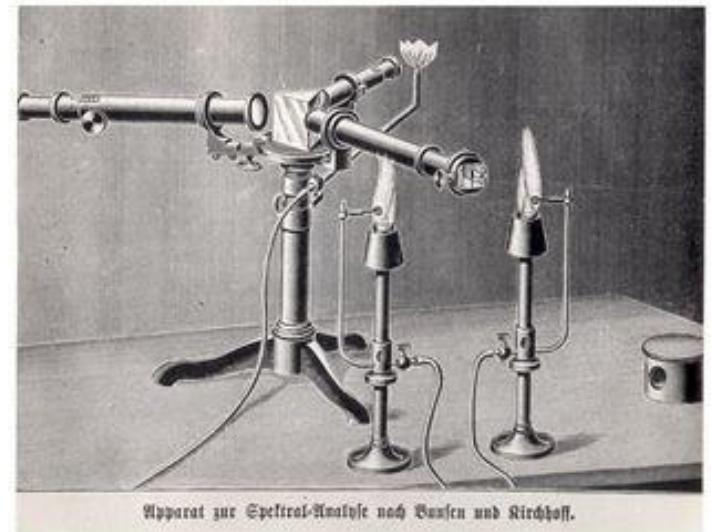
Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899)
→ kemičar i fizičar



Kirchhoff i Bunsen

- 1859. radili na spektrometru koji je sadržavao više od jedne prizme
- omogućio bolje odvajanje spektralnih linija od Fraunhoferovog spektroskopa
- **dokazali da svaki element emitira karakterističan spektar zračenja, koji se može opaziti, zabilježiti i mjeriti**
- utvrdili da se svjetle linije u emisijskim spektrima elemenata točno podudaraju s tamnim linijama u sunčevom spektru
- **zaključili da isti elementi koji emitiraju na zemlji apsorbiraju svjetlost na suncu**
- posljedica: općenita teorija emisije i zračenja poznata kao **Kirchhoffov zakon** (pojednostavnjeno: **spособnost tvari za emisiju svjetla ekvivalentna je njezinoj sposobnosti za apsorpciju pri istoj temperaturi**)
- postavljena osnovna **konceptcija crnog tijela**

→ rana spektroskopska istraživanja – Bunsenov plamenik u sprezi sa spektroskopom opremljenim s prizmom



Kirchhofovi zakoni spektralne analize

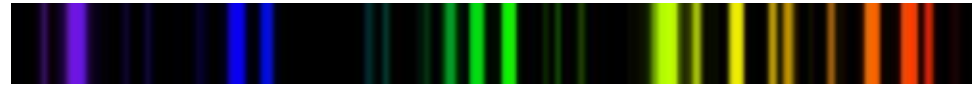
1.

Vruća neprozirna krutina, tekućina ili plin u uvjetima *visokog tlaka* **emitira kontinuirani spektar**.



2.

Vrući plin u uvjetima *niskog tlaka* (mnogo nižeg od atmosferskog) **emitira seriju svjetlih linija na tamnoj pozadini** → **emisijski spektar**



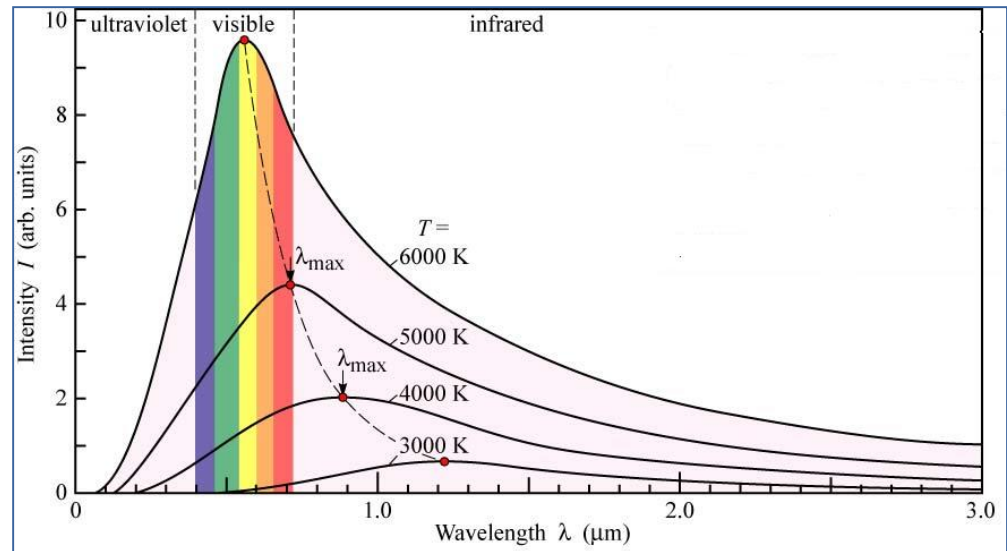
3.

Kada se svjetlo iz izvora koji ima kontinuirani spektar promatra kroz plin koji je na *nižoj temperaturi i tlaku*, u kontinuiranom spektru uočit će se serija **tamnih linija** superponiranih na pozadinu → **apsorpcijski spektar**



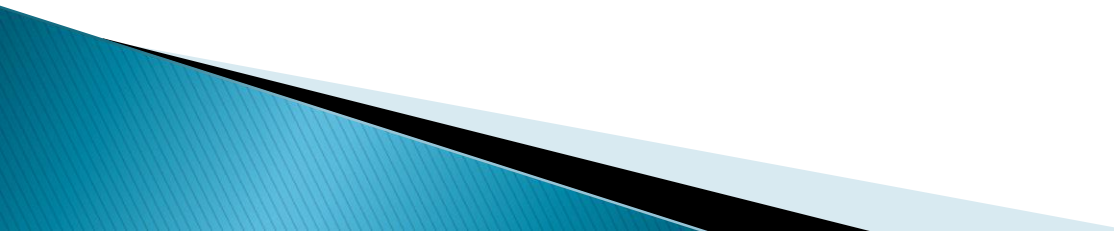
kontinuirani spektar:

- ▶ emisija užarenih krutih čestica
 - zračenje ovisi o temperaturi, a zanemarivo o kemijskoj građi
 - energija zračenja kontinuirano se mijenja s λ
- ▶ emisija atoma i molekula plina u posebnim uvjetima
 - ekscitirani atomi mogu emitirati zračenje ovisno o eksperimentalnim uvjetima
 - pojava kontinuuma uz granice spektralnih linija (serija) i uz vrpce
- ▶ emisija kao posljedica fizičkih procesa u plinovitom stanju uz sudjelovanje elektrona
 - REKOMBINACIJSKO ZRAČENJE (vezanje e^- u sudaru s ionima)
 - ZAPORNO (zakočeno) ZRAČENJE (usporavanje e^- u sudarima)



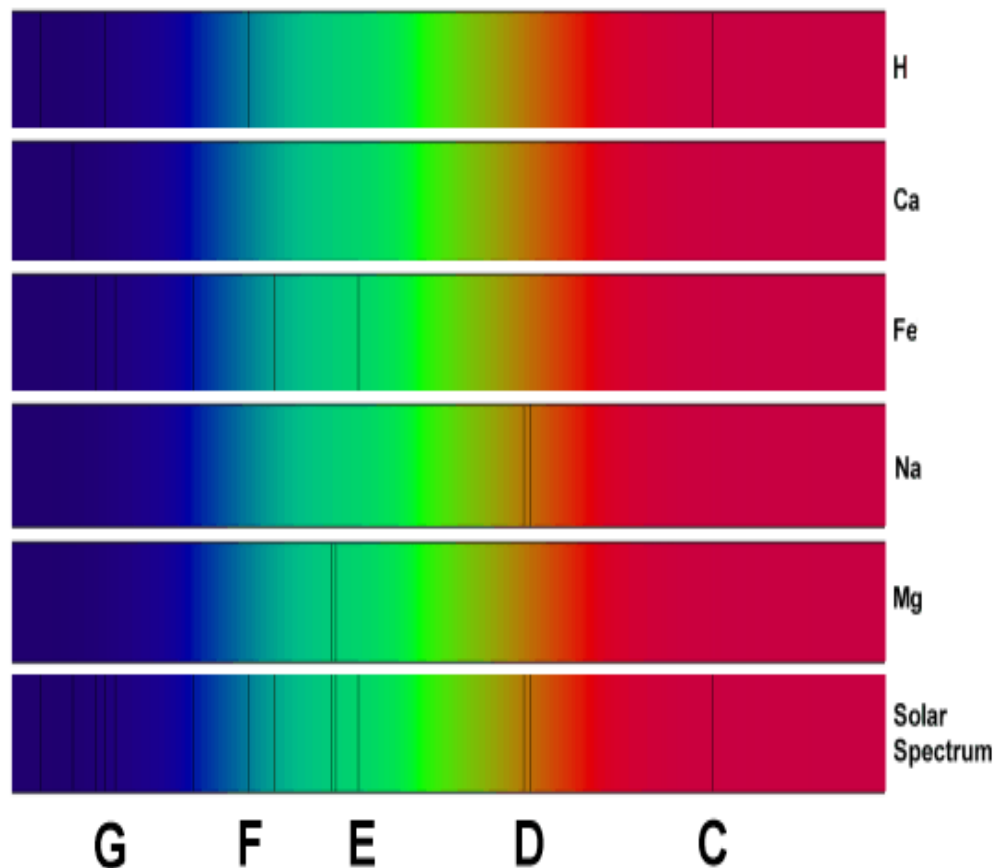
→ pomak energijskih maksimuma prema nižim valnim duljinama s povećanjem temperature

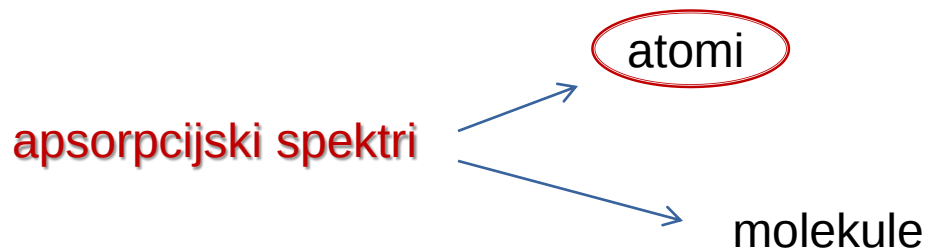
vrpčasti spektar:

- emitiraju vezani atomi, molekule ili radikali prisutni u plazmi
 - široke vrpce s oštrim rubom na jednom kraju i difuznim nestankom na drugom
 - niz gustih linija koje se nagomilavaju prema *tjemenu vrpce* i pojavljuju se u serijama
 - *rotacijske, vibracijsko-rotacijske, elektronske*
 - jače izražene kad su izvori energije nižih temperatura
- 

linijski spektar:

- ▶ nastaje pri prijelazima elektrona ekscitiranog atoma ili iona u prvobitno stanje
- ▶ spektar je bogatiji što je broj vanjskih elektrona veći
- ▶ položaj svake pojedinačne linije točno je određen
 $\lambda = f(Z)$ Z - atomski broj
- ▶ broj i konfiguracija vanjskih elektrona određuje broj i vrstu energijskog prijelaza

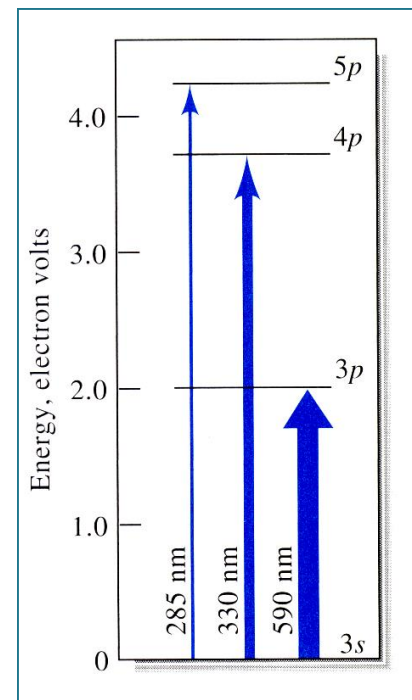




kada snop polikromatskog UV ili vidljivog zračenja prolazi sredinom koja sadrži plinovite atome, samo neke frekvencije se apsorbiraju → pomoću spektrometara visoke razlučivosti može se dobiti spektar koji se sastoji od niza vrlo uskih apsorpcijskih linija

djelomičan dijagram energijskih razina natrija i glavni atomski apsorpcijski prijelazi

- pobuda jednog vanjskog elektrona pri sobnoj temperaturi iz osnovnog stanja $3s$ u orbitale $3p$, $4p$ i $5p$
- pobuda apsorpcijom fotona zračenja iste energije
- elektronski prijelazi
- atomska apsorpcija se mjeri pri jednoj valnoj duljini uz primjenu skoro monokromatskog izvora zračenja



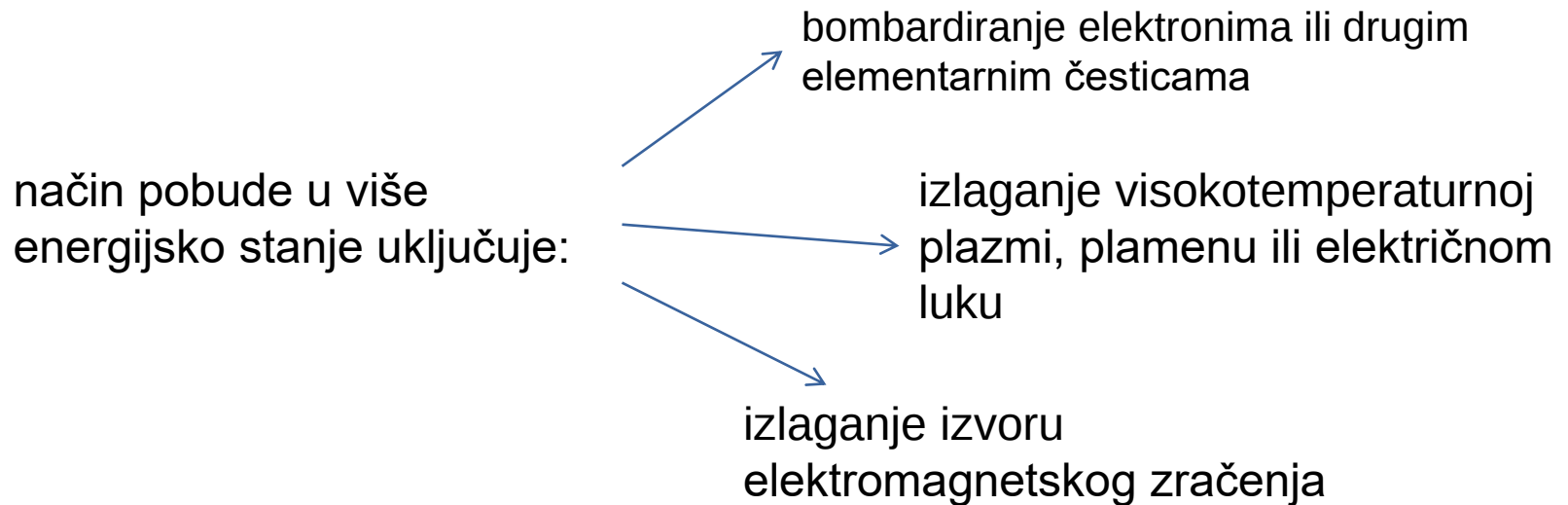
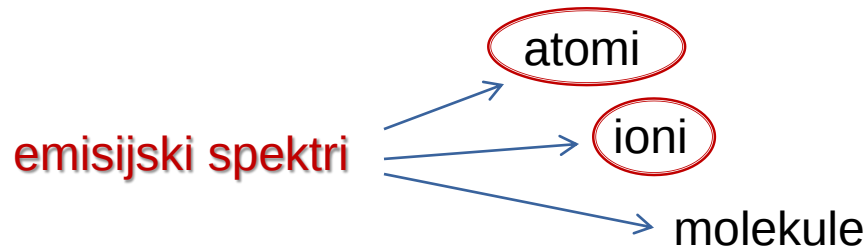
primjer:

Energijska razlika između orbitala $3p$ i $3s$ na slici 20–5b. iznosi 2,107 eV. Izračunajte valnu duljinu zračenja koje se apsorbira pobuđivanjem elektrona iz stanja $3s$ u stanje $3p$ ($1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$).

Preuređivanjem jednadžbe 20–4. dobiva se

$$\lambda = hc/E$$

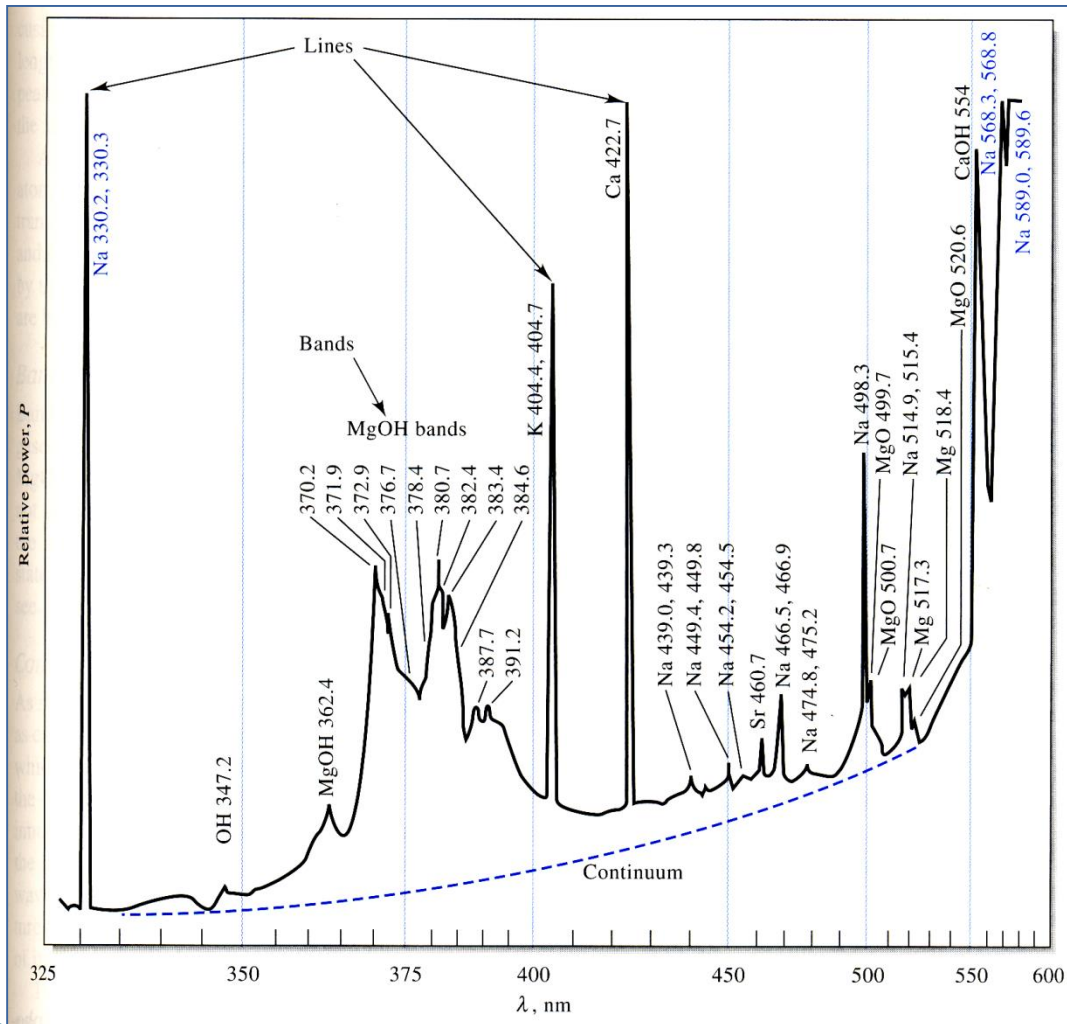
$$= \frac{6,63 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 3,00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \times 10^7 \text{ nm cm}^{-1}}{2,107 \text{ eV} \times 1,60 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} = 590 \text{ nm}.$$



vijek pobuđene vrste je kratak (10^{-9} do 10^{-6} s) → **relaksacija**

emisijski spektar → izvor zračenja → relativna snaga emitiranog zračenja kao funkcija valne duljine ili frekvencije

primjer: emisijski spektar uzorka solne vode dobiven vrućim plamenom kao pobudnim izvorom



tri tipa superponiranih spektara:

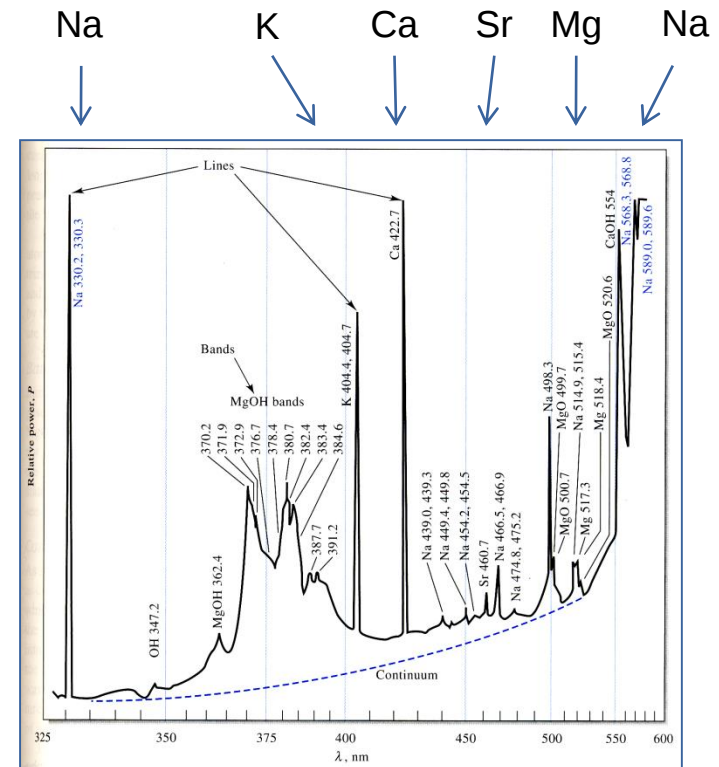
- linijski
- vrpčasti
- kontinuirani

- linijski – atomi
- vrpčasti – nerazlučene skupine linija – male molekule ili radikali
- kontinuirani – termička emisija užarenih čestica u plamenu – porast pozadinskog zračenja – sniženje prema UV području

linijski spektri

- pojedinačne atomske čestice koje su dobro odvojene
 - u plinovitom stanju se ponašaju međusobno neovisno
- niz oštarih linija
 - širine od 10^{-1} do 10^{-2} Å (10^{-2} do 10^{-3} nm)

identificirani elementi:



energijski dijagram (Na):

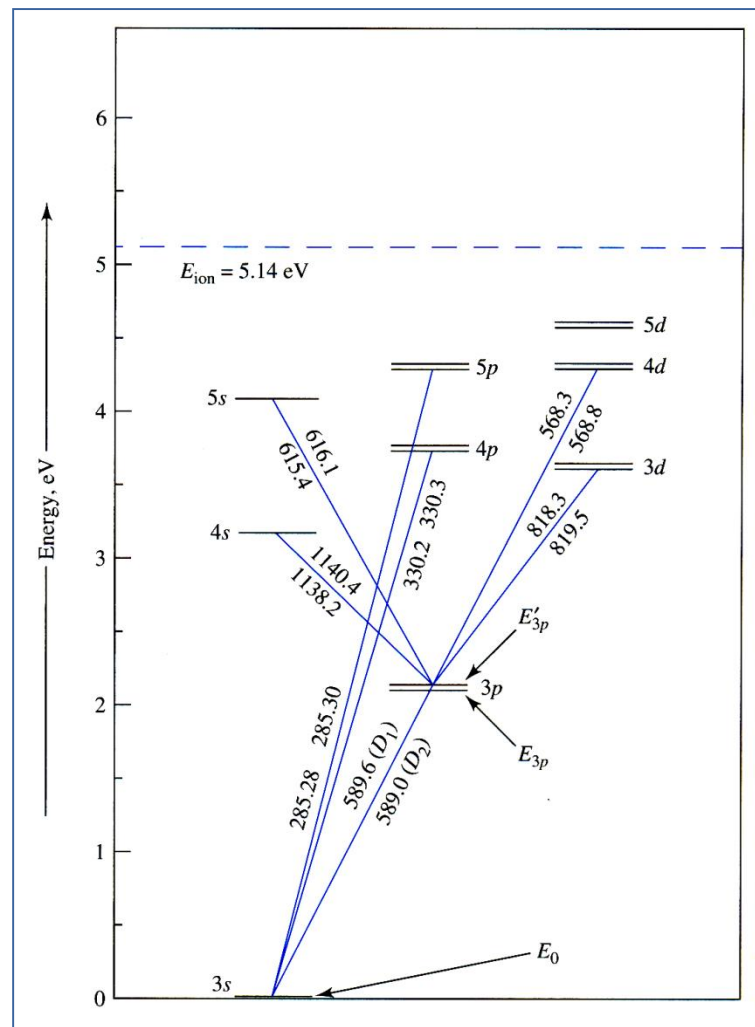
3s → najniže, osnovno stanje – energija E_0
3p, 4p i 4d → više energijske elektronske razine
p i d stanja se cijepaju zbog elektronskog spina

jedini elektron u vanjskoj 3s orbitali može se pobuditi u više elektronske razine → E_{3p} , E'_{3p}
povratkom iz 3p stanja u osnovno emitira se foton:

$$\lambda_1 = \frac{hc}{(E_{3p} - E_0)} = 589,6 \text{ nm}$$

relaksacija iz $3p'$ u osnovno stanje → $\lambda = 589,0 \text{ nm}$
→ **dublet**

nisu sve kombinacije moguće
prijelazi → dozvoljeni; nedozvoljeni → **izborna pravila** (zakoni kvantne mehanike)

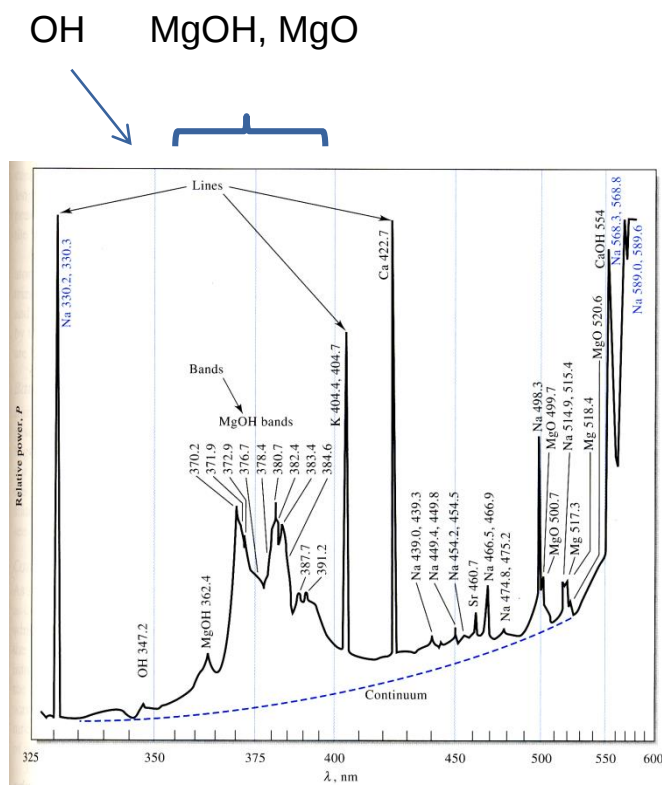


postanak tri natrijeve linije (plavo označene na prethodnoj slici)

vrpčasti spektri → plinoviti radikali ili male molekule

→ niz blisko smještenih linija koje instrument ne razlučuje

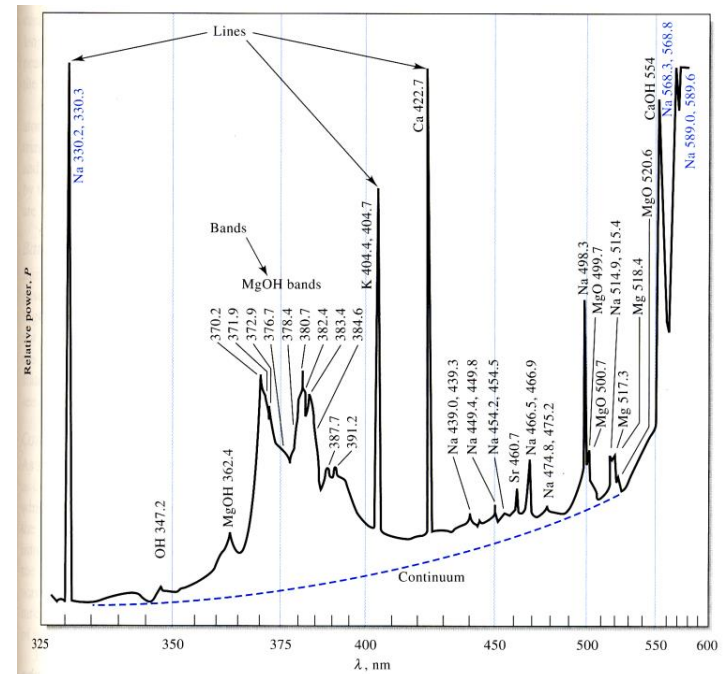
→ vrpce nastaju zbog brojnih kvantiziranih vibracijskih razina koje su superponirane na osnovnu elektronsku energijsku razinu molekule



kontinuirani spektri

kontinuirano zračenje → užarene krutine → zračenje crnog tijela

→ nastaje zbog bezbroj atomskih i molekulskih oscilacija pobuđenih toplinskom energijom (prikazan na spektru plavom crtkanom linijom)



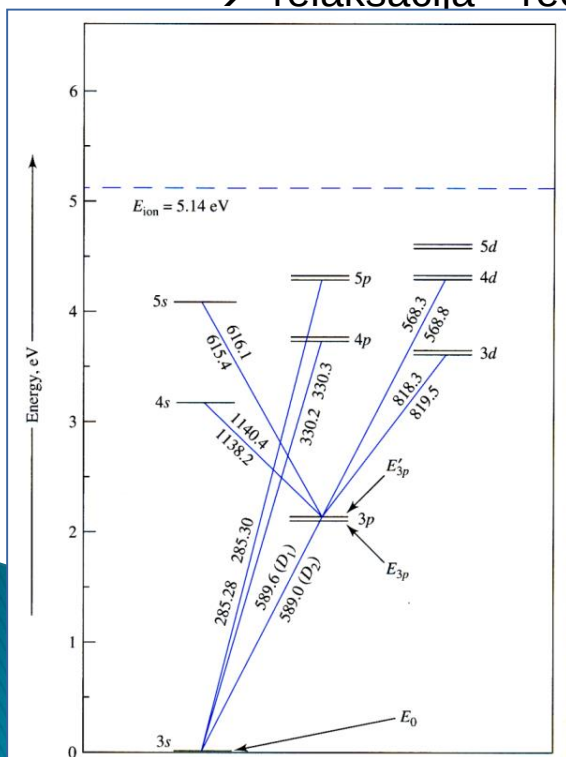
fluorescencija → atomska
 fluorescencija → molekulska

fluorescencija (plinovitih) atoma → izloženost zračenju valne duljine koja je jednaka jednoj od apsorpcijskih (ili emisijskih) valnih duljina elementa

primjer:

→ plinoviti natrijevi atomi prelaze u pobuđeno energijsko stanje E_{3p} apsorpcijom zračenja od 589 nm

→ relaksacija – reemisijom – fluorescencijom zračenja identične valne duljine



rezonancijska fluorescencija → pobudna i emisijska (fluorescencijska) valna duljina iste

→ druge valne duljine (npr. 330 ili 285 nm) → također mogućnost rezonancijske fluorescencije Na

može dati i nerezonancijsku fluorescenciju

→ najprije relaksacija do energijske razine E_{3p} – bez otpuštanja zračenja nizom kolizija s drugim vrstama u sredini

→ potom relaksacija u osnovno stanje ili emisijom valne duljine od 589 nm ili daljnjom kolizijskom deaktivacijom

Bohrov model atoma → objašnjava kako nastaju različite vrste atomskih spektara

- atomi, ioni i molekule mogu postojati samo u nekim diskretnim stanjima karakteriziranim određenom količinom energije a da ne emitiraju energiju → **dopuštena stanja – najniže stanje = osnovno stanje**
 - pri promjeni stanja čestica apsorbira ili emitira količinu energije točno jednaku energijskoj razlici između stanja
- prilikom prijelaza iz jednog energijskog stanja u drugo, frekvencija ν ili valna duljina λ povezana je s energijskom razlikom između stanja:

$$E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

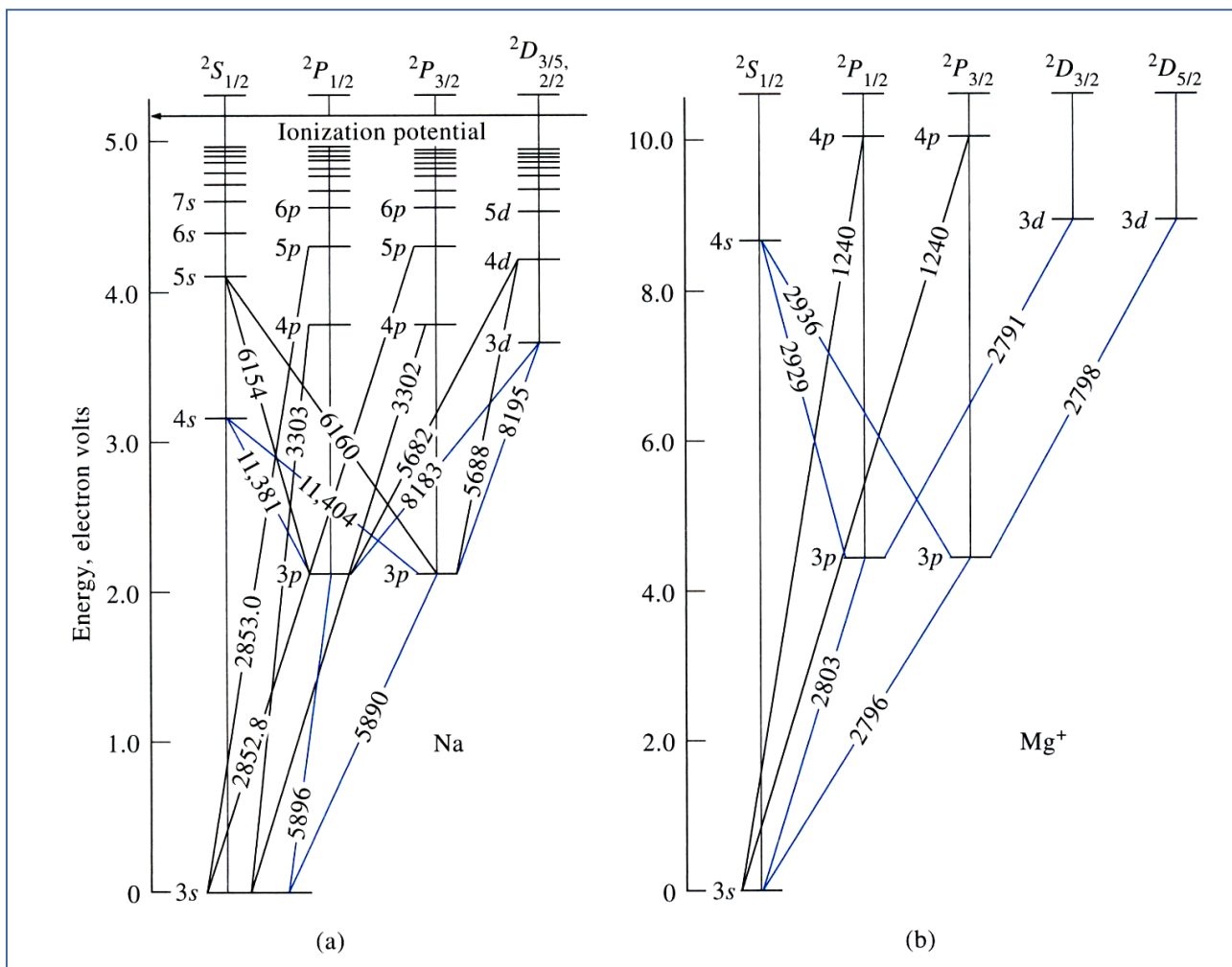
atomi i ioni u elementarnom stanju → energija stanja postoji zbog gibanja elektrona oko pozitivno nabijene jezgre → energijska stanja = elektronska stanja



Niels Bohr (1885-1962)

emisija ili apsorpcija → **samo** u slučaju kad foton ima energiju jednaku razlici u energijama u *kvantiziranim* stanjima koja zauzima elektron u svom kruženju oko jezgre

$$h\nu = E_2 - E_1 \rightarrow \text{emisija zračenja iz jednog prijelaza elektrona}$$



Dijagram energijskih razina za:

a) atom Na

b) ion $Mg(I)$

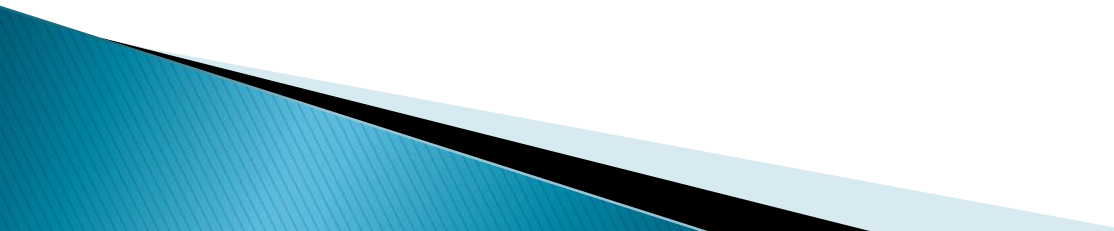
- isti prijelazi – različite $\lambda \rightarrow$ utjecaj jezgre

Izborna pravila za atomske spektre

dogadaju se prijelazi koji su statistički mogući, a ne svi koji su matematički predviđeni

1. prijelazi između različitih energijskih stanja dozvoljeni su ako se orbitalni kvantni broj mijenja za +1 ili -1.

$$\Delta l = \pm 1$$

2. promjena glavnog kvantnog broja (Δn) neograničena
- 

Oblik i širina spektralne linije

→ fizički profil

- zbog fizičkih uvjeta u ekscitacijskom izvoru

→ instrumentalni profil

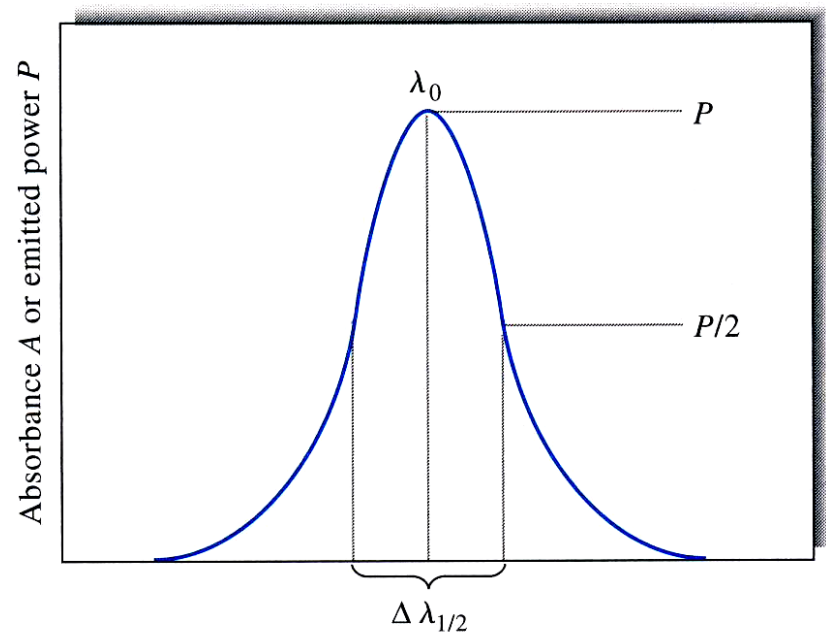
- zbog djelovanja spektralnog aparata (širina pukotine)

→ optički profil

- stvarni ili efektivni

λ_0 → valna duljina maksimuma apsorpcije ili emisije – odgovara točnoj energijskoj razlici između dva kvantna stanja

efektivna širina linije, $\Delta\lambda_{1/2}$ = širina pri polovici visine maksimuma



Što utječe na promjenu širine spektralnih linija?

- ▶ u izvorima s termičkom ekscitacijom širina je određena
 - prirodnim proširenjem
 - Dopplerovim proširenjem
 - proširenjem zbog sudara i tlaka
- ▶ efekt električnog polja → Starkov efekt
- ▶ efekt magnetnog polja → Zeemanov efekt
- ▶ autoapsorpcija

Prirodno proširenje linija

- ▶ “najuža” prirodna širina linije ovisi o unutrašnjoj strukturi atoma
- ▶ iznosi od $1,19 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ do $1 \times 10^{-3} \text{ \AA}$
- ▶ na oblik i širinu linije djeluju vanjski čimbenici, a posljedica je simetrično ili asimetrično proširenje

Efekt proširenja zbog sudara i tlaka (tlačno proširenje)

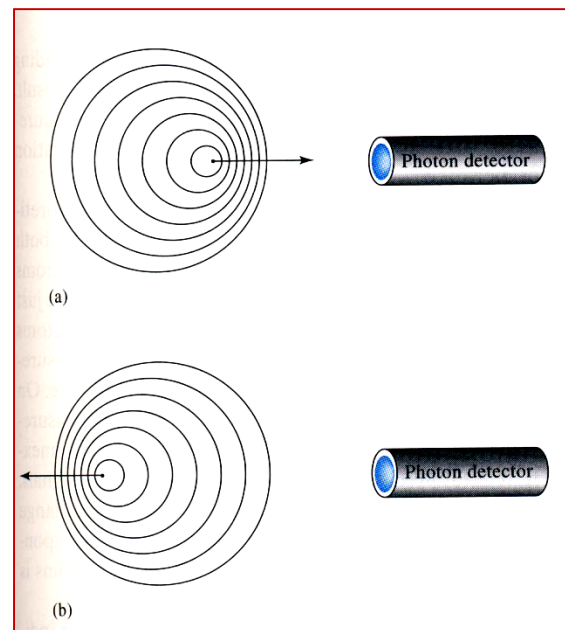
- ▶ na emitirajuće čestice djeluju okolni atomi
- ▶ sudari uz promjenu energije (*dijabatska kolizija*) i sudari bez promjene energije (*adijabatska kolizija*)
- ▶ s porastom gustoće raste broj sudara u jedinici vremena
- ▶ posljedica je proširenje linija i pomicanje $\lambda_{\max}$ prema većim valnim duljinama
 - dominira na rubovima linija
 - proširenje od 0,01 do 0,1 Å

Dopplerovo proširenje

- ▶ posljedica je termičkog gibanja emitirajućih čestica
 - ▶ čestice u kretanju emitiraju malo drugačiju λ od one u mirovanju
 - ▶ dominira proširenje u centru linije: 0.02 – 0,08 Å
-
- ▶ Dopplerovo proširenje raste s temperaturom zbog porasta brzine kretanja, a opada porastom atomske mase
-
- Dopplerovo proširenje je za dva reda veličine veće od prirodnog proširenja
 $\Delta\lambda_D > 10^2 \Delta\lambda_N$

- a) kretanje atoma koji emitira prema detektoru
→ detektira se zračenje više frekvencije
- b) kretanje atoma koji emitira od detektora
→ detektira se zračenje niže frekvencije

rezultat → statistička razdioba frekvencija →
proširenje spektralne linije



→ veličina Dopplerovog pomaka povećava se s brzinom kojom se emitirajuća ili apsorbirajuća vrsta približava ili udaljava od promatrača (detektor)

za relativno niske brzine: $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{v}{c}$

$\Delta\lambda$ = Dopplerov pomak

λ_0 = valna duljina elementa u mirovanju u odnosu na detektor

c = brzina svjetlosti

$$\Delta\lambda_D = 0.716 \times 10^{-6} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{A}}$$

A – atomska masa

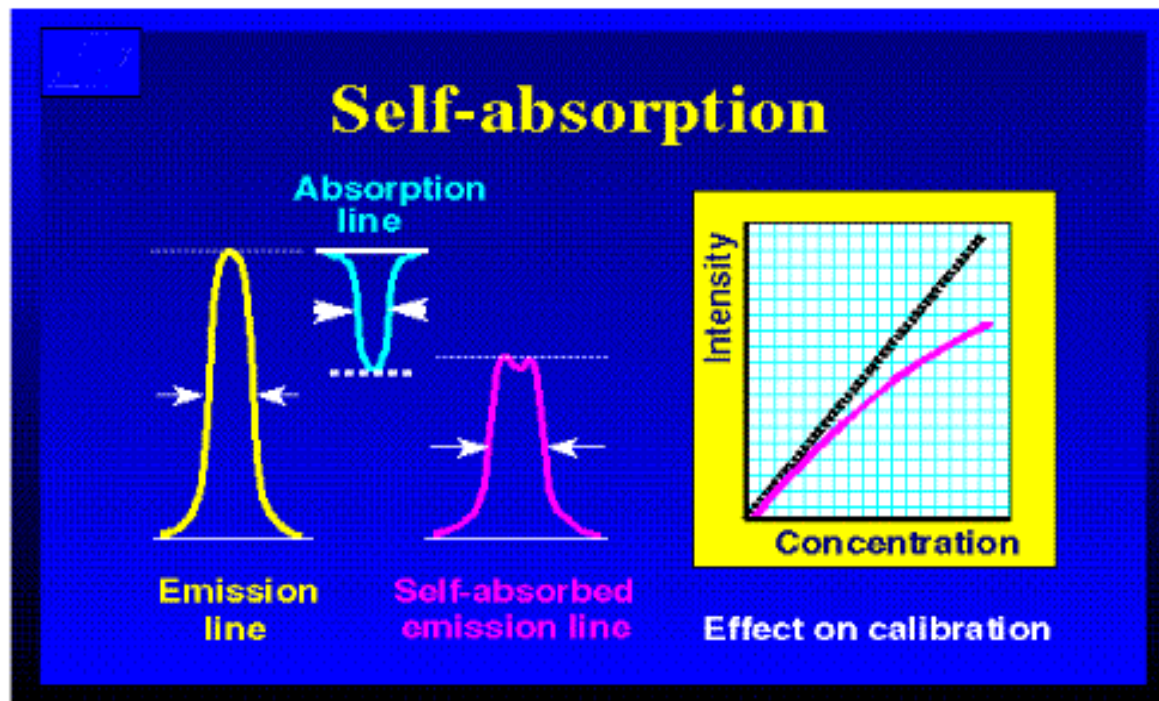
T – temperatura

$\Delta\lambda_D$ – Dopplerovo proširenje

λ_0 – valna duljina čestice u mirovanju

Autoapsorpcija

- ▶ atomi u zonama više temperature emitiraju zračenje, a atomi u zonama niže temperature apsorbiraju zračenje
- ▶ linije djeluju šire, promjene u središtu maksimuma
- ▶ smanjuje se ukupni intenzitet
- ▶ najjača autoapsorpcija u rezonantnim linijama



Intenzitet spektralne linije

- energija na određenoj frekvenciji u jedinici vremena
- broj atoma koji u jedinici volumena i jedinici vremena emitira određenu frekvenciju

Utjecaj temperature na atomske spektre

- temperatura ima presudan utjecaj na atomske spektre
- posebice je kritična za emisijske spektre
- manje kritična za apsorpcijske i fluorescencijske metode, jer se oni temelje na nepobuđenim atomima – potrebna kontrola temperature jer:
 - povišenje temperature povećava djelotvornost atomizacijskog procesa, a time i ukupan broj atoma u pari
 - dolazi do proširenja linije i smanjenja visine maksimuma zbog Dopplerovog efekta
 - varijacije u temperaturi utječu na stupanj ionizacije analita, a time i na koncentraciju neioniziranog analita

Za izvor u termičkoj ravnoteži, u kojoj su srednje kinetičke energije čestica svih prisutnih vrsta jednake, raspodjelu atoma po razinama opisuje Boltzmanov zakon raspodjele

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} \times e^{-\frac{E_i - E_j}{kT}}$$

Boltzmanova konstanta

$$k = 1,38054 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

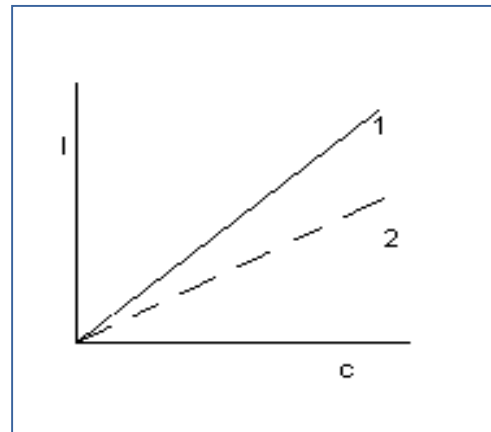
Sve analitičke metode koje se temelje na mjeranju emitiranog zračenja zahtijevaju preciznu kontrolu temperature izvora.

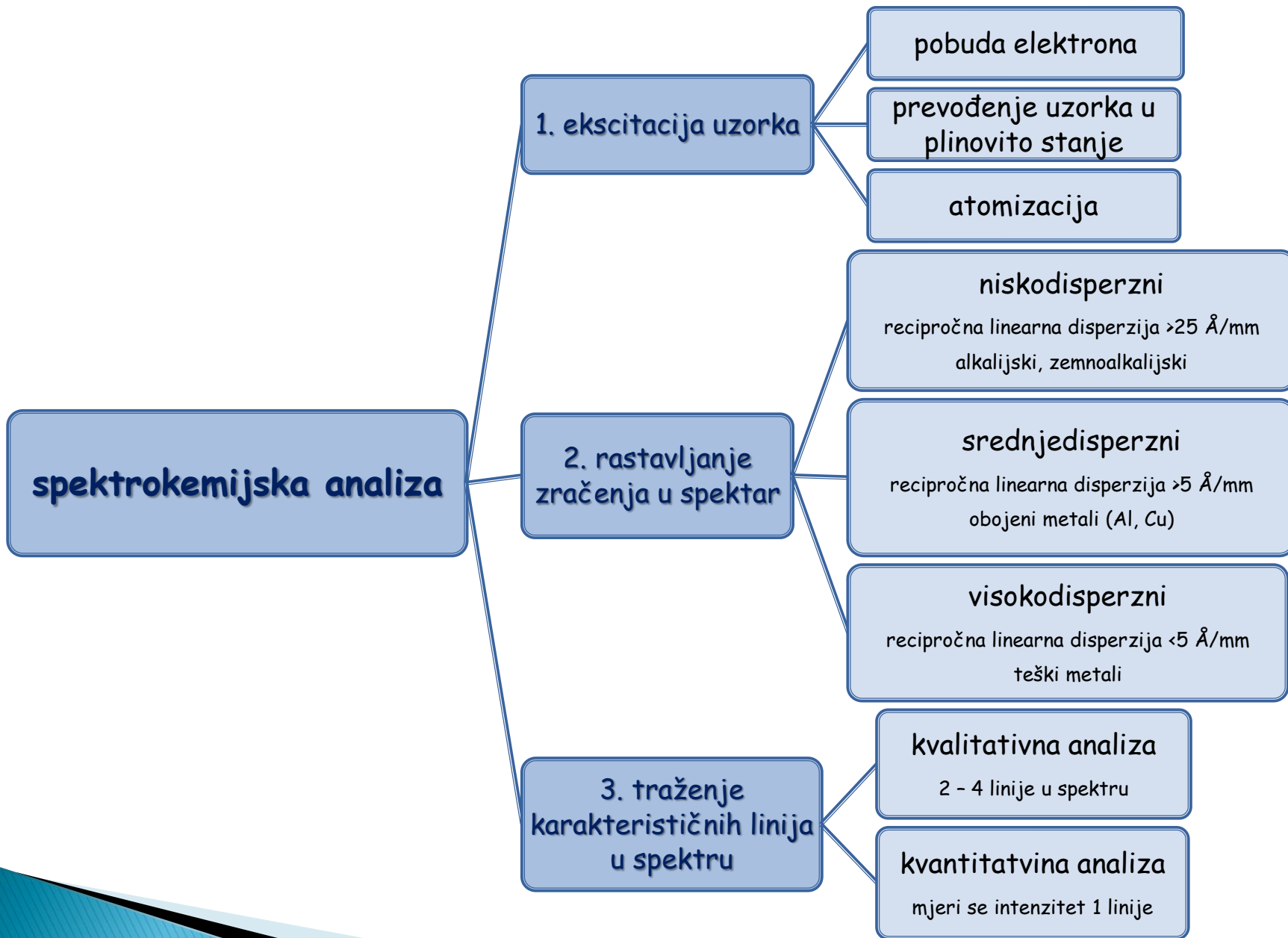
→ intenzitet i koncentracija

I je proporcionalan c samo kod određene energije pobuđenog stanja i uz konstantnu temperaturu izvora

- intenzitet linije kod konstantne koncentracije atoma proporcionalan je energiji pobuđenog stanja i temperaturi
- intenzitet je veći što je pobuđeno stanje niže energije, a T viša
- taj odnos ne rješavaju ni vrlo složene jednačbe
- RELATIVNIM METODAMA određuje se ovisnost intenziteta o koncentraciji i to eksperimentalno pod točno određenim i strogo kontroliranim uvjetima
- **kalibracijske krivulje**

- $I = f(c)$
- $I / I_s = f(c)$





TEMELJNE ZNAČAJKE INSTRUMENTATA U ATOMSKOJ SPEKTROMETRIJI

ekscitacijski izvor



- plamen
- klasični električni izvori (luk, iskra)
- plazma izvori (ICP, DCP, MWP)
- izvori tinjajućeg izbijanja (GD) (šuplja katoda, ravna katoda)
- laseri

spektralni uređaj



optički sustav:
ulazna pukotina, disperzni element,
izlazna pukotina.

- spektrograf
- spektrometar (monokromator, polikromator)

mjerni sustav

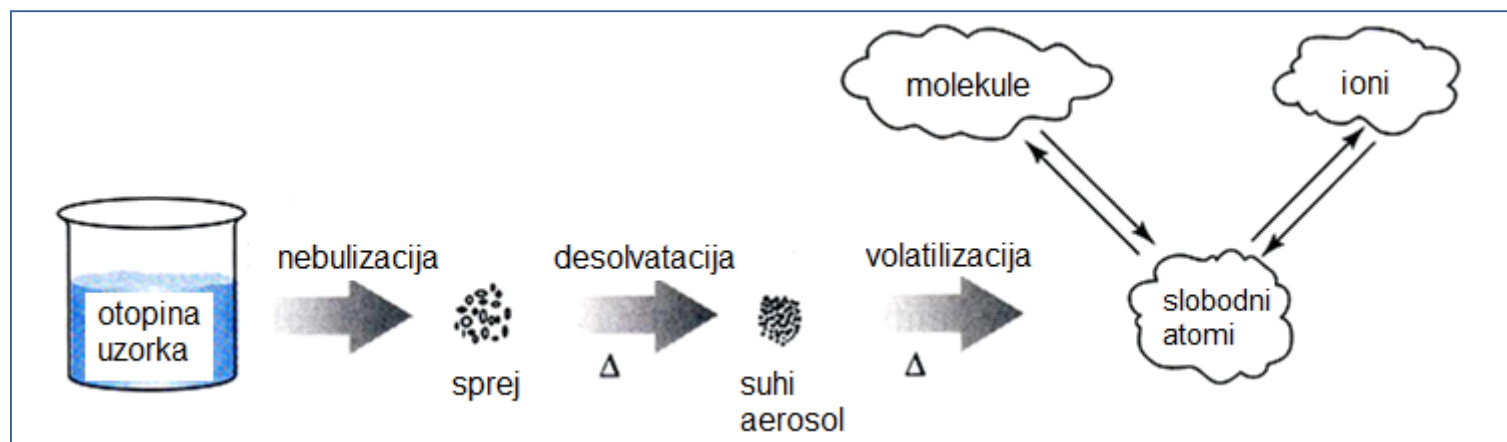


- fotografska ploča
- fotoćelija
- fotomultiplikator
- detektori u čvrstom stanju

atomizacija → kritičan korak u atomskoj spektroskopiji → uzorak se mora prevesti u plinovite atome ili ione

uvođenje uzorka u atomizacijsko područje → ograničuje točnost, preciznost i detekcijske granice atomskih spektrometrijskih određivanja

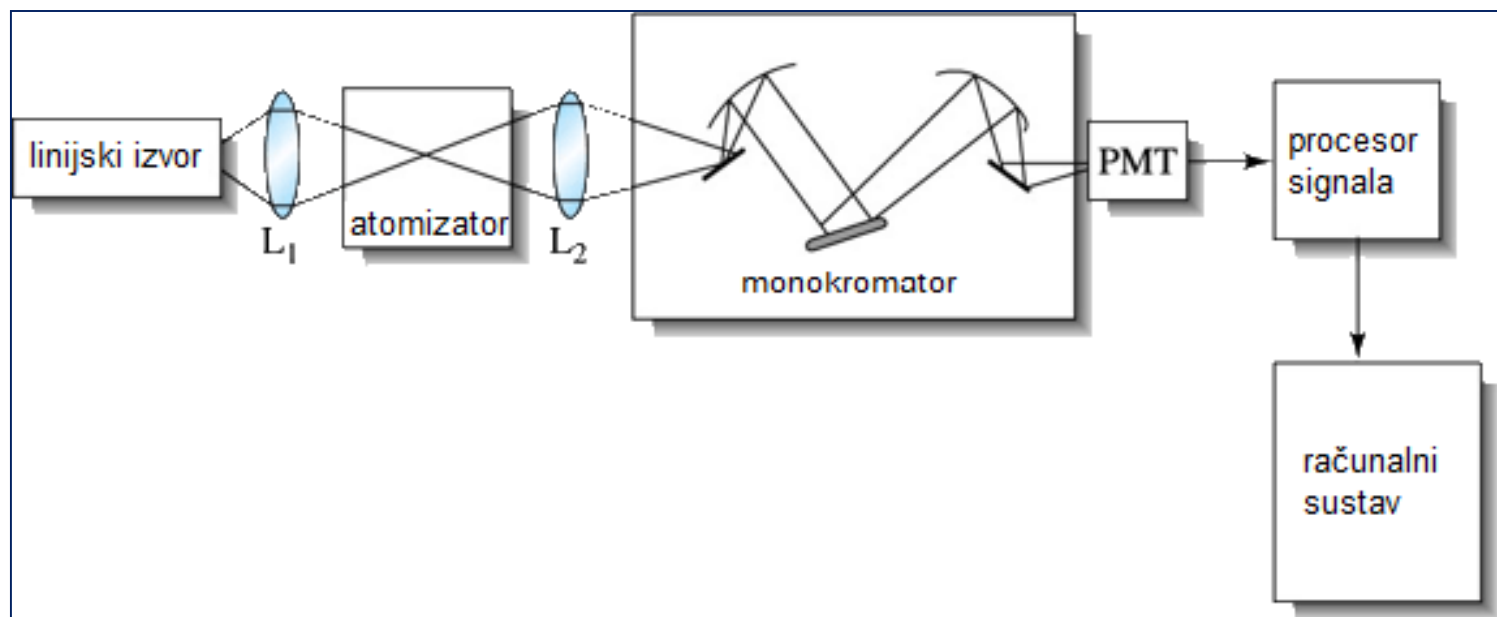
shematski prikaz postupka atomizacije



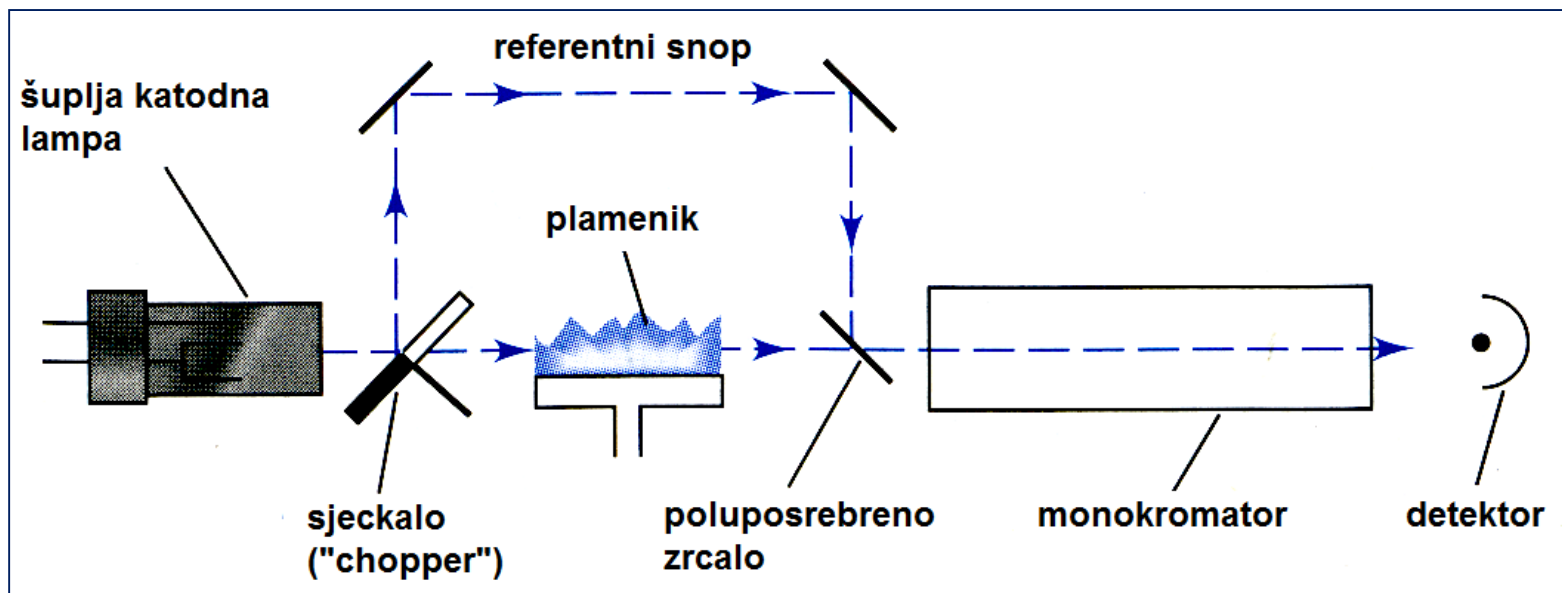
pobudni izvor (atomizator)	temperatura, °C
plamen	1700-3150
elektrotermičko uparavanje (ETV)	1200-3000
induktivno spregnuta argonska plazma (ICP)	4000-6000
istosmjerna argonska plazma (DCP)	4000-6000
mikrovalno inducirana argonska plazma (MIP)	2000-3000
tinjajuća izbojna plazma (GD)	netermička
električni luk	4000-5000
električna iskra	40 000 (?)



ATOMSKA APSORPCIJSKA SPEKTROMETRIJA (AAS)



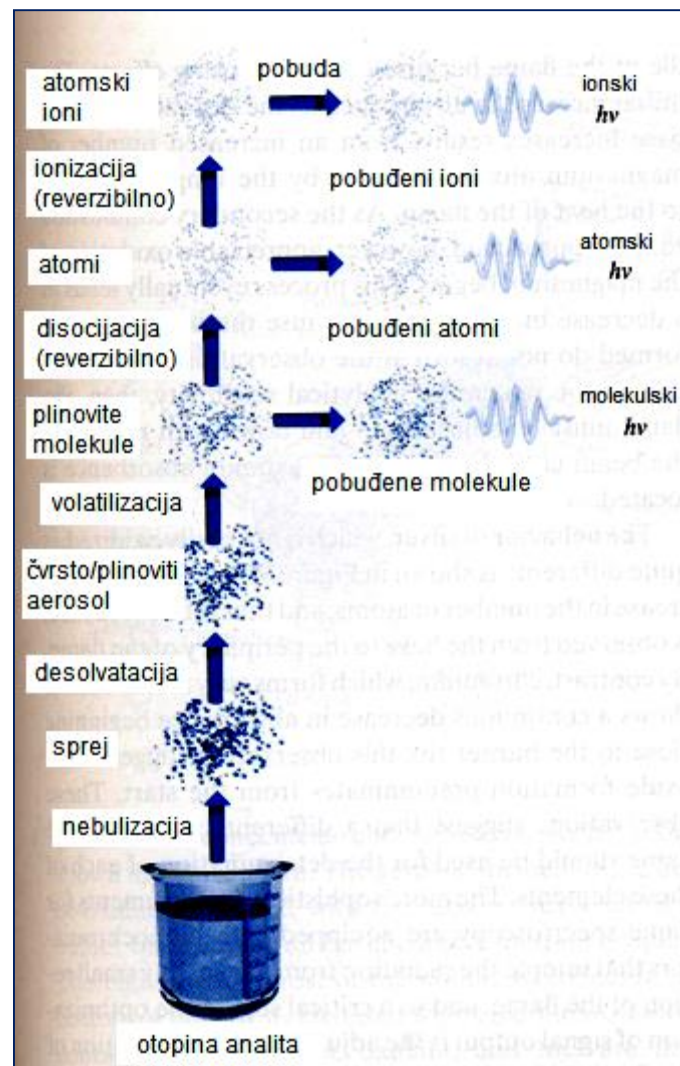
shema jednosnopnog atomskog apsorpcijskog spektrometra



optički put u dvosnomnom atomskom apsorpcijskom spektrometru

plamena atomizacija

- nebulizacija zbog protoka plinovitog oksidansa i goriva
- procesi u plamenu:
 - ⇒ **desolvatacija** – isparavanje otapala uz nastajanje finog čvrstog molekulskog aerosola
 - ⇒ **volatilizacija** – tvorba plinovitih molekula
 - ⇒ **disocijacija** – disocijacija molekula tvori atomski plin
 - neki atomi ioniziraju (kation i elektron)
 - neke molekule i atomi nastaju u plamenu kao rezultat interakcije goriva i oksidansa s vrstama u uzorku
 - dio molekula, atoma i iona se u plamenu pobuđuje i daje atomske, ionske i molekulske emisijske spektre

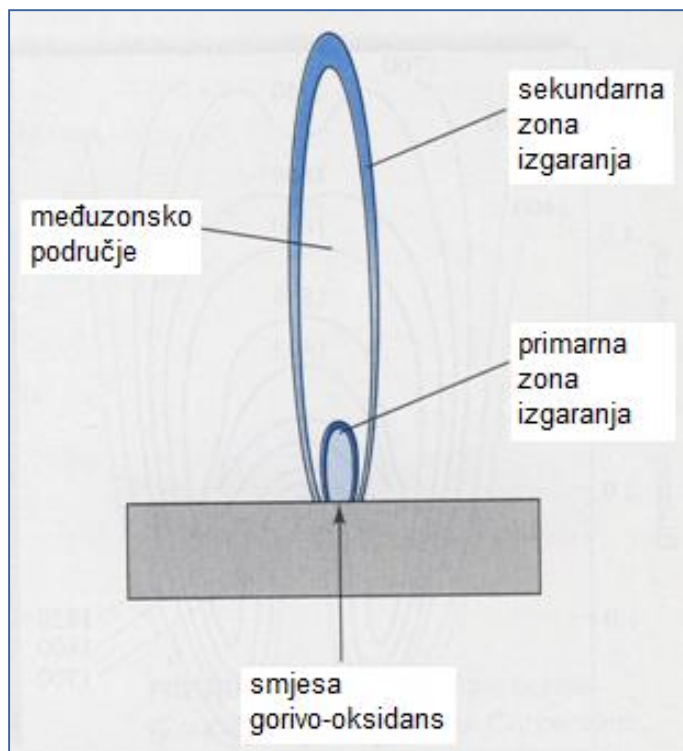


gorivo	oksidans	temperatura, °C	maksimalna brzina izgaranja, cm s ⁻¹
prirodni plin	zrak	1700-1900	39-43
prirodni plin	kisik	2700-2800	370-390
vodik	zrak	2000-2100	300-440
vodik	kisik	2550-2700	900-1400
acetilen	zrak	2100-2400	158-266
acetilen	kisik	3050-3150	1100-2480
acetilen	N ₂ O	2600-2800	285

1700-2400 °C → zrak kao oksidans → atomizacija
uzoraka koji se lako razgrađuju

brzina izgaranja → brzina protoka do zone izgaranja
(uskakanje ili iskakanje plamena)

shematski prikaz zona plamena

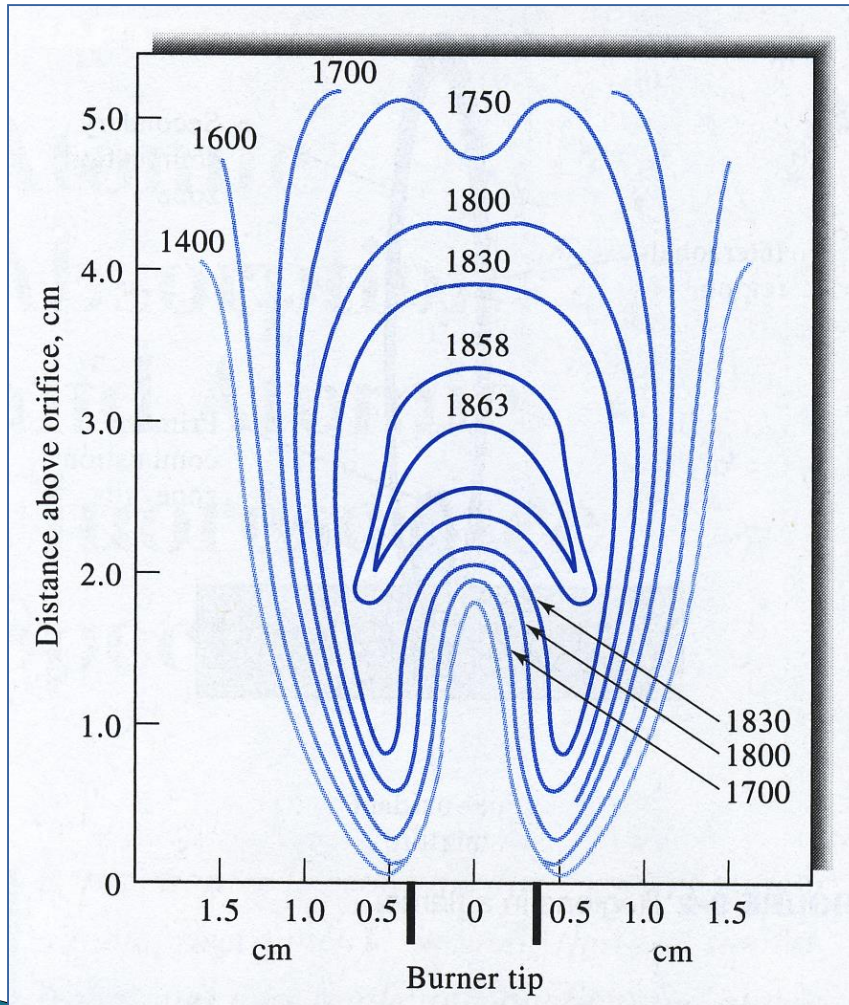


primarna zona izgaranja → u ugljikovodičnom plamenu se vidi kao plava luminescentna = emisija vrpca C_2 , CH i drugih radikala – nema termičke ravnoteže i rijetko se rabi u plamenoj spektroskopiji

međuzonsko područje → relativno usko u ugljikovodičnom plamenu – slobodni atomi pretežno su u tom području

sekundarna zona izgaranja → stabilni molekularni oksidi koji se raspršuju u okoliš

temperaturni profil (°C) za plamen
smjese prirodni plin - zrak



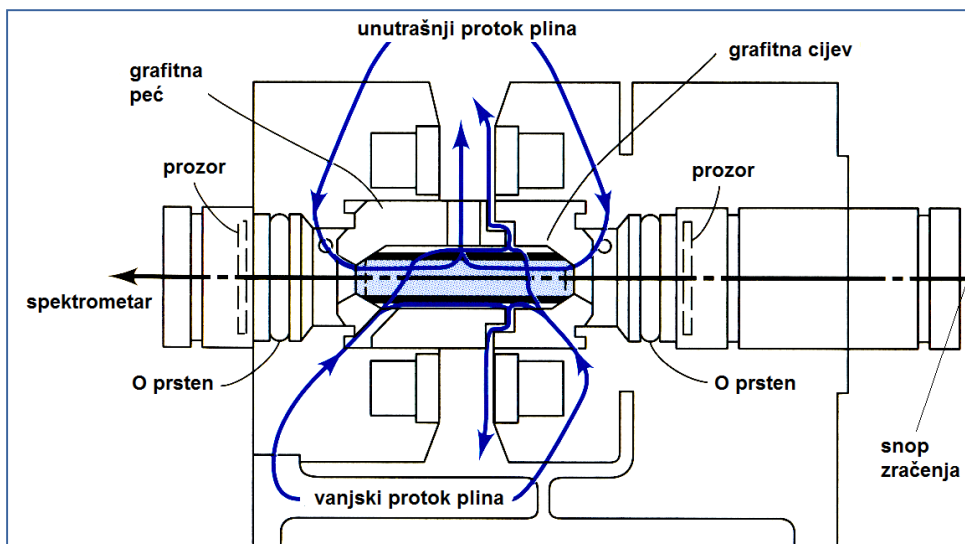
→ tipičan plamen u atomskoj
spektroskopiji

→ maksimalna temperatura
postiže se oko 2,5 cm iznad
primarne zone izgaranja

→ važno je, pogotovo za emisijske
metode, fokusirati isti dio plamena
na izlaznu pukotinu za sve
kalibracije i sva mjerenja uzoraka

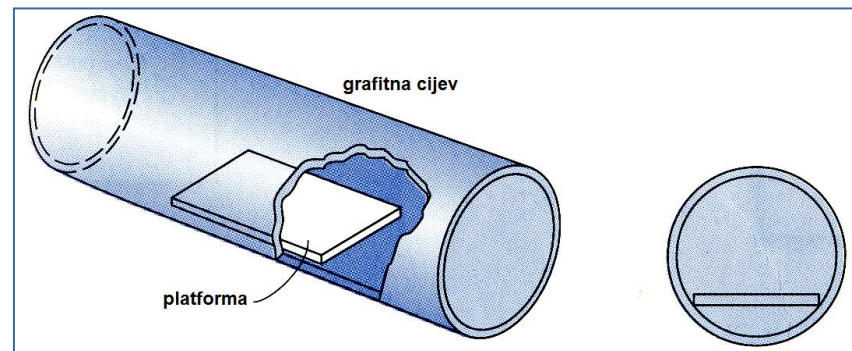
elektrotermička atomizacija – na tržištu od sedamdesetih godina prošlog stoljeća

- povećana osjetljivost jer se cijeli uzorak atomizira u kratkom razdoblju
- nekoliko mL uzorka se upari (do pepela) pri niskoj temperaturi u električno grijanoj grafitnoj cijevi ili grafitnoj čašici
- potom se temperatura naglo povisi
- apsorpcija se mjeri u atomskoj pari tik iznad ugrijane površine



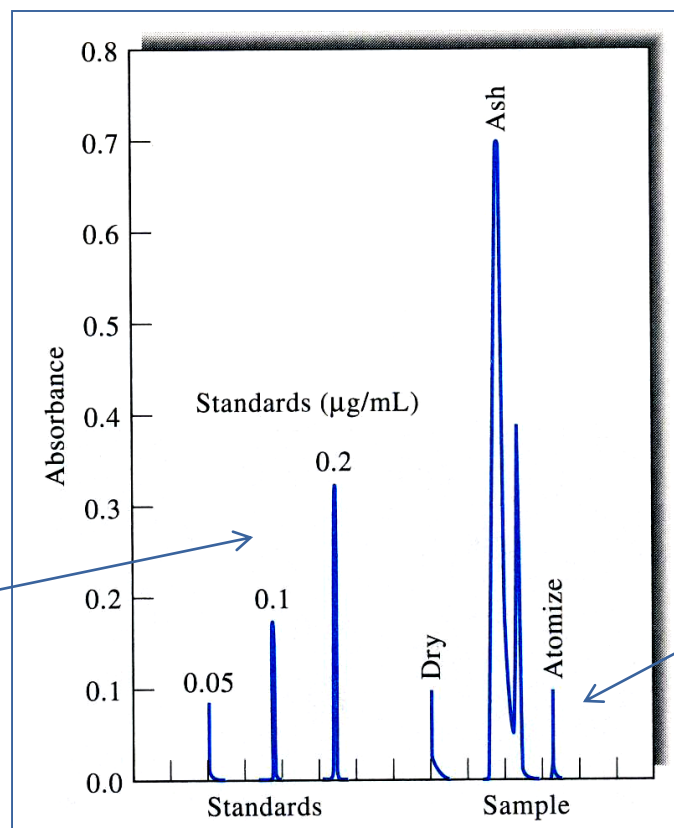
presjek grafitne peći

L'vovljeva platforma



- određivanje olova u narančinom soku iz limenke
- uzorak volumena 2 μL

standardi



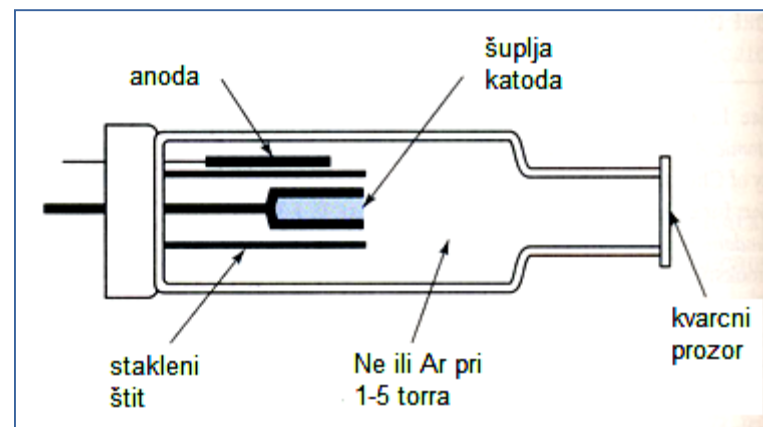
uzorak

izvori zračenja

- AAS – specifične metode
 - atomske linije vrlo uske (0,002 do 0,005 nm)
 - energije elektronskih prijelaza jedinstvene za svaki element
- za svaki element ili skupinu elemenata potrebna je posebna lampa

najčešće: šuplja katodna lampa

- volframova anoda
- cilindrična katoda od metala koji se određuje
 - zataljena u staklenu cijev punjenu inertnim plinom
 - uz primijenjeni potencijal dolazi do ionizacije plemenitog plina i migracije elektrona i iona prema elektrodama
 - plinoviti kationi izbijaju neke metalne atome s katodne površine čime nastaje atomski oblak
 - dio metalnih atoma je pobuđen i emitira karakteristično zračenje



kvantitativna analiza:

- metoda kalibracijske krivulje
- metoda dodatka standarda



grafički prikaz → A prema c

točnost:

- relativna pogreška za plamenu atomsku apsorpcijsku analizu reda veličine 1 – 2 %

ATOMSKA EMISIJSKA SPEKTROMETRIJA (AES)

optička AES

- atomizatori pretvaraju komponente uzorka u atome ili elementarne ione i neki njihov udio pobuđuju u viša elektronska stanja
- relaksacijom u niže stanje emitiraju se ultraljubičasti i vidljivi spektri
- služe za kvalitativnu i kvantitativnu analizu

prednosti u odnosu na AAS:

- manja osjetljivost na kemijske interferencije
- simultana analiza više elemenata
- visoka temperatura pogoduje određivanju spojeva otpornih na termičko razaranje (npr. oksidi nekih metala)
- određivanje nemetala (npr. Cl, Br, I, S)
- koncentracijska područja od nekoliko redova veličine

neke prednosti AAS:

- jednostavnija i jeftinija oprema
- jeftiniji radni postupci
- postupci zahtijevaju manje vještine operatora

plazma izvor

plazma = električki vodljiva plinska smjesa koja sadrži znatnu količinu kationa i elektrona (ukupan naboj je nula)

plin → najčešće argon (dušik)

- argonovi ioni i elektroni su glavne vodljive čestice
- u malim količinama prisutni su i kationi iz uzorka
- argonovi ioni mogu apsorbirati dovoljno snage iz vanjskog izvora za održavanje temperature na razini na kojoj ionizacija beskonačno održava plazmu
- postižu se temperature do 10 000 K

tri osnovna tipa visokotemperaturnih plazma:

1. induktivno spregnuta plazma (ICP)
2. istosmjerna plazma (DCP)
3. mikrovalno inducirana plazma (MIP) (nije u širokoj uporabi)

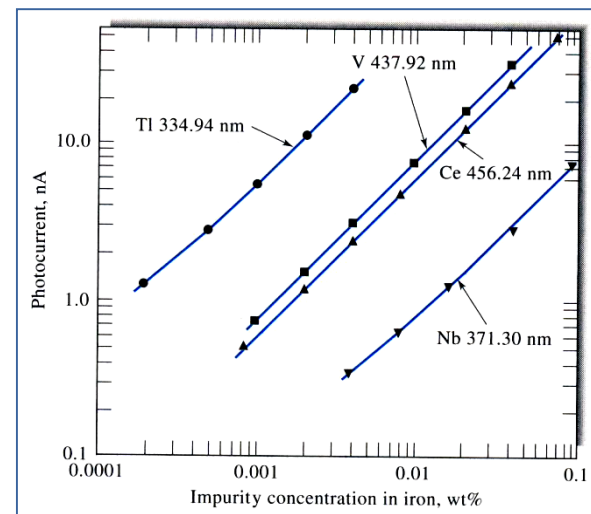
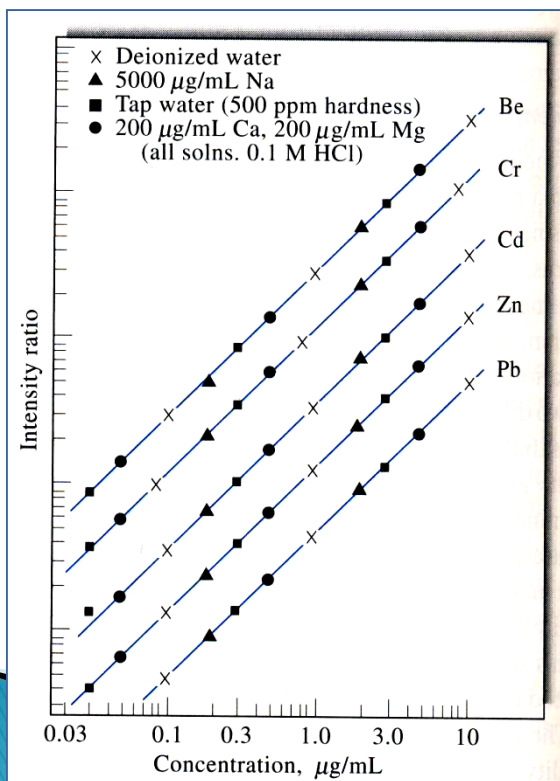
primjena

mnoštvo karakterističnih emisijskih linija:

- kvalitativna elementna analiza
- kvantitativna elementna analiza

kvantitativna analiza:

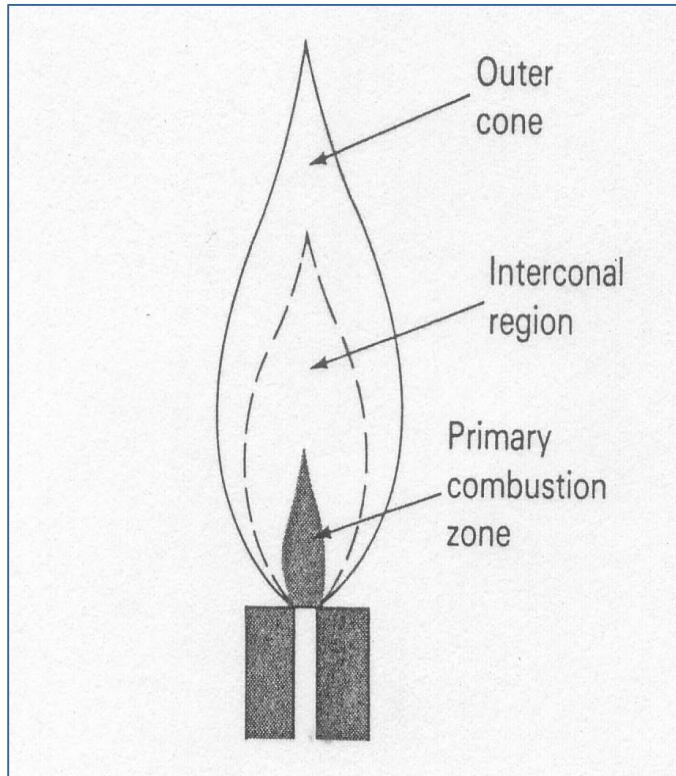
- metoda kalibracijske krivulje
- metoda unutrašnjeg standarda



grafički prikaz:

- kalibracijska krivulja: električni signal proporcionalan intenzitetu linije prema koncentraciji analita – ili log-log odnos
- metoda unutrašnjeg standarda: ordinata je omjer ili log omjera signala analita i signala unutrašnjeg standarda; apscisa je koncentracija

Plamen



- ▶ izgled plamena – svijetleći, nesvijetleći – ovisi o omjeru gorive komponente i oksidansa
- ▶ struktura laminarnog plamena:
 - područje predgrijavanja
 - reakcijsko područje (primarna zona spaljivanja)
 - područje bez reakcija (termička ravnoteža)
 - vanjski omotač

Izbor plamena

▶ do 2000 °C

- pobuđuje mali broj elemenata
- spektri jednostavni
- određivanje alkalijskih metala
- instrumenti sadrže optičke filtre

▶ oko 3000 °C

- pobuđuje veći broj elemenata (30 u acetilenskom plamenu)
- manje kemijske smetnje, ali jača ionizacija
- dodatak spektroskopskih pufera (soli alkalijskih metala)
- veća osjetljivost

Uvođenje uzorka u plamen

izravno uvođenje

plamenik s totalnom potrošnjom

→ stvara se turbulentni ili difuzni plamen

prednosti:

nema gubitka otopine

velika brzina izgaranja

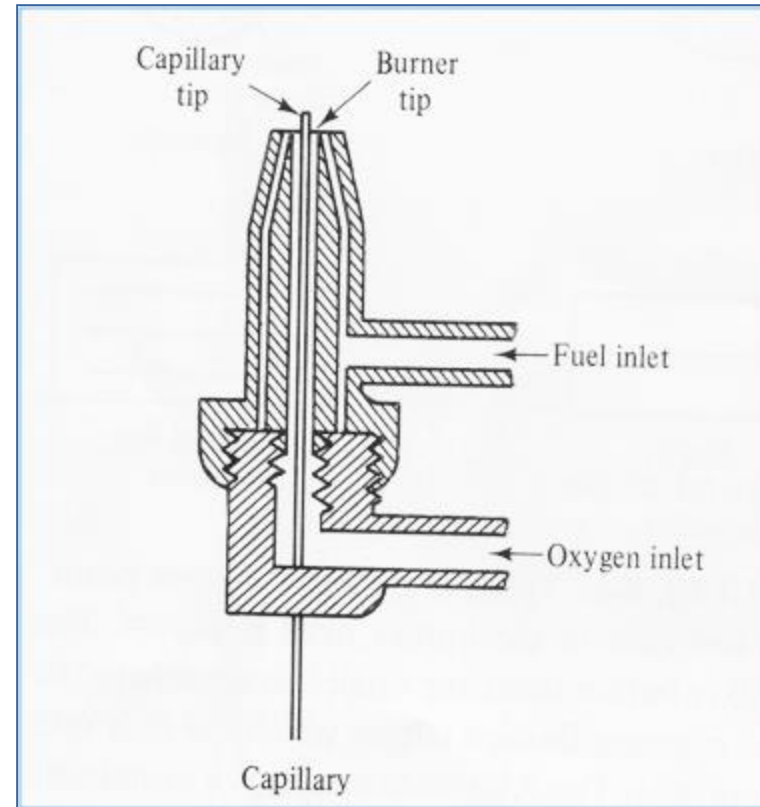
uvođenje zapaljivih tvari

nedostatci:

nema ravnotežnih uvjeta

mala efikasnost raspršivanja

hlađenje plamena



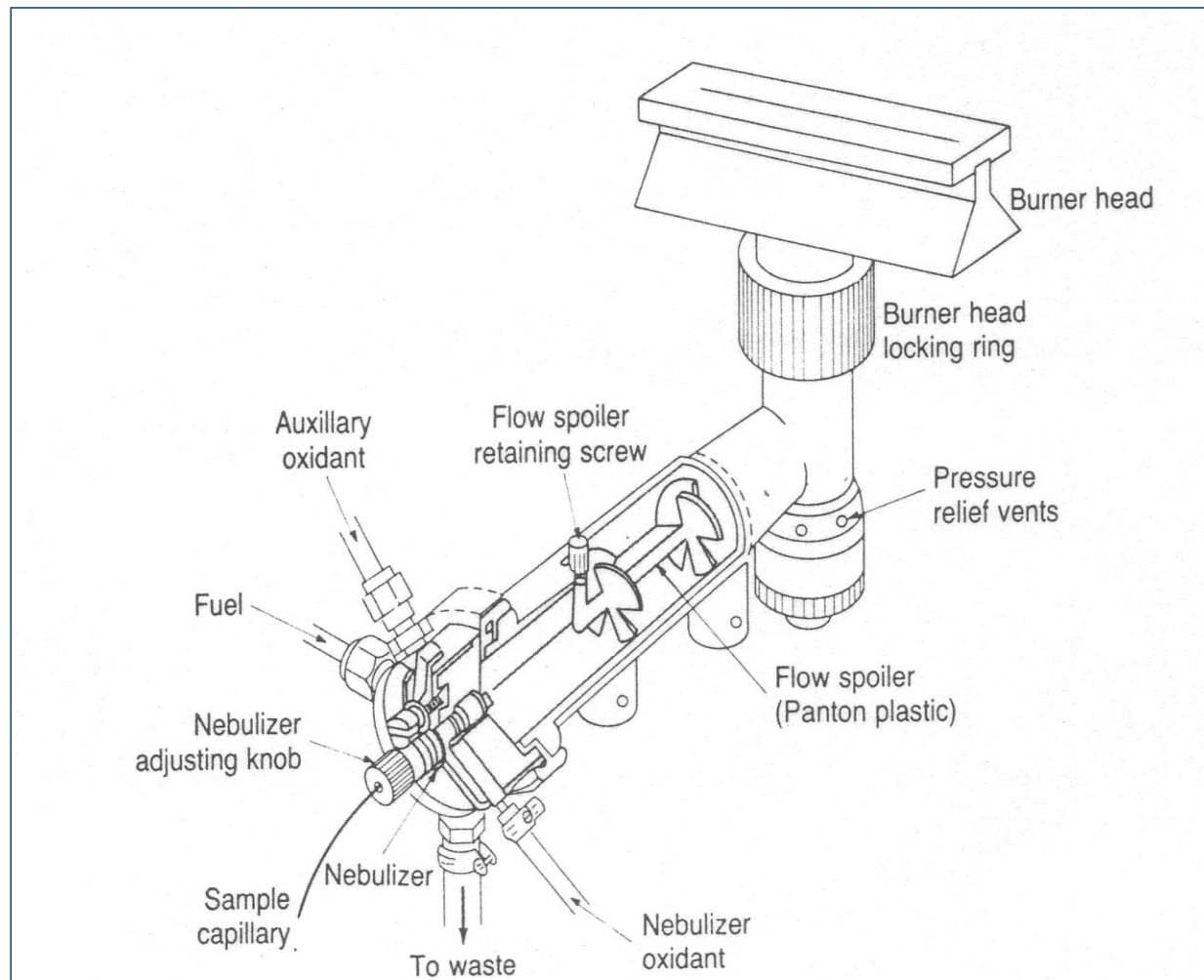
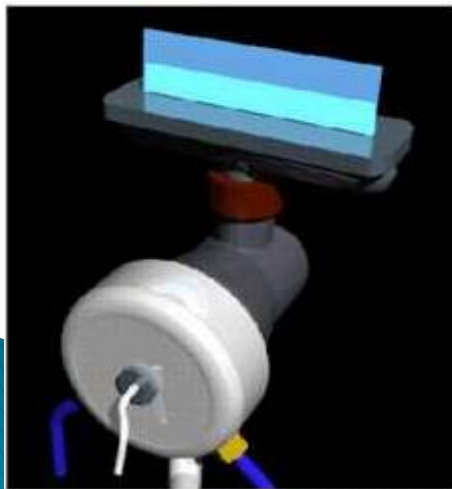
uvođenje preko predkomore ili komore za raspršivanje

stvara se laminarni
plamen

otopina se raspršuje u
komori i miješa s
gorivim plinom u
cijevi plamenika

homogena smjesa u
plamenu

komora zadržava veće
kapljice



veličina kapljica aerosola

- ▶ srednja veličina kapljica određena je:
 - oblikom raspršivača i komore
 - brzinom protoka plina
 - odnosom protoka plina i otopine
 - fizičkim svojstvima otopine

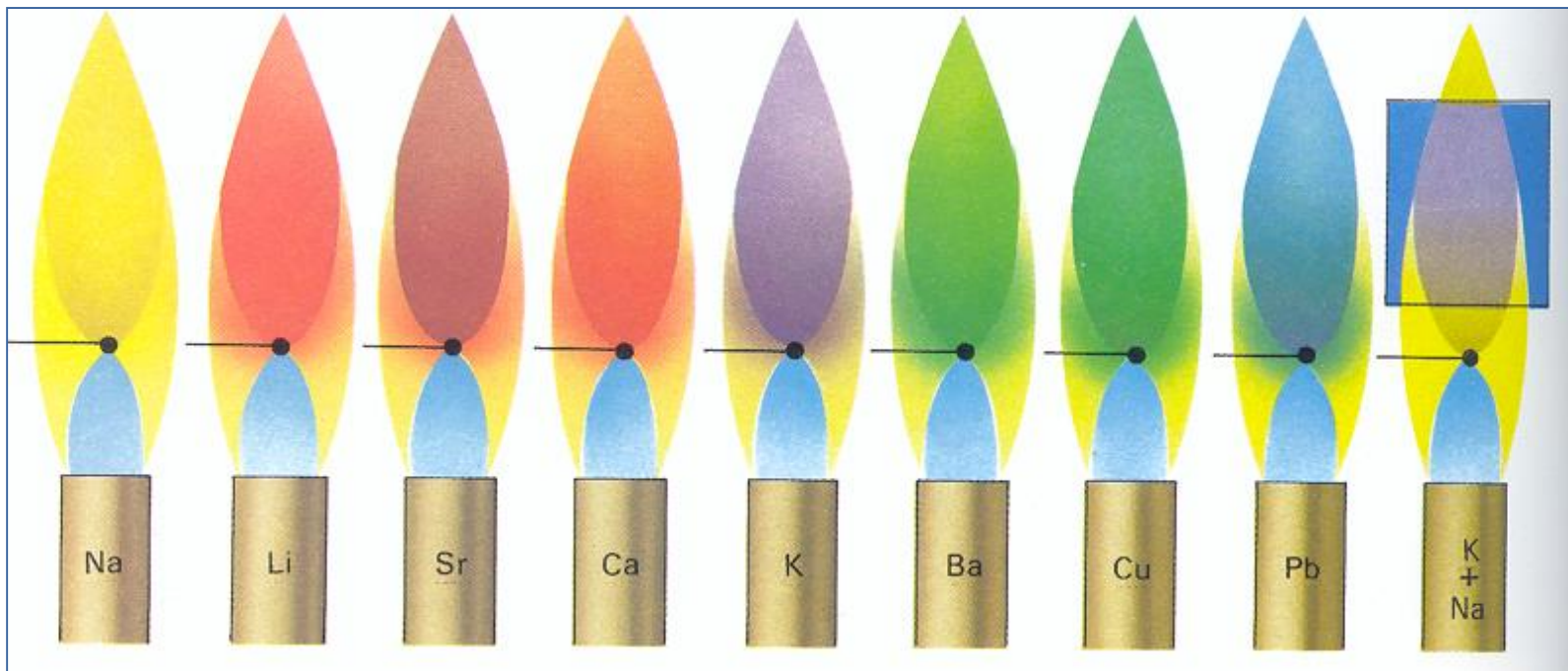
Spektralne značajke emisije u plamenu

- ▶ relativno malo elemenata daje atomski spektar u plamenu
- ▶ atomski spektar
 - Na, K
 - djelomično Co, Ni, Ru, Rb
 - slabo Zn, Cd, Hg, Sn
- ▶ atomski i molekulski (linijski i vrpčasti)
 - Li, Ca, Mg, Cs
 - M^* , MO^* , MOH^*
- ▶ samo molekulski
 - Al, B, U, La
 - M_xO_y ili MOH
 - U ima niski ekscitacijski potencijal, ali stvara stabilne molekulske vrste

PLAMENI FOTOMETAR Buck-Jenway PFP7



boja plamena



→ intenzitet emisijske linije proporcionalan je broju vrsta prisutnih u plamenu

→ broj atoma koji emitiraju zračenje je proporcionalan broju pobuđenih atoma odnosno koncentraciji u uzorku

Vrijedi samo za razrijeđene otopine!

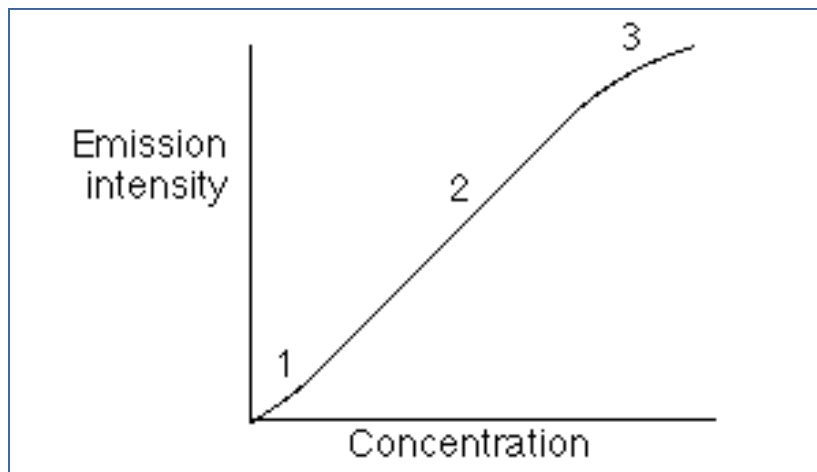
Uzorci i standardne otopine

- **važno:**
POZNAVATI PRIBLIŽAN SASTAV UZORKA (ANALIT I MATRICA)
- otopine uzoraka u deioniziranoj vodi
- ukloniti interferencije (npr. za određivanje Na ukloniti Ca taloženjem s oksalatom)
- ako je uzorak organski, spaljivanjem ukloniti organsku tvar i ostatak otopiti u kiselini
- filtrirati otopinu ako sadrži talog
- volumni udio dodane kiseline ne smije biti veći od 3 %
- kalibracijske otopine prirediti iz koncentriranih standardnih otopina
- razrijeđeni standardi se ne čuvaju
- efekt matrice (npr. dodatak kiseline)

primjer analitičkog postupka:
određivanje Ca u pivu

- ▶ pipetirati 5 ml piva u graduiranu kivetu od 10 ml
- ▶ dodati 5 ml 1 %-tnog amonijevog oksalata i tri kapi amonijaka
- ▶ promiješati i ostaviti 30 minuta
- ▶ centrifugirati 2 minute na 2000 o/min
- ▶ ukloniti supernatant
- ▶ dodati 0.5 ml 4M HClO_4 i promiješati uz zagrijavanje
- ▶ ohladiti i razrijediti do oznake
- ▶ izmjeriti intenzitet kalibracijskih otopina priređenih uz dodatak HClO_4
- ▶ izmjeriti intenzitet emisije Ca i izračunati koncentraciju u uzorku

Tipična kalibracijska krivulja u plamenofotometrijskim određivanjima



1 → područje vrlo niske koncentracije – emisija ispod očekivane zbog IONIZACIJE



2 → linearno područje

3 → negativna devijacija kod visokih koncentracija zbog pojave AUTOAPSORPCIJE

Značajke instrumenta

- OSJETLJIVOST:

Na < 0.5 ppm, K < 0.5 ppm, Li < 5 ppm, Ca = 5 ppm, Ba = 200 ppm

- SPECIFIČNOST:

za Na, K, Li interferencije su manje od 0.5% konc. u prisutnosti pratećih elemenata

- LINEARNO PODRUČJE:

Na = 3 ppm, K = 3 ppm, Li = 5 ppm

- REPRODUCIBILNOST:

<1% za 20 određivanja

- DETEKCIJSKA GRANICA:

< 20 ppb za Na i K

Interferencije u plamenoj fotometriji

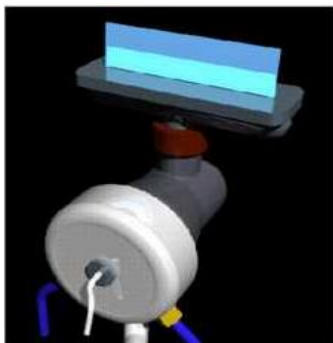
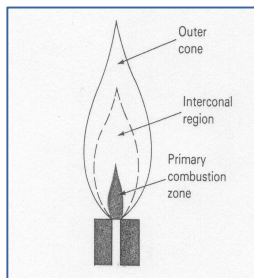
▶ IZRAVNE (DIREKTNE)

- A) emisija zračenja na bliskoj ili istoj valnoj duljini
 - npr. K 404 nm i Mn 405 nm
- B) emisija drugog elementa koja prekriva liniju analita
- uklanjaju se izborom drugog optičkog filtera

▶ NEIZRAVNE (INDIREKTNE)

- uzrokuju ih atomske i molekulske interakcije između analita i drugih iona u plamenu
- ne mogu se ukloniti
- osnovno (pozadinsko) zračenje – ekscitacija produkata sagorijevanja

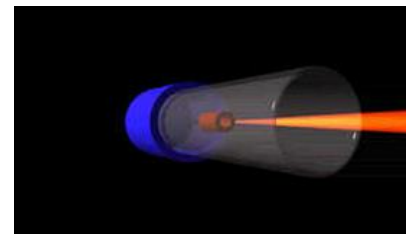
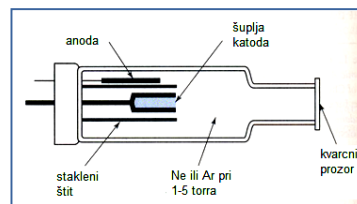
IZVORI



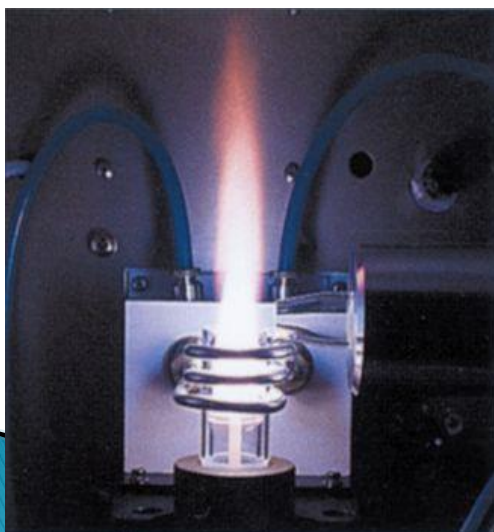
Plamen kao ekscitacijski izvor u AES i atomizacijski izvor u AAS

Izvori linijskog zračenja u AAS i AFS

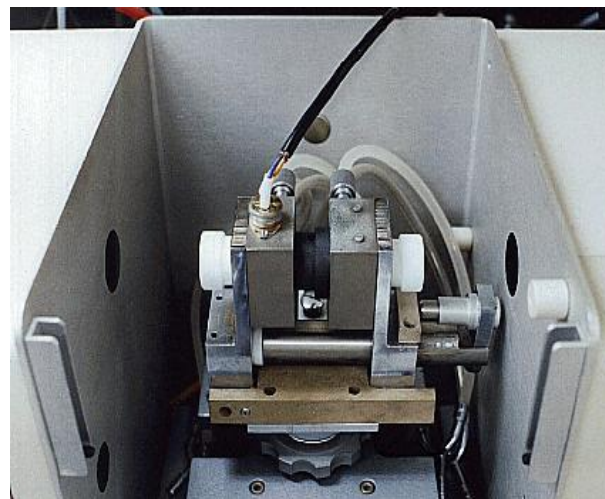
(Lampe sa šupljom katodom i EDL - electrodeless discharge lamp)



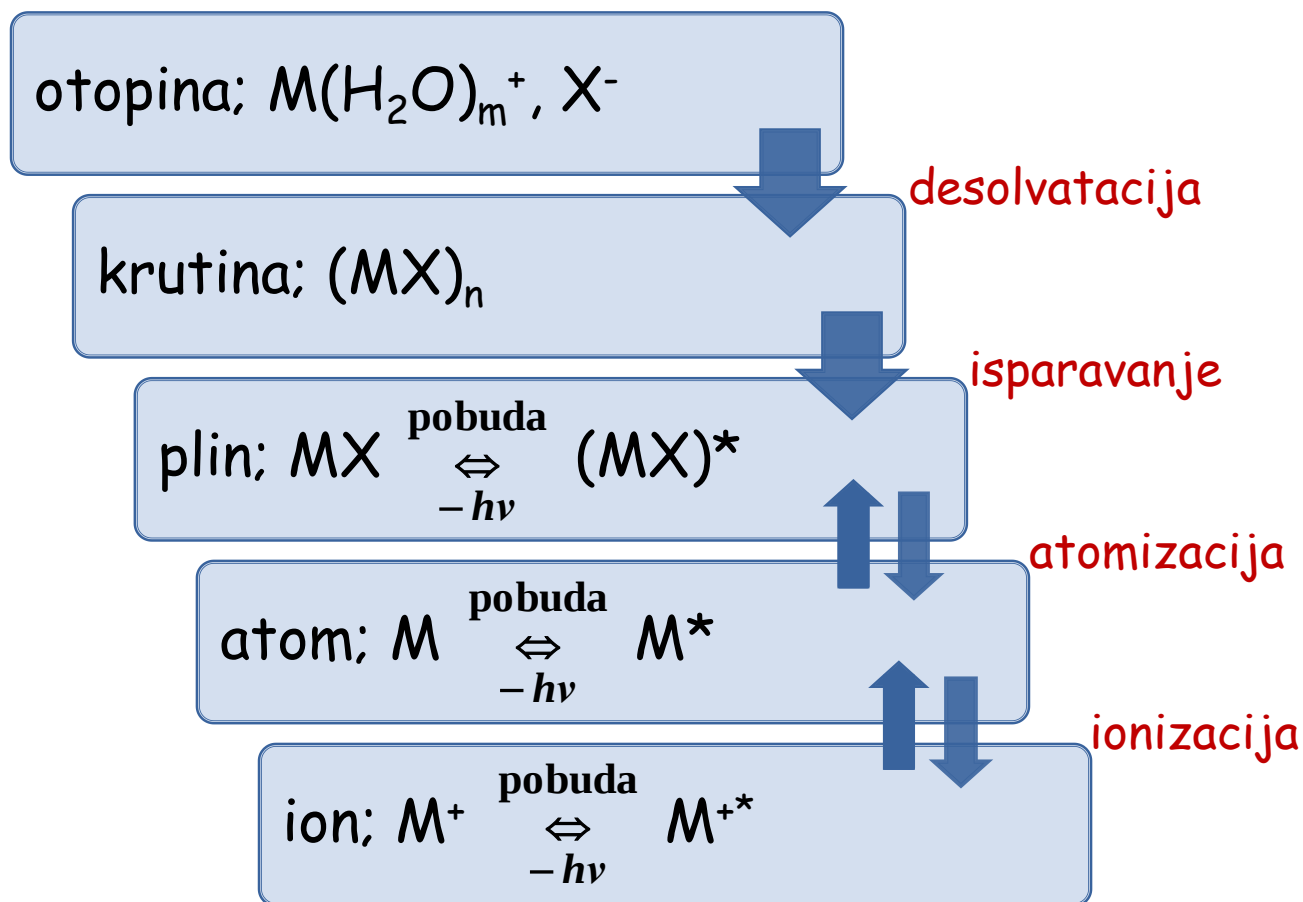
Plazma izvori u AES, AFS i MS



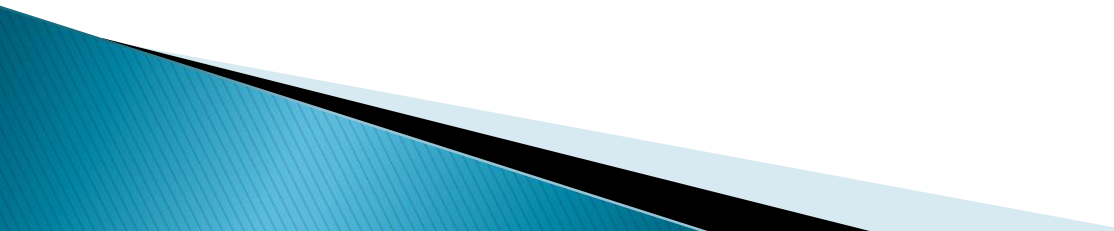
Grafitna peč – atomizacijski izvor u AAS



Procesi koji prate uvođenje uzorka u izvor s termičkom ili električnom pobudom



Interferencije u apsorpcijskim i emisijskim metodama

- SPEKTRALNE INTERFERENCIJE
 - KEMIJSKE INTERFERENCIJE
 - IONIZACIJSKE INTERFERENCIJE
 - FIZIČKE INTERFERENCIJE
- 

SPEKTRALNE INTERFERENCIJE

- ▶ svo zračenje osim karakterističnog za ispitivani analit koje pada na detektor
 - može biti npr. linija, vrpca, a može potjecati od raspršenog zračenja ili osnovnog kontinuuma
- ▶ bez obzira na uzrok, spektralne interferencije dovode do sustavnih pogrešaka u analizi

KEMIJSKE INTERFERENCIJE

- potječu od interakcija između određivanih i prisutnih elemenata u uzorku ili neke vrste koja smeta
- uklanjaju se dodatkom reagensa koji će vezati interferirajuće sastojke ili koji će vezati analit u hlapljiviji produkt
 - npr. fosfat se uklanja dodatkom La ili Sr klorida, a Ca se veže s EDTA u hlapljiviji spoj

IONIZACIJSKE INTERFERENCIJE

- ▶ interferencija nastupa kada se pojavi prateći element nižeg ionizacijskog potencijala te povećava elektronsku gustoću – time utječe na ionizacijsku ravnotežu

npr. $\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$ i $\text{Cs} \leftrightarrow \text{Cs}^+ + \text{e}^-$

- Cs povećava elektronsku gustoću i pomiče ravnotežu (Na) u lijevo
- raste intenzitet Na atomske linije

FIZIČKE INTERFERENCIJE

- uzrokuju ih promjene fizičkih svojstava uzoraka
 - npr. otopine:
 - gustoća, viskozitet, površinska napetost, temperatura, promjena sastava otopine

Laboratorij za plazma spektrometriju – ZAK, KO PMF

Induktivno spregnuti plazma spektrometri

Prodigy High Dispersion ICP, Teledyne Leeman Labs



Agilent 7900 ICP-MS

