

Műszeres analitika II. (TKBE0532)

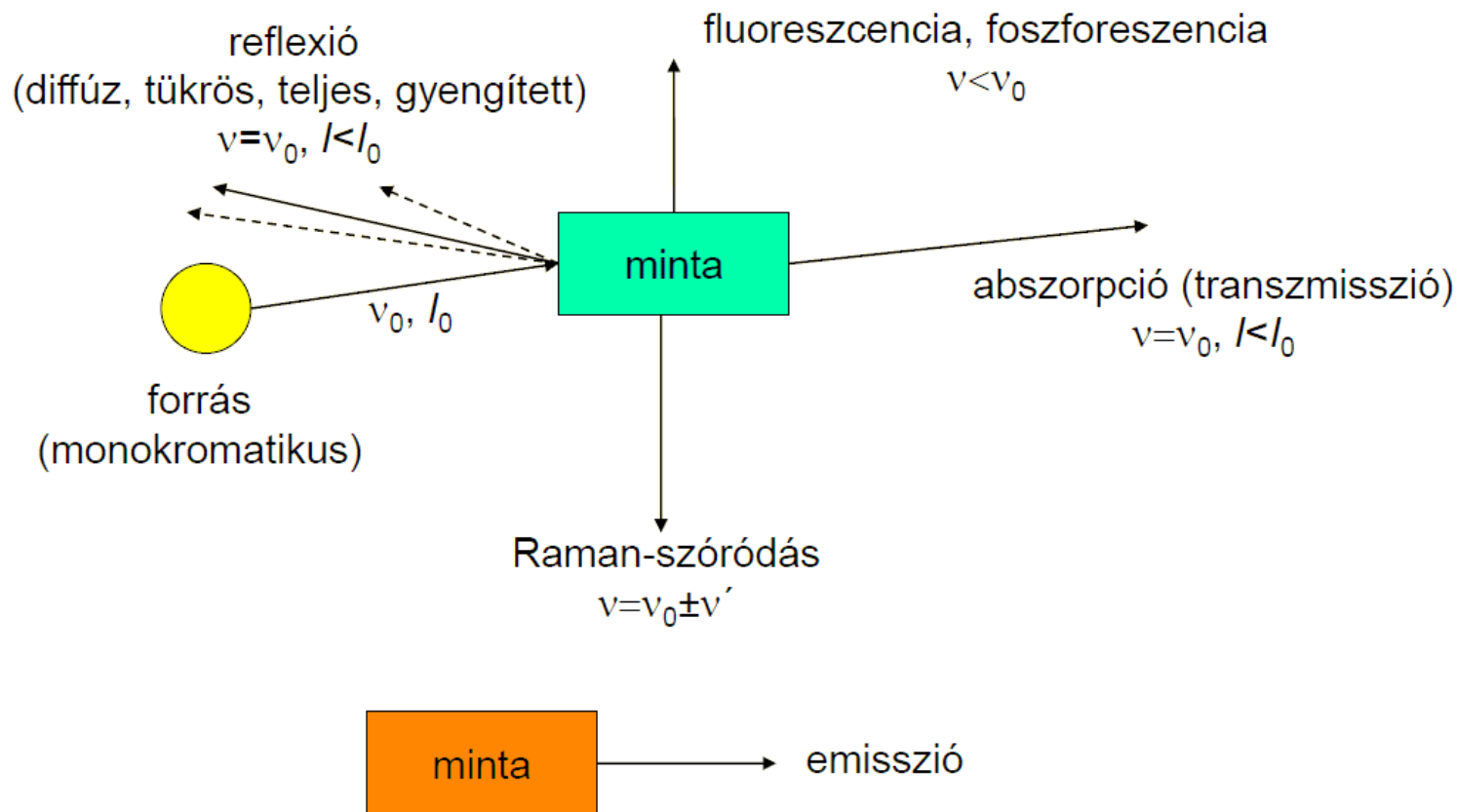
4. előadás Spektroszkópia alapjai

Dr. Andrási Melinda

Debreceni Egyetem
Természettudományi és Technológiai Kar
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék



A fény és az anyag kölcsönhatása



Spektroszkópia

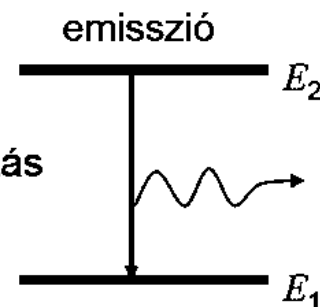
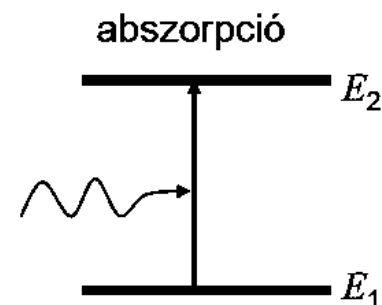
Az anyag és az elektromágneses sugárzás közötti kölcsönhatáson alapuló analitikai módszerek összessége.

Lehetséges kölcsönhatások:

- ❖ abszorpció: minta elnyeli a sugárzást
- ❖ emisszió: minta kibocsát sugárzást
 - ❖ fluoreszcencia: a gerjesztést gyorsan követi emisszió
 - ❖ foszforeszcencia: a gerjesztés után késleltetve történik emisszió
- ❖ rugalmatlan szórás: energiacsere a minta és a sugárzás között, mely megváltoztatja a szórt sugárzás hullámhosszát (Raman)
- ❖ reflexió: mintára eső fény visszaverődik
- ❖ refrakció: a sugárzás határfelülethez érve megtörik
- ❖ rugalmas szórás (elhajlás, diffrakció): mintán eltérül a sugárzás

Nyerhető információ:

kvalitatív, kvantitatív, szerkezeti



Optikai módszerek

A fény elektromágneses sugárzás hullám-részecske dualizmusa:

A fény hullámhossza (λ), frekvenciája (ν) és energiája (E) közötti összefüggések, illetve ezen paraméterek mértékegységei az alábbiak:

Részecskesajátság: $E = h \cdot \nu$

E : foton energiája, h : Planck állandó ($6.6 \cdot 10^{-34}$ J), ν : frekvencia

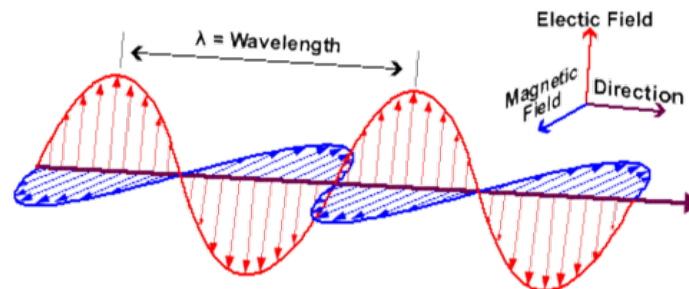
Hullámsajátság: szóródás, interferencia, polarizáció

- hullámhossz (λ): két hullámhegy/völgy távolsága
- frekvencia/rezgésszám (ν): időegységre eső hullámok száma (független a közegtől)

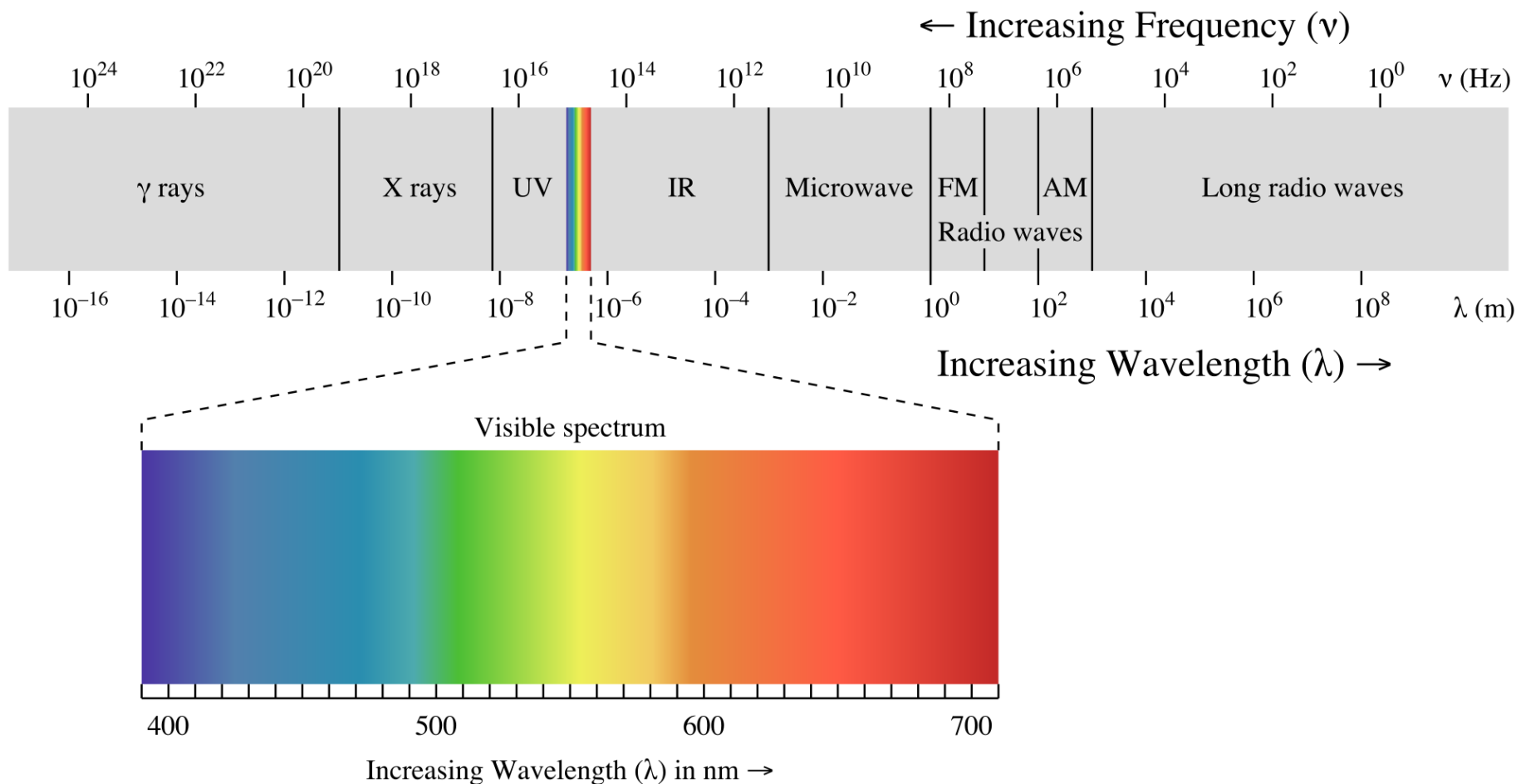
$$\nu = c/\lambda \quad \nu: \text{frekvencia, } c: \text{fénysebesség } (3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1})$$

- hullámszám: távolságegységre eső hullámok száma

$$\nu = 1/\lambda = \nu/c$$



Elektromágneses sugárzások típusai

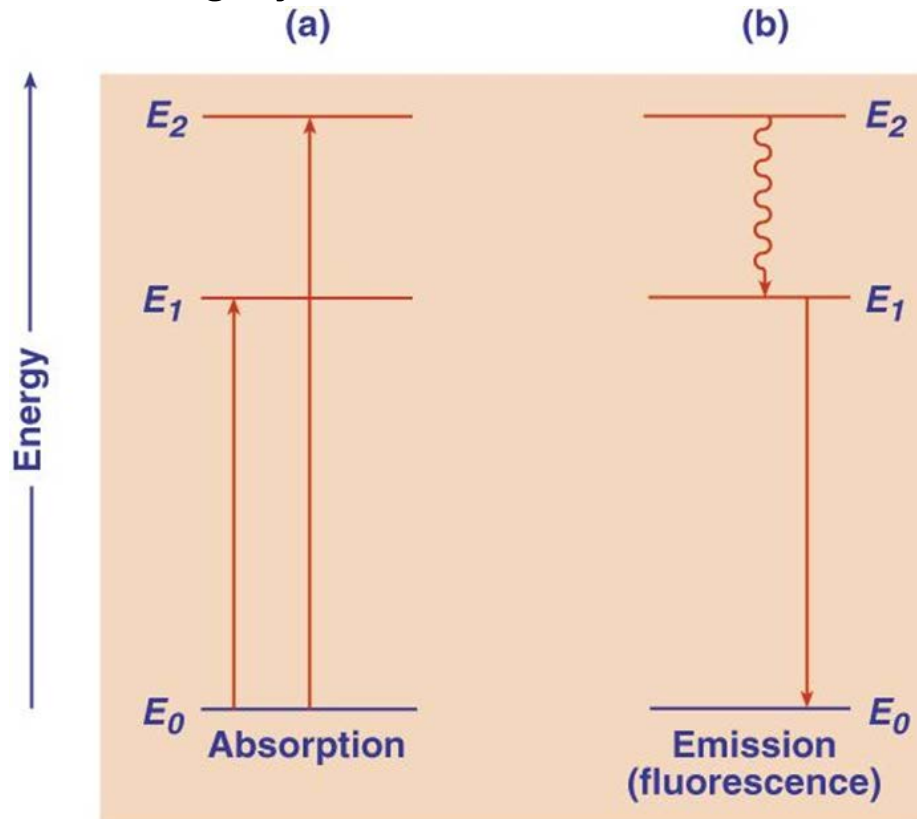


- Minél nagyobb a frekvencia annál nagyobb az energia.
- Minél nagyobb a hullámhossz annál kisebb az energia.

Optikai módszerek

Az elektromágneses sugárzás kölcsönhatásba léphet az adott anyaggal.

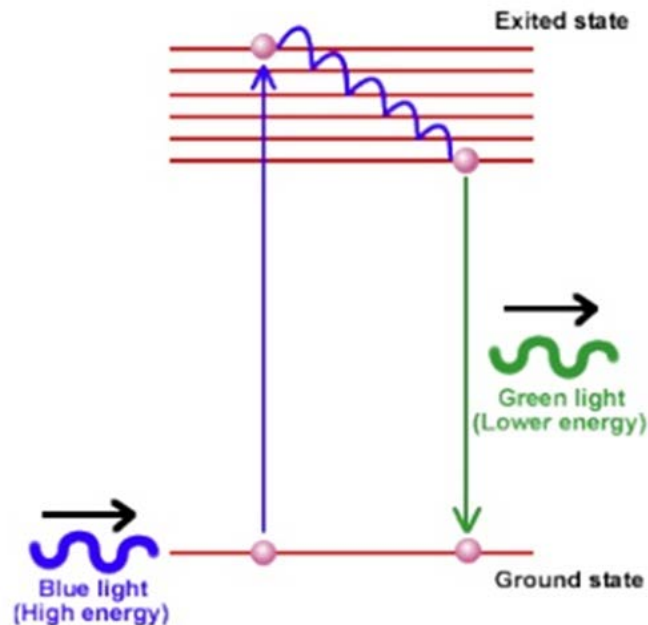
Kölcsönhatás abszorpción (elnyelt fény gerjesztett állapotot hoz létre) vagy sugárzáson (emisszió: a gerjesztett atomok bocsátanak ki energiát) alapszik.



Az elektrongerjesztéses spektrometria fő típusai: abszorpciós spektrometria
emissziós spektrometria

Fluoreszcencia

- A molekula által elnyelt, megfelelő hullámhosszúságú foton a molekula egyes elektronjait gerjeszti. Amikor az elektron a gerjesztett állapotból az alacsonyabb energiájú alapállapotba ugrik, akkor fotont bocsáthat ki. Ezt a foton kibocsátást nevezzük fluoreszcens emisszióknak.
- A kibocsátott fény kisebb energiájú, vagyis nagyobb hullámhosszúságú lesz, mint a gerjesztő fény ($\lambda_{\text{megvilágított}} < \lambda_{\text{kibocsátott}}$)

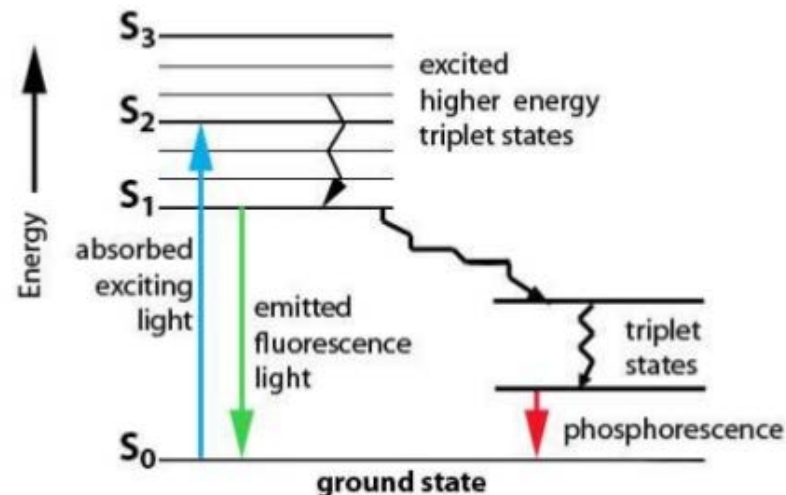


A fluoreszcencia és a foszforeszcencia között az alapvető különbség a gerjesztett állapot élettartamában van.

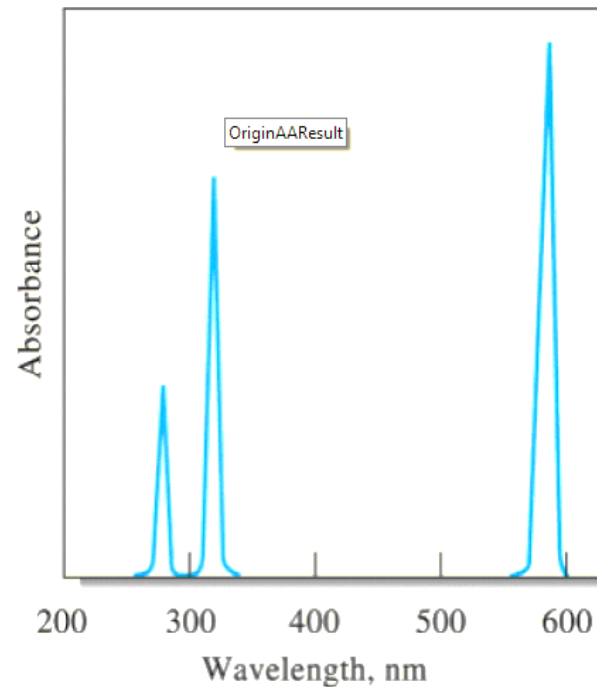
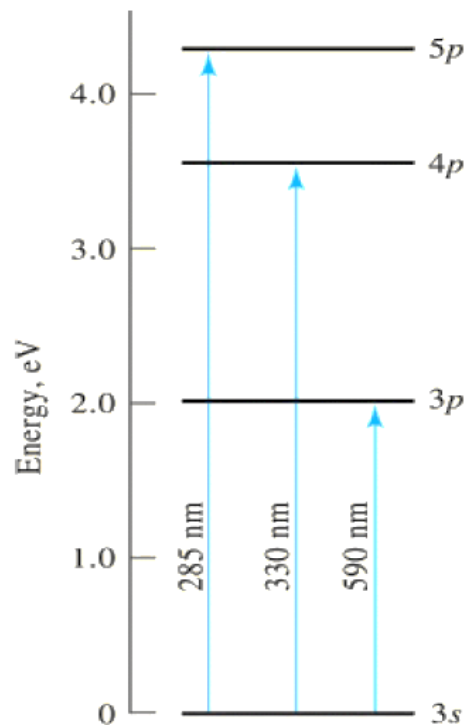
Fluoreszcencia: fényemisszió a gerjesztés után megszűnik.

Foszforeszcencia: gerjesztő hatás megszűnése után még hosszabb ideig képesek fényt kibocsátani.

FLOURESCENCE & PHOSPHORESCENCE

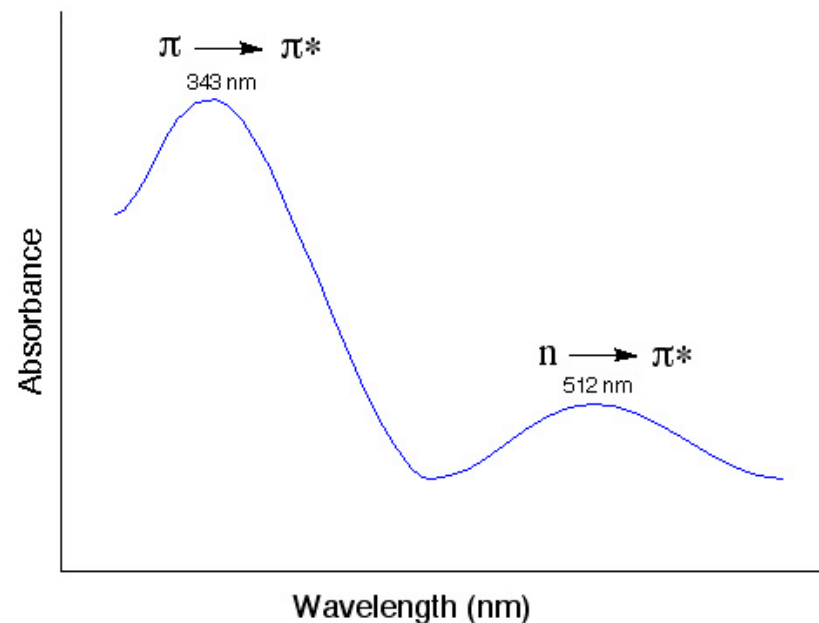
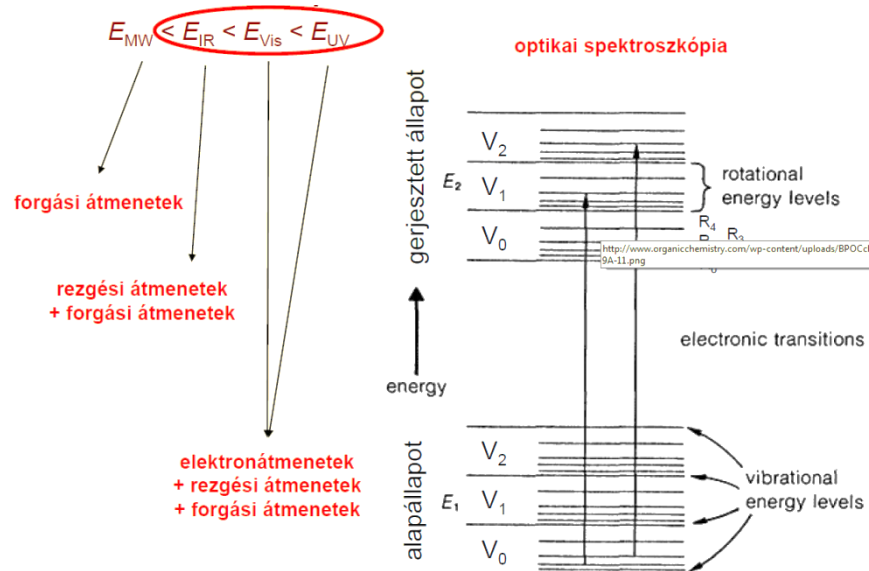


Vonalas spektrum: szabad atomok



Csak az elektronok gerjesztődnek, ezért a spektrum vonalas.

Sávos spektrum: molekulák



A molekulaszpektrumok sávosak: sok energiaszint (forgási, rezgési, elektrongerjesztési) együttesen jelentkezik, a vonalak összemosódnak

$$E = E_{\text{rot}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{elektron}}$$

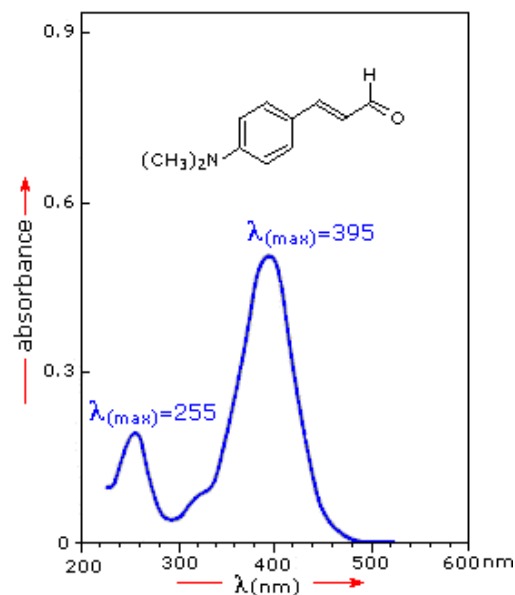
Optikai módszerek

Hullámhossz-tartomány		Sugárzás és anyag kölcsönhatása	Analitikai módszer
Gamma	$0,5 - 10\text{ pm}$	Magátmenetek	Mössbauer-spektroszkópia
Röntgen (X-ray)	$0,01 - 10\text{ nm}$	Belső elektronátmenetek (ionizáció)	Röntgenspektroszkópia
Távoli ultraibolya (FUV)	$10 - 180\text{ nm}$	Vegyértékelektronok gerjesztése	Spektrofotometria
Ultraibolya (UV)	$180 - 350\text{ nm}$		
Látható (VIS)	$350 - 780\text{ nm}$		
Közeli infravörös (NIR)	$780 - 1000\text{ nm}$	Rezgési és forgási átmenetek	IR-spektroszkópia
Infravörös (IR)	$1 - 30\text{ }\mu\text{m}$		
Távoli infravörös (FIR)	$30 - 300\text{ }\mu\text{m}$	Forgási átmenetek	
Mikrohullámok	$0,3\text{ mm} - 1\text{ m}$	Forgási átmenetek, elektronspin átmenetek	Mikrohullámú spektroszkópia
Rádióhullámok	$1 - 300\text{ m}$	Magspin átmenetek	NMR

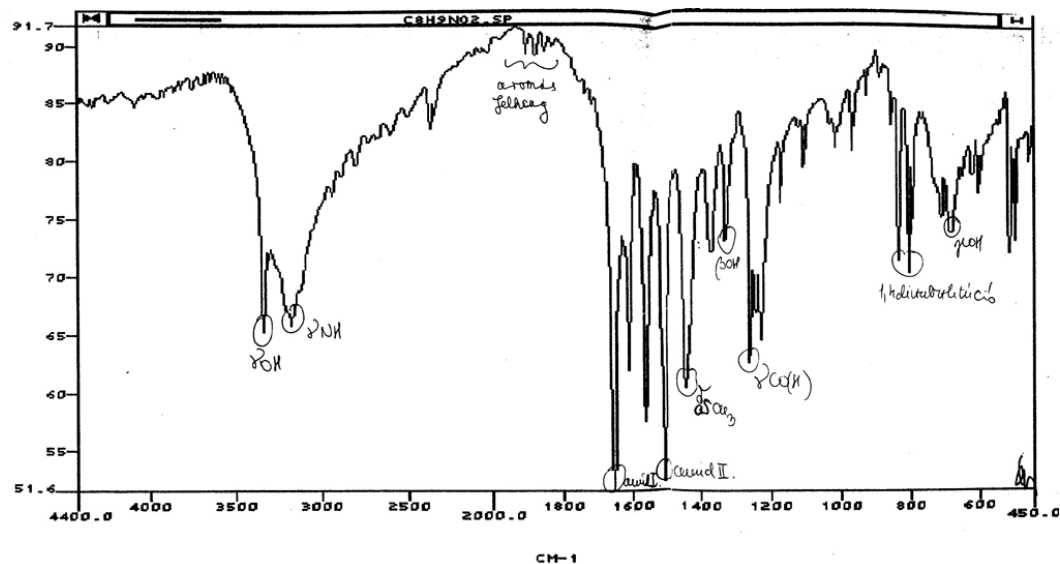
Spektrum

Hullámhossz, hullámszám, frekvencia függvényében ábrázolt analitikai jel (intenzitás vagy abszorbanca)

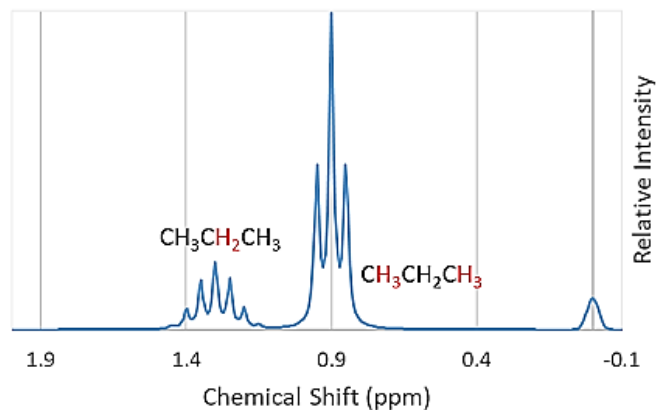
UV spektrum



IR spektrum



NMR spektrum



A spektroszkópia főbb területei

1. Atomspektroszkópia

Atomabszorpciós spektroszkópia (AAS/OAS)

Atom emissziós spektroszkópia (AES/OES)

Atomfluoreszcens spektroszkópia (AFS)

Gamma-spektroszkópia

Mössbauer-spektroszkópia

Elektronspektroszkópia

Fotoelektron-spektroszkópia röntgen-hullámokkal (XPS)

Ultraibolya fotoelektron-spektroszkópia (UPS)

Auger-elektron-spektroszkópia (AES)

Röntgenspektroszkópia (XRS)

A spektroszkópia főbb területei

2. Molekulaspektroszkópia

Frekvenciamoduláció-spektroszkópia

Infravörös spektroszkópia (IR)

Raman-spektroszkópia

ATR-spektroszkópia

Magrezonancia-spektroszkópia (NMR)

Elektronspinrezonancia (ESR/EPR)

Endor-spektroszkópia (ENDOR)

Mikrohullámú spektroszkópia

UV/VIS spektroszkópia (UV/VIS)

3. Tömegspektrometria (MS)

4. Ultrarövid idejű spektroszkópia

5. Lézerspektroszkópia

Lézerindukált fluoreszcencia

6. Impedancia spektroszkópia

7. Ionspektroszkópia

Másodlagos tömegspektrometria (SIMS)