

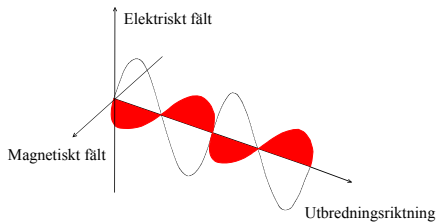
SPEKTROSKOPI (1)

Kemisk mätteknik
CSL
Analytisk kemi, KTH



Kemivärlden 2005

Ljus - en vågrörelse



$c = v\lambda = 3.00 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
Gäller i vakuum

Brytningsindex n_1 ett förhållande mellan
hastigheter $n_1 = c/v_1$

Elektromagnetisk strålning

- Klassiska vågmodellen
- Kvantteori, energiknippen, fotoner

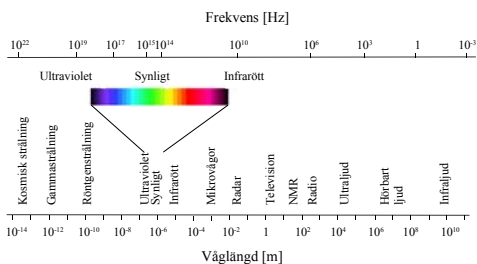
$$c = v \cdot \lambda \quad 3,0 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

En foton har energin:

$$E = h \cdot \nu$$

$h = \text{Plancks konst } 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

Det elektromagnetiska spektrumet



$$E = h\nu \quad \nu = c/\lambda$$

Synligt ljus

Våglängd nm	Observerad färg	Absorberat ljus
400-435	Violett	Gul-grön
435-480	Blå	Gul
480-490	Blå-grön	Orange
490-500	Grön-blå	Röd
500-560	Grön	Purpurröd
560-580	Gul-grön	Violett
580-595	Gul	Blå
595-650	Orange	Blå-grön
650-750	Röd	Grön-blå

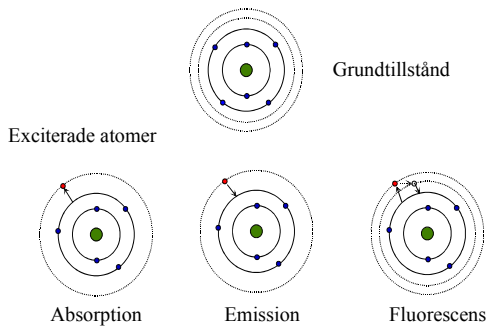
Absorption

- Excitation: $M + h\nu \rightleftharpoons M^*$
- Relaxation: $M^* \rightleftharpoons M + \text{värme}$
eller fotokemiskt sönderfall
eller sekundär strålning

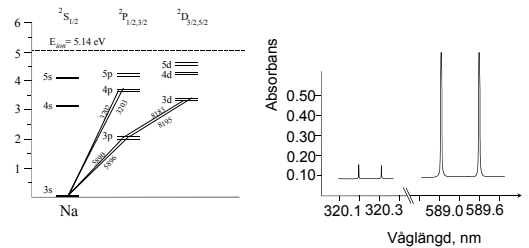
Emission

- Excitation
- Kort livstid (mikro - nano s)
- $M^* \rightleftharpoons M + h\nu$
- Emissionspektra
linje, band, kontinuerliga
- Fluorescens, fosforescens

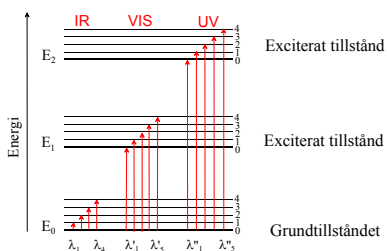
Bohr-modellen för atomär spektroskopi



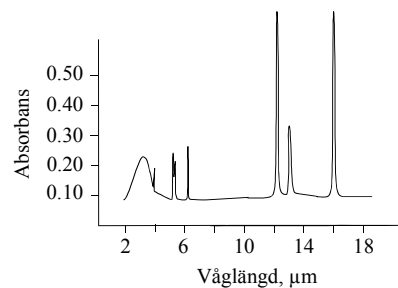
Energivådiagram-atomspektrum



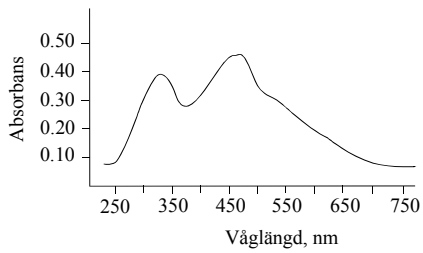
Energivådiagram - molekyler



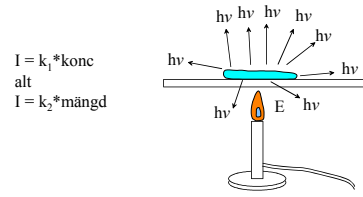
IR-Spektrum



UV-Vis Spektrum

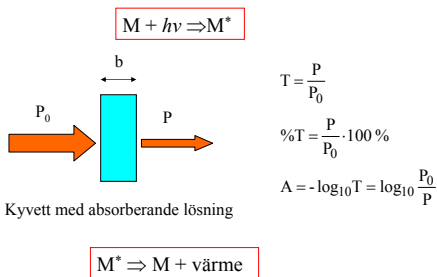


Emission av strålning

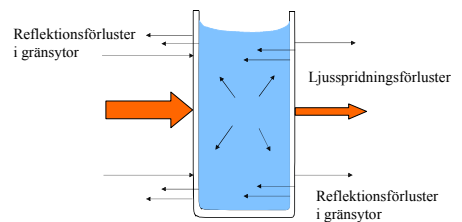


Linjäriteten bestäms av detektorns linjäritet

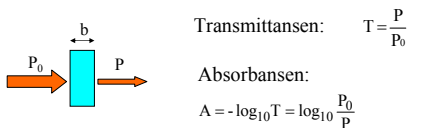
Absorption av strålning



Allt är icke önskad absorption



Kvantitativ spektroskopi



Beers lag:

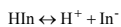
$A = a \cdot b \cdot c$ Om halten ges i t.ex. g/L - a har då enheten L/(g*cm)
 $A = \epsilon \cdot b \cdot c$ Om halten ges i molar - ϵ har då enheten L/(mol*cm)

a resp. ϵ beror av vilket ämne det är och av våglängden

Avvikelser från Beers lag

- Verkliga avvikelser.
- Kemiska avvikelser.
- Instrumentella avvikelser.

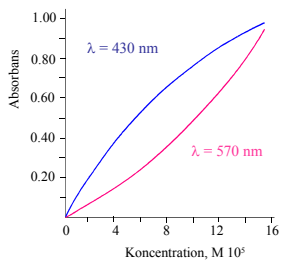
Kemisk störning av Beers lag



$$K_a = 1.42 \times 10^{-5}$$

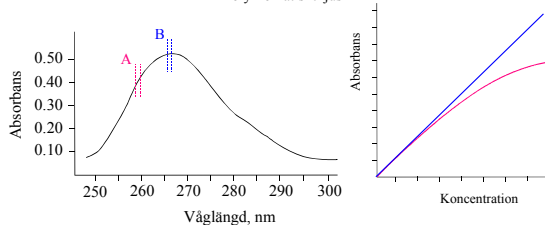
	ϵ_{430}	ϵ_{570}
HIn	$6.30 \cdot 10^2$	$7.12 \cdot 10^3$
In	$2.06 \cdot 10^4$	$9.61 \cdot 10^2$

Absorbans från olika komponenter i provet adderas

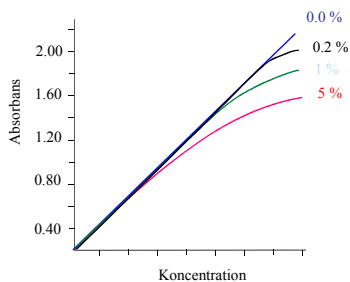


Instrumentell störning av Beers lag

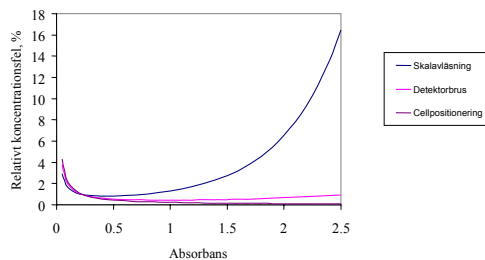
Polykromatiskt ljus



Ströljuseffekten



Osäkerhet vid spektrofotometri



Spektrofotometrisk instrumentering



- 🖥 Dator
- 🖨 Printer
- 🖨 x/t skrivare

Strålningskällan

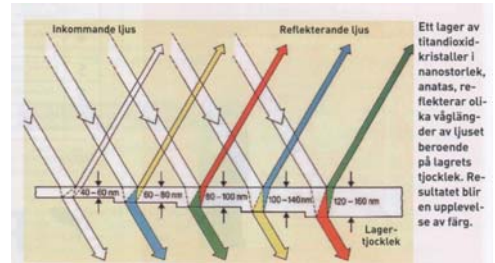
- Bredbandiga
- Smalbandiga, monokromatiska

Provbehållaren

Vilka krav ställs på den?



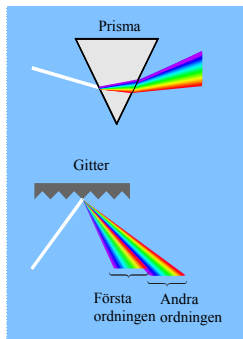
Påfågelfjädrarna



Kemivärlden 2006

Olika dispersiva element

- Icke linjär dispersion
- Temperaturkänslig
- Linjär dispersion
- Överlagrade ordningar

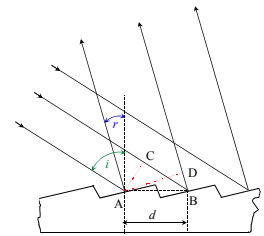


Reflektionsgitter

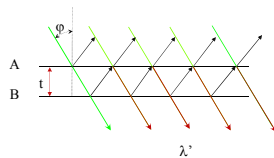
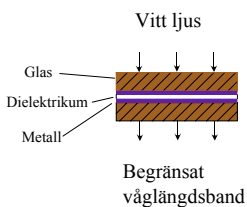
Förstärkning av interferens om skillnaden i våglängd mellan två strålar är en multipel av λ

$$CB + BD = n\lambda$$

$$n\lambda = d(\sin(i) + \sin(r))$$



Interferensfilter

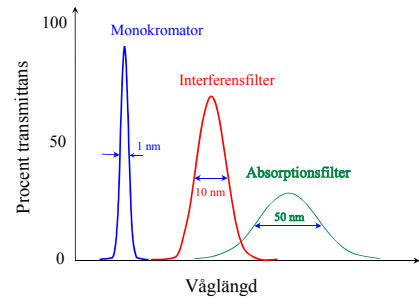


Våglängd genom dielektrikumet = $t/\cos \phi$

$$n\lambda' = 2t/\cos \phi \approx 2t \text{ när } \phi \rightarrow 0$$

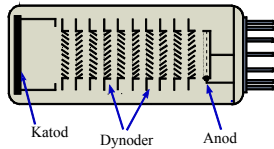
$$\lambda = \lambda' \cdot n \iff \lambda = 2t \cdot n$$

Val av bandbredd



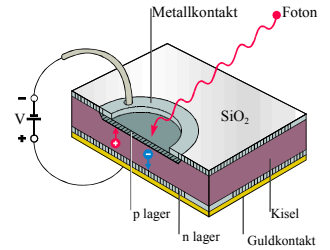
Fotomultiplikator

- Hög känslighet vid låga ljusintensiteter
- Högt signal/brus förhållande
- Stötkänslig



Kisel-fotodiod

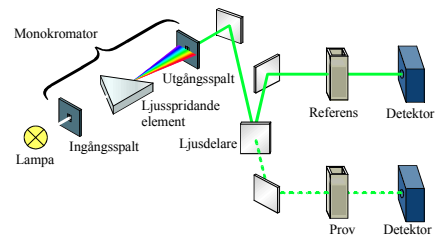
- Brett dynamiskt område
- Mycket högt signal/brus förhållande vid höga intensiteter
- Solid state



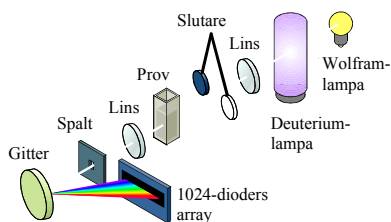
IR-detektorer

- Lägre energi än vid UV-vis kräver andra detektorer. Bygger på att värmeenergi omvandlas till elektrisk energi.
- Thermocouple, två konduktorer.
- Ferroelektriskt material, temperaturberoende polarisering.
- Fotokonduktiv detektor, halvledare påverkas.

Konventionell spektrofotometer



Diod-array spektrofotometer



Diod array detektor

- Brett dynamiskt område
- Mycket högt signal/brus förhållande vid höga intensiteter
- Solid state
- Mångkanalsmätning

