

# Εργαστήριο Αρχών Ενόργανης Ανάλυσης

## Εργαστηριακή Άσκηση 3: Φασματοσκοπία UV-vis

Η παρουσίαση που ακολουθεί προορίζεται για συμπληρωματικό ενημερωτικό υλικό των φοιτητών που παρακολούθησαν το εργαστήριο.

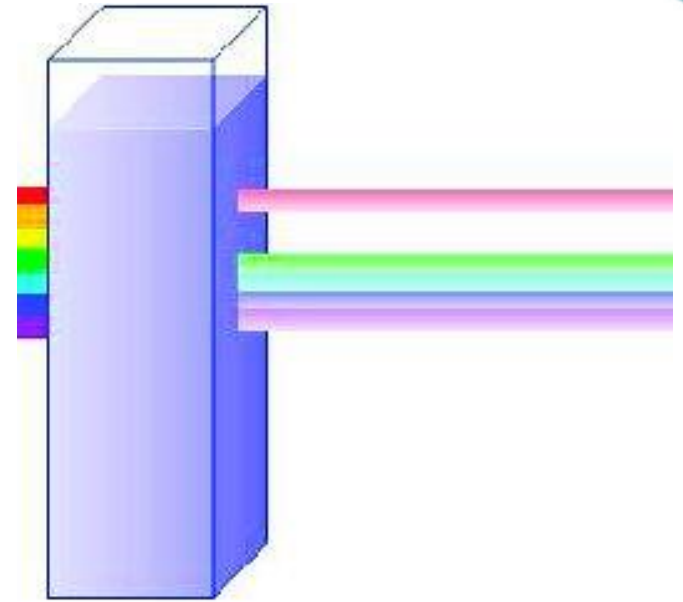
Οι εικόνες, η ύλη και το υλικό δεν είναι στο σύνολό τους πρωτότυπα και βασίζονται στις σημειώσεις και σε αρχεία που είναι ανεβασμένα στο eclass του μαθήματος και/ή στο διαδίκτυο.

**Ματιάδης Δημήτρης**  
Χημικός

# Στόχοι εργαστηριακής άσκησης

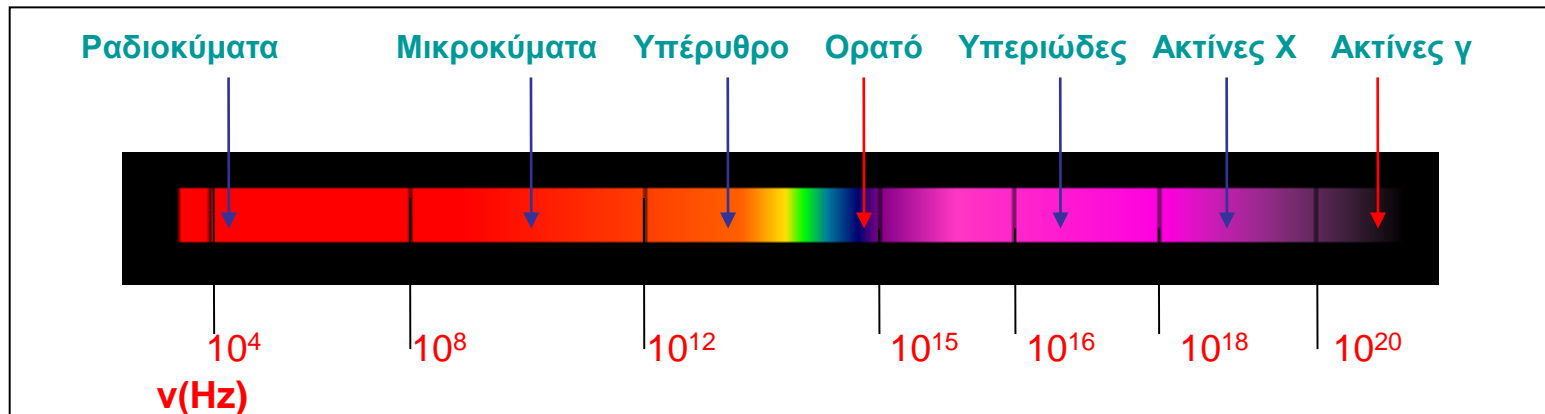
Μετά την ολοκλήρωση του μαθήματος θα είστε σε θέση να κατανοείτε:

- ✓ την έννοια της φασματοσκοπίας
- ✓ Τη φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis)
- ✓ τις εφαρμογές της μεθόδου
- ✓ πώς να χρησιμοποιείτε το όργανο
- ✓ πώς να αξιοποιείτε τις μετρήσεις για ποσοτικό προσδιορισμό



# Φασματοσκοπία

Είναι η μελέτη της **αλληλεπίδρασης** του **φωτός** με την **ύλη** με σκοπό την αποτίμηση της δομής της ύλης, τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό μειγμάτων διαφόρων ουσιών κ.λπ. Διακρίνεται σε διάφορα είδη ανάλογα με το είδος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που αλληλεπιδρά με την ύλη σε κάθε περίπτωση.



Η επίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην ύλη εξαρτάται από την ενέργεια της πρώτης.

## Φασματοσκοπική Μέθοδος

XRD

UV-Vis

IR

NMR

## Χρησιμοποιούμενη Ενέργεια

Ακτίνες Χ (Röntgen)

Υπεριώδης – Ορατή Ακτινοβολία

Υπέρυθρη Ακτινοβολία

Ραδιοκύματα

# Φασματοσκοπία

Γενικά οι φασματοσκοπικές μέθοδοι χημικής ανάλυσης, όπου ανήκει και η φασματοφωτομετρία UV-VIS, χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την επίλυση διαφόρων χημικών προβλημάτων, που σχετίζονται με τη δομή, την κινητική, την ταυτοποίηση, την ποσοτική ανάλυση διαφόρων ενώσεων, κ.α. Τα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων είναι:

- χρησιμοποιούμε μικρή ποσότητα δείγματος
- δεν καταστρέφεται στο τέλος της ανάλυσης
- μεγάλη ακρίβεια και ευαισθησία
- μικρός χρόνος μέτρησης

# Φασματοσκοπία

Όταν ένα σύστημα απορροφά ενέργεια, τότε διεγείρεται από τη βασική του κατάσταση σε μία διεγερμένη κατάσταση, ενώ, όταν από μία διεγερμένη κατάσταση επανέρχεται στη βασική ή σε μια άλλη ενδιάμεση ενεργειακή κατάσταση, τότε αποβάλλει ενέργεια. Έτσι, κάθε μεταπήδηση ηλεκτρονίων από μια ενεργειακή στάθμη σε μια άλλη (μέσα στα άτομα ή στα μόρια) και κάθε περιστροφική κίνηση και δόνηση ομάδων ατόμων και μορίων, έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση ή την αποβολή ενέργειας. Οι ενεργειακές αυτές μεταβολές γίνονται με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με χαρακτηριστικό μήκος κύματος ή συχνότητα ανάλογα με το είδος της ηλεκτρονικής μετάπτωσης ή της μοριακής κίνησης.

Η φασματοσκοπία ασχολείται με τον προσδιορισμό της συχνότητας ή του μήκους κύματος της απορροφούμενης ή εκπεμπόμενης ακτινοβολίας καθώς και με τον καθορισμό των σχέσεων και των νόμων που διέπουν τις μεταβολές αυτές.

Η φασματοφωτομετρία είναι ένα τμήμα της φασματοσκοπίας, που μελετά τις ποσοτικές σχέσεις που διέπουν την ένταση της απορροφούμενης (ή εκπεμπόμενης) ακτινοβολίας και τους νόμους της απορρόφησης του φωτός.

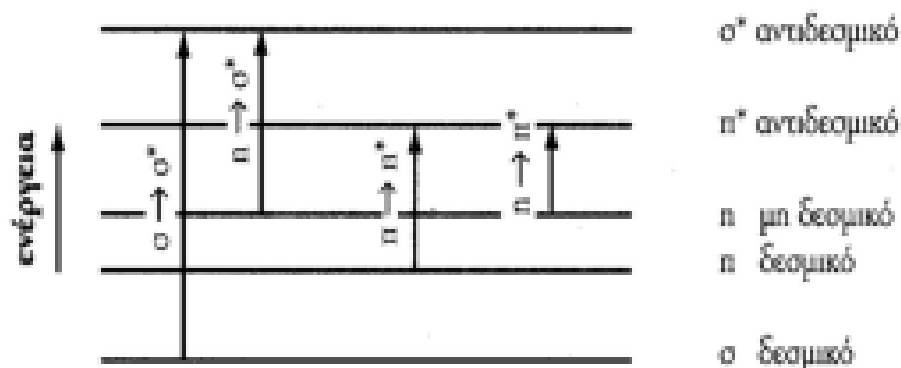
# Φασματοσκοπία UV-vis

- Αναφέρεται στην απορρόφηση μονοχρωματικής ακτινοβολίας από τα συστατικά του δείγματος στην περιοχή UV (190-400 nm) και την ορατή περιοχή (400-780 nm).

- Τα φάσματα UV-VIS δίνουν πληροφορίες για ορισμένες ομάδες του μορίου (χρωμοφόρες ομάδες) που απορροφούν ακτινοβολία.

- Με την απορρόφηση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας προκύπτουν ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις σε μοριακά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας.

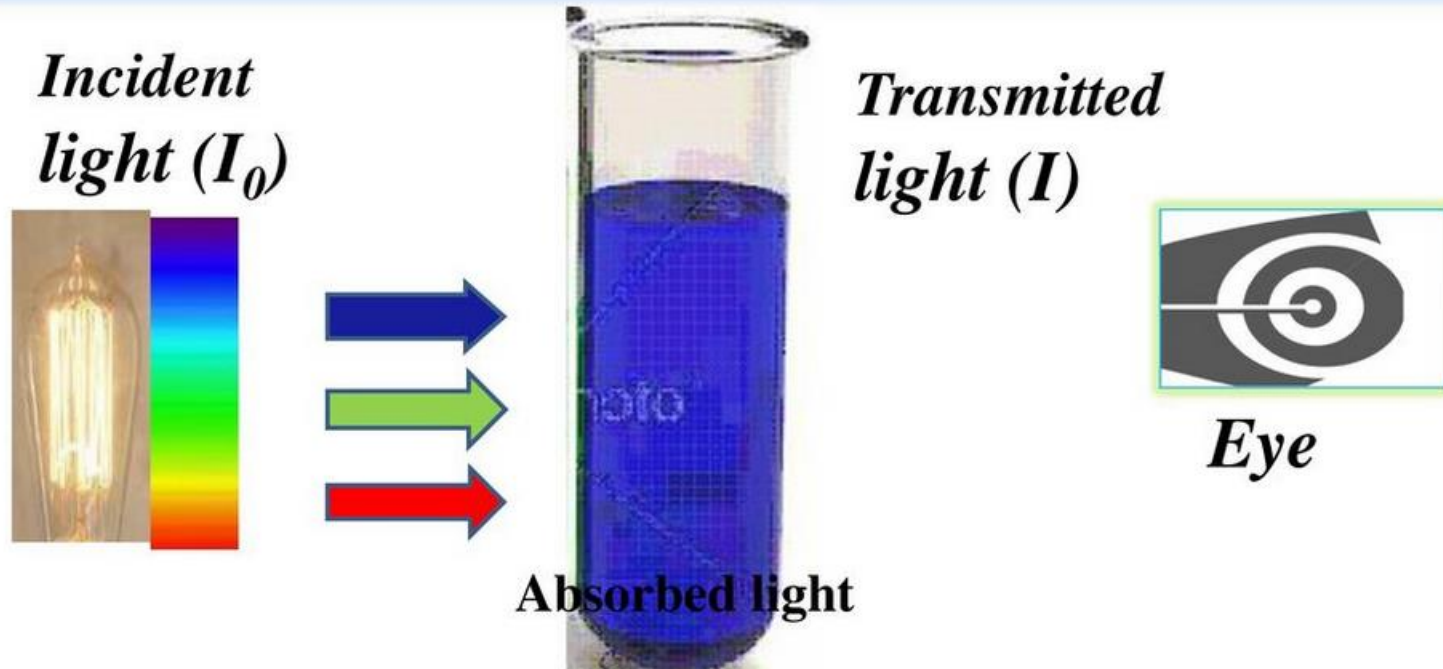
χρωμοφόρος ομάδα	ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις	$\lambda_{\max}$ / nm
-C-C-	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150
-O-	$n \rightarrow \sigma^*$	185
-N-	$n \rightarrow \sigma^*$	195
-S-	$n \rightarrow \sigma^*$	195
>C=O	$n \rightarrow \pi^*$	190
	$\pi \rightarrow \pi^*$	300
>C=C<	$\pi \rightarrow \pi^*$	190



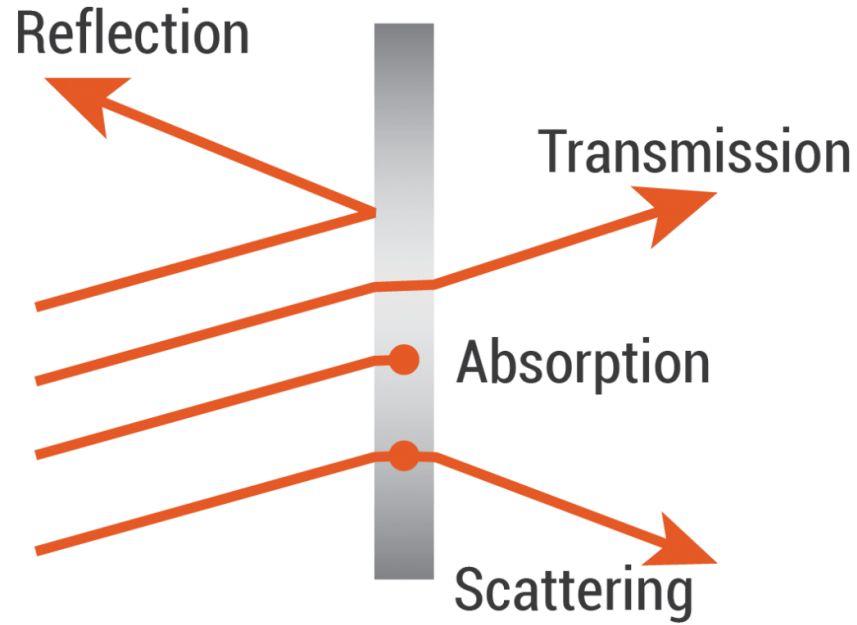
Παραδείγματα ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων που προκαλούνται με υπεριώδη ακτινοβολία.

# Φασματοσκοπία UV-vis

Κάθε διάλυμα που περιέχει μία χημική ένωση που απορροφάει ακτινοβολία στη περιοχή του ορατού (~380-750 nm) θα το βλέπει ως έγχρωμο το ανθρώπινο μάτι

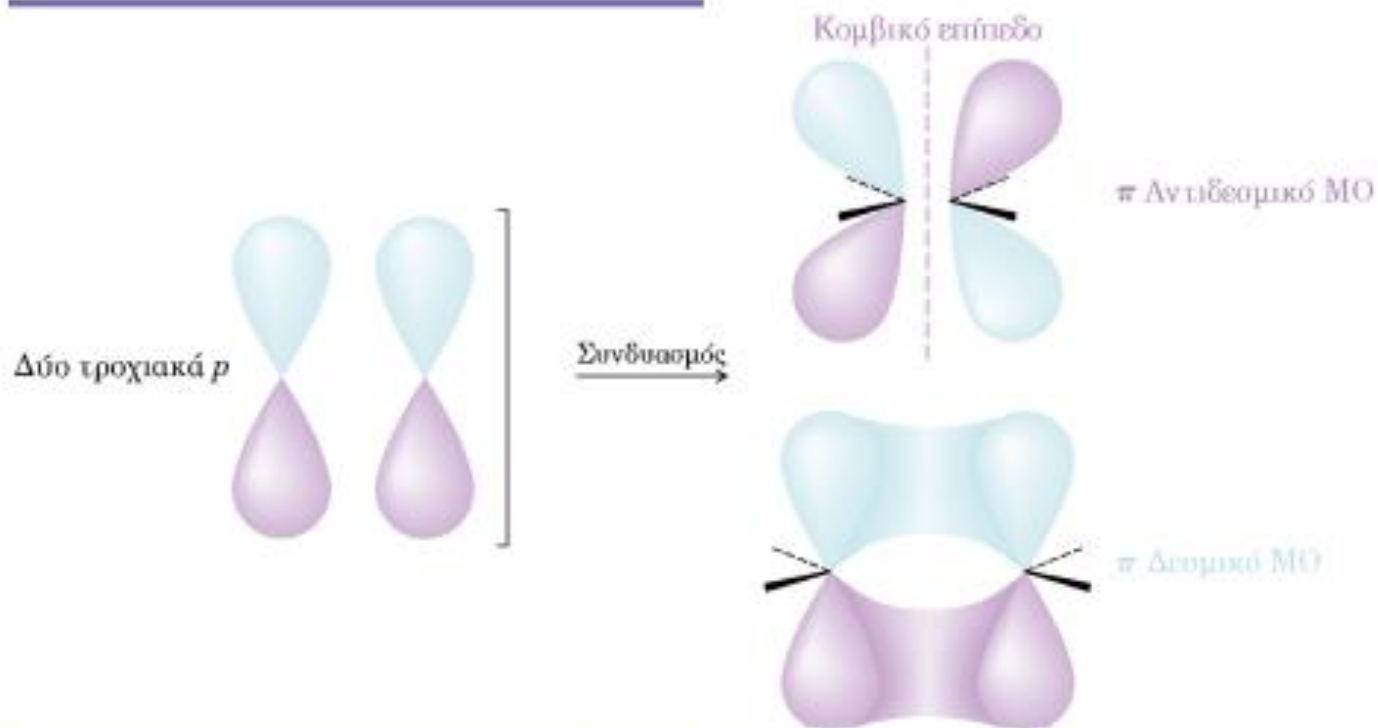


# Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας - ύλης



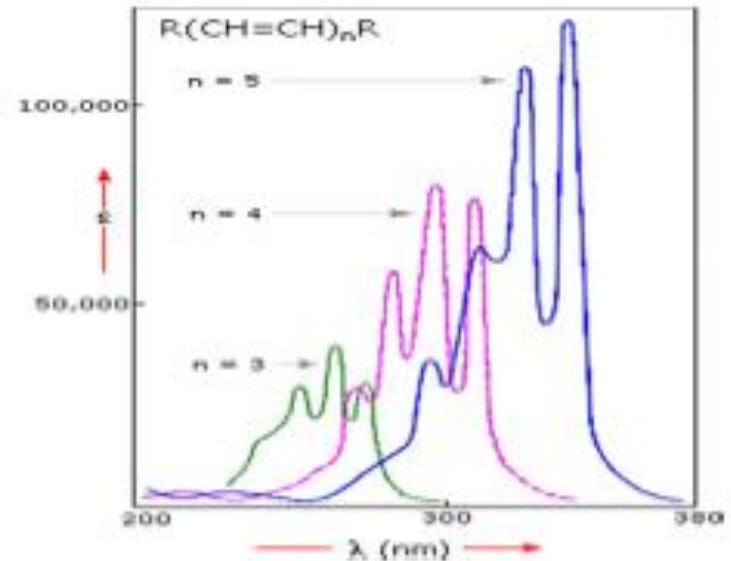
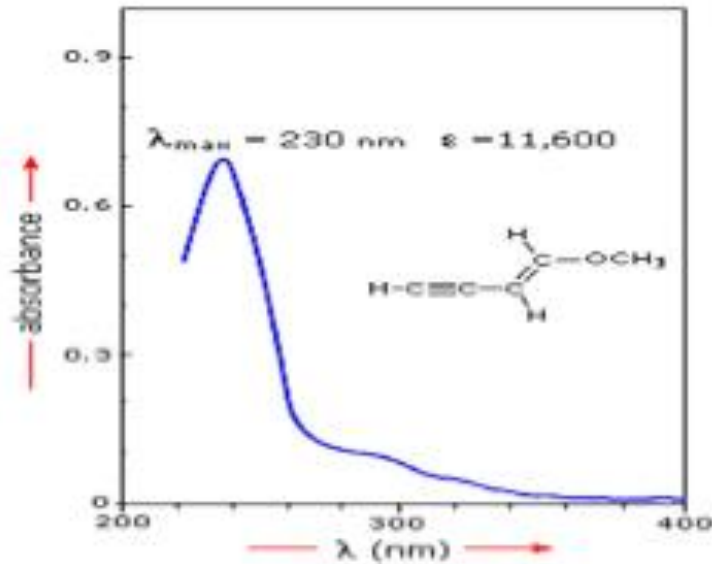
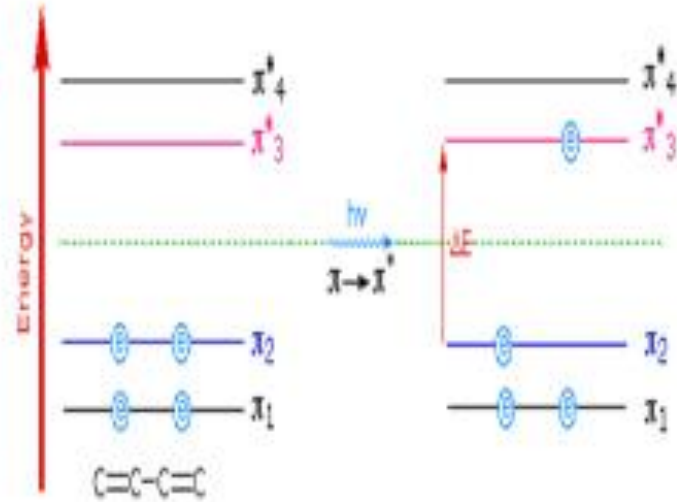
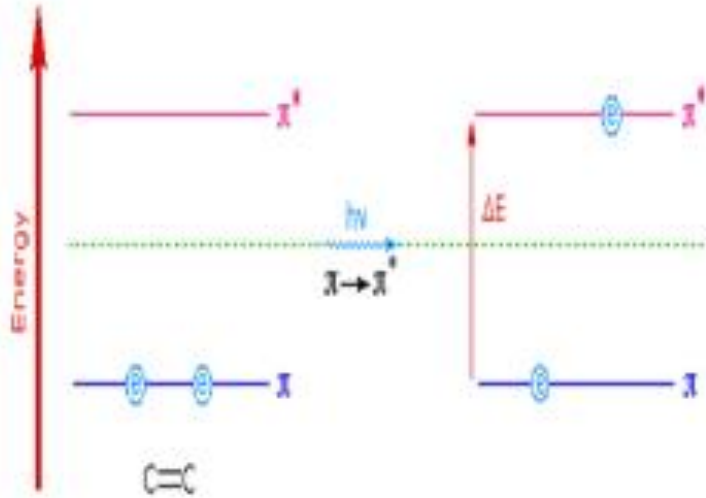


## Φασματοφωτομετρία ορατού - υπεριώδους (UV)



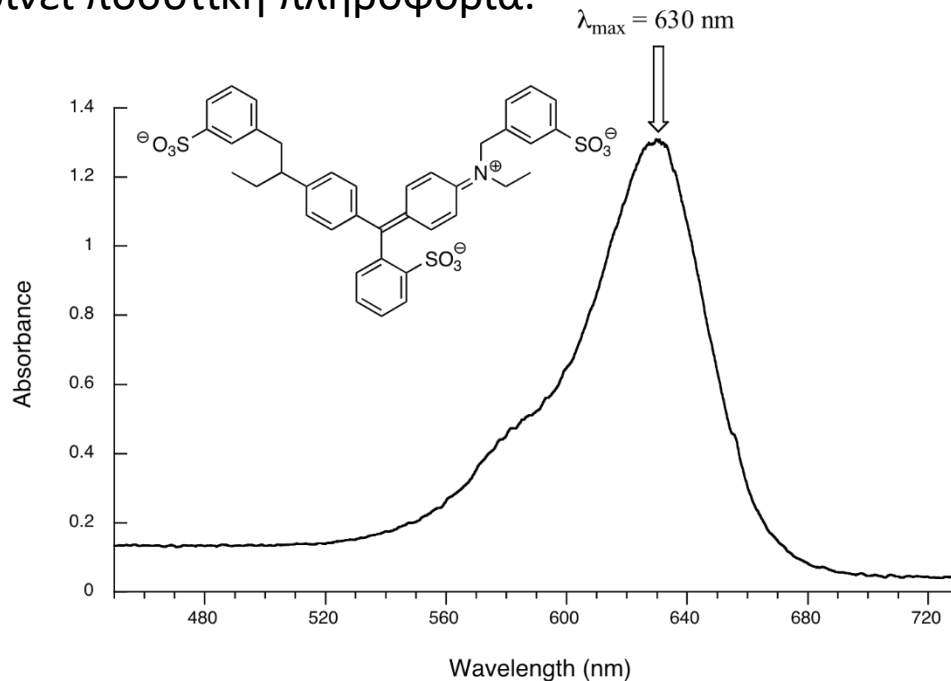
**Σχήμα 1.19** Μια περιγραφή μοριακών τροχιακών του  $\pi$  δεσμού C–C. Το  $\pi$  δεσμικό MO είναι αποτέλεσμα ενός προσθετικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών και είναι κατειλημμένο. Το  $\pi$  αντιδεσμικό MO είναι αποτέλεσμα ενός αφαιρετικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών και είναι κενό.

# Φασματοσκοπία UV-vis



# Φάσματα

Η γραφική απεικόνιση της απορρόφησης ενός διαλύματος σε σχέση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας δίνει το φάσμα απορρόφησης της διαλυμένης ουσίας. Το μήκος κύματος στο οποίο παρατηρείται το μεγαλύτερο ποσοστό απορρόφησης, ονομάζεται μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης και συμβολίζεται με  $\lambda_{\max}$ . Η τιμή του  $\lambda_{\max}$  είναι χαρακτηριστική της ουσίας, άρα μας δίνει ποιοτική πληροφορία. Το εμβαδόν της κορυφής του φάσματος σχετίζεται με τη ποσότητα της ουσίας, άρα δίνει ποσοτική πληροφορία.



**Εικόνα:** Χαρακτηριστικό παράδειγμα φάσματος απορρόφησης UV-vis χρωμοφόρας ένωσης

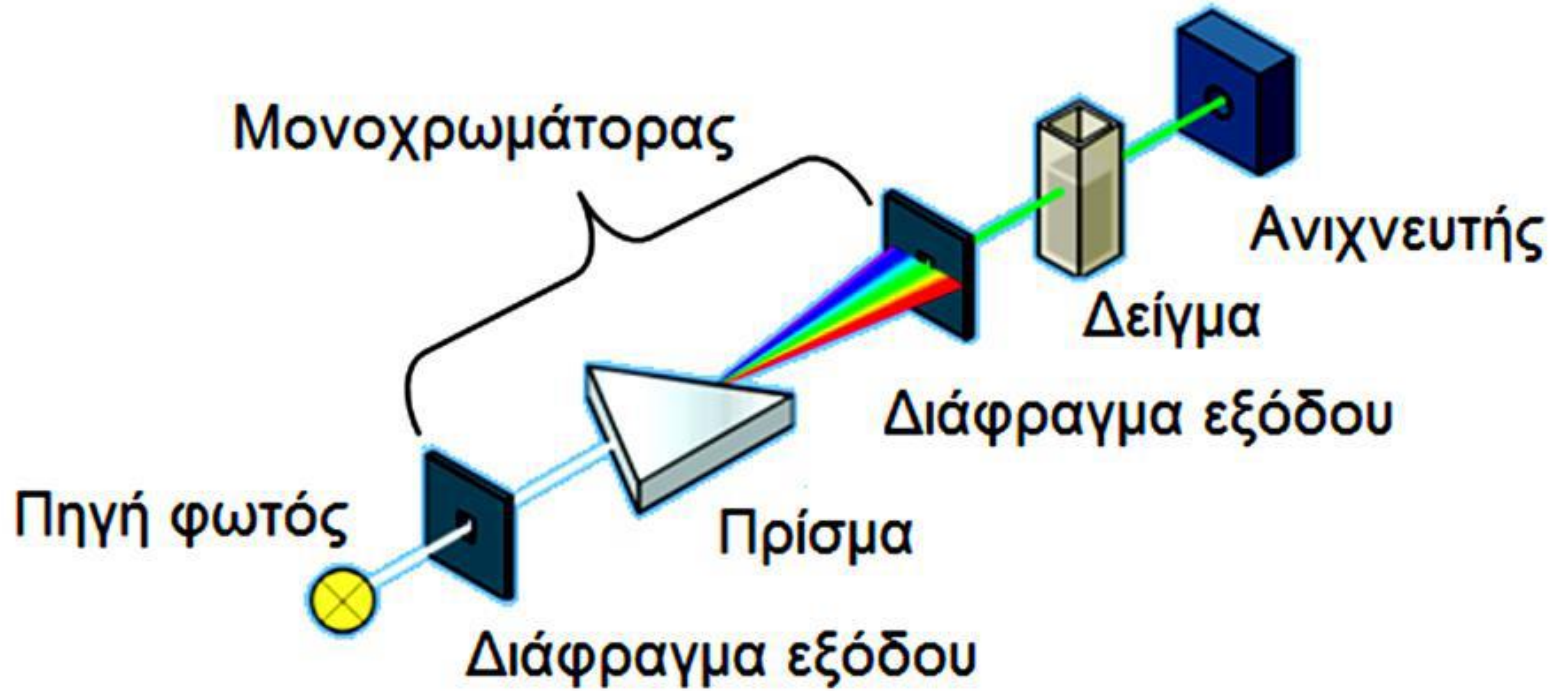
# Φασματοσκοπία UV-vis

## Φασματοφωτόμετρο:

Όργανο, το οποίο μπορεί να μετρήσει την ένταση της ακτινοβολίας που απορροφάται σε ένα ή περισσότερα επιλεγμένα μήκη κύματος



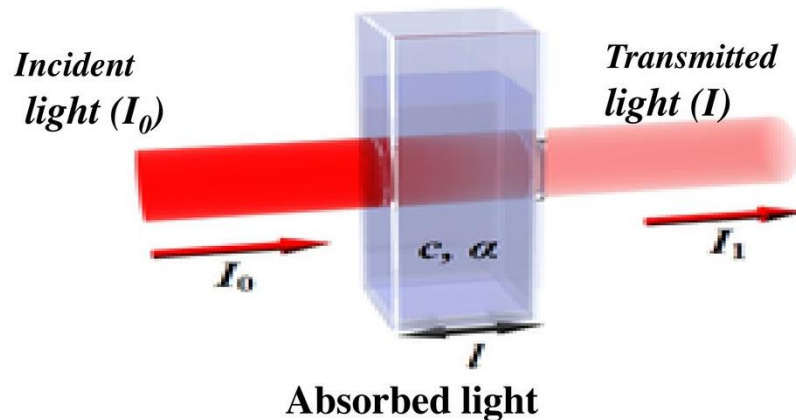
# Οργανολογία UV-vis



# Αρχή της μεθόδου

Οι ποσοτικές μετρήσεις που δίνει η φασματοφωτομετρία UV-VIS στηρίζεται στο ότι η απορρόφηση της ακτινοβολίας εξαρτάται από την ποσότητα της ουσίας που απορροφά την ακτινοβολία.

## Definitions & Symbols



**Εικόνα.** Ακτινοβολία διερχόμενη μέσα από κυψελίδα η οποία περιέχει διάλυμα δείγματος.

# Αρχή της μεθόδου

Σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert ισχύει:

$$I = I_0 e^{-\alpha C l}$$

Όπου  $I_0$  η αρχική ένταση της ακτινοβολίας,  $I$  η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας,  $c$  η συγκέντρωση του διαλύματος,  $l$  η διαδρομή που κάνει η ακτινοβολία μέσα στο διάλυμα και  $\alpha$  ο συντελεστής απορρόφησης, ο οποίος εξαρτάται από το μόριο ή ιόν που απορροφά σε ορισμένο διαλύτη και από τη συχνότητα της ακτινοβολίας.

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει (όπου :  $\varepsilon = \frac{\alpha}{2.303}$  )

$$\log \frac{I}{I_0} = -\varepsilon C l$$

Το γινόμενο  $\varepsilon C l$  ονομάζεται απορρόφηση  $A$ , absorbance.

$$A = \varepsilon C l$$

Ο νόμος Beer-Lambert ισχύει γενικά για αραιά διαλύματα.

**Φυσική σημασία της έντασης της απορρόφησης:**

Περισσότερα μόρια διαλυμένης ουσίας (μεγαλύτερη συγκέντρωση)  $\rightarrow$  περισσότερο φως απορροφάται





# Επιλογές Λειτουργίας

Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιείται στην άσκηση διαθέτει τρεις επιλογές λειτουργίας. **α) photometry.** Αυτός ο τρόπος λειτουργίας αντιστοιχεί στη μέτρηση της απορρόφησης ενός διαλύματος **σε μια ορισμένη τιμή μήκους κύματος** που επιλέγεται από τον χρήστη **β) wavelength scan.** Με αυτόν τον τρόπο λειτουργίας λαμβάνεται μια σειρά τιμών απορρόφησης για **μια περιοχή τιμών μήκους**, δηλαδή λαμβάνεται **φάσμα απορρόφησης** **γ) time scan.** Στην περίπτωση αυτή λαμβάνονται τιμές απορρόφησης με το χρόνο σε κάποιο συγκεκριμένο μήκος κύματος. Στη συγκεκριμένη άσκηση θα επιλέξουμε τον πρώτο τρόπο λειτουργίας.

# Πειραματική πορεία

Τα βήματα που ακολουθούμε για τη λήψη φάσματος είναι τα παρακάτω:

- Ανάβουμε το όργανο 15-20 λεπτά πριν κάνουμε μέτρηση για να θερμανθεί η λυχνία σε θερμοκρασία λειτουργίας
- Ετοιμάζουμε τα δείγματά μας
- Επιλέγουμε σωστό τύπο κυψελίδας (πλαστική, από γυαλί ή από χαλαζία)
- Η κυψελίδα πριν από κάθε μέτρηση πλένεται σχολαστικά με απιονισμένο νερό και μετά με ποσότητα από το διάλυμα
- Η κυψελίδα θα πρέπει να είναι στεγνή εξωτερικά και το διάλυμα που περιέχει να είναι διαυγές
- Ρυθμίζουμε το όργανο
- Λαμβάνουμε μέτρηση με το τυφλό για τη ρύθμιση του 0 της απορρόφησης (100% διαπερατότητα) προσέχοντας να πιάνουμε την κυψελίδα από τις μη διαυγείς πλευρές
- Επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία για τα δείγματα
- (Περισσότερες λεπτομέρειες στο συνοδευτικό αρχείο)

<https://www.youtube.com/watch?v=s5uIVQGFDE4>