METODY BADAŃ SKŁADU CHEMICZNEGO

SPEKTROSKOPIA

- jest nauką zajmującą się oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego z materią.

W metodach spektroanalitycznych wykorzystuje się pomiar natężenia promieniowania absorbowanego lub emitowanego przez cząsteczki lub atomy.

Promieniowanie elektromagnetyczne

Promieniowanie elektromagnetyczne ma charakter ***fali*** o określonej **prędkości** (**długości** x **częstości**), rozchodzenia się oraz **amplitudzie**.

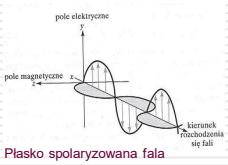
Promieniowanie świetlne oznacza ściśle zakres ***światła widzialnego***, czasami obejmuje także zakres ***nadfioletu*** i ***podczerwieni***.

W przeciwieństwie do fal akustycznych światło nie wymaga medium transportującego.

Teoria korpuskularna opisuje promieniowanie elektromagnetyczne jako zbiór ściśle określonych ***porcji energii*** lub ***cząstek***, nazywanych fotonami lub kwantami.

Podobna dwoistość występuje w przypadku strumienia elektronów, protonów i innych cząstek elementarnych, dla których obserwuje się interferencję, dyfrakcję czyli efekty typowe dla fali.

Właściwości falowe promieniowania



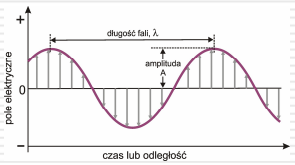
Płasko spolaryzowana fala poruszająca się wzdłuż osi X.

Fala elektromagnetyczna to rozchodzące się w czasie i przestrzeni spójne oscylacje pól elektrycznego i magnetycznego.

Płaszczyzna oscylacji pola elektrycznego jest prostopadła do płaszczyzny drgań pola magnetycznego.

Amplituda fali jest wielkością wektorową i określa ***siłę pola*** elektrycznego lub magnetycznego w punkcie maksimum fali.

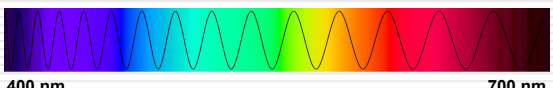
Długość fali, λ, jest to liniowa odległość pomiędzy kolejnymi maksimami lub minimami fali.



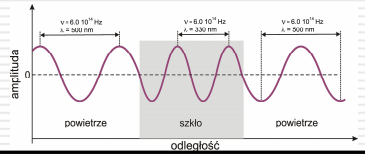
Okres fali elektromagnetycznej, ***p***, jest to czas w sekundach potrzebny do przejścia kolejnych maksimów lub minimów fali przez punkt w przestrzeni.

Częstość, ***ν***, jest to liczba oscylacji wektora pola elektrycznego w jednostce czasu (1 s), równa *1/p*. Jednostką jest herz (***Hz***), 1 Hz = 1 s^{-1}.

Częstość wiązki promieniowania elektromagnetycznego nie zależy od ośrodka w jakim rozchodzi się promieniowanie.



400 nm **700 nm**



Iloczyn częstości, ***ν***, i długości fali, λ, odpowiada ***prędkości***, ***u***, rozchodzenia się fali, wyrażanej w jednostkach długości na jednostkę czasu (*cm·s⁻¹* lub *m·s⁻¹*).

$$u = \upsilon \cdot \lambda$$

Zarówno prędkość rozchodzenia się jak i długość fali zależą od rodzaju ośrodka.

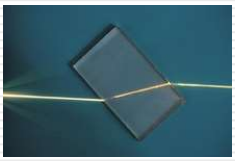
Światło porusza się z największą prędkością w próżni:

$$c = \upsilon\lambda = 3.00 \cdot 10^{8}\, m \cdot s^{-1} = 3.00 \cdot 10^{10}\, cm \cdot s^{-1}$$

W ośrodkach materialnych światło porusza się z prędkością mniejszą niż, ***c***, z powodu ***oddziaływania*** pola elektromagnetycznego z elektronami obecnymi w atomach i cząsteczkach danego ośrodka.

Stosunek prędkości rozchodzenia się fali w próżni, ***c***, do prędkości fali w ośrodku materialnym, ***u***, to tzw. ***bezwzględny współczynnik załamania***, ***n***.

$$n = \frac{c}{u}$$



Współczynnik załamania, ***n***, określa efektywność oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z ośrodkiem.

Inną wielkością opisującą promieniowanie elektromagnetyczne jest liczba falowa, $\bar{\nu}$, definiowana jako **liczba fal** na **jeden centymetr** i równa $1/\lambda$. Jednostką ν jest cm^{-1}.

Zakres długości fal promieniowania elektromagnetycznego obejmuje bardzo krótkie fale promieniowania kosmicznego, ($\lambda \sim 10^{-14}$ ***m***) po długie fale radiowe ($\lambda \sim 10^{6}$ ***m***).

Korpuskularna natura promieniowania

Energię fotonu, ***E***, można powiązać z długością fali, częstością i liczbą falową zależnością Plancka:

$$E = h\upsilon = h\frac{c}{\lambda} = h\bar{\upsilon}c$$

h - stała Plancka (*energia razy czas*); $6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s

Zgodnie z tą zależnością atom lub cząsteczka absorbuje lub emituje promieniowanie tylko o ściśle określonej energii, $E = h\nu$.

Moc promieniowania, ***P***, wyrażana w watach (W), określa energię wiązki padającej na określoną powierzchnię w jednostce czasu.

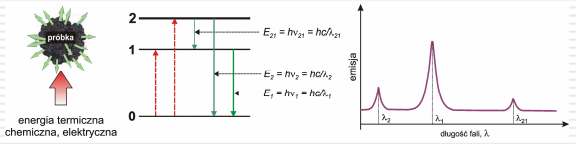
Natężenie wiązki to moc przypadająca na jednostkę kąta bryłowego.

Pomiary spektroskopowe

Przed dostarczeniem energii indywidua chemiczne występują głównie w stanie o niższej energii, czyli w **stanie podstawowym**.

Dostarczenie energii powoduje przejście do stanu o wyższej energii, czyli do **stanu wzbudzonego**.

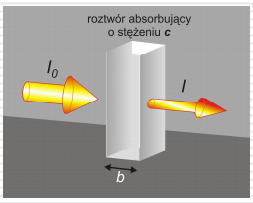
Wyniki pomiarów w spektroskopii przedstawia się zwykle w postaci graficznej jako **widmo**, czyli zależność natężenia promieniowania absorbowanego (emitowanego) od jego częstości lub długości fali.



Proces absorpcji

Prawo absorpcji, znane jako ***prawo Lamberta-Beera*** lub jako ***prawo Beera***, opisuje ilościowo osłabienie promieniowania w zależności od stężenia absorbujących cząsteczek, ***c***, oraz długości drogi optycznej, ***b***, na której absorpcja zachodzi.

W wyniku oddziaływania fotonów z absorbującymi cząsteczkami natężenie promieniowania zmniejsza się od wartości I_0 do wartości I.



Transmitancja, ***T***, roztworu oznacza tą część promieniowania, która została „*przepuszczona*" przez roztwór.

Transmitancję wyraża się zwykle w procentach:

$$\%T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$$

I prawo absorpcji (prawo Lamberta,1760 (Bouguer,1729))

Wiązka promieniowania ***monochromatycznego*** po przejściu przez jednorodny ośrodek absorbujący o grubości ***b*** ulega osłabieniu:

$$I = I_0 \cdot e^{-kb}$$

k – współczynnik absorpcji

stąd:

$$\ln\frac{I_0}{I} = kb = A \quad \text{lub} \quad A = \log\frac{I_0}{I} = ab = \log\frac{1}{T}$$

A – absorbancja; ***a*** = 0.4343***k***

def. *absorbancja jest proporcjonalna do grubości warstwy absorbującej, **b**, jeśli wiązka promieniowania monochromatycznego przechodzi przez jednorodny ośrodek absorbujący.*

II prawo absorpcji (prawo Bouguera-Lamberta-Beera, 1852)

Jeżeli współczynnik absorpcji rozpuszczalnika jest równy zeru, to wiązka promieniowania monochromatycznego po przejściu przez jednorodny roztwór substancji absorbującej o stężeniu, ***c***, ulega osłabieniu:

$$I = I_0 \cdot e^{-kbc}$$

stąd:

$$A = \log\frac{I_0}{I} = abc = \varepsilon bc$$

a (ε) – właściwy (molowy) wsp. absorpcji, [L·g^{-1}·cm^{-1}] ([L·mol^{-1}·cm^{-1}])

*Molowy współczynnik absorpcji w maksimum absorpcji jest wielkością charakterystyczną dla danej substancji. **10 < ε < 10 000**. Dla niektórych związków kompleksowych metali przejściowych: **10 000 < ε < 50 000**.*

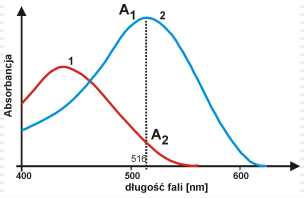
III prawo absorpcji (prawo addytywności absorpcji)

Absorbancja roztworu wieloskładnikowego równa się sumie absorbancji poszczególnych składników:

$$A = A_1 + A_2 + ... = \sum_{i=1}^{n} A_i$$

Promieniowanie monochromatyczne to promieniowanie o ściśle określonej długości fali lub częstości.

W praktyce nie jest możliwe do wydzielenia.



Ograniczenia w stosowaniu prawa Lamberta-Beera

W praktyce spotyka się ujemne i dodatnie odchylenia od prawa L-B.

1) Ograniczenia podstawowe:

- prawa absorpcji są spełnione jedynie dla *roztworów rozcieńczonych*, c <10^{-2} mol/L, wówczas ***ε*** nie zależy od wsp. załamania światła ***n***.
- przejście wzbudzonej cząsteczki ***X**** do stanu podstawowego ***X*** jest możliwe poprzez emisję kwantu ***hν'*** (fluorescencję) przez co transmisja może być zawyżona. (***X**** → ***X* + ciepło + *hν'***)

2) Czynniki chemiczne:

- reakcje chemiczne zachodzące w roztworze (dysocjacja, hydroliza, uboczna reakcja kompleksowania jonu, itd.).

3) Czynniki aparaturowe:

- brak monochromatyczności wiązki
- występowanie promieniowania rozproszonego.

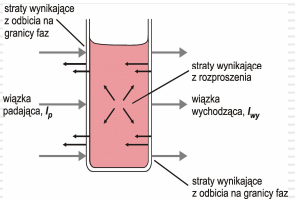
Pomiar transmitancji i absorbancji

Badany roztwór musi być umieszczony w odpowiednim pojemniku, naczynku lub kuwecie.

Zmniejszenie, często bardzo istotne, natężenia promieniowania może być związane z jego **odbiciem** od ścianek naczynia, od powierzchni dużych cząsteczek lub cząstek stałych (np. pyłu) lub **rozproszeniem**.

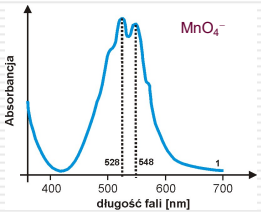
W celu kompensacji porównuje się natężenie promieniowania po przejściu przez roztwór próbki, I_r, z natężeniem promieniowania po przejściu przez identyczne naczynie z rozpuszczalnikiem lub roztworem „ślepej próby", I_{sp}.

$$A = \log\frac{I_0}{I} \approx \log\frac{I_{sp}}{I_r}$$

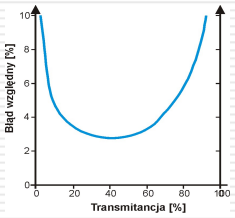


Widmo absorpcyjne ($A = f(\lambda)$)

- jest wykresem zależności absorbancji od długości fali. Zależność może być wykreślona również względem liczby falowej lub częstości.



Absorpcje mierzy się dla λ_{max}, *przy której występuje* A_{max}.



Błąd pomiaru zależy od zakresu transmitancji (absorbancji).

Spektroskopia molekularna

Na całkowitą energię ***wieloatomowej cząsteczki*** składają się energie związane z różnymi formami ruchu:

energia translacji – jest wynikiem swobodnego ruchu cząsteczki w przestrzeni, zmienia się w sposób ciągły - nie podlega kwantowaniu.

Trzy rodzaje przejść kwantowanych:

energia rotacji – jest związana z ***obrotem*** cząsteczki wokół osi przechodzącej przez jej ***środek masy***.

energia oscylacji – jest związana z ***drganiem*** atomów wokół położenia równowagi, analogicznie do oscylacji sprężyście połączonych kulek.

energia elektronowa – obejmuje ***energię kinetyczną*** elektronów w cząsteczce i ***energię potencjalną*** związaną z przyciąganiem elektronów przez jądro i odpychaniem przez sąsiednie elektrony.

Całkowitą energię, ***E***, cząsteczki można wyrazić jako sumę energii elektronowej, oscylacyjnej i rotacyjnej:

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

przy czym: $E_{rot} << E_{osc} << E_{el}$

Widmo rotacyjne jest efektem wzbudzenia rotacyjnych poziomów energii pod wpływem promieniowania z zakresu mikrofal i dalekiej podczerwieni (*energia przejścia ~ $4 \cdot 10^{-2}$ - $4 \cdot 10^{-3}$ kJ·mol^{-1}*).

Widmo oscylacyjne jest efektem wzbudzenia oscylacyjnych poziomów energii pod wpływem promieniowania IR (*energia przejścia 4 - 240 kJ·mol^{-1}*).

Widmo elektronowe (***absorpcyjne***) jest efektem wzbudzenia elektronów pod wpływem promieniowania z zakresu UV-VIS, a także bliskiej podczerwieni NIR (*energia przejścia ~ 400 kJ·mol^{-1}*).

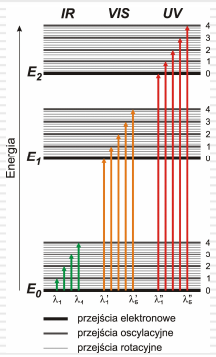
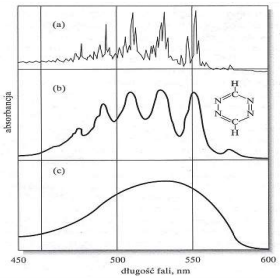


Diagram poziomów energetycznych. Zmiany energii cząsteczki wywołane absorpcją promieniowania.



Widmo absorpcji cząsteczki rejestrowane: **a)** w fazie gazowej – linie odpowiadają przejściom: elektronowym, oscylacyjnym i rotacyjnym; **b)** w niepolarnym rozpuszczalniku – widoczne tylko przejścia elektronowe; **c)** w wodzie całkowita utrata struktury widma.

Emisja promieniowania elektromagnetycznego

Indywidua chemiczne (atomy, jony, cząsteczki) mogą emitować promieniowanie po ich wcześniejszym wzbudzeniu za pomocą:

- bombardowania wiązką elektronów
- ogrzewania w plazmie, płomieniu lub wyładowaniu elektrycznym
- naświetlania wiązką światła.

Czas życia stanu wzbudzonego jest bardzo krótki (***10^{-9} – 10^{-6} s***), powrót ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego powoduje oddanie nadmiaru energii w postaci promieniowania elektromagnetycznego, ciepła lub obu form jednocześnie.

Promieniowanie emitowane przez źródło (badaną próbkę) może być charakteryzowane za pomocą ***widma emisyjnego***, które ma postać zależności natężenia emitowanego promieniowania od długości fali lub częstości.

Widmo emisyjne

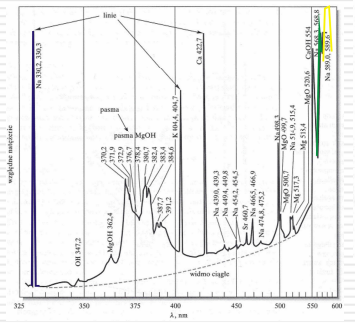
- powstaje zwykle z nałożenia się widm trojakiego rodzaju: widma liniowego, widma pasmowego i widma ciągłego.

Widmo liniowe – jego źródłem są pojedyncze, nie oddziaływujące między sobą atomy znajdujące się w fazie gazowej. Szerokość linii atomów wzbudzonych w płomieniu lub plazmie to zakres ***0.01 do 0.001 nm***. Widmo liniowe jest specyficzne dla danego pierwiastka.

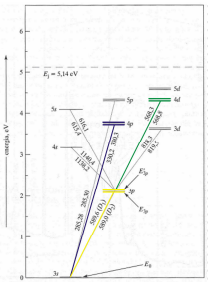
Widmo pasmowe – składa się z wielu trudnych do rozdzielenia, blisko siebie leżących linii. Np. obecności wielu poziomów oscylacyjnych, które nakładają się na poziom podstawowy danej cząsteczki.

Widmo ciągłe – powstaje na skutek niezliczonych drgań atomów i cząsteczek wzbudzonych w ciele stałym za pomocą energii cieplnej (żarzące się ciała stałe). Zależy w znacznej mierze od temperatury danej substancji, a nie od jej rodzaju.

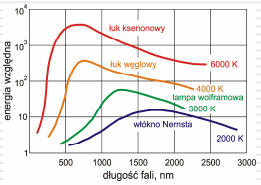
Widmo emisyjne



Widmo emisyjne solanki w płomieniu wodorowo-tlenowym. Rozpoznane linie sodu, potasu, strontu, wapnia i magnezu.



Poziomy energetyczne atomu sodu.
Reguła wyboru - nie wszystkie przejścia energetyczne są dozwolone.
Dublet – linie Fraunhofera.



Widmo promieniowania emitowane przez różne źródła światła.

Rozgrzane ciała stałe są ważnym źródłem promieniowania w zakresie IR, VIS i długich fal UV.

Wpływ stężenia na widma liniowe i pasmowe

Natężenie promieniowania, ***I***, odpowiadającego linii lub pasmu zależy bezpośrednio od liczby wzbudzonych atomów lub cząsteczek, tzn. jest wprost proporcjonalne do całkowitego stężenia, ***c***, danego indywiduum w źródle promieniowania.

$$I = kc$$

PRAWO EMISJI

Zależność Łomakina-Scheibego

$$I = \beta c^{\alpha}$$

α, β - parametry empiryczne zależne od oznaczanego pierwiastka, matrycy i warunków wzbudzenia

Promieniowanie fluorescencyjne i fosforescencyjne

Atomy w stanie gazowym fluoryzują, gdy są wzbudzane wiązką promieniowania o długości fali odpowiadającej linii absorpcji/emisji danego pierwiastka.

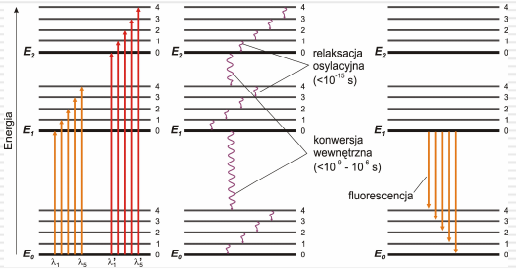
Gdy długość fali promieniowania wzbudzającego i emitowanego jest identyczna emisję nazywa się **fluorescencją rezonansową**.

Fluorescencja nierezonansowa jest efektem niepromienistych zderzeń z innymi indywiduami.

Powrót ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego może zachodzić drogą fluorescencji, a także fosforescencji i relaksacji bezpromienistych.

Fluorescencja zachodzi w czasie 10^{-5} s lub krótszym, fosforescencja może trwać przez kilka minut a nawet kilka godzin po zakończeniu naświetlania.

Fluorescencja, fosforescencja, relaksacje bezpromieniste



Relaksacje oscylacyjne – w wyniku zderzeń nadmiar energii oscylacyjnej jest przekazywany do cząsteczek rozpuszczalnika. W efekcie końcowym obserwuje się wzrost temperatury układu.

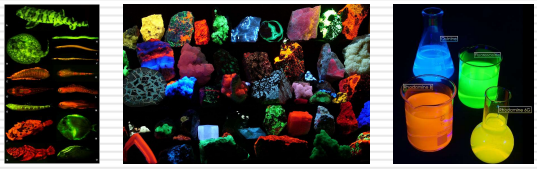
Fluorescencyjny pomiar ciśnienia parcjalnego tlenu

Fluorescencja – jeden z rodzajów luminescencji – zjawisko emitowania światła przez wzbudzony atom lub cząsteczkę.

Fluorescencja jest związana z emisją promieniowania o większej długości fali niż długość fali promieniowania wzbudzającego.

Natężenie fluorescencji jest proporcjonalne do natężenia światła wzbudzającego.

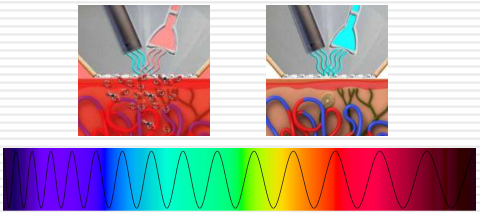
Natężenie fluorescencji jest proporcjonalne do stężenia wzbudzonych atomów lub cząsteczek.



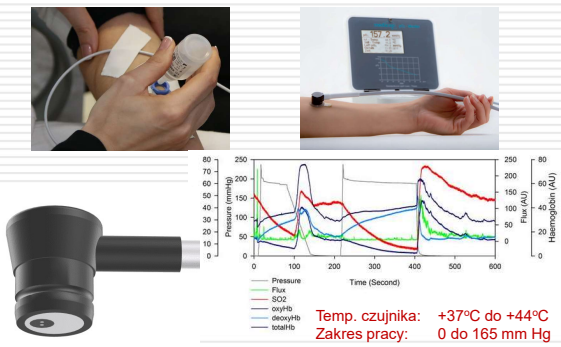
Obrazy w promieniach UV: ryb morskich, minerałów, roztworów „*normalnie*" bezbarwnych: chinina, fluoresceina, rodamina B, rodamina G.

Czujnik fluorescencyjny ciśnienia parcjalnego tlenu

Emitowane „**zielone**" światło przez diodę LED jest absorbowane przez cząsteczki tlenu, które ulegają wzbudzeniu i po bardzo krótkim czasie **ok. 10^{-6} s** wracają do stanu podstawowego „oddając" emitując światło „**czerwone**". W zależności od metody i stężenia tlenu mierzy się **natężenie** lub **czas** do wygaśnięcia fluorescencji.

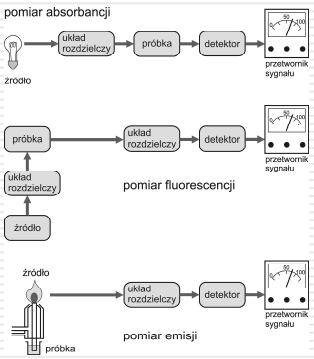


Pomiar ciśnienia parcjalnego tlenu - czujnik fluorescencyjny



Temp. czujnika: +37°C do +44°C
Zakres pracy: 0 do 165 mm Hg

Elementy składowe spektrofotometrów UV-VIS i IR



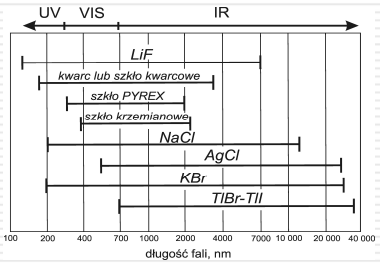
W spektroskopii absorpcyjnej i fluorescencyjnej, konieczne jest stosowanie **zewnętrznego źródła promieniowania**.

W spektroskopii fluorescencyjnej, ze względu na promieniowanie rozproszone detektor jest ustawiony **pod kątem 90°** względem źródła.

W spektroskopii emisyjnej nie stosuje się zewnętrznego źródła promieniowania, próbka jest wzbudzana w **płomieniu** lub **plazmie**.

Materiały optyczne

Stosowane w spektrofotometrach: naczynka pomiarowe, soczewki, zwierciadła oraz układy rozdzielcze muszą przepuszczać promieniowanie w stosowanym zakresie długości fal.

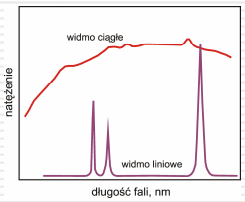


Źródła promieniowania

W pomiarach spektralnych wykorzystuje się dwa rodzaje źródeł promieniowania:

źródła o widmie ciągłym – którego natężenie zmienia się nieznacznie wraz ze zmianą długości fali.

źródła o widmie liniowym – ograniczona liczba linii spektralnych, każda o bardzo wąskim zakresie długości fali.



Źródła promieniowania mogą pracować w trybie ciągłym i trybie impulsowym.

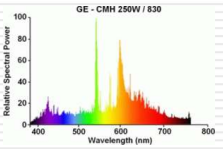
Emitowane promieniowanie musi być **stabilne** w czasie pomiaru.

Źródła o widmie ciągłym w spektroskopii

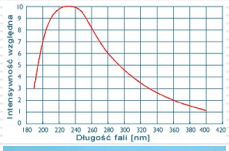
Źródło	Zakres długości fali, nm	Rodzaj spektroskopii
Lampa ksenonowa	250 – 600	fluorescencja cząsteczkowa
Lampy wodorowa i deuterowa	160 – 380	absorpcyjna cząsteczkowa zakres UV
Lampy wolframowo-halogenowa	240 – 2 500	absorpcyjna cząsteczkowa zakres UV, VIS i bliska IR
Lampy wolframowe	350 – 2 200	absorpcyjna cząsteczkowa zakres VIS i bliska IR
Włókno Nernsta	400 – 20 000	absorpcyjna cząsteczkowa zakres IR
Drut niklowo-chromowy	750 – 20 000	absorpcyjna cząsteczkowa zakres IR
Globar	1 200 – 40 000	absorpcyjna cząsteczkowa zakres IR

Globar *– pręt wykonany z SiC ogrzewany do temp. ~1500^{0}C.*

Włókno Nernsta *– cylinder wykonany z tlenków cyrkonu i itru.*



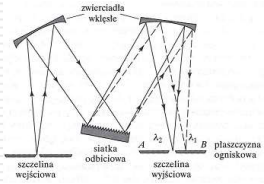
Lampy żarowe - metalowe włókno ogrzewane jest przepływającym prądem elektrycznym. Widmo promieniowania zależy od temperatury włókna – może być zwiększone w lampach wypełnionych gazami halogenowymi (pary jodu).



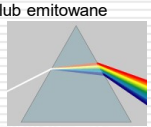
Lampa deuterowa i wodorowa – to cylinder wypełniony deuterem / wodorem pod zmniejszonym ciśnieniem zamknięty kwarcowym okienkiem. Wzbudzone energią elektryczną cząsteczki deuteru D^*_2 lub wodoru H^*_2 ulegają dysocjacji z wytworzeniem dwóch atomów o różnej energii kinetycznej i emitują promieniowanie z zakresu UV.

$$H_2 + E_e \rightarrow H_2^* \rightarrow H' + H'' + h\upsilon$$

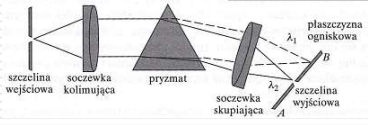
Wybór długości fali

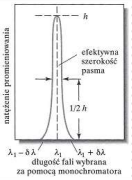


Spektrofotometry wyposażone są w co najmniej jeden układ umożliwiający precyzyjne wydzielenie wąskiego zakresu promieniowania, które może być absorbowane lub emitowane przez analit.



W przypadku detekcji jedynie w określonym zakresie długości fali stosuje się filtry: absorpcyjne lub interferencyjne.



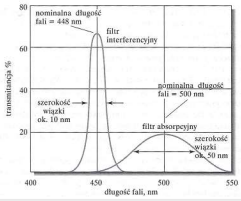


Zakres długości fali wydzielony przez monochromator nazywany jest szerokością spektralną wiązki lub efektywną szerokością pasma.

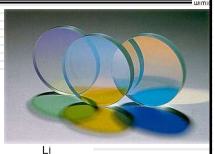
Dla spektrofotometrów wysokiej klasy szerokość spektralna wiązki jest <1 nm dla klasy średniej >20 nm.

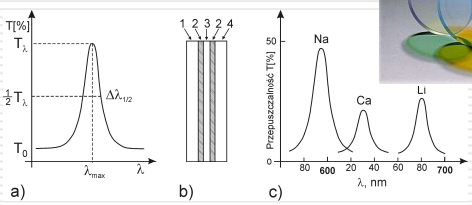
Polichromator ma wiele szczelin i wiele detektorów, umożliwia jednoczesny pomiar wielu długości fal.

Filtry absorbują promieniowanie o wszystkich długościach fal poza wybranym pasmem, są tanie, ale mogą być stosowane tylko w zakresie VIS.



Filtry interferencyjne





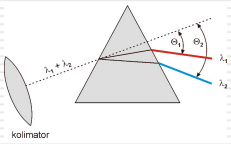
a) b) c)

a) typowa charakterystyka przepuszczalności filtru,

b) **filtr interferencyjny**: **1**) podłoże szklane, **2**) półprzeźroczyste warstwy Ag, **3**) warstwa materiału przeźroczystego o grubości ½ λ, **4**) szkło ochronne.

c) krzywe transmisji filtrów interferencyjnych.

Pryzmat

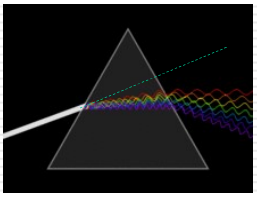


Jeśli promień światła składający się z promieniowania o dwóch długościach fali λ_1 i λ_2 przechodzi przez pryzmat to dochodzi do jego ***rozszczepienia*** pod różnym kątem Θ_1 i Θ_2.

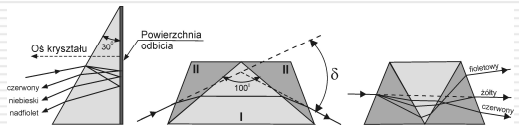
Dyspersję pryzmatu określa pochodna $\frac{d\Theta}{d\lambda}$ i zależy od materiału, z którego wykonany jest pryzmat.

$$\frac{d\Theta}{d\lambda} = \frac{1}{\sqrt{1-n^2/4}} \frac{c}{(\lambda-\lambda_0)^2}$$

n, ***c*** i λ_0 - stałe dla danego materiału.



Rodzaje pryzmatów stosowanych w spektrometrii

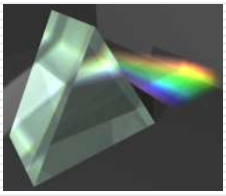


Pryzmat Littrowa **Pryzmat Rutherforda** **Pryzmat Amiciego**

W zakresie UV (nadfioletu) użyteczne są jedynie pryzmaty wykonane z kwarcu lub tlenku glinu (Al_2O_3 - sztuczny szafir).

W zakresie VIS (światło widzialne) - szkło.

W zakresie IR (podczerwień) – NaCl, KCl, KBr i Al_2O_3.



Siatka dyfrakcyjna

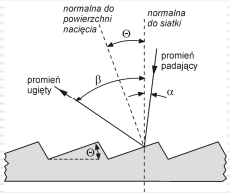
Parametry charakteryzujące własności rozszczepiające siatki dyfrakcyjnej:

d - odległość pomiędzy sąsiednimi nacięciami

n - ilość nacięć na jednostkę długości siatki

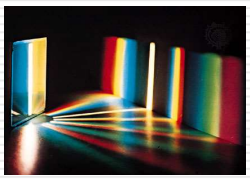
W - szerokość siatki; całkowita ilość nacięć na siatce, $N = nW$

kąt Θ - pomiędzy normalną do nacięcia a normalną do powierzchni siatki.

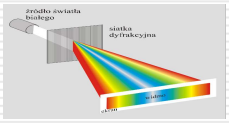


Zwykle siatki mają 1000 - 4800 nacięć na 1 mm. Klasyczne siatki wykonane są przez nacinanie rys na płytkach szklanych z naniesioną warstwą glinu.

Lepsze jakościowo i tańsze w produkcji są siatki holograficzne.



Promienie odbite od powierzchni siatki interferują ze sobą dając albo linie ciemne (wygaszenie) albo jasne (wzmocnienie).



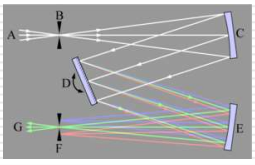
Przy danym ***kącie padania***, ***α***, ***kąt odbicia***, ***β***, zależy od długości fali, **λ**, co decyduje o dyspersji promieniowania polichromatycznego.

Równanie siatki:

$$\sin\alpha \pm \sin\beta = kn\lambda$$

k – rząd widma (k = 0, ±1, ±2, …., ±n)

k = 0 kąt padania jest równy kątowi odbicia.

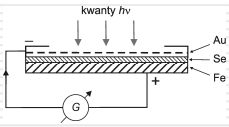


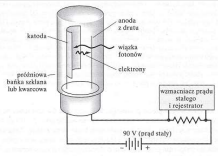
Detektory i przetworniki sygnału

Typowe detektory stosowane w spektrometrii	
Rodzaj	Zakres długości fali, nm
Detektory fotonów	
Fotodiody lampowe	150 – 1 000
Fotopowielacze	150 – 1 000
Fotodiody krzemowe	350 – 1 100
Rezystory fotoelektryczne	1 000 – 50 000
Drut niklowo-chromowy	750 – 20 000
Detektory termiczne	
Termopary	600 – 20 000
Bolometry	600 – 20 000
Detektory piroelektryczne	1 000 – 20 000
Komory pneumatyczne	600 – 40 000

Fotoogniwo selenowe i fotokomórka próżniowa

Fotoogniwo działa na zasadzie wewnętrznego efektu fotoelektrycznego. Pod wpływem promieniowania elektrony z powłok walencyjnych selenu przechodzą do pasma przewodnictwa, zgromadzone w warstwie złota są powodem różnicy potencjałów i przepływu prądu.



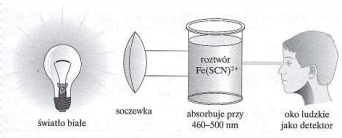


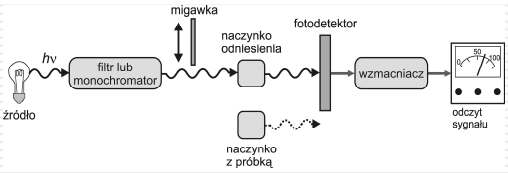
Fotokomórka działa na zasadzie efektu fotoelektrycznego zewnętrznego. Elektrony wybite z katody, przez kwanty promieniowania, są przyciągane do dodatnio naładowanej anody. Fotopowielacz działa na podobnej zasadzie przy czym zamiast jednej anody stosuje się układy z wieloma dynodami.

Detektory termiczne

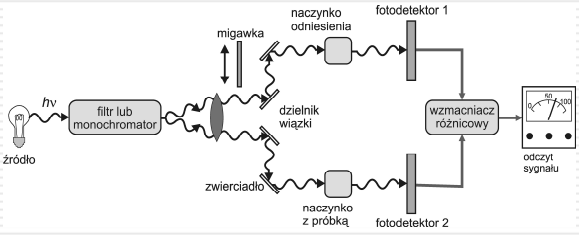
- **termopary** i grupy termopar nazywane stosami termoelektrycznymi.
- **balometr** – to urządzenie wyposażone w element przewodzący, którego oporność elektryczna zmienia się wraz ze zmianą temperatury. Stosowane są cienkie taśmy niklowe lub platynowe, a także materiały półprzewodnikowe (termistory).
- **pirometryczne** – wykonane z kryształu substancji o właściwościach piroelektrycznych (np. **tytanianu baru**), umieszczonego między dwoma elektrodami (jedna przepuszczalna dla promieniowania IR). Kryształ generuje różnicę potencjałów pomiędzy elektrodami.
- **pneumatyczne** – niewielka cylindryczna komora wypełniona ksenonem z wbudowaną zaczernioną membraną umożliwiającą absorpcję promieniowanie IR i ogrzanie gazu. Temperatura jest wyznaczana na podstawie położenia membrany.

Spektrofotometry jednowiązkowe





Spektrofotometry dwuwiązkowe



Zasady klasyfikacji metod spektroskopowych

1) układ materialny

spektroskopia jądrowa – badania dotyczą poziomów energetycznych i właściwości jąder atomowych.

spektroskopia atomowa – badania dotyczą poziomów energetycznych atomów.

spektroskopia molekularna (*cząsteczkowa*) – badania dotyczą poziomów energetycznych i struktury cząsteczek oraz oddziaływań międzycząsteczkowych.

2) forma wymiany energii

spektroskopia absorpcyjna – zwiększenie energii układu

spektroskopia emisyjna – zmniejszenie energii układu

spektroskopia Ramana (*rozproszenia*) – zmiana częstości promieniowania rozproszonego w stosunku do częstości promieniowania padającego.

3) Zakres promieniowania elektromagnetycznego

spektroskopia gamma

spektroskopia rentgenowska

spektroskopia optyczna:

w bliskim nadfiolecie (***UV***)

w zakresie widzialnym (***VIS***)

w bliskiej, właściwej i dalekiej podczerwieni

radiospektroskopię w zakresie:

mikrofalowym, krótkofalowym i długofalowym.

4) Sprężyste i niesprężyste oddziaływanie promieniowania z badaną materią.

Na zasadzie oddziaływań niesprężystych, z wymianą energii między promieniowaniem a próbką, oparta jest przeważająca większość pomiarów analitycznych.

Podsumowanie

- promieniowanie elektromagnetyczne
  - właściwości falowe promieniowania
  - korpuskularna natura promieniowania
- proces absorpcji
  - I, II i III prawo absorpcji
- pomiar transmitancji i absorbancji
- spektroskopia molekularna
- widmo emisyjne i absorpcyjne
- fluorescencja, fosforescencja, relaksacje bezpromieniste
- elementy składowe spektrofotometrów UV-VIS i IR
- spektrofotometry jedno- i dwuwiązkowe
- zasady klasyfikacji metod spektroskopowych