

1. mérés: *Benzolszármazékok UV spektrofotometriás vizsgálata*

A vegyi anyagok (atomok és molekulák) és az elektromágneses sugárzás kölcsönhatásának vizsgálata jelentős szerepet játszik ezen anyagok mind minőségi, mind mennyiségi elemzésében. Az elektromágneses sugárzás azon hullámhossztartománya, amely optikai eszközökkel vizsgálható, az *optikai sugárzás*, amely felöleli az ultraibolya (UV), a látható (VIS) és az infravörös (IR) fény tartományát. Azokat az analitikai módszereket, amelyek során az anyagoknak különböző hullámhosszúságú fényel történő kölcsönhatását a hullámhossz függvényében vizsgáljuk, *spektroszkópiai módszereknek* nevezzük. A spektroszkópiai módszerek között külön területet jelent az atomok ill. a molekulák vizsgálata, azaz az atom- és a molekula-spektroszkópia. Mind az atomok, mind a molekulák esetében vizsgálhatjuk az anyag által kibocsátott fényt (*emissziós spektroszkópia*) ill. az elnyelt fényt (*abszorpciós spektroszkópia*). A gyakorlatokon a fény ultraibolya tartományában vizsgáljuk különböző vegyületek fényelnyelését.

A fény kettős természete

Hullámtermészetét bizonyítja a visszaverődés, interferencia, polarizáció jelensége. A fény hullámhossza [λ (m)], rezgésszáma [μ (s⁻¹)], a közeg törésmutatója [n] és a fény vákuumban mérhető sebessége [$c = 3 \cdot 10^8$ m/s] között a következő összefüggés áll fenn:

$$\lambda \cdot \mu = c / n$$

A fény anyagi természetét bizonyítja, hogy a fénysugár diszkrét fotonokból áll. A fotonok energiája [E (J)] arányos a sugárzás frekvenciájával. Az arányossági tényező a Planck-állandó [$h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J·s].

$$E = h \cdot \mu$$

A fény energiája tehát annál nagyobb, minél nagyobb a frekvenciája ill. minél kisebb a hullámhossza. A spektroszkópiai módszerek során a minőségi és mennyiségi elemzéshez a fény hullámhosszát valamint intenzitását mérjük.

Spektrofotometriás mérési módszer

Elektromágneses sugárzás hatására az anyagok a különböző hullámhosszú sugárkomponensekből különböző mennyiséget nyelnek el. Valamely, a fényelnyeléssel arányos mennyiséget a hullámhossz függvényében ábrázolva abszorpciós spektrumot kapunk. Minőségi elemzésre az elnyelési sávok hullámhosszának meghatározása, mennyiségi elemzésre pedig az elnyelés nagyságának mérése nyújt módot.

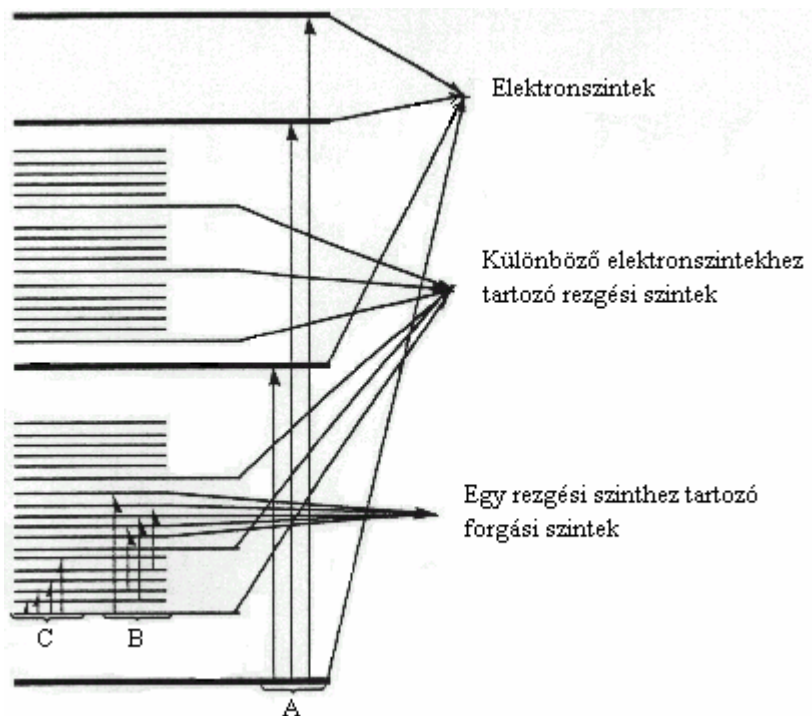
A spektrofotometriás mérés során UV, látható vagy IR fényel történő besugárzással energiát közlünk a mintával. Ezen közölt energia hatására megváltozik a molekulák energiaállapota, amelyet a következő összefüggéssel írhatunk le:

$$E_{\text{össz}} = E_{\text{elektron}} + E_{\text{rezgési}} + E_{\text{forgási}}$$

Vagyis a molekulák összes energiája a kötést létrehozó elektronok energiájának, valamint az atomok rezgési és forgási energiájának összegeként írható le. (A molekulákon belül az atomokat, atomcsoportokat nem egymáshoz meghatározott távolságra rögzítetten,

hanem egymáshoz közeledve ill. egymástól távolodva, rugó mentén rezegve ill. tengely körül forogva kell elképzelni.)

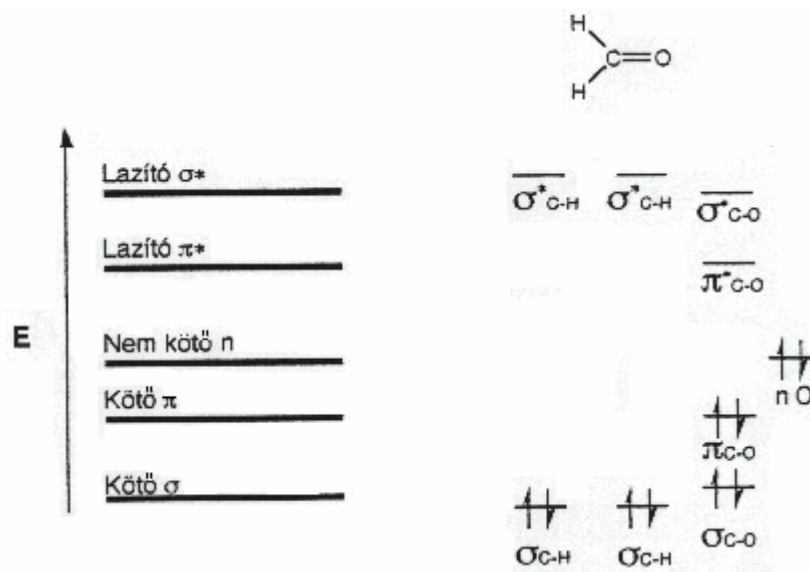
Energiaelnyelés (fényabszorpció) akkor jön létre, ha a besugárzó fény energiája ($h \cdot \mu$) megegyezik a molekula két lehetséges energianívója közötti különbséggel. A molekula elektron-, rezgési és forgási energiája a sugárzás abszorpciója közben külön-külön vagy egyszerre is megváltozhat. A lehetséges változások láthatók a következő ábrán:



A forgási állapotok között a legkisebb a különbség (az ábrán C-vel jelzett átmenet). A forgási (C), valamint a rezgési és a forgási átmenetek (B) gerjesztéséhez elegendő a kis energiájú infravörös sugárzás. Legnagyobb a különbség az elektronállapotok energiái között (A), gerjesztésükre az ultraibolya és a látható tartomány alkalmas. Ha a gerjesztési energia az elektronállapotot megváltoztatja, akkor azzal sokféle rezgési és forgási állapotváltozás is együtt jár. Ez, valamint a minta és az oldószer molekuláinak kölcsönhatása magyarázza, hogy a molekulák abszorpciós spektrumában nem diszkrét vonalak, hanem folytonos görbék mutatják a fényelnyelést.

Minőségi elemzés

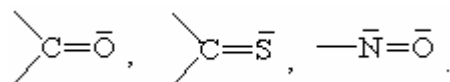
Ha két atom elsőrendű kémiai kötést hoz létre, a kötő elektronpár új pályára - a molekulapályára - kerül, amelyre jellemző, hogy a kötő elektronpár nem az eredeti atommaghoz, hanem a *molekulához* tartozik. A kötést kialakító atompályák egy kis energiájú kötő és egy nagy energiájú lazító molekulapályát hoznak létre. A σ -kötő elektronok vannak a legalacsonyabb energiaszinten, ezek hozzák létre a legerősebb kötést. A π -kötést létesítő elektronok energiaszintje magasabb, a kötés gyengébb, gerjesztéséhez kisebb energiára van szükség. A molekulában ezeken kívül még lehetnek olyan vegyértékelektronok, amelyek nem vesznek részt kémiai kötésben. Szerves vegyületekben ezek az elektronok a nitrogén-, az oxigén-, a kén- ill. a halogénatomok nem-kötő atompályáin tartózkodnak. A következő ábrán a vegyületekben lehetséges energiaszintek, valamint a formaldehid energiaszintjei láthatók:



Abszorpció az UV tartományban

Az ultraibolya sugárzás abszorpciójakor a molekula egy elektronja *alapállapotból gerjesztett állapotba* kerül. Az abszorpció akkor következik be, ha a sugárzás energiája megegyezik az elektron alap- és gerjesztett állapota közötti energiakülönbséggel. A vegyületek minőségi elemzésében a következő elektronátmenetek használhatók fel:

1. n - π^* átmenet: a legkisebb gerjesztési energiát igénylő átmenet. Olyan molekulákban jön létre, ahol kettős kötéssel kapcsolódó atomnak magános elektronpárja van, pl.



A magános elektronpár egyik elektronja gerjesztéskor az n-szintről a π -szintre lép. $\text{CH}_3\text{-CHO}$: 160 nm, $\text{CH}_3\text{-COOH}$: 208 nm, $\text{CH}_3\text{-CN}$: 167 nm.

2. π - π^* átmenet: a π -kötés egyik elektronja a gerjesztés hatására π^* pályára lép. Ezt tapasztaljuk kettős vagy hármass kötéssel tartalmazó szénhidrogéneknél és az aromás vegyületeknél. Etilén: 168 nm, 1,3-butadién: 214 nm.

3. n - σ^* átmenet: egy nemkötő elektron az atompályáról a magasabb energiaszintű σ^* lazító pályára ugrik. Olyan vegyületeknél tapasztaljuk ezt az átmenetet, ahol magános elektronpárral rendelkező O, S, N, Cl, Br stb. atomok egyszeres kötéssel kapcsolódnak a szénatomhoz.

$\text{CH}_3\text{-OH}$: 177 nm, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$: 184 nm, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$: 227 nm, $\text{CH}_3\text{-Cl}$: 173 nm, $\text{CH}_3\text{-Br}$: 204 nm.

4. A σ - σ^* átmenet létrejötté olyan nagy energiát igényel, hogy csak a távoli ultraibolya tartományban okoz elnyelést. Metán: 125 nm, etán: 135 nm. Az általában vizsgált ultraibolya tartományban 200-400 nm között nem jelenik meg elnyelési csúcs.

A fenti típusoknak megfelelő abszorpciót okozó csoportokat *kromofóroknak* nevezzük. Azonos kromofór csoportot különböző összetételű vegyületek is tartalmazhatnak. Mivel a

különböző vegyületek elnyelési hullámhosszát elsősorban a kromofórok minősége szabja meg, és csak kisebb mértékben befolyásolja a molekula többi része, a *spektrofotometria alkalmazás minőségi elemzésre*. A fényelnyelés mértékét a hullámhossz függvényében ábrázolva leolvassuk az abszorpciós maximumokhoz tartozó hullámhossz értékét, amely jellemző a molekulában előforduló kromofór csoportra.

A kromofór csoportok spektrumában az elnyelés hullámhossza csak akkor jellemző a csoportra, ha más kromofór csoporttal vagy szabad elektrópárral rendelkező atommal nem alakul ki konjugáció. Azokat a csoportokat, amelyek a kromofórokkal kapcsolatba lépve megváltoztatják a csoport elnyelésének hullámhosszát, *auxokróm* csoportoknak nevezzük. Az auxokróm csoportok - pl. $-OH$, $-OR$, $-NH_2$, $-NH-R$ - a kromofór csoportokkal kölcsönhatásba lépve azok abszorpcióját általában a nagyobb hullámhosszak felé tolják el.

Mennyiségi elemzés és lépései

A mintaoldatot tartalmazó küvettát egy I_0 intenzitású fényalábbal megvilágítva és az I áthaladt sugárzást detektálva azt tapasztaljuk, hogy a fény intenzitása csökken. A csökkenés oka a minta fényelnyelésén kívül a fény visszaverődése és szóródása:

$$I_0 = I_{\text{visszavert}} + I_{\text{szórt}} + I_{\text{abszorbeált}} + I_{\text{áthaladt}}$$

Ahhoz, hogy a visszaverődés és a szóródás okozta fényintenzitás-csökkenést kiküszöböljük, a fénysugarat egy másik fényúton átvezetjük egy ún. „vak” oldaton, amely a vizsgálandó anyag kivételével mindent tartalmaz, mint ami a minta küvettában van. A fényvisszaverődés és a szóródás mértéke a „vak” oldalon azonos lesz a minta oldalival, mivel a küvetták ugyanolyan méretűek és kialakításúak. Ha a vak oldalon kilépő fénysugár intenzitását I_0 -nak tekintjük, akkor ehhez képest a mintából kilépő I fényintenzitás ennél alacsonyabb értékű lesz. A csökkenést kizárólag a mintában lévő vizsgálandó anyag fényelnyelése okozza, ezáltal a fényintenzitás-csökkenés mértéke lehetőséget nyújt mennyiségi elemzésre.

A fényelnyelés mennyiségi analitikai alkalmazása a Lambert-Beer törvényen alapul, amely szerint monokromatikus sugárzás esetén a mintába belépő fénysugár I_0 intenzitása arányos az oldat c koncentrációjával, az l rétegvastagsággal, és függ az anyagi minőségtől.

$$A = \lg(I_0/I) = e \cdot l \cdot c$$

I_0 : a vakoldatból kilépő fénysugár intenzitása

I : a mintaoldatból kilépő fénysugár intenzitása

c : az oldat koncentrációja

e : a vizsgálandó anyag fényelnyelési együtthatója (abszorpciós koefficiense).

I/I_0 hányados: fényáteresztő képesség vagy transzmittancia (T),

$-\lg(I/I_0)$: abszorbancia. [$A \equiv \lg(I_0/I)$]

Ismert anyag koncentrációjának meghatározásánál az elmondottak alapján a következőképpen járunk el:

1. Felvesszük a minta abszorpciós spektrumát.
2. Kiválasztjuk az egyik abszorpciós maximumhoz tartozó hullámhosszt.
3. A mintából koncentráció-sorozatot készítünk.
4. A kiválasztott hullámhosszon megmérjük a különböző koncentrációhoz tartozó abszorbancia-értékeket.
5. A mért abszorbanciákat a koncentráció függvényében ábrázolva egyenest kapunk (kalibrációs egyenes), amelyről leolvasható az ismeretlen koncentrációjú minta mért

abszorbanciájához tartozó koncentráció.

A benzol ultraibolya színe

A benzol a legegyszerűbb és legfontosabb aromás jellegű vegyület. Színtelen, jellegzetes szagú, gyúlékony, erősen mérgező folyadék, Előállítása legnagyobb mennyiségben kőolajból történik. Felhasználása oldószerként és ipari nyersanyagként jelentős.

A benzol delokalizált elektronrendszere könnyen gerjeszthető. Spektrumában a p-p* átmeneteknek megfelelő csúcsokat találunk 184, 204 és 255 nm-nél.

1. mérés: *Benzolszármazékok ultraibolya spektrofotometriás vizsgálata*

A benzolszármazékok spektrumában is megtaláljuk a p-p* elektronátmenetek megfelelő csúcsokat általában a nagyobb hullámhosszak felé eltolódva. A benzolgyűrűn elhelyezkedő *szubsztituensek megbontják a benzol szimmetrikus elektronrendszerét*. Ez a hatás egyrészt megkönnyítheti a benzolgyűrű további szubsztituálását, másrészt eltolódást eredményez az ultraibolya spektrumban. Ez az eltolódás annál nagyobb, minél erősebb hatást tud kifejteni a szubsztituens a benzolgyűrű elektronrendszerére. A benzolgyűrű 255 nm-nél jelentkező elnyelési maximuma pl. a toluolnál 263 nm-re, a klór-benzolnál 264 nm-re, a fenolnál 272 nm-re, az anilinnél pedig 280 nm-re tolódik el.

A különböző benzolszármazékok elnyelési hullámhosszát elsősorban a szubsztituensek száma és minősége szabja meg: a *spektrofotometria alkalmas minőségi elemzésre*. Minőségi meghatározás során felvesszük az adott vegyület abszorpciós spektrumát (abszorbancia a hullámhossz függvényében) és meghatározzuk az elnyelési maximumok hullámhosszát (λ_{\max}). A kapott spektrumot standard spektrumokkal összevetve a vizsgált vegyület azonosítható.

Minőségi meghatározás

Vegyük fel az adott ismeretlen anyagi minőségű minta abszorpciós spektrumát 200 és 360 nm között, 5 nm-ként!

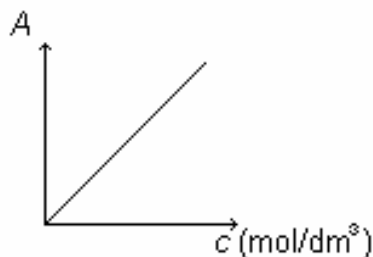
Az egyik kvarcból készült küvettát töltsük fel kb. $\frac{3}{4}$ -ig 1:1 etanol-víz eleggyel. Ez lesz a vakolat. A másik küvettába töltsük be ugyanígy a vizsgált oldatunkat. A küvetták átlátszó oldalát töröljük szárazra szűrőpapírral, nehogy az üvegen maradó szennyeződések szóródó fény befolyásolja a mérést. Minden egyes beállított és vizsgált hullámhossz esetében először a vakolatot tartalmazó küvettát helyezük a fény útjába. Nullázzuk le a készüléket. Ezután juttassuk a vizsgált oldatot a fény útjába és olvassuk le a fényelnyelés mértékét abszorbancia egységben. Az adatokat jegyezzük fel táblázatba! A két legnagyobb abszorbancia érték között 1nm-es pontossággal határozzuk meg λ_{\max} értékét!

1. A spektrumot ábrázoljuk milliméter-papíron és az adott referencia-spektrumokkal való összevetés (spektrum alakja, illetve maximumok hullámhossza) alapján azonosítsuk be a vizsgált mintánkat! A mért adatokat adjuk meg táblázatosan is.

Mennyiségi meghatározás

Mennyiségi meghatározást a *szalicilsav* esetében végzünk. Szalicilsavra $\lambda_{\max} = 234$ nm. Állítsuk be erre az értékre a spektrofotométert. Ezen a hullámhosszon a kalibrációs egyenes adatai a következők:

Cszalicilsav (mol/dm ³)	A
2,4*10 ⁻⁵	0,140
4,0*10 ⁻⁵	0,237
6,4*10 ⁻⁵	0,403
8,0*10 ⁻⁵	0,499
9,6*10 ⁻⁵	0,627

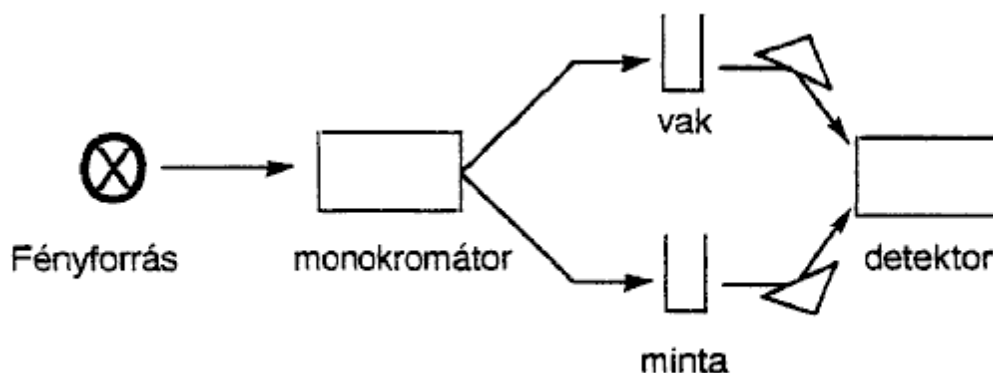


Töltsük fel a mintát tartalmazó mérőlombikot! A vakolat ugyan az mint az előző feladatban (1:1 etanol-víz elegy). Mielőtt a mintánkat a méréshez használt küvettába töltenénk, egy kevés mérendő oldattal mossuk át a küvettát, majd ezután töltsük bele az oldatunkat. Töröljük kívülről szárazra a küvettát. Az adott hullámhosszon nullázzuk le a készüléket a vakolata és majd mérjük meg a mintánkat. Végezzünk három párhuzamos mérést mintánként (töltsük ki háromszor a mintánkat a küvettába)!

2. Ábrázoljuk a kalibrációs egyenest milliméterpapíron és olvassuk le mindhárom mért abszorbanciához tartozó koncentráció értéket.
3. Adjuk meg a koncentrációk átlagát és számoljuk ki a koncentrációk szórását!

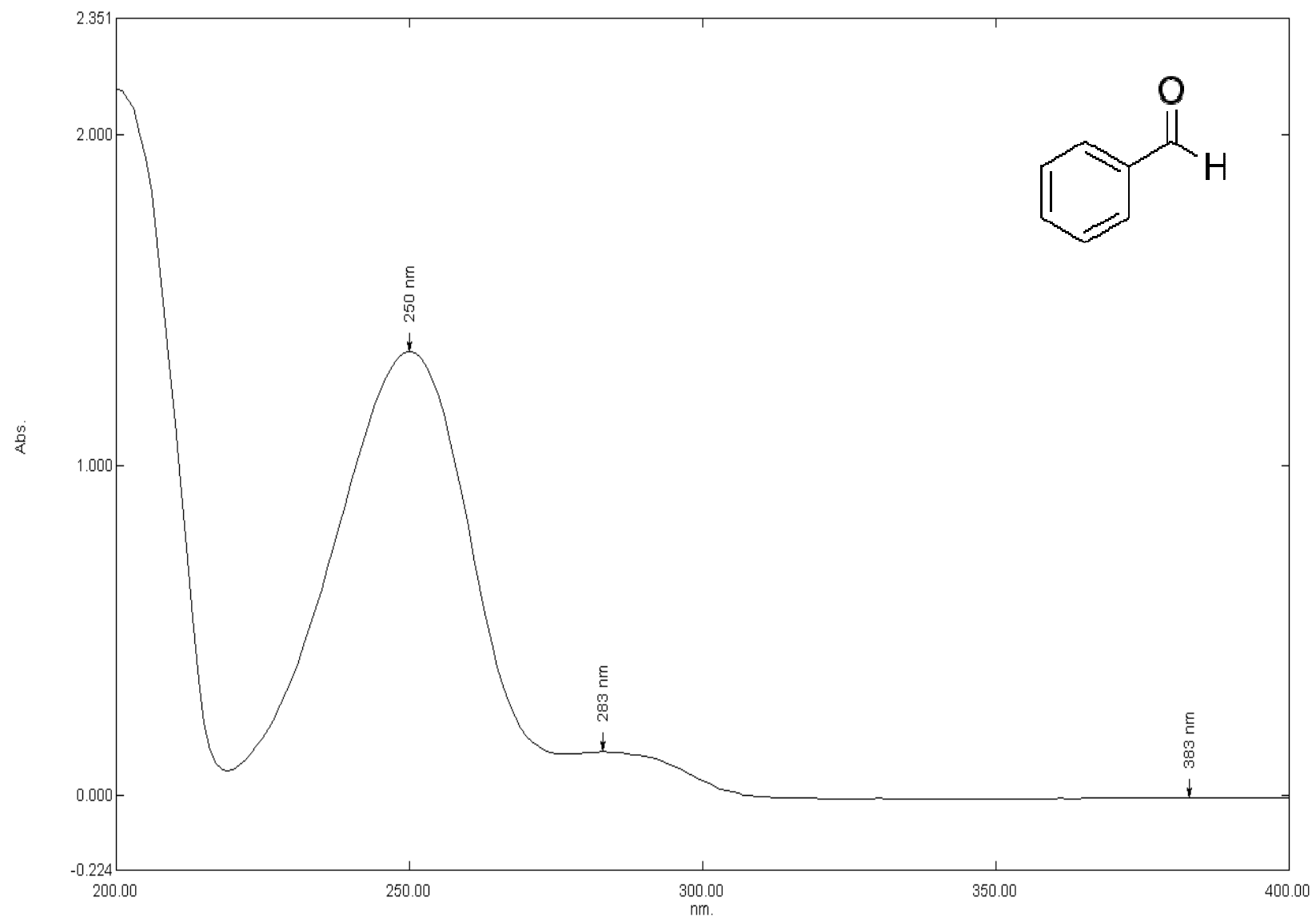
A spektrofotométer felépítése

A spektrofotométer fő részei a következők: fényforrás, monokromátor, mintatartó, detektor.

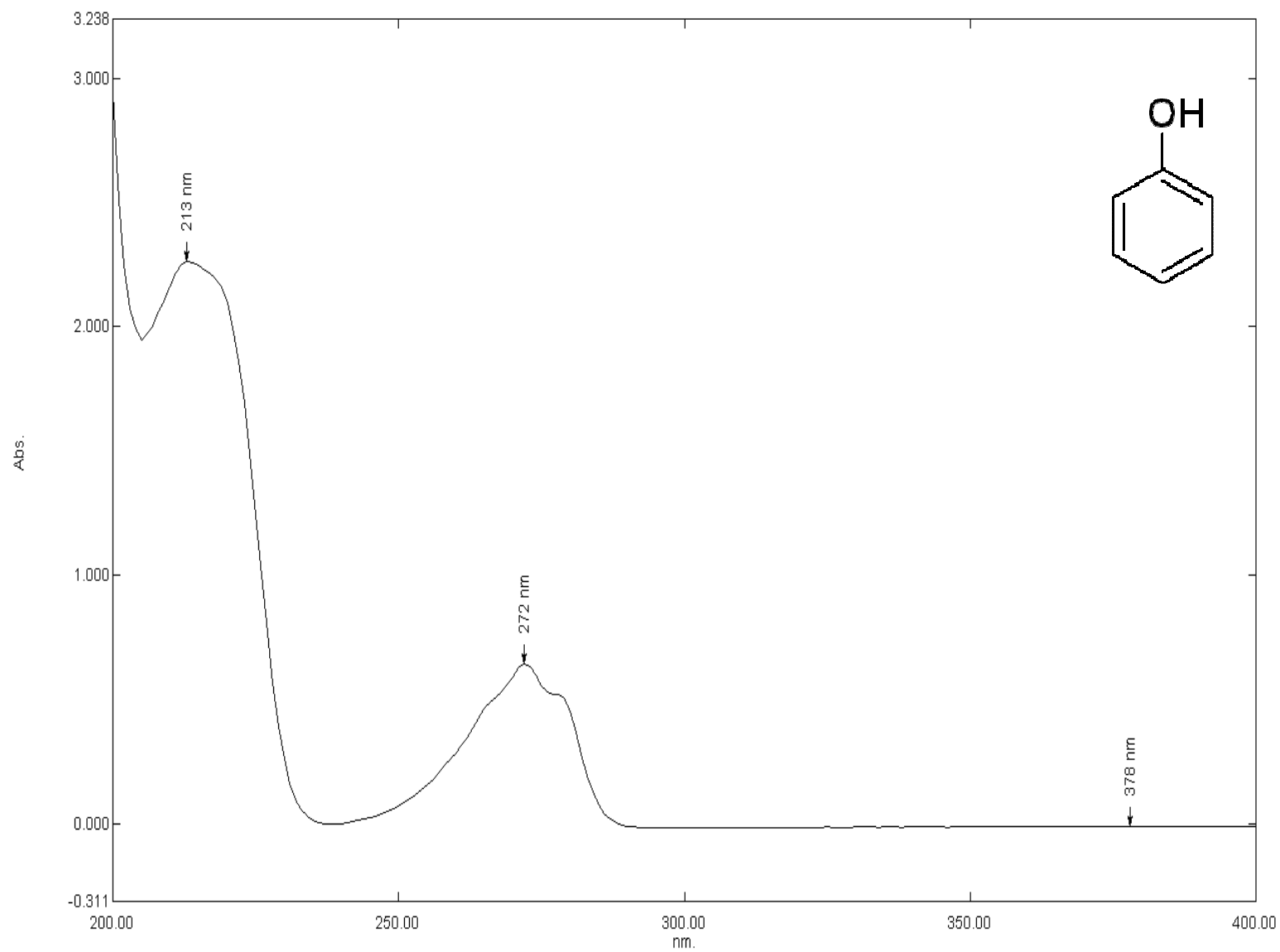


A fényforrás elektromos hevítés hatására széles hullámhossztartományban megfelelő energiájú fotonokat bocsát ki. Az ultraibolya tartományban általában hidrogén- vagy deutériumlámpát, a látható tartományban wolframlámpát használnak. A monokromátor feladata, hogy a fényforrásból érkező, a teljes hullámhossztartományt átfogó sugárzásból megoldja a hullámhossz szerinti felbontást. Monokromátorként az ultraibolya tartományban kvarcból, a látható tartományban üvegből készült - a fénytörés elvén működő - prizmat, fényszűrőt, ill. - a fényelhajlás jelenségén alapuló - optikai rácsot alkalmaznak. A mintatartó küvetta anyaga az UV tartományban kvarc, a láthatóban üveg. A detektorok a fotonok energiáját elektromos árammá alakítják át. Az ultraibolya és a látható tartományban fotocellát, fényelemet vagy elektronsokszorozót alkalmaznak.

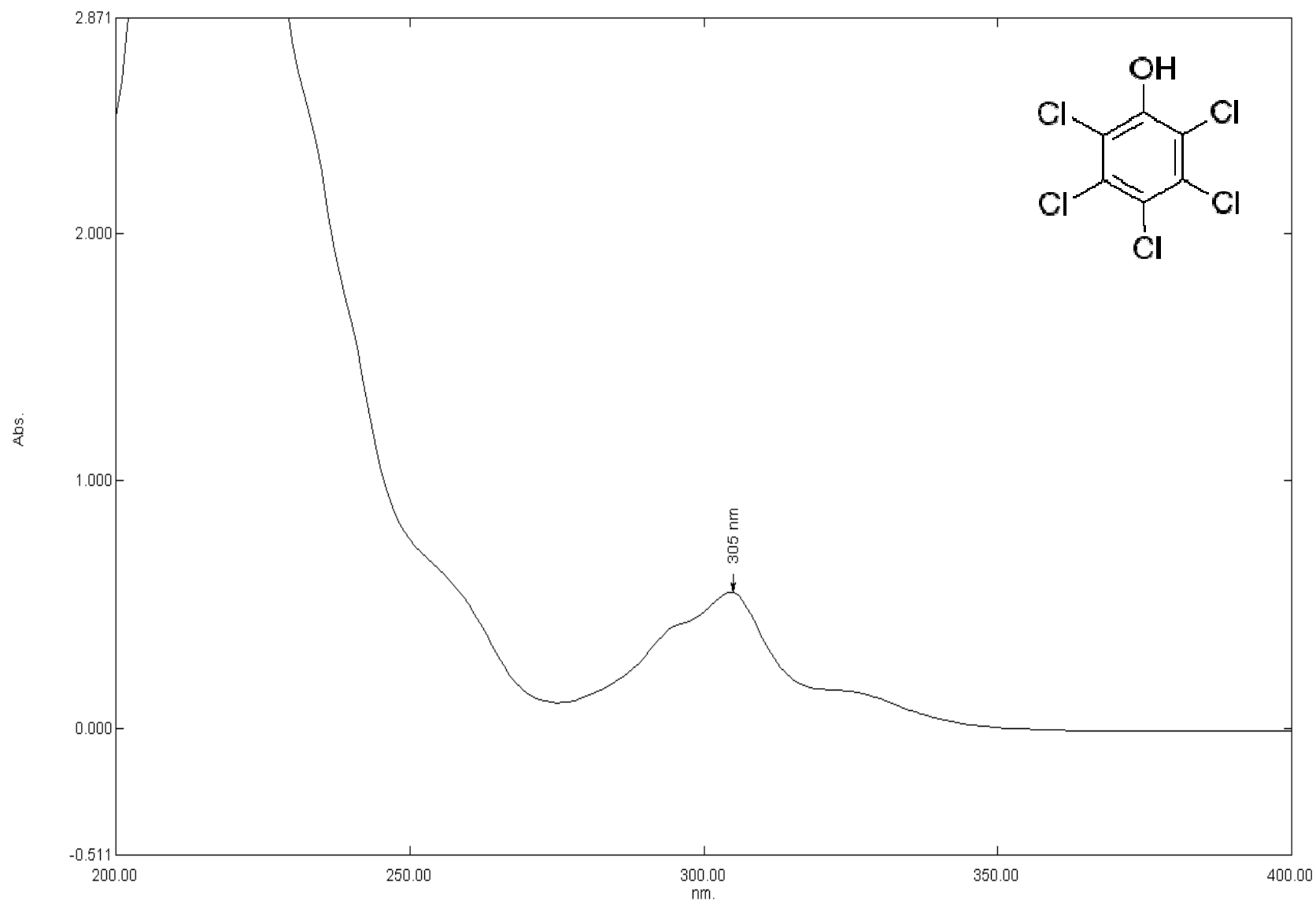
A benzaldehid UV abszorpciós színeke



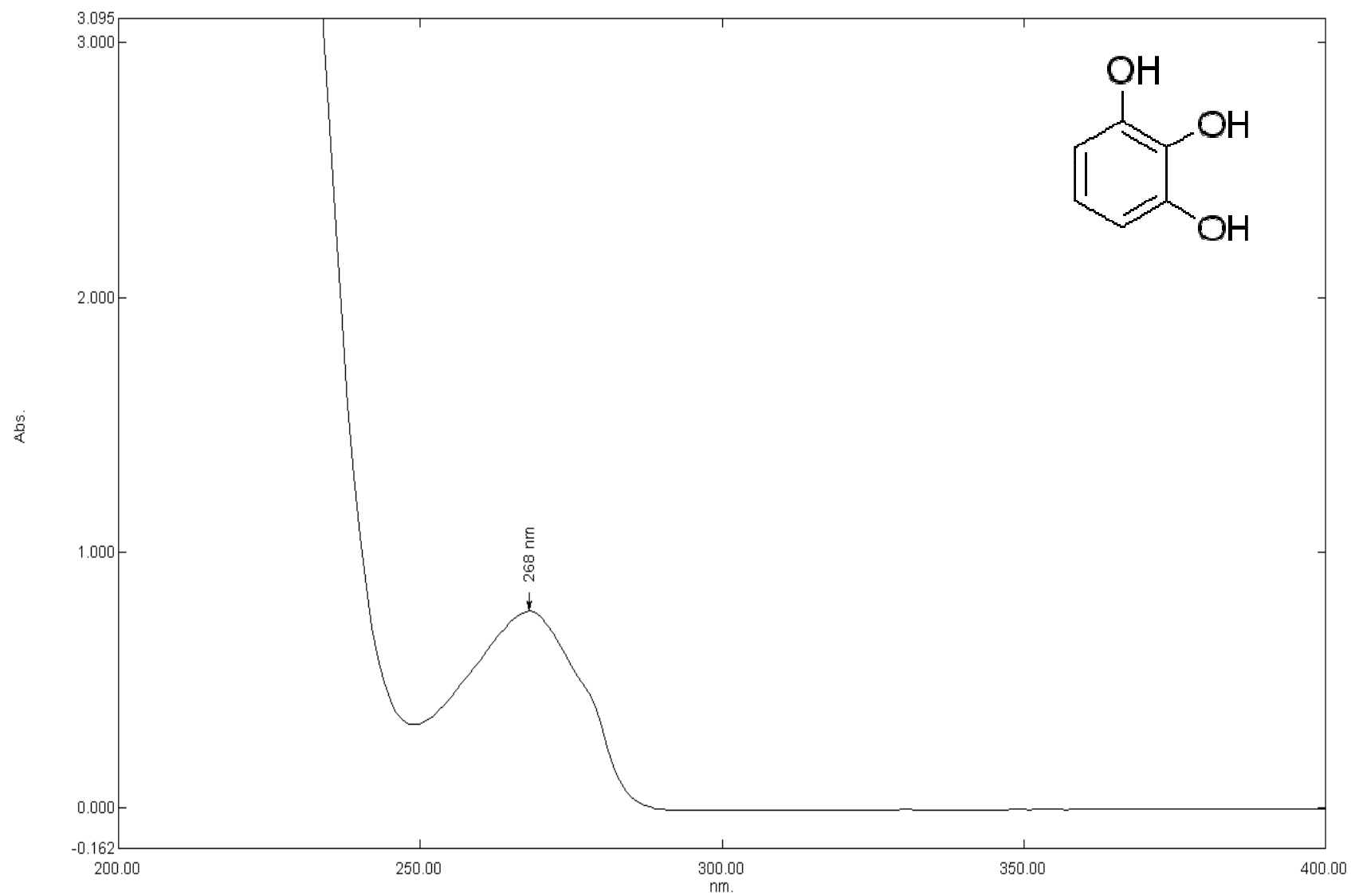
A fenol UV abszorpciós színeke



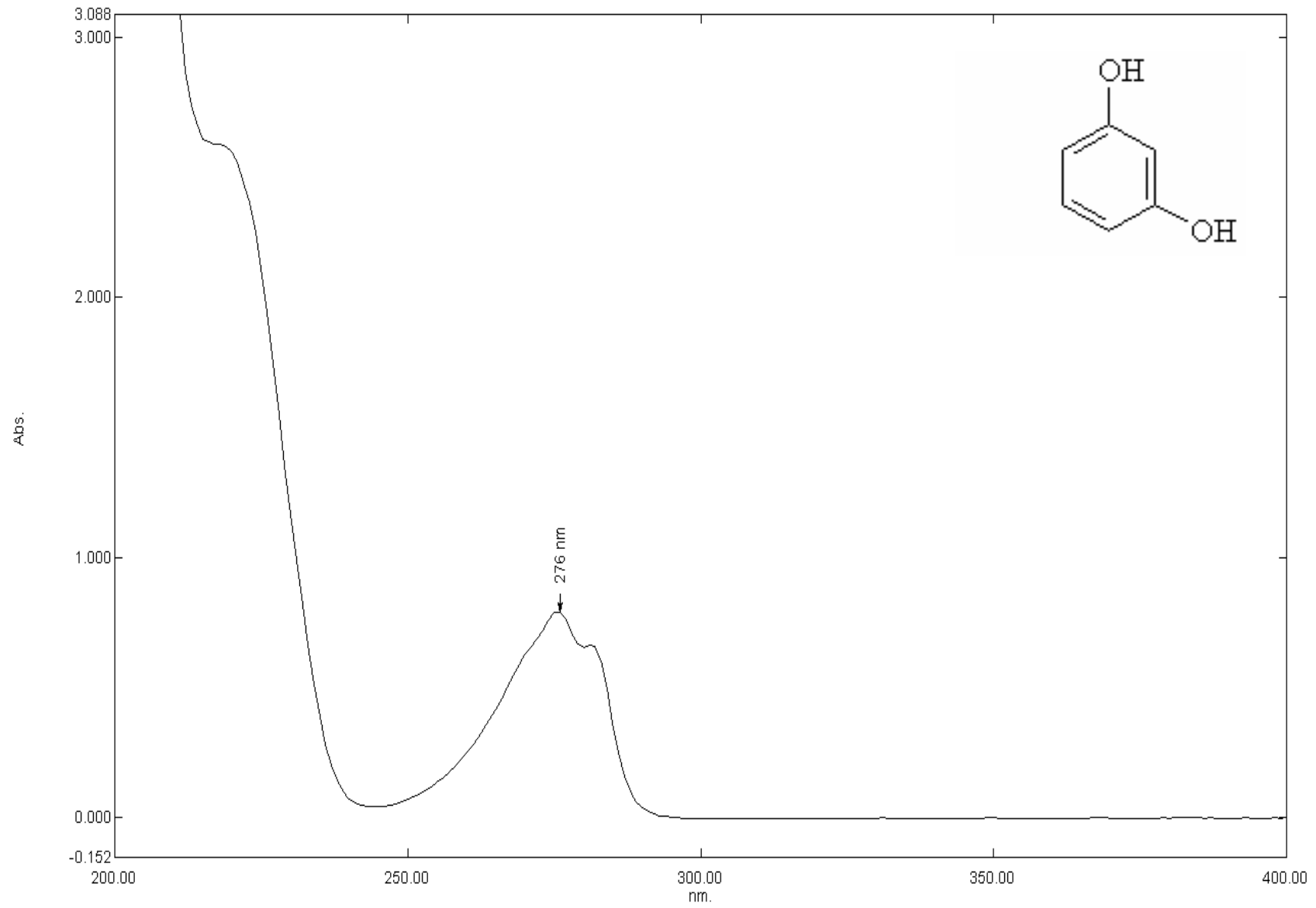
A 2,3,4,5,6-pentaklórfenol UV abszorpciós szinképe



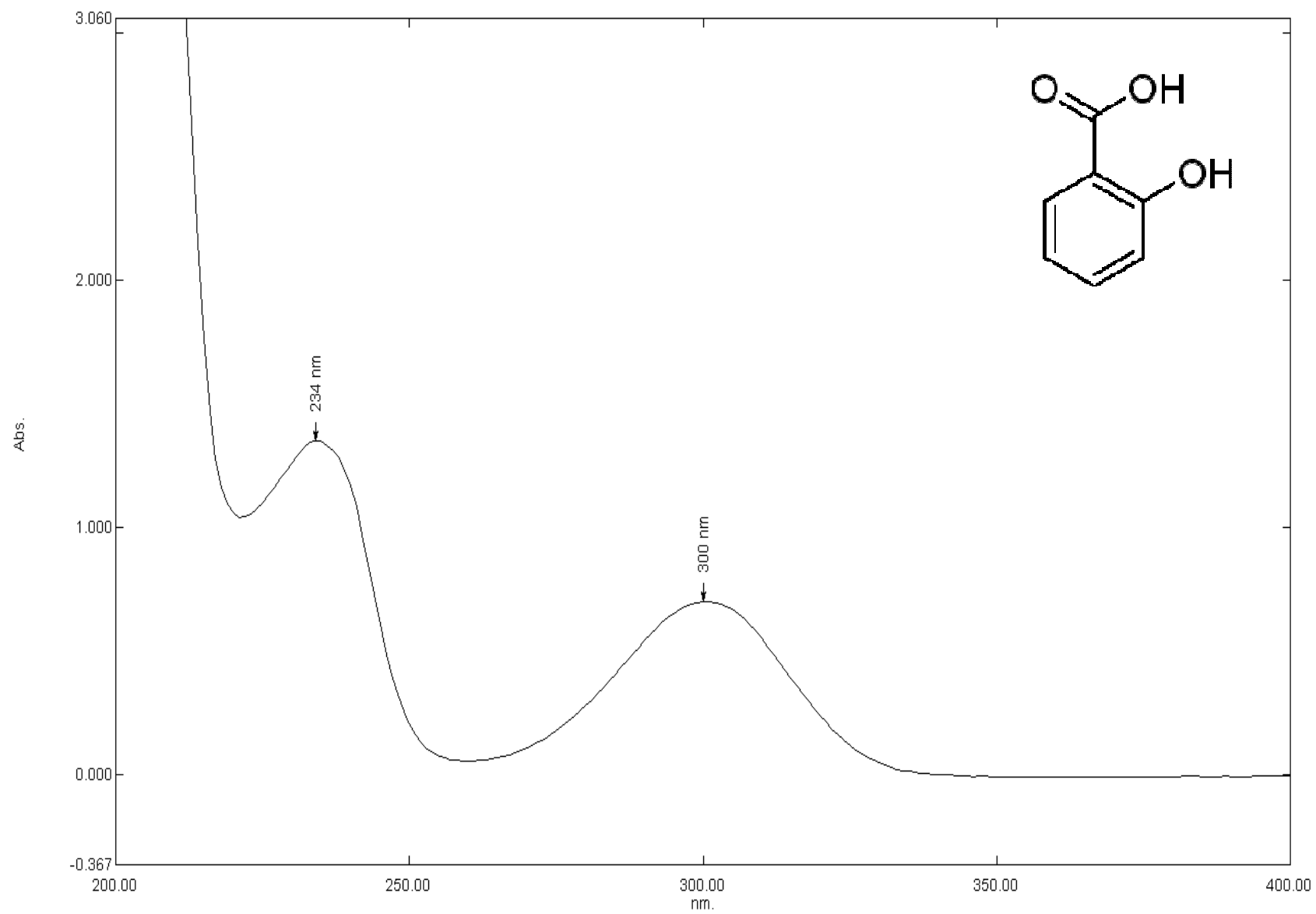
A pirogallol (1,2,3-trihidroxi benzol) UV abszorpciós színeke



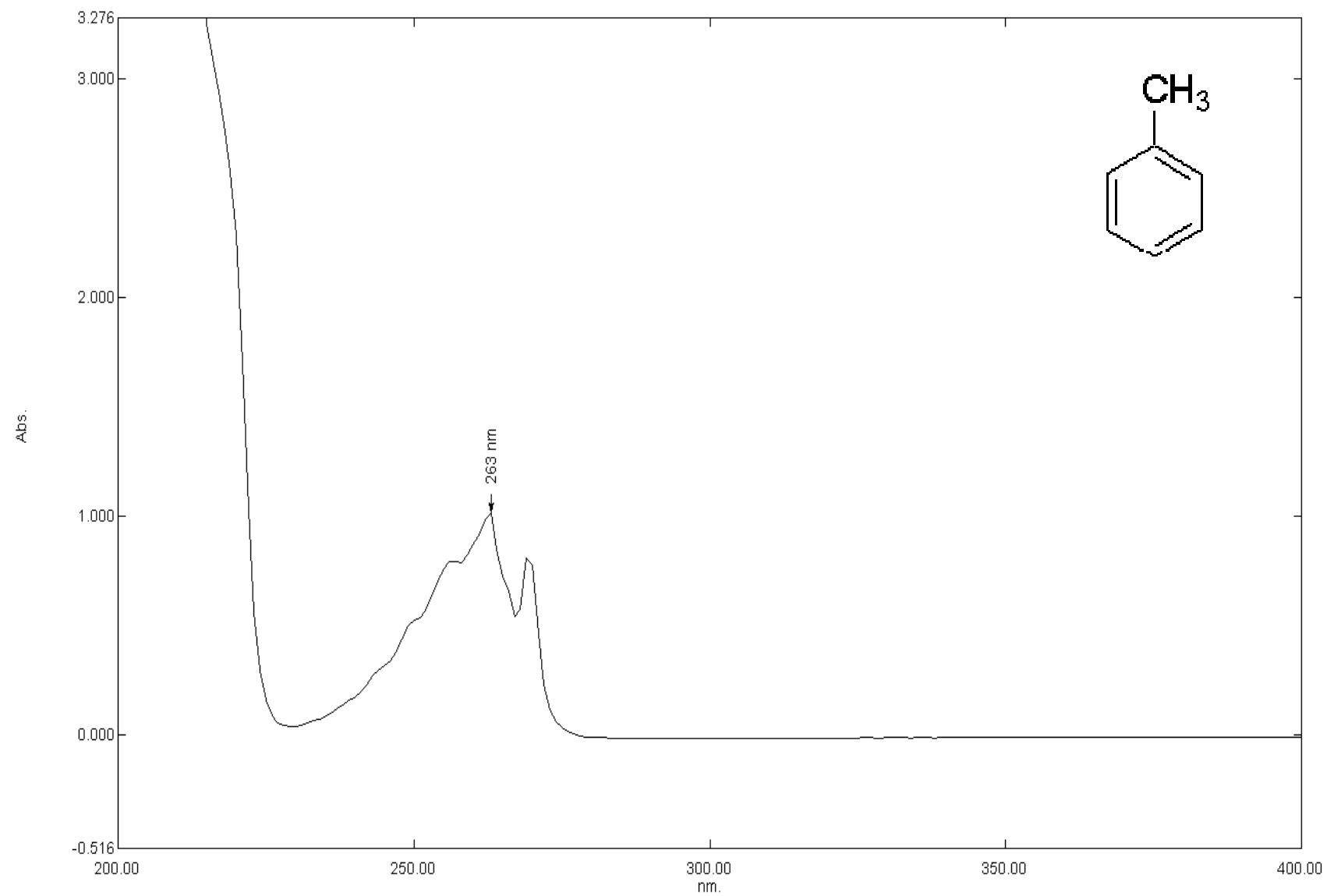
A rezorcin (1,3-dihidroxi benzol) UV abszorpciós színe



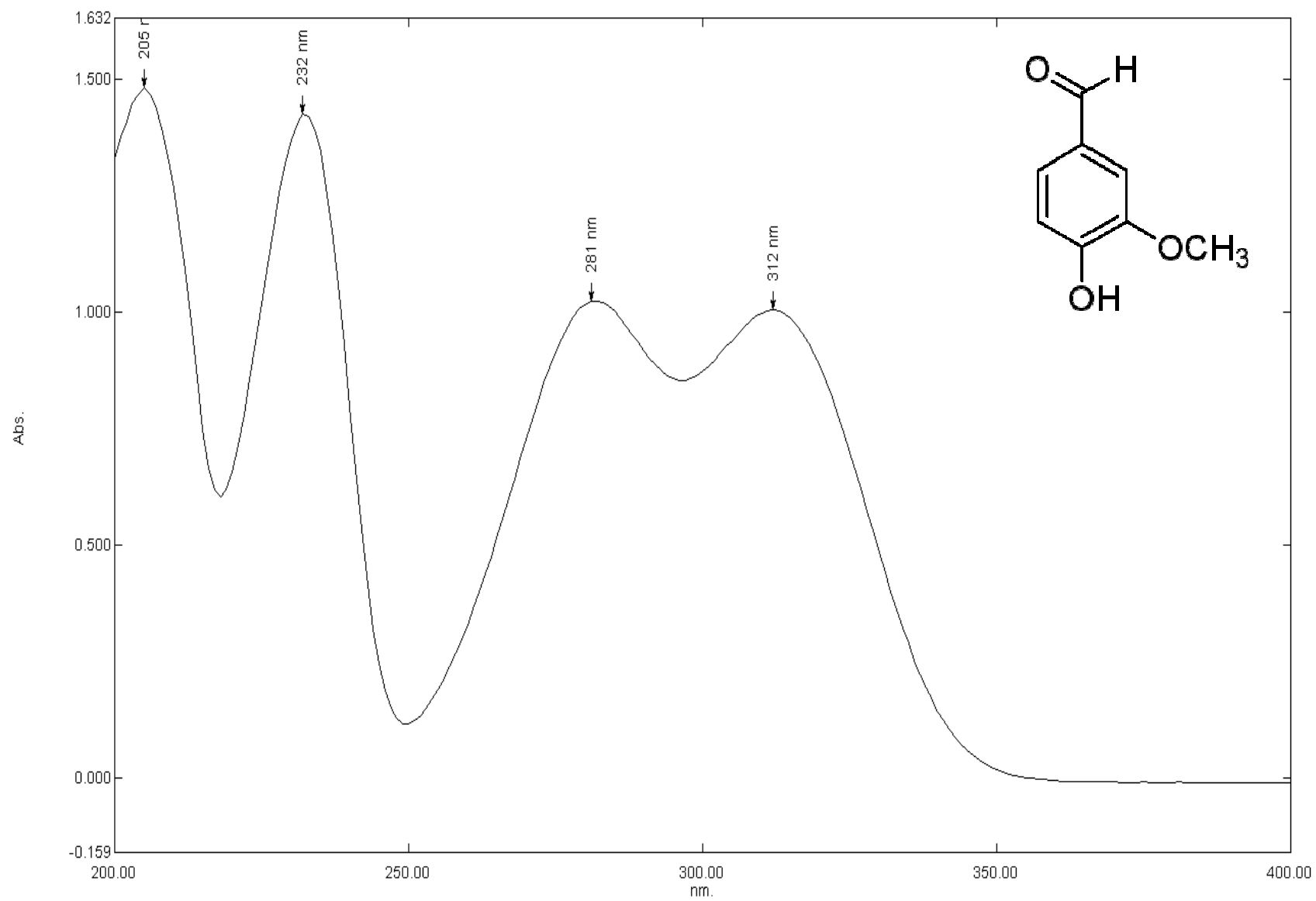
A szalicilsav (2-hidroxi-benzoészav) UV abszorpciós színe



A toluol (metil-benzol) UV abszorpciós színeke



A vanillin (4-hidroxi-3-metoxi benzaldehid) UV abszorpciós színeke



Benzoosav

