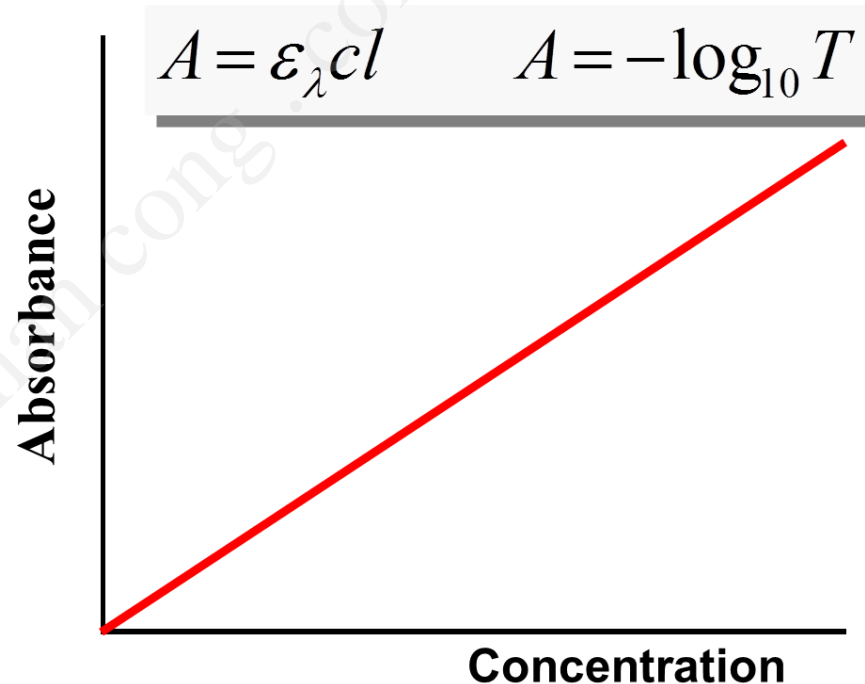
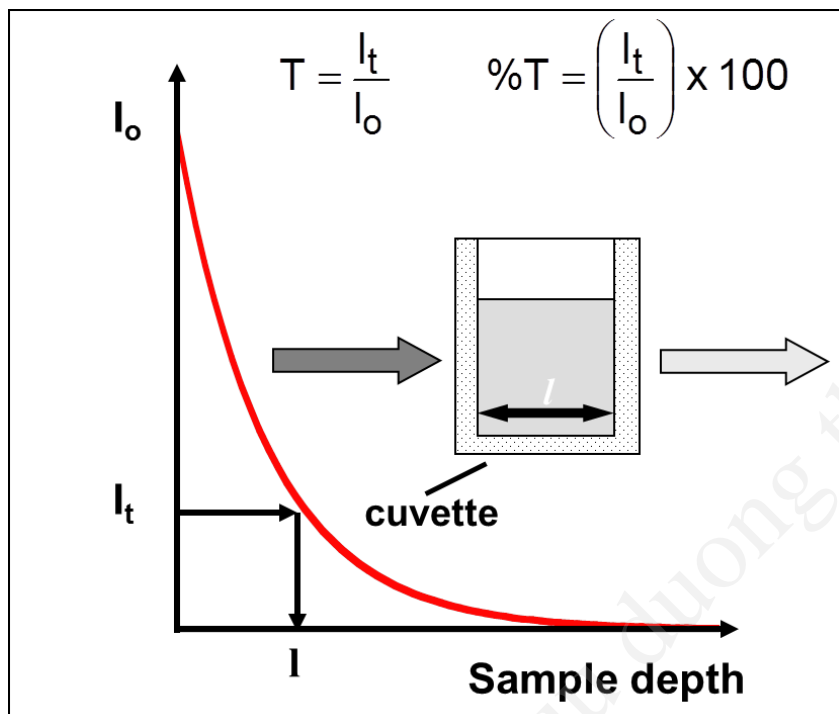


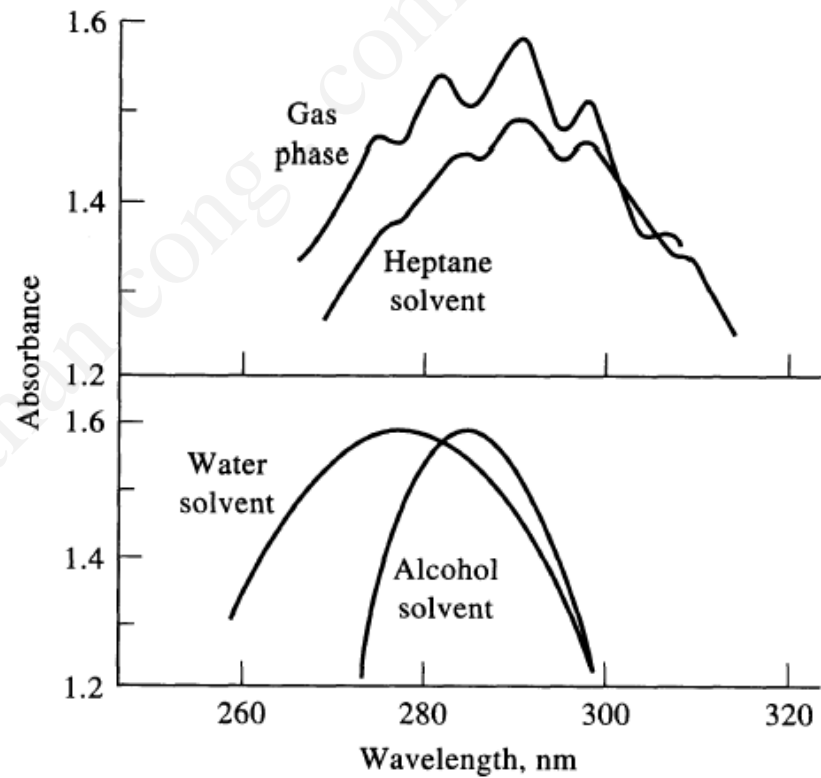
Chương 2: PHỔ TỬ NGOẠI KHẢ KIẾN

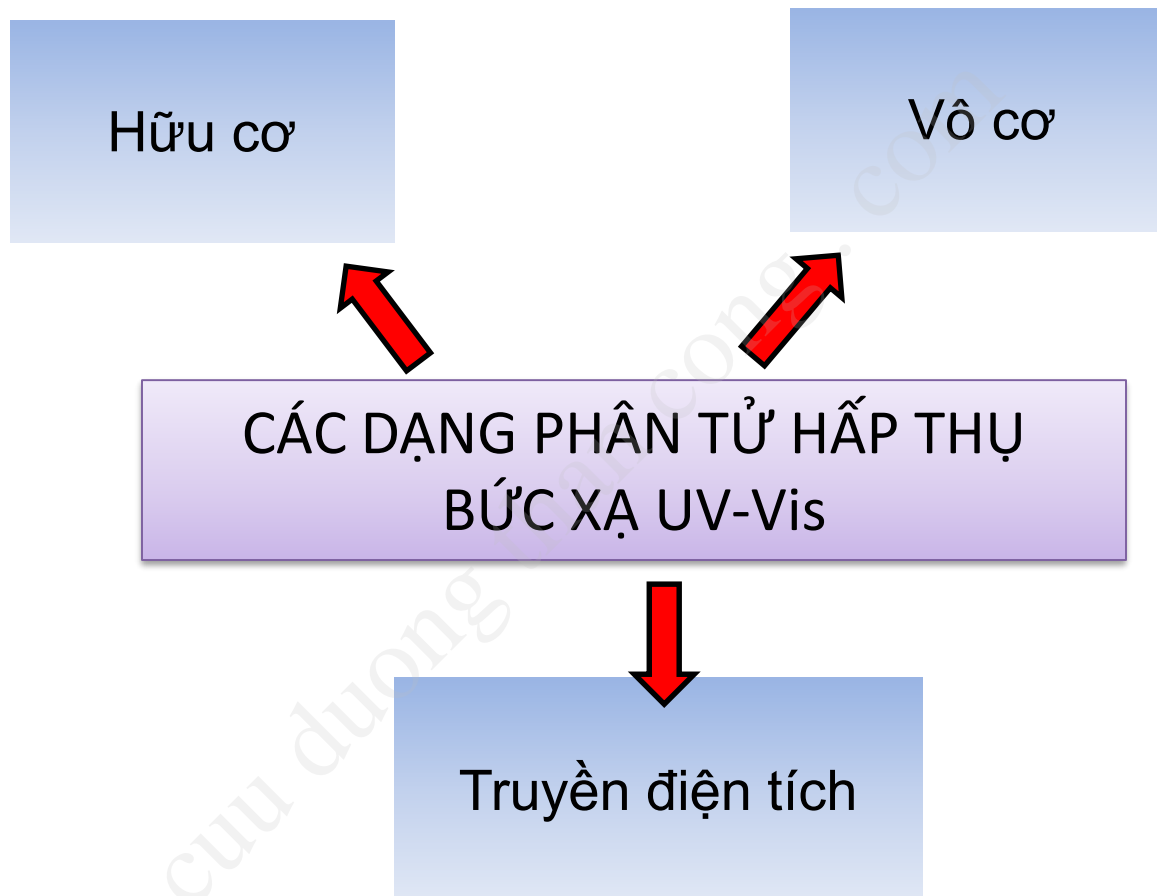
(UV-Vis Spectroscopy)

NGUYÊN TẮC CỦA PHỔ HẤP THỤ: ĐỊNH LUẬT LAMBERT-BEER



- **Beer-Lambert Law limitations**
 - Polychromatic Light
 - Equilibrium shift
 - Solvent
 - pH





Definitions:

- Organic compound
 - Chemical compound whose molecule contain carbon.
 - E.g. C_6H_6 , C_3H_4
- Inorganic species
 - Chemical compound that does not contain carbon.
 - E.g. transition metal, lanthanide and actinide elements
 - Cr, Co, Ni, etc..
- Charge transfer
 - A complex where one species is an electron donor and the other is an electron acceptor.
 - E.g. iron(III) thiocyanate complex

Periodic Table of Elements

1																	2								
1	H																	2							
3	Li	Be																	10						
11	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar									18								
19	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							36
37	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe							54
55	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn							86
87	Fr	Ra	+Ac	Rf	Ha	106	107	108	109	110															

+ Actinide Series

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Legend - click to find out more...

Tc - synthetic

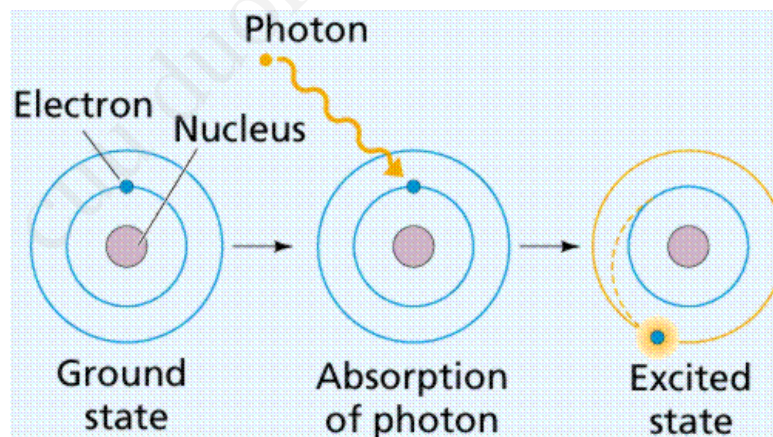
Halogens

Inert Elements

CuuDuongThanCong.com

- Vùng phổ này thường được chia làm 3 vùng chủ yếu: cận UV (185–400 nm), khả kiến (400–700 nm) và cận hồng ngoại (700–1100 nm).
- Nguồn gốc của sự hấp thụ trong vùng này chủ yếu là sự tương tác của các photon bức xạ với các ion hay phân tử của mẫu.
- Sự hấp thụ chỉ xảy ra khi có sự tương ứng giữa năng lượng photon và năng lượng các điện tử ngoài cùng (của ion hay phân tử) hấp thụ.
- Kết quả của sự hấp thụ là có sự biến đổi năng lượng điện tử của phân tử. Vì vậy phổ UV-Vis được gọi là phổ điện tử.

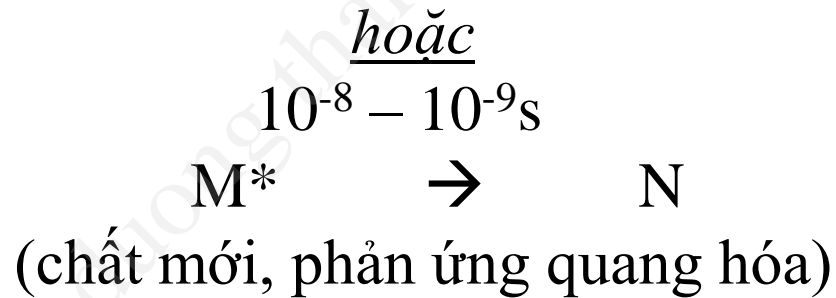
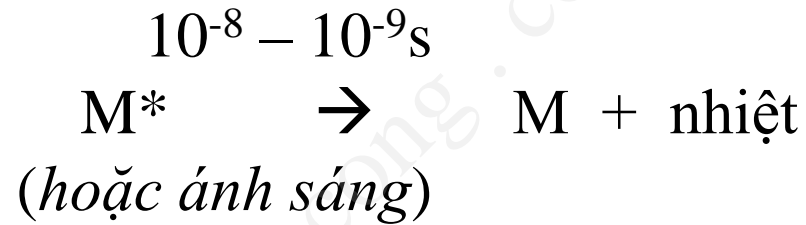
- Sự hấp thụ năng lượng trong vùng ánh sáng tử ngoại gần (190-400nm) và khả kiến (400-780nm) của các chất gây ra sự chuyển dịch của các điện tử từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích.
- Biểu đồ biểu diễn sự tương quan giữa cường độ hấp thụ theo bước sóng của một chất được gọi là phổ UV-Vis của chất ấy trong điều kiện xác định.



Ba dạng của dịch chuyển điện tử:

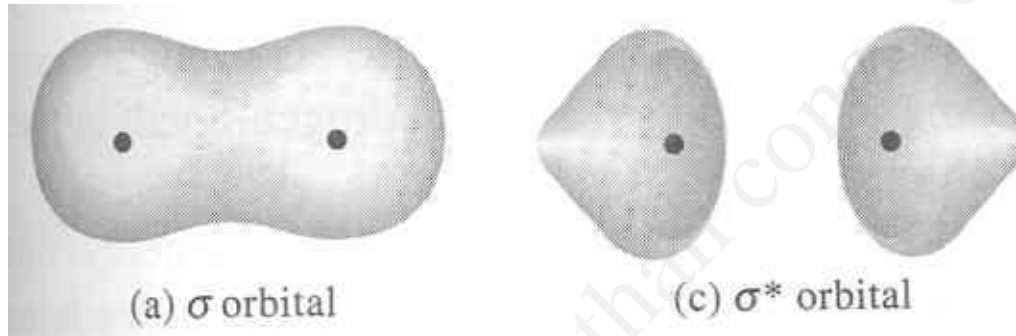
- Các electron liên kết (electron s, p, n)
- Các electron lớp d, f
- Các electron truyền điện tích

Quá trình cơ bản



1. Hấp thụ của các electron liên kết

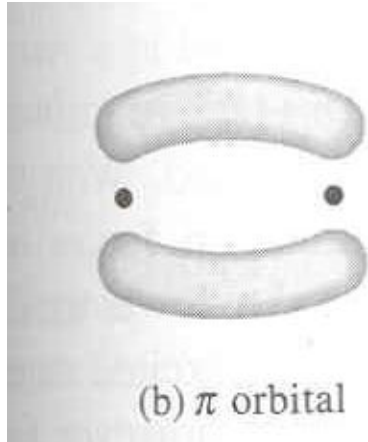
Sigma (σ) – electron liên kết đơn



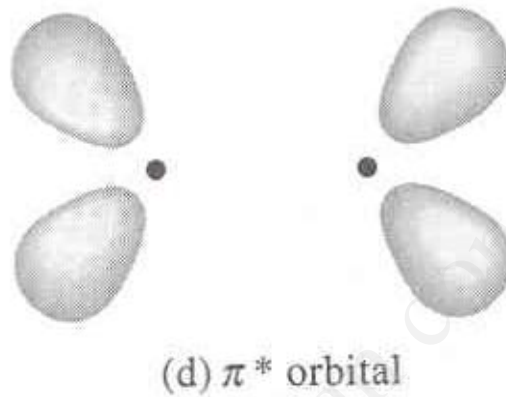
Low energy bonding orbital

High energy anti-bonding orbital

Pi (π) – electron liên kết đôi và liên kết ba

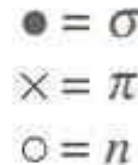
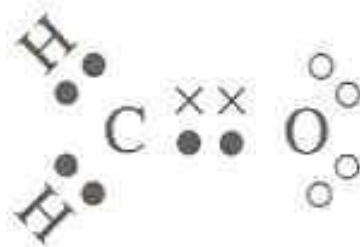


Low energy bonding orbital

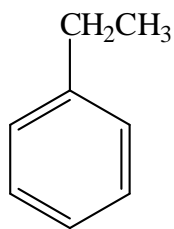


High energy anti-bonding orbital

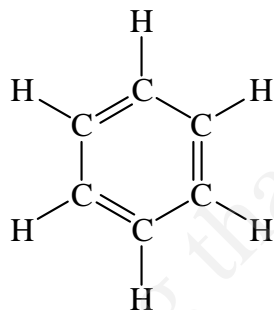
Ví dụ: **Formaldehyde**



- Examples of organic molecules containing π bonds.



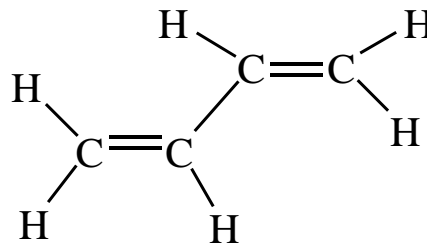
ethylbenzene



benzene



propyne

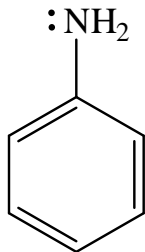


1,3-butadiene

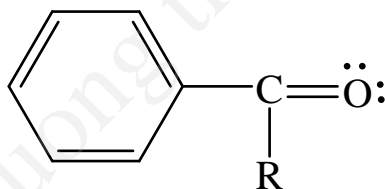
- **Electron không liên kết n:** không tham gia bất kỳ liên kết nào, đây là mức năng lượng trung hòa

(Các hợp chất hữu cơ chứa N, O, S hay halogen thường chứa các electron không liên kết)

- Examples of organic molecules with non-bonding electrons.



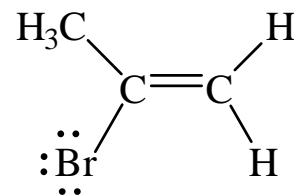
aminobenzene



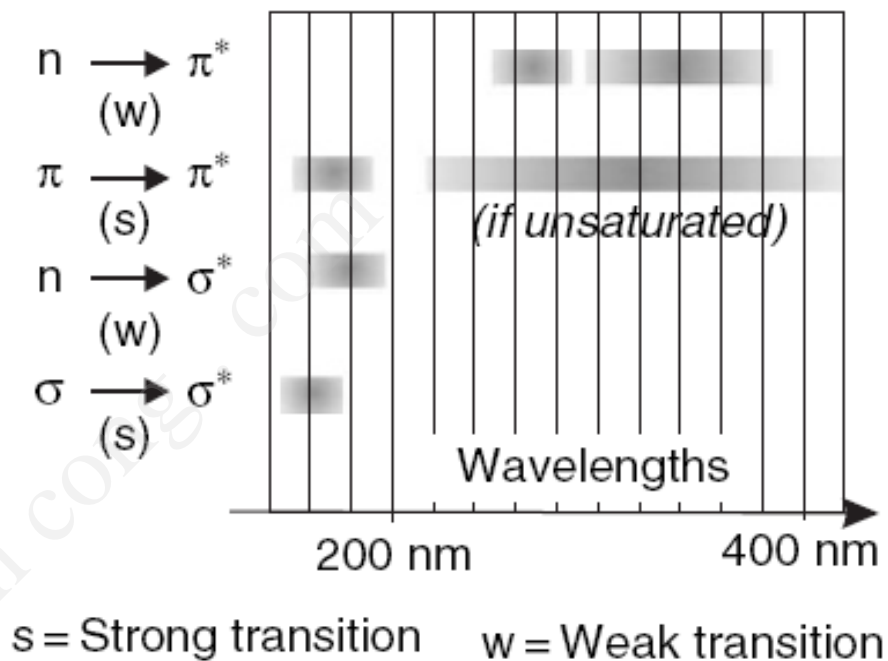
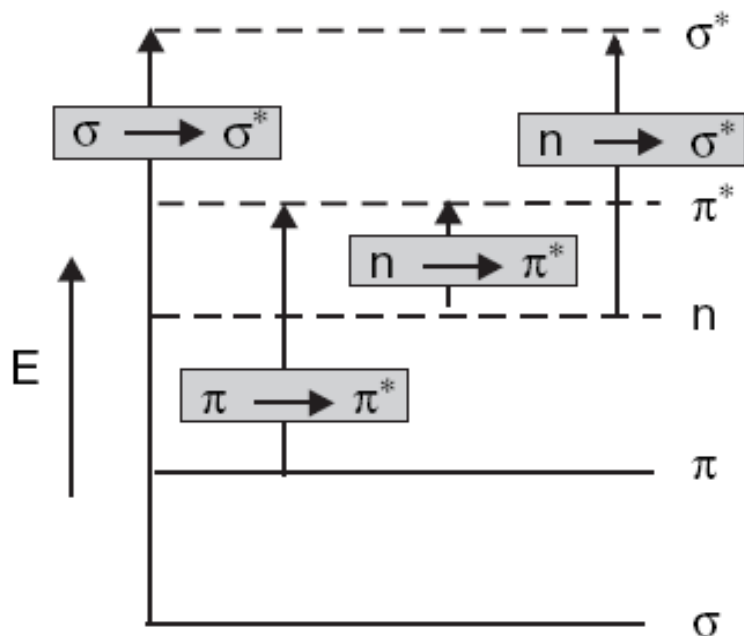
Carbonyl compound

If $R = H \rightarrow$ aldehyde

If $R = C_nH_n \rightarrow$ ketone



2-bromopropene



$\sigma \rightarrow \sigma^*$ transition in vacuum UV

$n \rightarrow \sigma^*$ saturated compounds with non-bonding electrons

$\lambda \sim 150-250$ nm

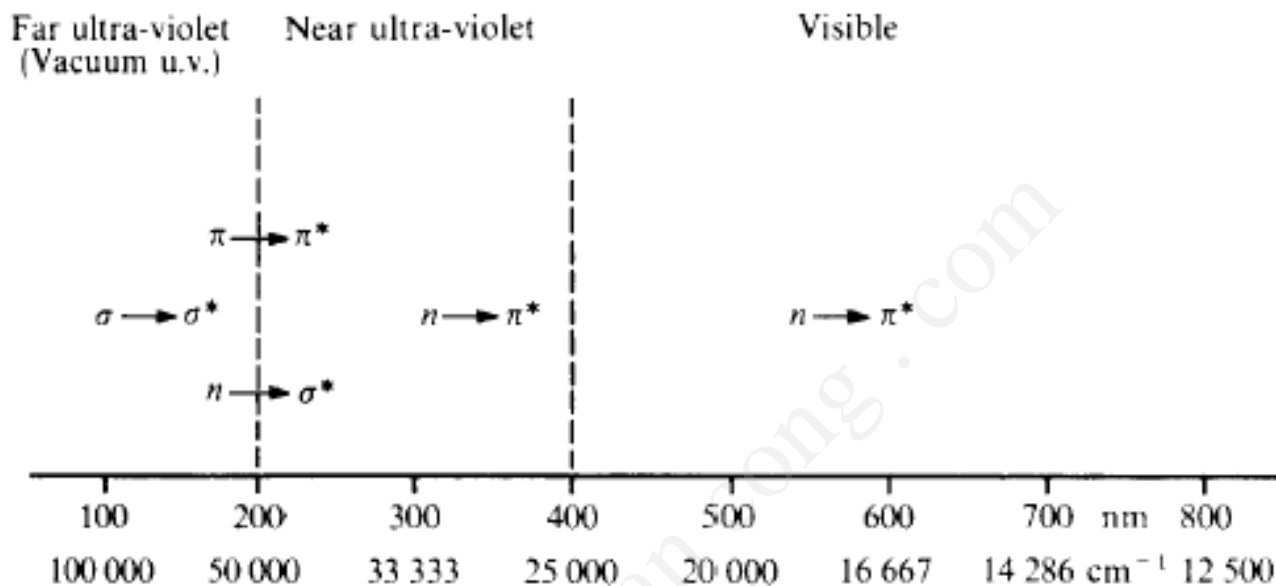
$\epsilon \sim 100-3000$ (not strong)

$n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ requires unsaturated functional groups (eq. double bonds)
most commonly used, energy good range for UV/Vis

$\lambda \sim 200 - 700$ nm

$n \rightarrow \pi^* : \epsilon \sim 10-100$

$\pi \rightarrow \pi^* : \epsilon \sim 1000 - 10,000$



The regions of the electronic spectrum and the types of transitions that occur in each.

Năng lượng cần thiết để kích thích điện tử trong liên kết σ lớn hơn năng lượng của photon trong vùng UV. Vì vậy, alkan và các hợp chất bão hòa (hợp chất chỉ có liên kết đơn) không hấp thụ bức xạ UV nên thường được sử dụng như các dung môi trong suốt UV để nghiên cứu các phân tử khác.

Đặc trưng hấp thụ của một số nhóm chức phổ biến

Chromophore	Example	Solvent	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	Type of transition
Alkene	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{HC}=\text{CH}_2$	<i>n</i> -Heptane	177	13,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alkyne	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	<i>n</i> -Heptane	178 196 225	10,000 2,000 160	$\pi \rightarrow \pi^*$ — —
Carbonyl	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	<i>n</i> -Hexane	186 280	1,000 16	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} \end{array}$	<i>n</i> -Hexane	180 293	Large 12	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
Carboxyl	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$	Ethanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CNH}_2 \end{array}$	Water	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	$\text{H}_3\text{CN}=\text{NCH}_3$	Ethanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	CH_3NO_2	Isooctane	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	Ethyl ether	300	100	—
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrate	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	Dioxane	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

TABLE 9.1 Summary of UV λ_{max} and Transition Types for Simple Chromophores

Chromophore	Compound	Transition	λ_{max} (nm)	ϵ
C-H	CH ₄	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	122	
C-C	C ₂ H ₆	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	
C=C	C ₂ H ₄	$\pi \rightarrow \pi^*$	103	15000
			174	5500
C=C=C	C ₃ H ₄	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	4000
			227	630
C \equiv C	R-C \equiv C-R'	$\pi \rightarrow \pi^*$	178	10000
			196	2000
			223	160
C-O	R-O-R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	500
C-O	R-O-R'	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3000
C-N	Amino	$n \rightarrow \sigma^*$	190-200	2500-4000
C-S	R-S-H	$n \rightarrow \sigma^*$	195	1800
C-S	R-S-R	$n \rightarrow \sigma^*$	235	180
C=O	Aldehyde/Ketone	$n \rightarrow \sigma^*$	166	16000
		$\pi \rightarrow \pi^*$	189	900
		$n \rightarrow \pi^*$	270	10-20
C=O	Carboxylic acid	$n \rightarrow \pi^*$	200	50
C=O	Carboxylate	$n \rightarrow \pi^*$	210	150
C=O	Ester	$n \rightarrow \pi^*$	210	50
C=O	Amide	$n \rightarrow \pi^*$	205	200
C=N	(NH ₂) ₂ C=NH	$n \rightarrow \pi^*$	265	15
C \equiv N	CH ₃ C \equiv N	$\pi \rightarrow \pi^*$	<170	
N=N	Me-N=N-Me	$n \rightarrow \pi^*$	350-370	15
N=O	Me ₃ NO	$n \rightarrow \pi^*$	300	100
			665	120
N=O	Me ₃ NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	276	27
C=C=O	Et ₂ C=C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	227	360
		$n \rightarrow \pi^*$	375	20
C-Cl		$n \rightarrow \sigma^*$	173	200
C-Br		$n \rightarrow \sigma^*$	208	300
C-I		$n \rightarrow \sigma^*$	259	400

*Other Examples of Some
Common Chromophores*

-Hấp thụ UV-Vis cho thông tin về các nhóm chức trong hợp phần.

-Hầu hết phổ của chất hữu cơ đều phức tạp:

+ Dịch chuyển điện tử và dịch chuyển dao động chồng chập nhau.

+ Vùng hấp thụ thường rộng

+ Có thể phân tích bán định lượng và định tính các loại liên kết nhưng không thể phân tích lý thuyết.

+ Ảnh hưởng của dung môi rất lớn.

CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN SỰ DỊCH CHUYỂN ĐIỆN TỬ

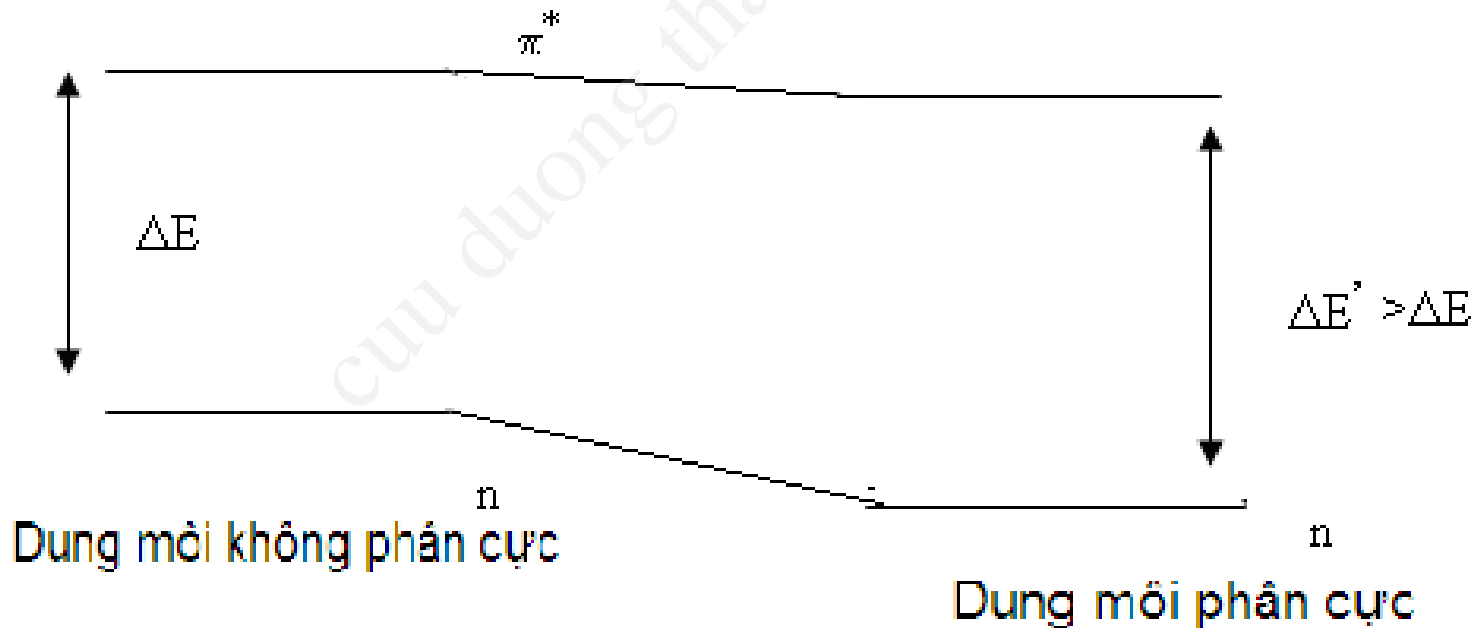
- Ảnh hưởng của dung môi
- Ảnh hưởng của sự liên hợp

ẢNH HƯỞNG CỦA DUNG MÔI

- Bước sóng hấp thu và cường độ hấp thu của các hợp chất chịu ảnh hưởng của dung môi.
- Sự tác động của những dung môi khác nhau lên các phân tử làm thay đổi mức năng lượng giữa các trạng thái kích thích và cơ bản.
- Sự tác động của dung môi lên phân tử làm sinh ra: dịch chuyển xanh và dịch chuyển đỏ.

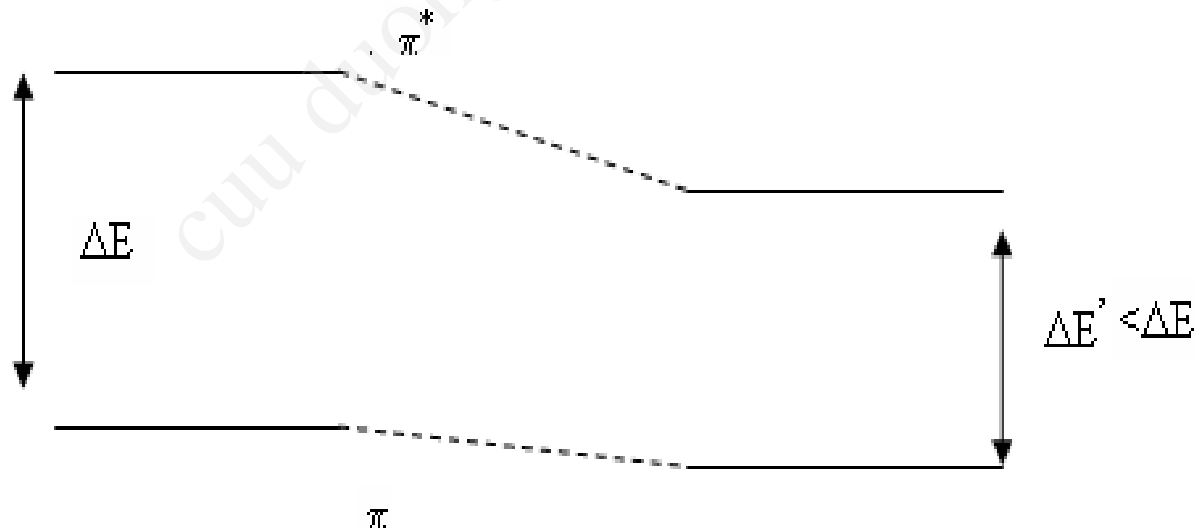
DỊCH CHUYỂN XANH

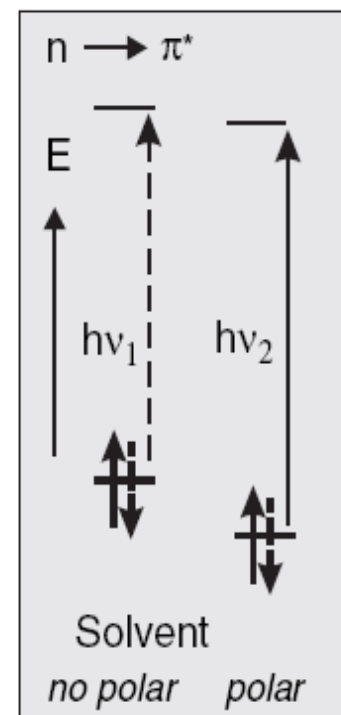
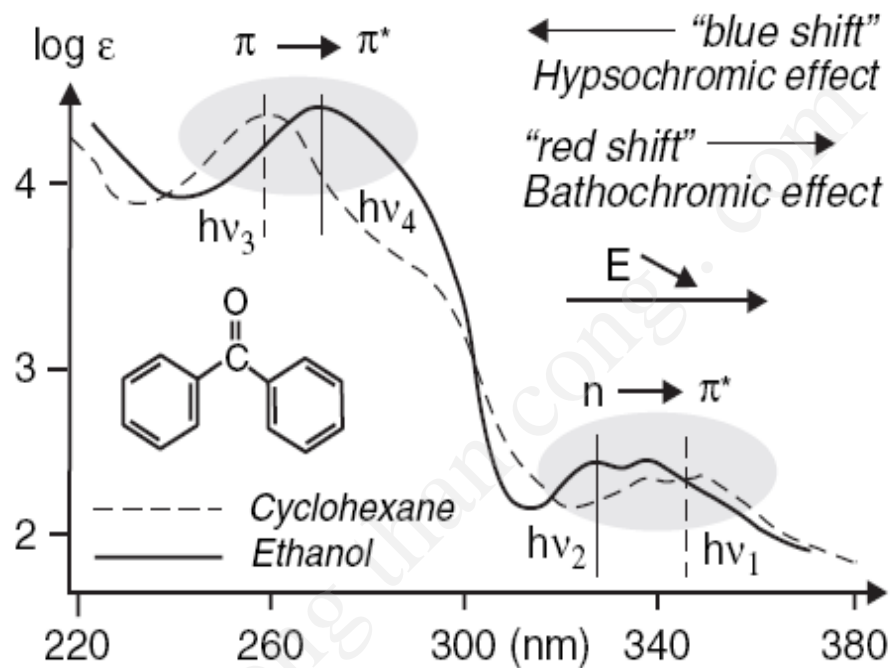
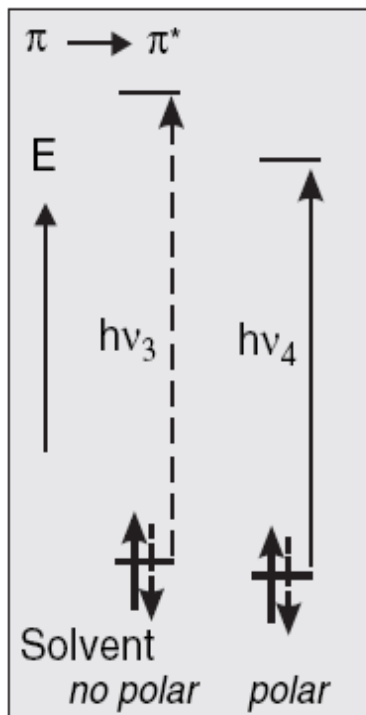
- Là hiện tượng hấp thu bức xạ của các hợp chất hữu cơ có bước sóng ngắn hơn trong những dung môi có tính phân cực cao
- Hiện tượng tìm thấy ở quá trình chuyển dịch $n \rightarrow \pi^*$ của nhóm cacbonyl.
- Nguyên nhân là do sự làm bền trạng thái n của dung môi.

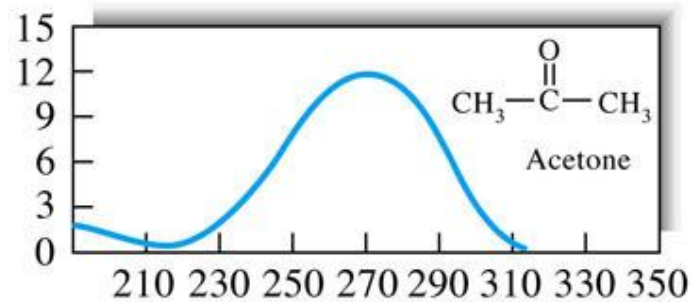
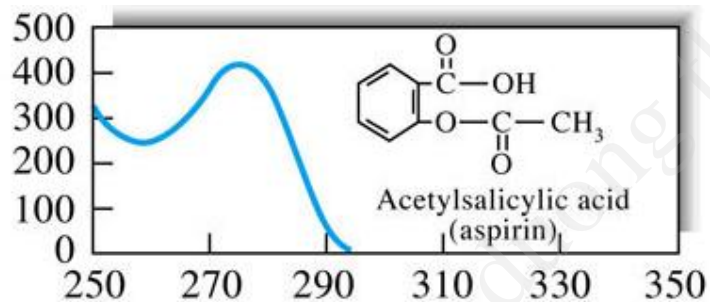
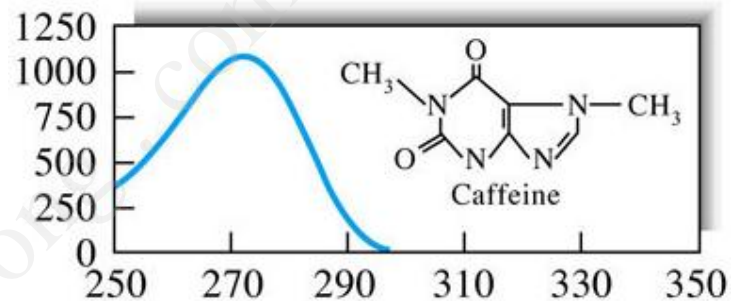
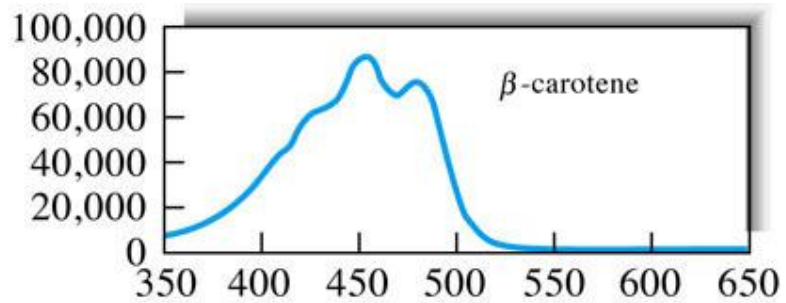


DỊCH CHUYỂN ĐỎ

- Hiện tượng được tìm thấy ở các phân tử hữu cơ mà trong cấu trúc phân tử của nó có sự liên hợp.
- + Do khi mạch C càng dài thì hiệu ứng liên hợp càng tăng, dẫn tới độ lệch năng lượng giữa hai trạng thái giảm.
- + Trong phân tử hữu cơ có hiệu ứng liên hợp càng dài thì bước sóng hấp thu càng lớn







2. Hấp thụ của các electron lớp d/f

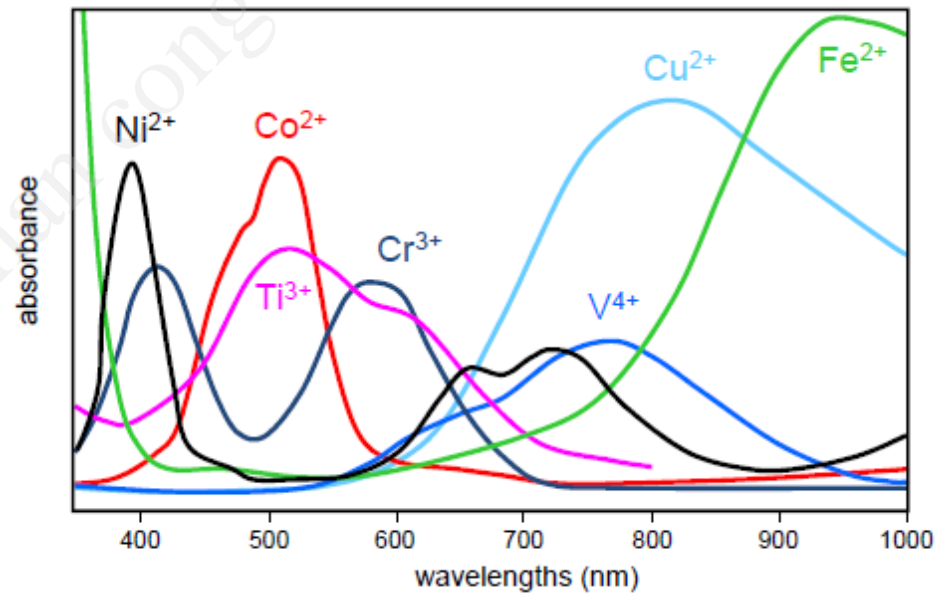
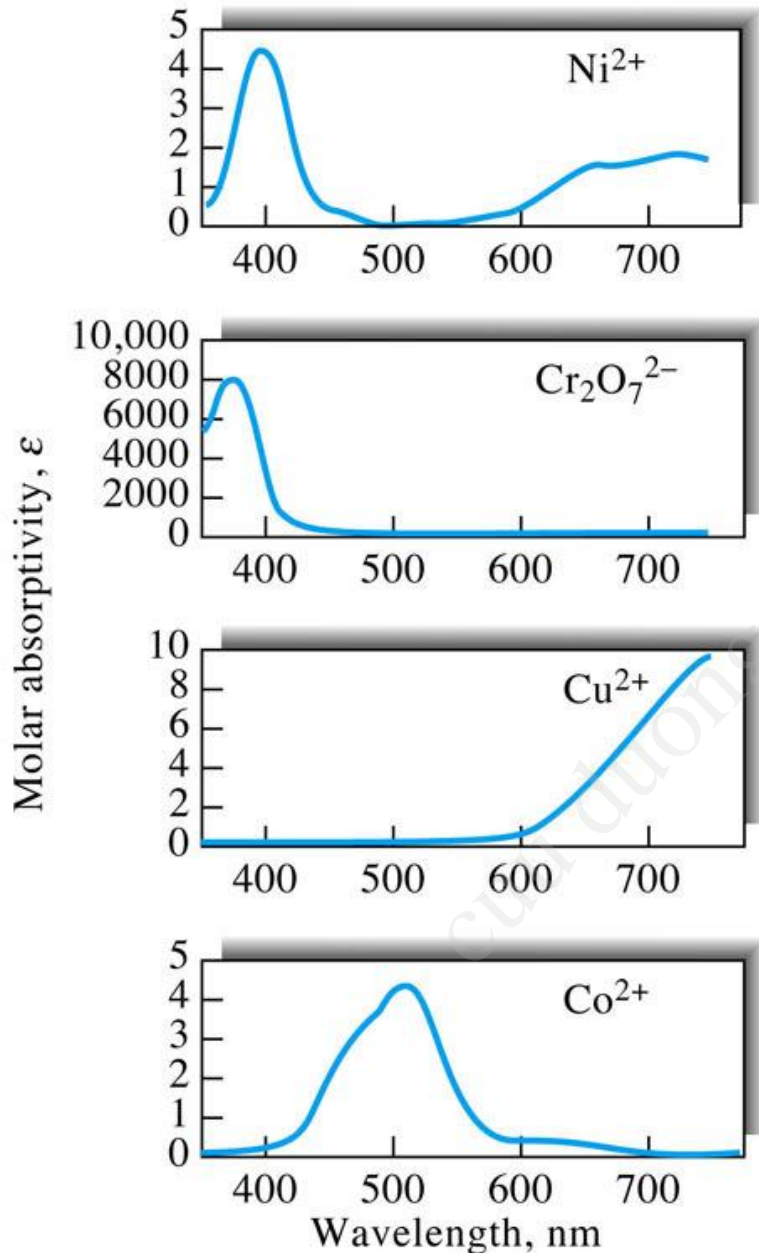
■ Electron 3d & 4d

Sự dịch chuyển xảy ra ở các orbital d lấp đầy và chưa lấp đầy với năng lượng phụ thuộc vào ligand như Cl^- , H_2O , NH_3 or CN^- liên kết với các ion kim loại chuyển tiếp .

Vd: Cr, Co, Ni & Cu

- Hấp thụ vùng rộng của bức xạ Vis

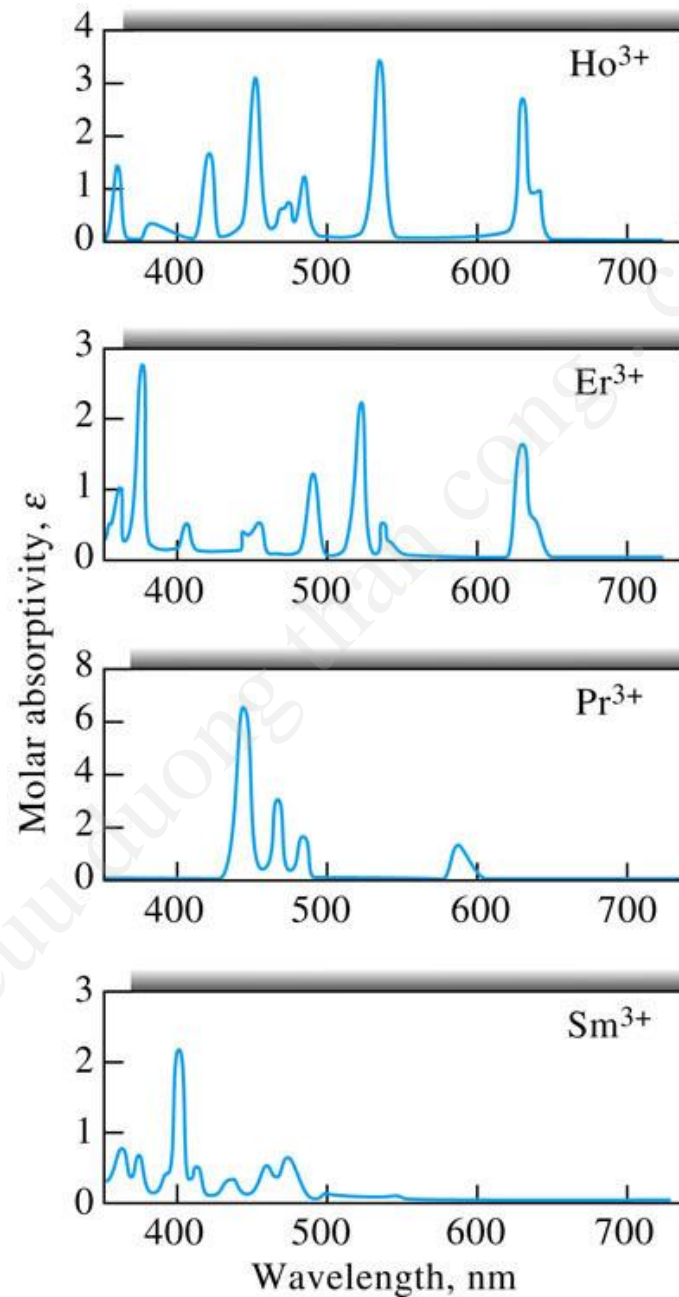
Phổ hấp thụ của một số ion kim loại chuyển tiếp



■ Electrons 4f & 5f

- Dịch chuyển của điện tử trong các ion đất hiếm và ion actinide.
- Đỉnh phổ hẹp và các peak hấp thụ đặc trưng được xác định một cách rõ ràng.

Phổ hấp thụ của một số ion đất hiếm

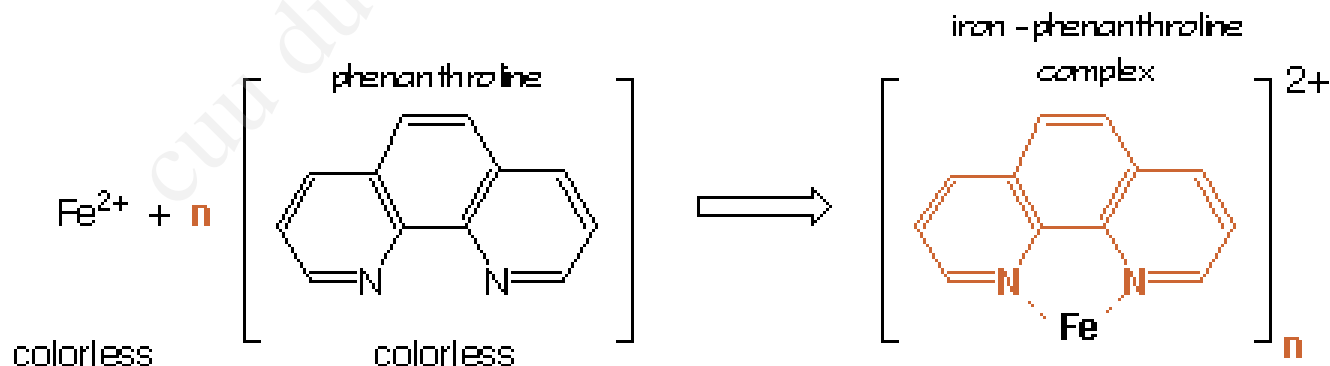
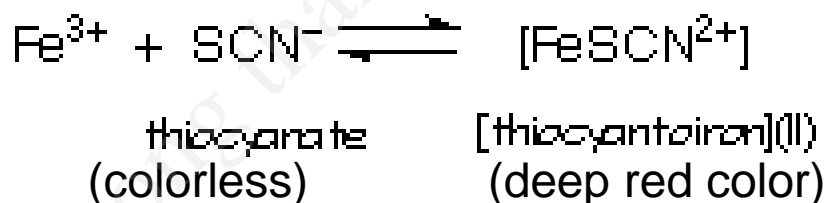


3. Truyền điện tích

- Hấp thụ bức xạ là do sự truyền electron từ donor đến orbital liên quan đến acceptor.
- Các phức vô cơ của electron cho (thường là hữu cơ) và electron nhận (thường kim loại)

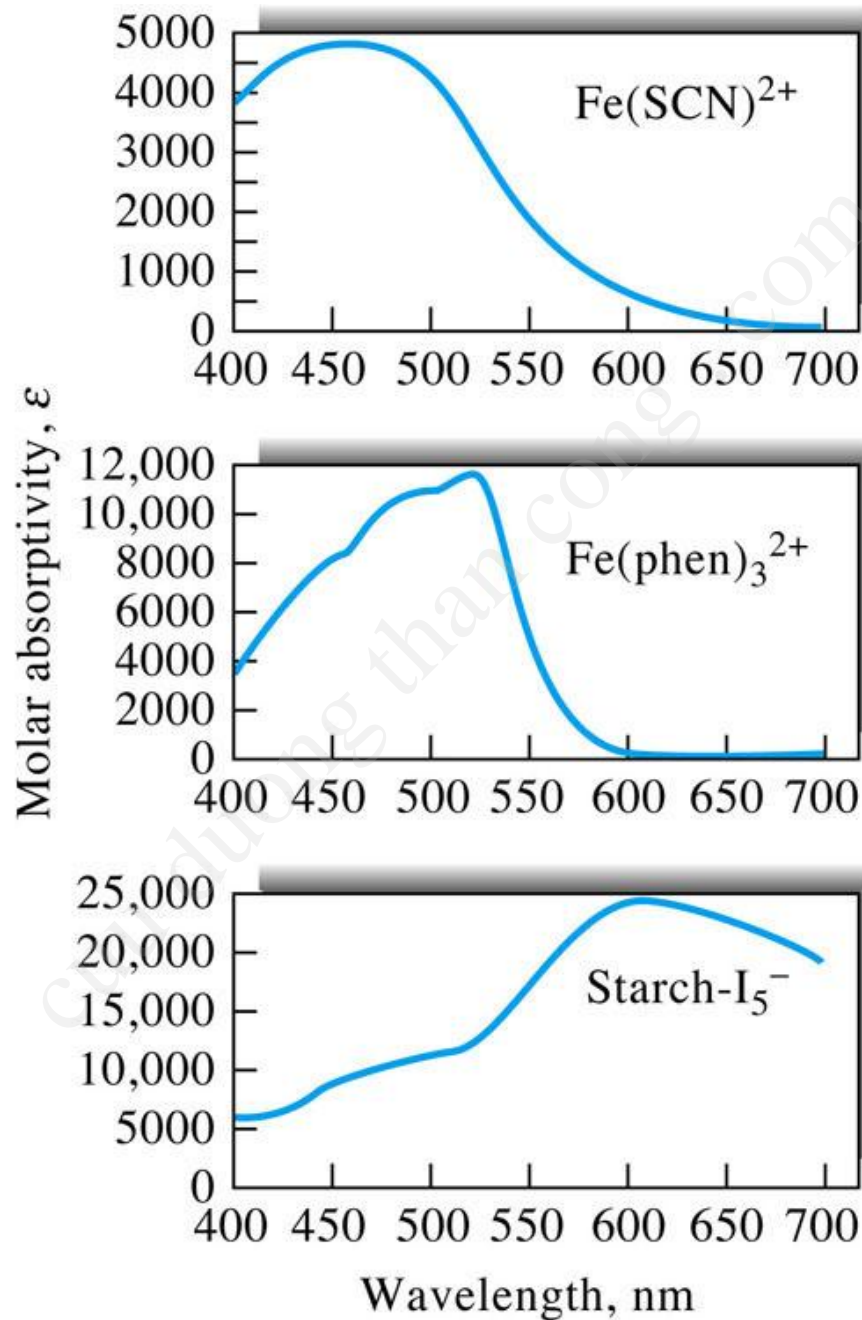
Vd: Iron III thiocyanate

Iron II phenanthroline

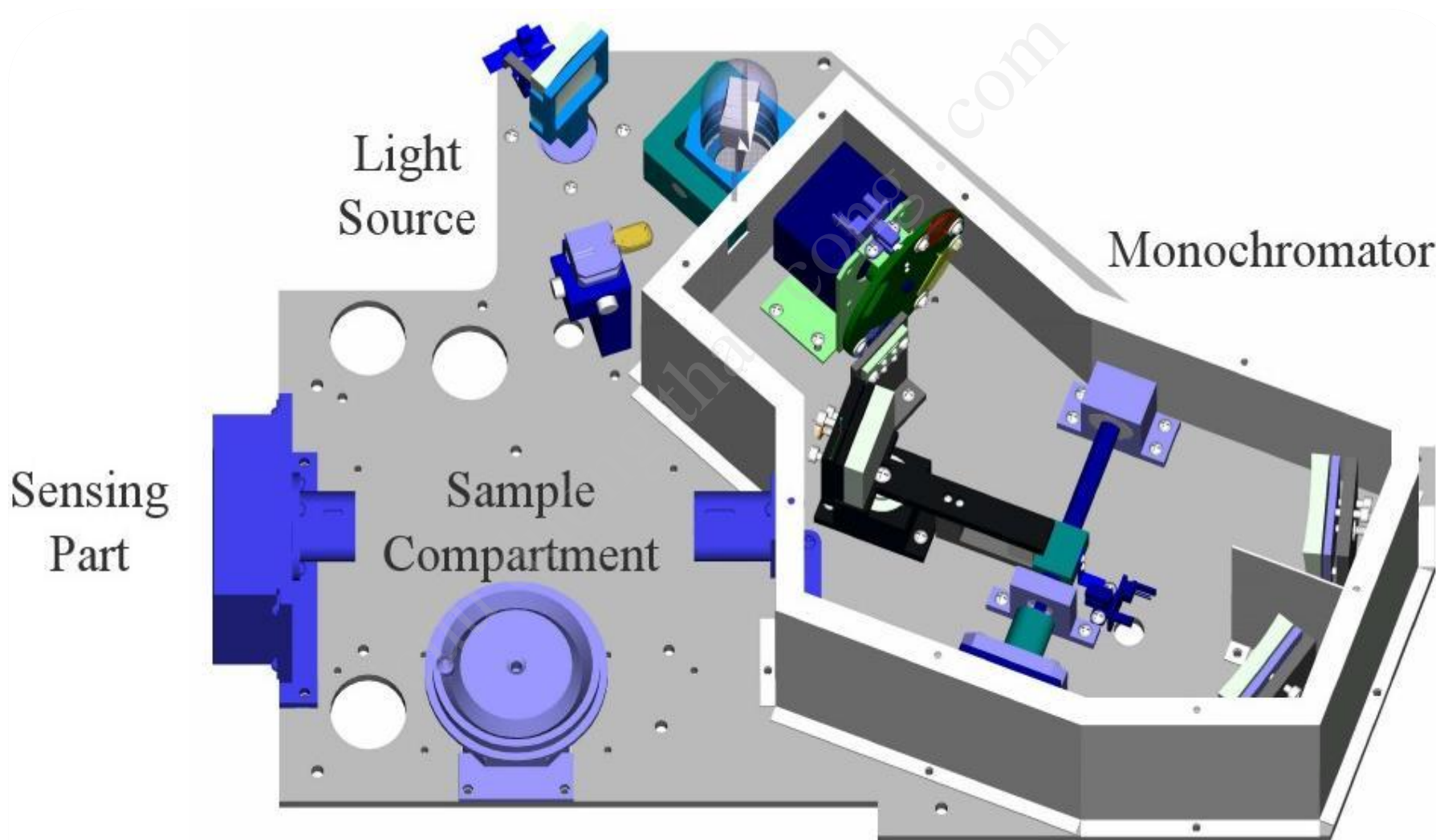


where n = the number of phenanthroline molecules reacting with the iron (II).

Phổ hấp thụ của một số phức do truyền điện tích



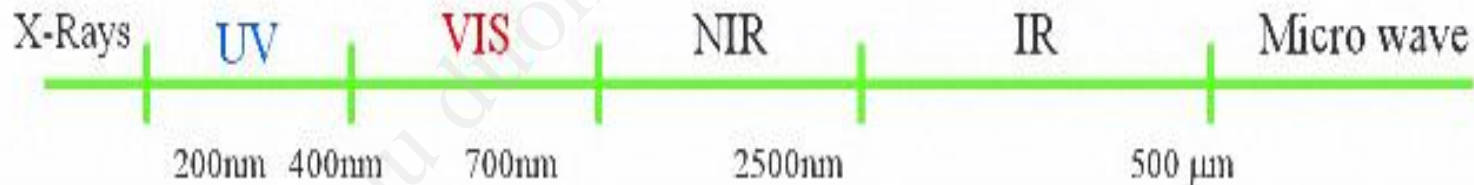
THIẾT BỊ QUANG PHỔ HẤP THU UV-VIS



NGUỒN SÁNG

Nguồn sáng có nhiệm vụ cung cấp bức xạ tương thích với quá trình đo. Bức xạ được cung cấp bởi nguồn sáng thường là chùm bức xạ đa sắc, nó bao trùm một khoảng rộng của phổ.

◆ Electromagnetic Spectrum



TUNGSTEN LAMP

- + Đèn Tungsten Halogen , là một nguồn sáng phổ biến dùng trong máy quang phổ. Đèn này chứa một sợi dây mảnh tungsten được đặt trong ống thủy tinh. Bước sóng của bức xạ mà đèn cung cấp là từ 330 đến 900 nm, được dùng trong vùng visible.
- + Thời gian sử dụng đèn này khoảng 1200h.
- + Với $U = 6\text{V}$ và cường độ rất lớn dây tungsten bị nung đỏ đưa bầu khí trơ (neon, Argon) lên trạng thái kích thích và phát bức xạ



Hydrogen / Deuterium Lamps

Đèn hydrogen or deuterium cung cấp bức xạ trong vùng Ultraviolet tương ứng với dải bức xạ từ 200 đến 450 nm.

Trong hai đèn thì đèn Deuterium ổn định hơn và có thời gian sử dụng khoảng 500h. Đây là đèn cho phổ liên tục



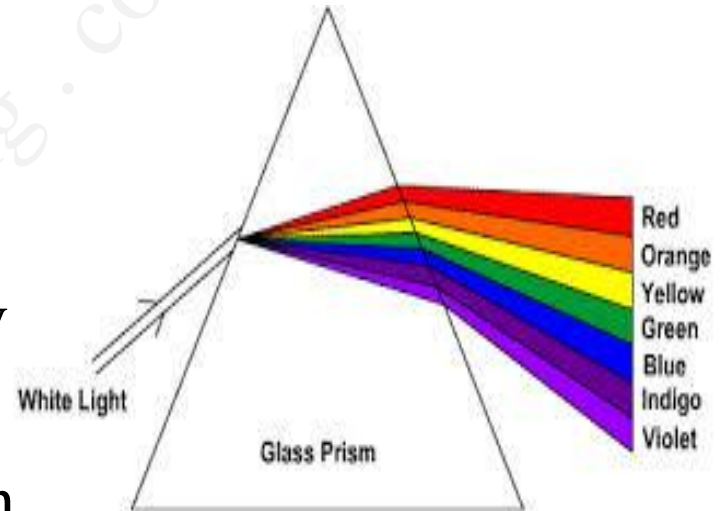
THIẾT BỊ TẠO BỨC XẠ ĐƠN SẮC

- Thu chùm bức xạ đa sắc phát ra từ đèn và cho bức xạ đơn sắc đi ra.
- Có hai loại thiết bị phổ biến: lăng kính và cách tử

THIẾT BỊ TẠO BỨC XẠ ĐƠN SẮC

Lăng kính (Prism)

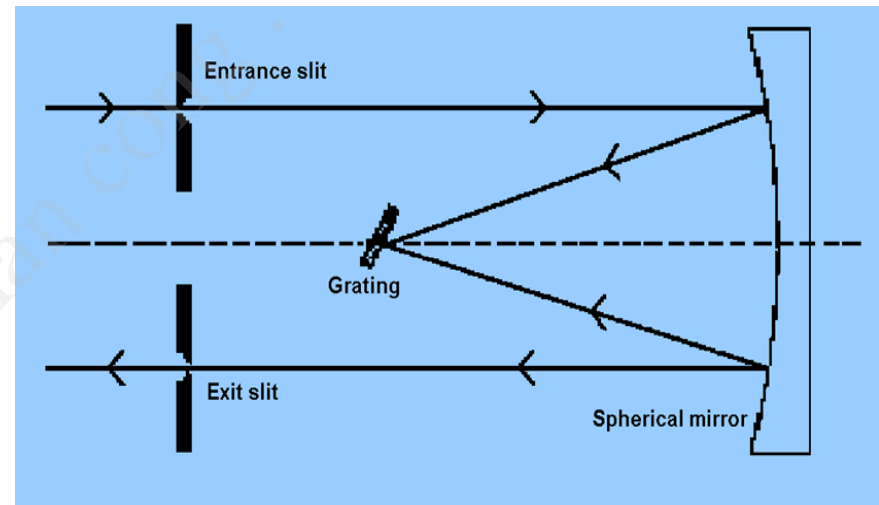
- + Những bức xạ có bức sóng khác nhau sẽ bị lệch những góc khác nhau khi đi ra khỏi lăng .
- + Lăng kính có thể được làm từ thủy tinh hay thạch anh.
- + Tùy thuộc vào vật liệu làm lăng kính.. mà nó có thể tách những bức xạ trong vùng nào (Lăng kính thủy tinh phù hợp với các bức xạ trong vùng visible nhưng lăng kính thạch anh thì bao phủ ở cả hai vùng Ultraviolet và Visible) .



THIẾT BỊ TẠO BỨC XẠ ĐƠN SẮC

CÁCH TỬ (GRATINGS)

- + Cách tử được cấu tạo với vô số những khe rất nhỏ trên một diện tích bề mặt khoảng 200 khe trên một độ rộng 1cm
- + Tùy thuộc vào góc tới của chùm ánh sáng và bề mặt cách tử mà hướng truyền của chùm bức xạ khi phản xạ trên bề mặt cách tử theo những hướng khác nhau.



THIẾT BỊ TẠO BỨC XẠ ĐƠN SẮC

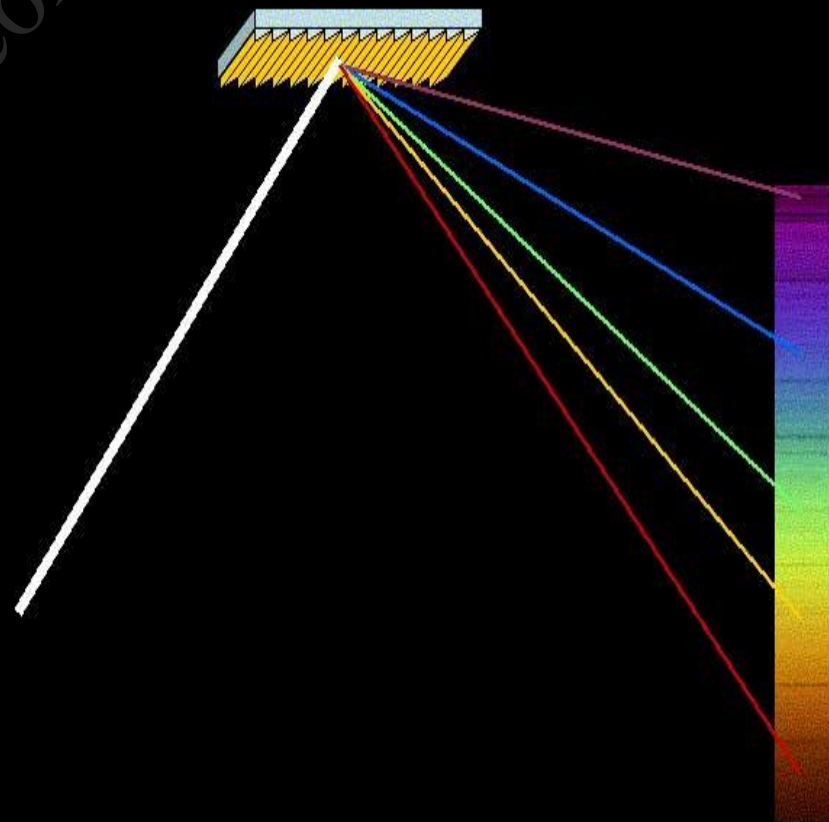
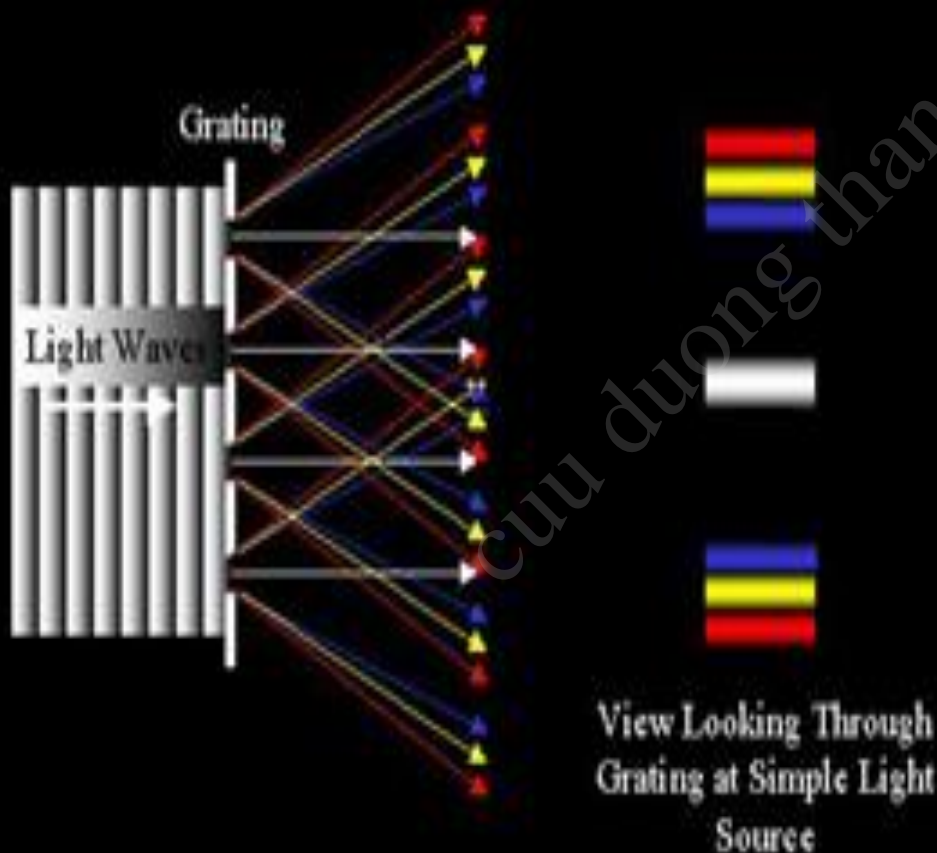
CÁCH TỬ (GRATINGS)

Phân loại cách tử:

- + Cách tử truyền suốt: Được làm bằng thủy tinh
- + Cách tử phản xạ : Làm bằng nhôm

THIẾT BỊ TẠO BỨC XẠ ĐƠN SẮC

Quan sát phổ qua cách tử



BỘ PHẬN ĐẶT MẪU

- + Tia bức xạ đơn sắc sau đi được tách ra sẽ đi qua mẫu.
- + Cuvettes được làm bằng nhựa, thủy tinh hay thạch anh để chứa mẫu đo lỏng. Trường hợp mẫu rắn, gia công bề mặt mẫu phẳng và đặt vào vị trí để mẫu.



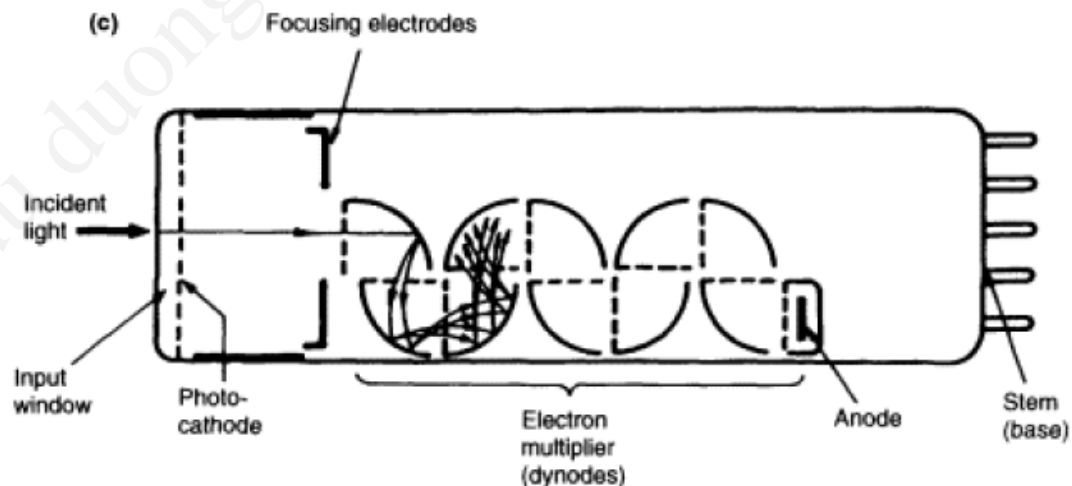
THIẾT BỊ THU (DETECTORS)

- + Chuyển đổi tín hiệu quang truyền qua mẫu thành tín hiệu điện.
- + Cường độ dòng điện thu được là tỷ lệ thuận với cường độ bức xạ đập vào bề mặt catot.
- + Tế bào quang điện hay Ống nhân quang điện.

THIẾT BỊ THU (DETECTORS)

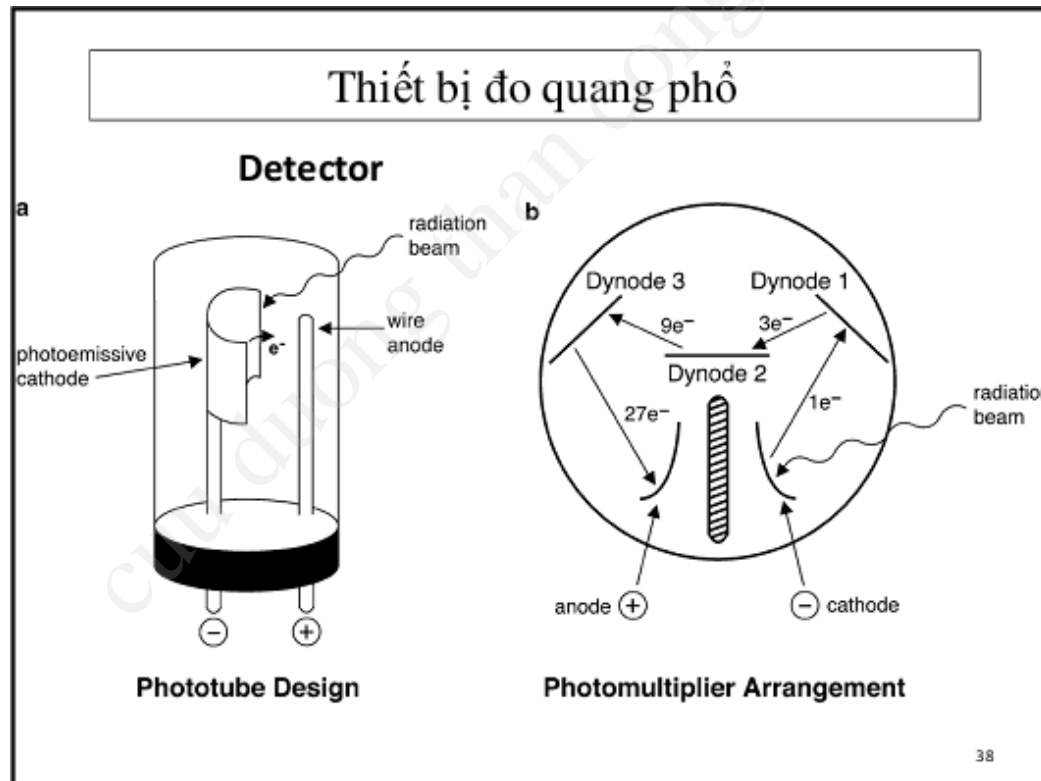
ỐNG NHÂN QUANG ĐIỆN

- Ống nhân quang điện có chức năng tổ hợp các tín hiệu chuyển đổi qua vài giai đoạn khuếch đại trong thân của ống. Bản chất của nguyên liệu làm cathode là xác định độ nhạy của phổ.



THIẾT BỊ THU (DETECTORS)

Tế bào quang điện

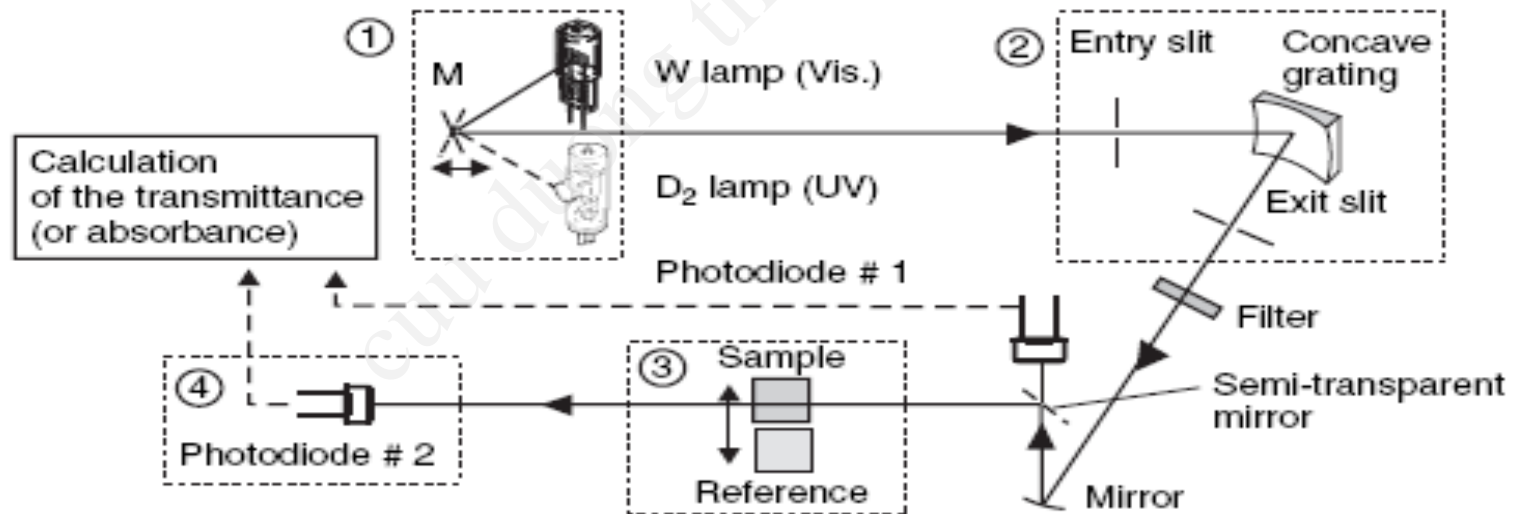


CÁC LOẠI MÁY QUANG PHỔ

Có hai loại : Máy một chùm tia và hai chùm tia

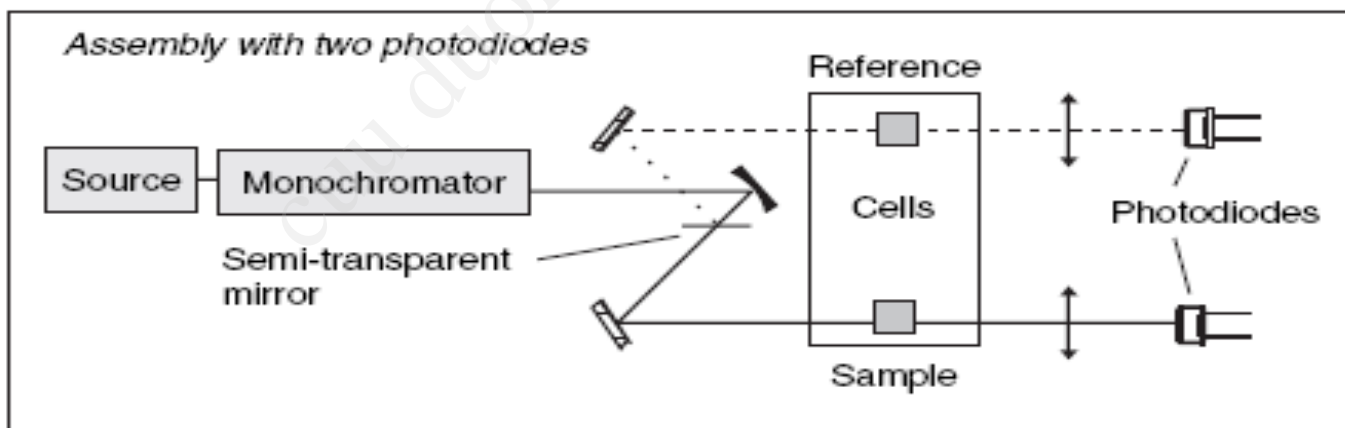
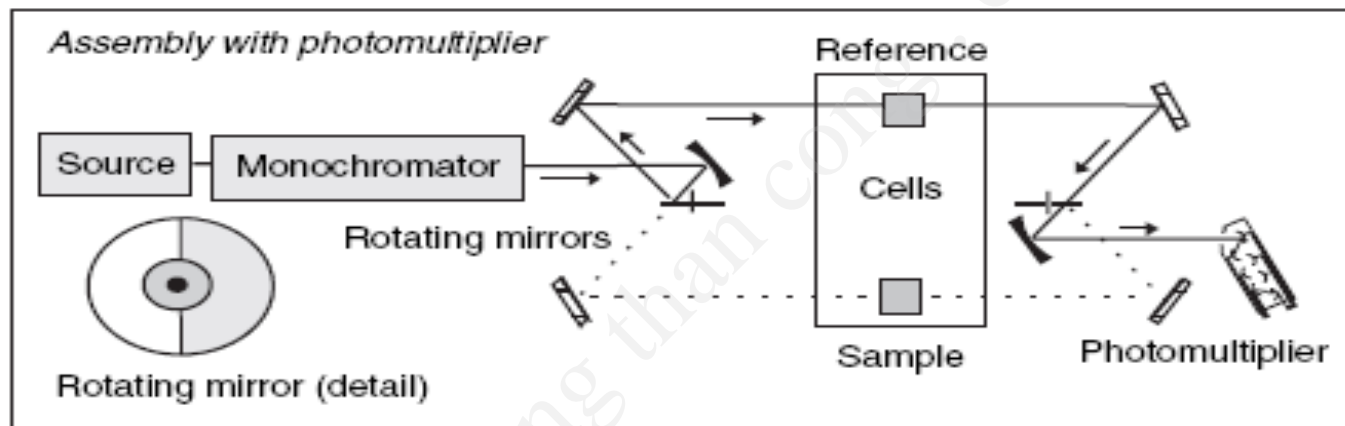
Máy một chùm tia

- + Máy quang phổ chùm tia đơn là được phát minh ra đầu tiên, và toàn bộ ánh sáng đi qua mẫu.
- + Loại này là rẻ hơn vì nó được thiết kế khá đơn giản



CÁC LOẠI MÁY QUANG PHỔ

Double beam



CÁC LOẠI MÁY QUANG PHỔ

Double beam

- Ưu điểm của thiết bị hai chùm tia
Cho độ chính xác cao vì mẫu đo và mẫu đối chứng được đo cùng một lúc.
- Nhược điểm là giá thành cao, độ nhạy thấp do cấu trúc quang học phức tạp hơn, độ tin cậy thấp hơn.

ỨNG DỤNG PHỔ UV-VIS

- Phân tích protein
- Phân tích Carbonhydrat
- Phân tích hàm lượng kim loại trong thực phẩm
- Phân tích độ hấp thụ và truyền qua của màng, vật liệu khối...