

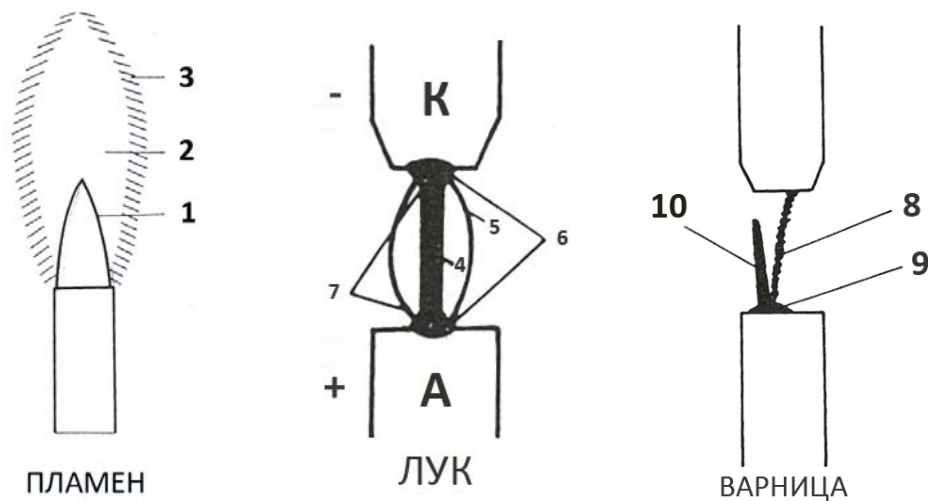


## СПЕКТРОСКОПСКО ОДРЕЂИВАЊЕ САСТАВА ЛЕГУРЕ

### Теоријски увод

Спектрални урађаји за добијање и анализу емисионих спектра атома се састоје из извора побуђивања, система за разлагање и система за детекцију зрачења. Какве ће бити карактеристике њихових делова зависи од спектралне области у којој се ради и њихове примене.

Извори побуђивања који су занимљиви за нас су пламен, лук и варница. Заједничка особина свих извора побуђивања је да својом енергијом доводе атоме у стање у коме су способни да емитују зрачење, односно извор побуђивања обезбеђује испаравање узорка (који је првобитно био у чврстом или течном стању), атомизацију честица паре на слободне атоме и побуђивање атома. Побуђивање је процес преласка неке хемијске врсте из стања ниже у стање више енергије, када та хемијска врста апсорбује енергију из неког спољашњег извора енергије.



**Слика 1.** Три извора емисионог зрачења- пламен, лук и варница: 1) унутрашњи конус, 2) интерконусна зона, 3) спољашњи конус, 4) лучни стуб, 5) спољашњи слој плазме, 6) топле пеге на електродама, 7) истопљени слој, 8) струјно-проводни канал, 9) погођено место варничним каналом, 10) бакља, А) позитивна анода, К) негативна катода.



Код настанка електронских спектра, електрони најпре *побуђивањем* прелазе са нижег на неки виши електронски ниво. Побуђени атом након врло кратког времена ( $\sim 10^{-8}$  s) губи вишак енергије, тј. *деексцитује* се, тако што електрони прелазе са нивоа више енергије на нивое ниже енергије или на основни ниво, при чему се емитује зрачење карактеристичних таласних дужина. Енергија коју атом треба да прими да би прешао из основног енергетског стања (енергије  $E_0$ ) на неки виши, побуђени енергетски ниво ( $E_1, E_2, \dots$ ) зове се енергија побуђивања. Уколико атом прими довољно велику енергију да се из атома удаљи електрон, тада кажемо да је дошло до *јонизације* атома. Приликом јонизације настају позитивно наелектрисан атом (катјон) и негативно наелектрисани електрон. Рекомбинација је супротан процес, када од електрона и катјона настаје неутрална атомска или молекулска врста. Енергију побуђивања атоми примају најчешће у *судару са високоенергетским честицама* (какав је случај код *пламена, лука и варнице* као извора побуђивања) или апсорпцијом фотона одређене енергије. Да би дошло до побуђивања сударом, кинетичка енергија честица мора бити већа од најниже енергије побуђивања атома,  $E_1$ . Такав судар, у коме се атом побуђује (повећава своју унутрашњу енергију приликом судара) зове се нееластичан судар.

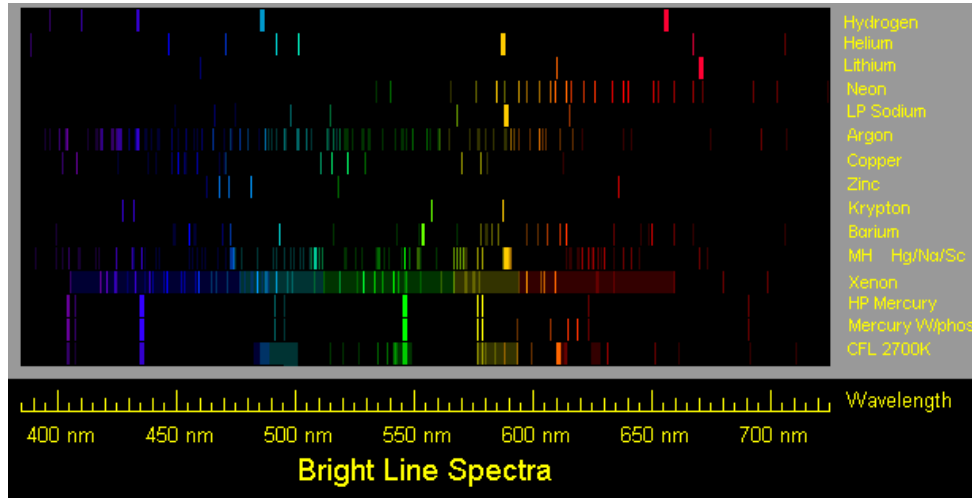
*Пламен* је хемијски извор светлости. Настаје сагоревањем разних елемената из горива (пропан, бутан, ацетилен, водоник) под дејством кисеоника. Током бурне реакције сагоревања ослобађа се топлота и светлост. У пламен се узорак уводи у облику раствора. Узорак испарава, атоми се побуђују и јонизују, након чега емитују карактеристично зрачење. Пламен који користи угљоводонично гориво, ваздух, и воду као растварач, састоји се из три слоја: унутрашњи конус (јарке плаво-зелене боје), интерконусна зона, спољашњи конус (плаво-љубичаста боја). Интерконусна зона се најчешће користи у аналитичке сврхе. Велика стабилност пламена чини га погодним за квантитативну анализу.

*Лук и варница* су електрични извори светлости. Анода лука и варнице садржи узорак. Приликом пражњења узорак испарава у простор између електрода, где се побуђује, јонизује и емитује зрачење. Анода (електрода која привлачи електроне) се обично поставља испод катоде (електрода која привлачи катјоне). Спектар варнице је богатији линијама од лучног спектра, али је интензитет тих линија доста слабији. Лучно пражњење настаје тако што разлика потенцијала између електрода достигне напон пробоја. На месту скока варнице, материјал са електрода се растопи и настају анодна и катодна пега. Између њих се формира лучни стуб. Са аноде испарава анодни материјал, а електрони излећу са катоде, затим ударају у атоме анодног материјала. Атоми се јонизују и побуђују. Електрони добијени током јонизације убрзавају према аноди и ударајући у друге атоме, побуђују их и јонизују. Када катјони ударе у катоду, они избијају нове електроне у међуелектродни простор. Места на површини електрода о која се опире лучни канал (електродне пеге) су због сталног удара електрона и катјона усијана и растопљена. Лучни канал има максималну густину плазме и температуру.

Варнично пражњење настаје по истом принципу, али због кратког трајања има мало другачију структуру. У тренутку удара варнице настаје струјно-проводни канал састављен од јона

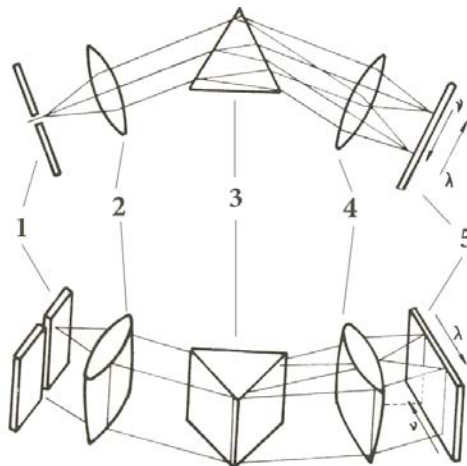


околног гаса (најчешће ваздух). На месту удара испари анодни материјал у међуелектродни простор (бакља), **Слика 1**.



**Слика 2.** Спектар атома и њихових јона у гасовитом стању је линијски (дискретан), јер су електронски енергетски нивои квантирани (не могу имати било које вредности).

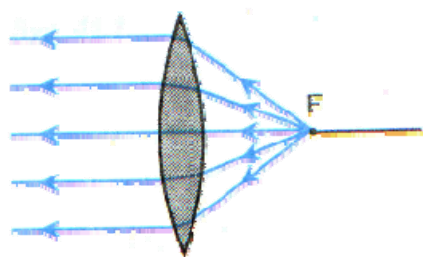
*Спектрални апарати су системи за разлагање упадног зрачења по таласним дужинама.*



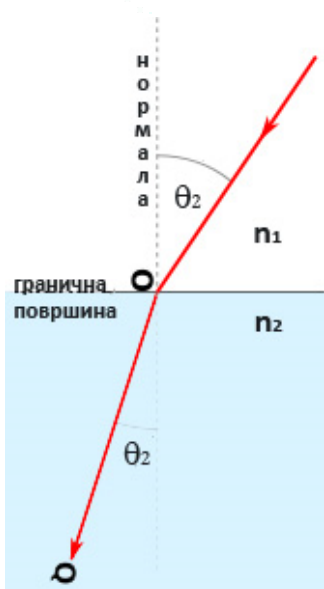
**Слика 3.** Принципијелна шема спектралног апарата гледано из два различита угла: 1) улазни разрез, 2) колиматорско сочиво, 3) призма, 4) камерно сочиво, 5) заклон или систем за детекцију.



Светлост из светлосног извора пада на *улазни разрез*. Разрез служи да смањи величину lika. Лик разреза има много мање димензије од lika извора светлости. Након разлагања светлости формирају се ликови у систему за детекцију за сваку појединачну таласну дужину. Ако добијамо ликове извора, они ликови који потичу од зракова блиских таласних дужина ће се међусобно преклапати и спектар ће бити нејасан. Разрез је малих димензија (ширина је  $0 - 3 \text{ nm}$ ), па су и његови ликови уске линије. Мала је вероватноћа да ће се такве две линије преклопити. Дифракција је одговорна за појаву да лик уместо тачке има облик линије. Лик разреза (спектрална линија) неће бити дифузан ако иза разреза поставимо такозвано колиматорско сочиво. Разрез се налази у жижи *колиматорског сочива*. Према закону о преламању светлости упадни зраци који полазе из жиже у сабирном биконкавном сочиву се преламају тако да буду паралелни главној оптичкој оси. Зраци истих таласних дужина су међусобно паралелни и након проласка кроз дисперзиони елемент, линија је оштра.

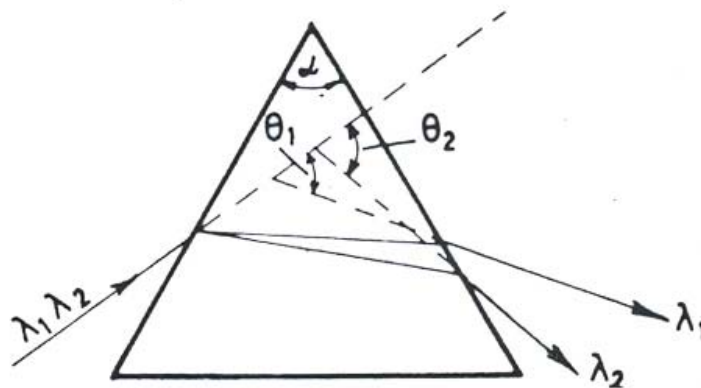
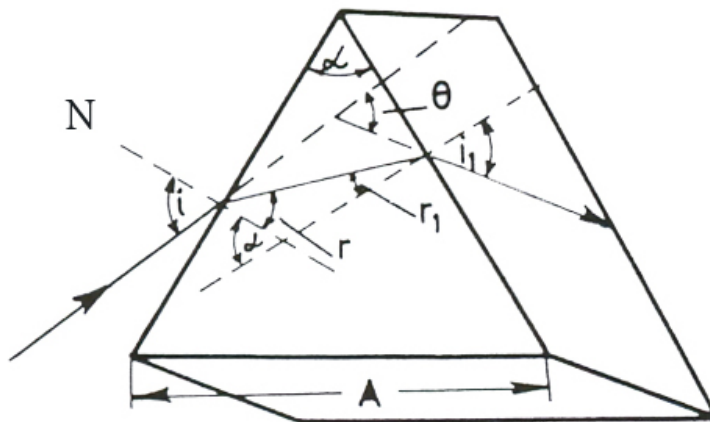


**Слика 4.** Зраци који крећу из жиже сочива након проласка кроз сабирно сочиво су паралелни главној оптичкој оси. Средњи зрак (једна од плавих линија) се простира дуж главне оптичке осе.  $F$  – жижа сочива



Зрак полихроматске светлости, након изласка из колиматорског сочива, на свом путу даље наилази на *дисперзиони елемент*. Дисперзиони елемент може бити *призма* (принцип рефракције), *дифракциона решетка* (принцип дифракције) или *интерферометри* (принцип интерференције). *Дифракција* је скретање таласа када он наиђе на препреку или отвор димензија реда величине његове таласне дужине. *Рефракција* је преламање светлости на граничној површини две различите оптичке средине. *Интерференција* је слагање два или више таласа. Конструктивна интерференција је појачавање интензитета новонасталог таласа када је путна разлика једнака целобројном умношку таласних дужина.

Свака призма се састоји из преломних страна призме и основе призме. Преломне стране призме заклапају преломни угао призме. Најчешће се користе  $60^\circ$  призме. Зрак који пролази кроз призму покорав се закону преламања светлости. Пошто упадни зрак прелази из оптички ређе у оптички гушћу средину, ломи се ка нормали на преломној страни призме. Када зрак напушта призму, он прелази из оптички гушће у оптички ређу средину и ломи се од нормале на преломној страни призме (**Слика 5**).



$$\lambda_1 > \lambda_2$$

**Слика 5.** Призма:  $\alpha$  – преломни угао призме,  $\theta$  – угао скретања зрака,  $N$  - нормала на преломну страну призме,  $A$  - основа призме,  $i$  – угао између упадног зрака и нормале на преломну страну призме (упадни угао),  $r$  – угао између нормале и преломљеног зрака (преломни угао),  $i_1$  – угао између излазног зрака и нормале на преломну страну призме (излазни угао),  $\theta_1$  – угао скретања таласа веће таласне дужине,  $\theta_2$  – угао скретања таласа мање таласне дужине,  $\lambda_1$  – већа таласна дужина,  $\lambda_2$  – мања таласна дужина.



Зрак који је прошао кроз призму је променио правац кретања. Угао између упадног и зрака који је напустио призму након преламања је *угао скретања* ( $\theta$ ,  $\theta_1$  и  $\theta_2$ , **слика 5**). Угао скретања зависи од *преломног угла призме* ( $\alpha$  **слика 5**), *индекса преламања призме* ( $n$ ), *упадног угла* који заклапа зрак ( $i$ ) и *таласне дужине зрака* ( $\lambda$ ). Са повећањем угла призме и индекса преламања, повећава се и угао скретања. Угао скретања је обрнуто сразмеран таласној дужини. *Црвена светлост* (највећа таласна дужина) има *најмањи угао скретања*, док *љубичаста светлост* (најмања таласна дужина) има *највећи угао скретања*. Призма разлаже светлост на зраке различитих таласних дужина, зато што индекс преламања призме зависи од таласне дужине. За мање вредности таласних дужина индекс преламања је већи и обрнуто, за веће вредности таласних дужина индекс преламања је мањи. Зависност индекса преламања од таласне дужине зове се *дисперзија*. Угаона дисперзија  $D$  дефинише се изразом

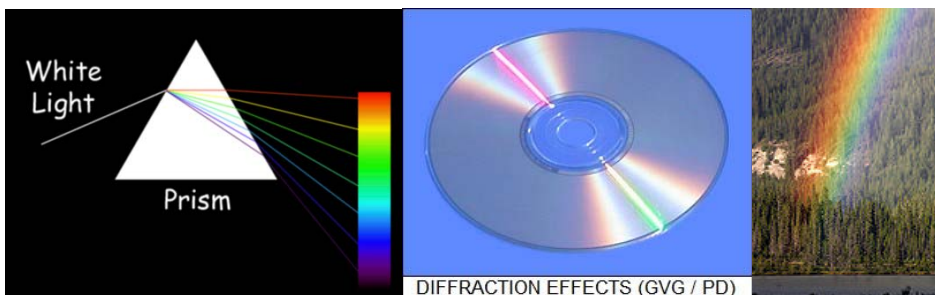
$$D = \frac{d\theta}{d\lambda} \left[ \frac{\text{rad}}{\text{nm}} \right]$$

где је  $d\theta = \theta_1 - \theta_2$ ,  $d\lambda = |\lambda_2 - \lambda_1|$ , а  $\theta_1$  и  $\theta_2$  су углови скретања зракова таласних дужина  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , респективно.

Приликом проласка кроз дисперзиони елемент, сноп паралелног полихроматског зрачења разлаже се на различите снопове монохроматског зрачења. Зраци унутар једног снопа су паралелни. Правац сваког снопа зависи од његове таласне дужине.

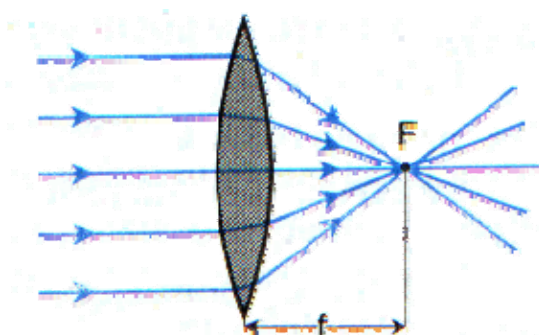


**Слика 6.** Разлагање светлости дифракционом решетком, дифракција на нафтној мрљи и илустрација процеса дифракције.



**Слика 7.** Разлагање светлости помоћу призме, разлагање светлости на диску, појава дуге.

Зрачење разложено у дисперзионом елементу пада затим на камерно сочиво. Камерно сочиво захваљујући закону о преламању светлости, паралелне зраке упадних снопова шаље у жижну раван. Зраци мањих индекса преламања ће бити на већој раздаљини од сочива (**слика 3**).



**Слика 8.** Зраци који су паралелни главној оптичкој оси након проласка кроз сабирно сочиво пролазе кроз жижу. Пошто ово сочиво концентрише зраке у једној тачки („сабира“ зраке), зове се сабирно (конвергентно) сочиво. Биконвексно је јер има две сферне површи.

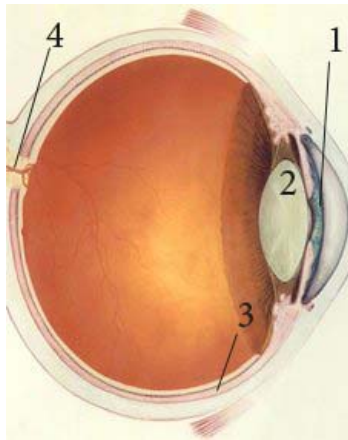
Да би се достигла теоријска моћ разлагања апарата, максималан интензитет спектра и обезбедио изостанак аберација, разрез и дисперзни елемент морају бити потпуно и равномерно осветљени и извор мора бити на оптичкој оси колиматора. Аберација је појава деформације лика због несавршености оптичког система. У ретким случајевима, осветљавање само помоћу извора је могуће када је извор довољно велики да разрез буде потпуно осветљен. У већини случајева се за осветљавање морају користити сабирна сочива и огледала.

У зависности од врсте детекције у жижној равни се налази окулар дурбина (спектроскопија), фотографска плоча или филм (спектрографија) и више разреза (фотоелектрична детекција). Фотоелектрична детекција врши се помоћу фотоћелије и фотомултипликатора и у том случају спектрални апарат је спектрометар.

Спектроскопија подразумева визуелну детекцију. Спектроскопи служе за квалитативну анализу у видљивој области спектра. Квалитативна анализа подразумева идентификацију елемената одређивањем таласних дужина у емисионом спектру узорка. Потребно је у спектру наћи већину линија које одговарају датом елементу, затим линије које задње нестају у спектру приликом смањења концентрације елемента (ултимне линије или задње линије спектра), као и посматрати структуру самог спектра и интензитета линија у спектру. Овај поступак није једноставан, јер се многе линије различитих елемената међусобно преклапају. За семиквантитативну анализу углавном метала и металних легура користе се спектроскопи звани

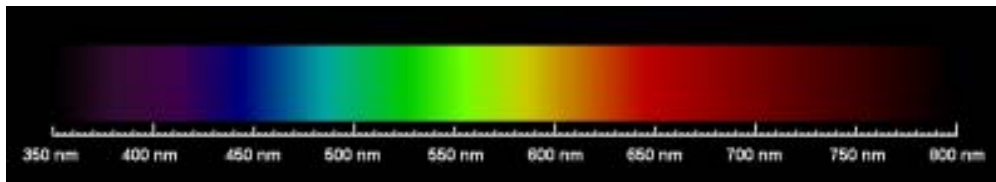


стилоскопи. Семиквантитативна анализа стилоскопом подразумева одређивање да ли је неки елемент присутан испод или изнад неког нивоа. То се постиже тако што се одаберу спектрално блиске линије. Линије морају бити блиске, због спектралне осетљивости ока. Једна припада елементу чији је садржај у проби познат, а друга потиче од елемента чији садржај одређујемо. Стилометри још поседују и уређај за фотометрирање интензитета спектралних линија (фотометријски клин). Фотометријски клин смањује интензитет јаче линије све док се не изједначи са интензитетом слабије линије. Очитавањем положаја фотометријског клина одређује се степен смањења интензитета линије. Врло често се може директно очитати однос интензитета две линије. Клин је кварцна или стаклена плочица на којој је нанесен слој алуминијума или платине различите дебљине на различитим дужинама плочице. У зависности од дебљине слоја слаби интензитет пропуштене светлости. Визуелна детекција се не може користити за квантитативну анализу, јер око није у стању да процени интензитет зрачења.



**Слика 9.** Уздужни пресек ока: 1) зеница, 2) биконвексно сочиво, 3) мрежњача ока, 4) очни нерв

Кроз зеницу ока пролази светло до очног биконвексног сочива. Захваљујући способности сочива да мења кривину својих површина (акомодација ока), човек је у стању да јасно види предмете на различитим растојањима од ока. Сочиво шаље зраке на мрежњачу, где се налазе фотоосетљиве ћелије. Завршеци очног нерва преносе сигнал из фотоосетљивих ћелија до мозга. Опсег зрачења који око може да региструје назива се видљива област. Најкраћа таласна дужина коју човек може видети је у љубичастој области, а најдужа у црвеној области. Осетљивост ока је највећа у зелено-жутој области спектра. Зато је пожељно анализу спектра узорка радити у тој области.



**Слика 10.** Видљива област спектра. Боље осветљени делови спектра одговарају областима спектра за које је људско око осетљивије (зелено-жуто област спектра).