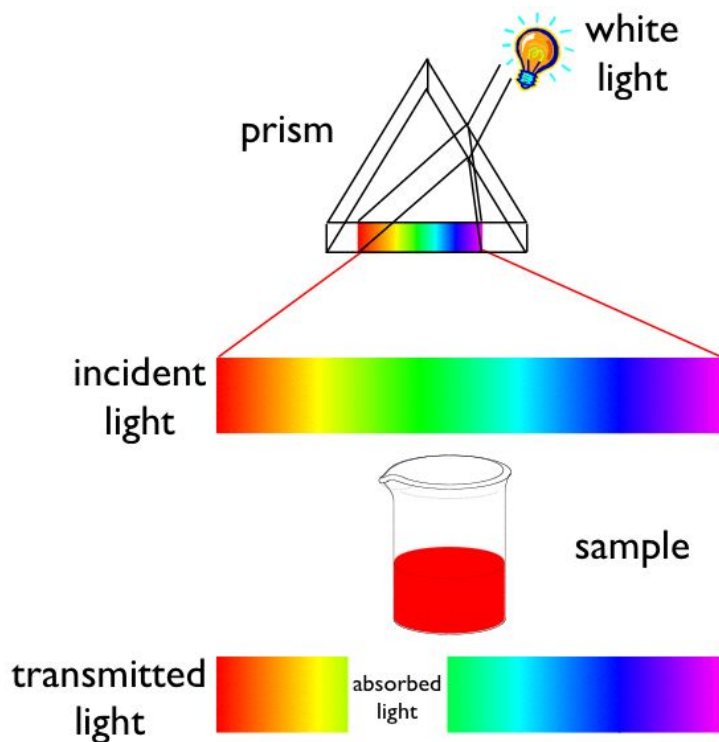




## СПЕКТРОФОТОМЕТАР

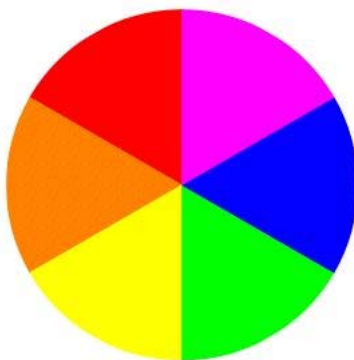
Спектрофотометри за ултраљубичасту (УЉ) и видљиву (ВИД) област су уређаји за детекцију зрачења насталог електронским прелазима. Могу се добити апсорпциони и емисиони спектри. Емисиони спектри се добијају само код једноставнијих молекула. Молекули морају да приме одређену количину енергије за прелазак у побуђено стање како би касније емитовали светлост. Та количина енергије код сложенијих молекула може довести до деградационих процеса или се може изазвати хемијска реакција. Апсорпциона спектрофотометрија се много више користи. У којој области видљивог спектра ће апсорбовати обојена супстанција зависи од њене боје.



Слика 1: Апсорпција комплементарног спектра



Супстанца ће имати боју која је комплементарна апсорбованој боји. На **слици 1** је раствор црвене боје, јер је апсорбовао светлост у зеленој области спектра. Боје у кругу на **слици 2** су постављене једна наспрам друге: црвена-зелена, љубичаста-жута и плава-наранџаста.

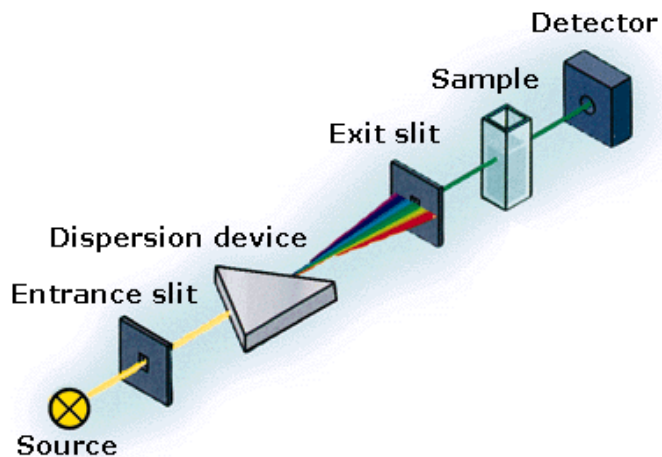


**Слика 2:** Комплементарне боје видљивог спектра



**Слика 3:** Спектрофотометар *JETWAY 6405*

Сваки спектрофотометар се састоји из извора зрачења, монохроматора, кивете са узорком и детектора (**слика 4**).



**Слика 4:** Принципијелна шема једнозрачног спектрофотометра.



Спектрофотометар мора имати стабилан и континуалан извор светлости. У данашње време за рад у ултраљубичастој и видљивој области спектра, најчешће се користи комбинација два извора:

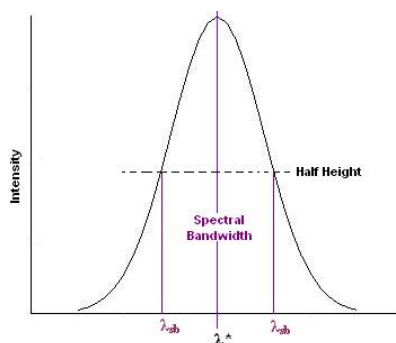
1. Деутеријумова лампа за УВ област (190 – 380  $nm$ ) – **слика 5**
2. Тунгстенова халогена лампа за ВИД област (380 – 800  $nm$ ) - **слика 5**



**Слика 5:** Деутеријумова лампа (лево) и тунгстенова халогена лампа (десно)

Светлост која се добија је бела (полихроматска). Упадно зрачење мора бити монохроматско, односно да ширина траке упадног монохроматског зрачења буде мања од ширине траке апсорбујућег зрачења испитиване супстанције.

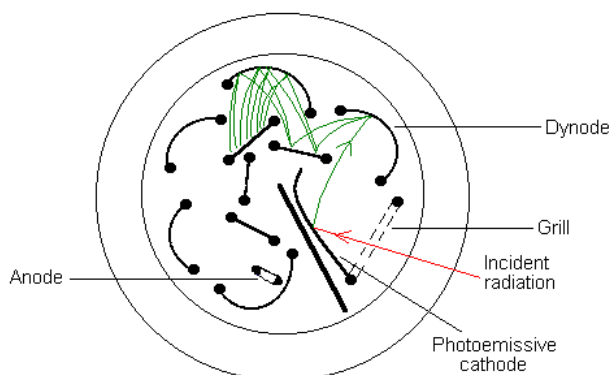
Монохроматори и полихроматори су уређаји који полихроматску светлост резлажу у спектар монохроматских зрака различите таласне дужине. Једина разлика је у томе што полихроматор има више излазних разреза, па може истовремено пропуштати више монохроматских зрака различитих таласних дужина. Монохроматор може пропуштати једновремено зрак само једне таласне дужине, јер има један излазни разрез. У вежби се користи спектрофотометар са монохроматором који се састоји редом из: улазног разреза, колиматорског уређаја (биконвексно сочиво или огледало), дисперзионог елемента (призма или дифракциона решетка), уређаја за фокусирање (биконвексно сочиво или огледало) и излазног разреза. Колиматорски уређај некохерентни сноп светлости претвара у сноп паралелних зрака. Кохерентан сноп светлости је потребан како би дисперзиони елемент могао разложити зрачење на оштре монохроматске линије. Монохроматски зраци бивају фокусирани на излазни разрез. Од положаја дисперзионог елемента зависи таласна дужина зрака који ће проћи кроз излазни разрез.



Слика 6: Спектрална ширина линије

У реалним условима светлост из монохроматора не излази у облику линије једне таласне дужине, већ као трака уског опсега таласних дужина. Ширина ове траке на половини максималног интензитета је спектрална ширина линије (слика 6). Што је монохроматор ефикаснији, то је спектрална ширина линије мања и обрнуто. Пошто је у питању врло узак опсег таласних дужина, појмови трака и ширина траке могу се заменити изразима монохроматска линија и ширина линије.

Након проласка монохроматског зрака кроз кивету са узорком, узорак даје апсорпциону линију чија се ширина на половини висине максималног интензитета назива нормална ширина линије. Ако је однос спектралне ширине линије и нормалне ширине линије мањи или једнак од 0,1, тачност измерене апсорбанције ће бити 99,5% или боља. Кивете морају имати паралелне зидове, како би кохерентна светлост нормално падала на њих. За ВИД област кивете могу бити од стакла или пластике. За УЉ област се морају користити кварцне кивете. Растварач може бити гас, течност, док растворена супстанца може бити у сва три агрегатна стања. Концентрација апсорбујуће супстанце мора бити ниска (ред величине  $10^{-3}$  -  $10^{-5}$  М). Девијације код апсорптивности јављају се изнад 0,01 М због електростатичких интеракција између молекула супстанце у непосредној близини. Исти проблеми се јављају и при сувише ниским концентрацијама, због дисоцијације, солватације... Растварач не сме ступати ни у какве интеракције са апсорбујућом супстанцом. Апсорбујућа средина мора бити хомогена и не сме да расипа зрачење.

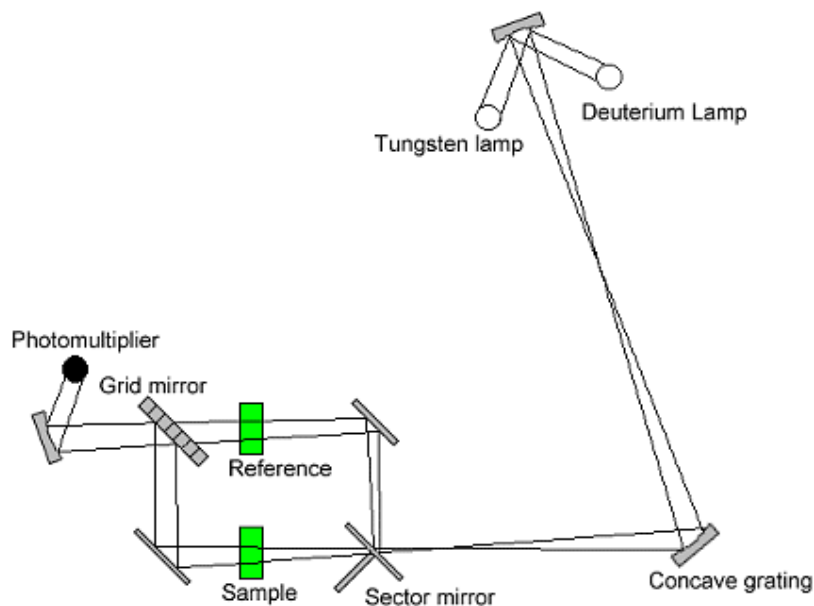


Слика 7: Фотомултипликатор (лево) и његов попречни пресек (десно).

Фотомултипликатори се често користе као детектори. Имају добру осетљивост у УЛ/ВИД области.

Састоји се од фотоосетљиве катоде, неколико динода и аноде (слика 7). Фотоосетљива катода ради по принципу фотоефекта, тј. емитује електроне када је осветљена светлошћу довољне вредности фреквенце да изазове фотоефекат (удаљи електрон из атома). Фотокатода се састоји од метала ниског јонизационог потенцијала. Фотон ударивши у катоду, лако избија електроне. Прва динода је позитивнија од катоде. Привучени електрон удара у диноду и изазива емисију неколико електрона. Пошто је свака следећа динода позитивнија од претходне, процес се понавља. На крају од сваког појединачног фотона до аноде стижу око  $10^6 - 10^7$  електрона дајући мерљиви струјни импулс. Јака светлост оштећује фотомултипликаторе. Оптика спектрофотометра у УВ/ВИД области је од кварца.

Спектрофотометри одређују апсорбанцију узорка тако што пореде апсорбанцију раствора у коме се налази узорак и апсорбанцију следеће пробе (раствор који не садржи узорак за који се одређује апсорбанција). На тај начин се изоставља апсорпција ваздуха, растварача и других супстанци. Код двозрачног спектрофотометра светлост истовремено пролази кроз кивету са слепом пробом и кроз кивету са раствором узорка (слика 8). Једнозрачни спектрофотометар, због конструкцијских разлога, мери прво апсорбанцију следеће пробе, а затим апсорбанцију раствора узорка (слика 4).



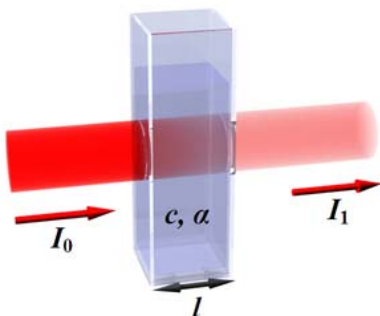
Слика 8: Приципијелна шема двозрачног спектрофотометра

Интензитет светлости која излази из кивете сматра се интензитетом упадне светлости ( $I_0$ ) у изразу за апсорбанцију, а интензитет светлости који излази из кивете са раствором узорка је интензитет пропуштене светлости ( $I_1$ ). (слика 9)

$$A = -\log \frac{I_1}{I_0} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (1)$$

Као што се из израза за Ламбер-Беров закон види, апсорбанција зависи од дебљине слоја кроз који светлост пролази ( $l$ ), концентрације раствора ( $c$ ) и од услова ( $\varepsilon$ ). Услови који су битни дати су у облику моларне апсорптивности – екстинкциони коефицијент ( $\varepsilon$ ): таласна дужина и врста узорка.

Према Ламбер-Беровом закону, апсорбанција неке супстанције је директно пропорционална концентрацији те супстанце у раствору (једначина 1).



Слика 9: Демонстрација Ламбер-Беровог закона.

Обично се резултати мерења бележе као зависност апсорбанције од таласне дужина (спектар). Изглед спектра зависи, поред осталог, и од агрегатног стања. Разређени гасови имају линијску структуру спектра. Са повећањем густине, ротација молекула се ограничава. У течном стању се ротациона структура потпуно губи. Спектар поприма облик широке траке. На таласној дужини највећег максимума у спектру се мери апсорбанција, јер је за ту таласну дужину осетљивост највећа.

**Поступак рада вежбе прочитаит из „Радне свеске из физичке хемије са упутствима за вежбе“.**