

II. Metode optice de analiză. Generalități

Speciile chimice (atomi, molecule, ioni) se caracterizează prin capacitatea lor de a se afla în condiții normale în starea energetică inferioară, care de altfel este cea mai stabilă. Însă această stare energetică nu este unica. În rezultatul absorbției unei cantități bine determinate de energie (cuante), electronii speciilor chimice pot trece într-o stare energetică mai superioară (stare excitată). Cantitatea de energie, care poate fi absorbită, este determinată de natura speciei chimice și condițiile în care aceasta se află. Metodele optice de analiză se bazează pe proprietățile speciilor chimice (atomi, molecule, ioni) de a absorbe, emite sau a dispersa radiația electromagnetică la interacțiunea cu aceasta.

II.1. Caracteristicile radiațiilor electromagnetice

Radiația electromagnetică este o formă de energie radiantă care prezintă proprietăți atât de undă cât și de particulă. Deși undele și particulele par să fie incompatibile, natura radiației electromagnetice, ca și comportarea electronilor, nu poate fi explicată decât pe baza dualității “*particulă-undă*”.

Proprietăți de undă. După cum se vede din fig. 2.1, o undă electromagnetică are o componentă electrică și una magnetică. Cele două componente oscilează în planuri perpendiculare unul față de altul și față de direcția de propagare a radiației.

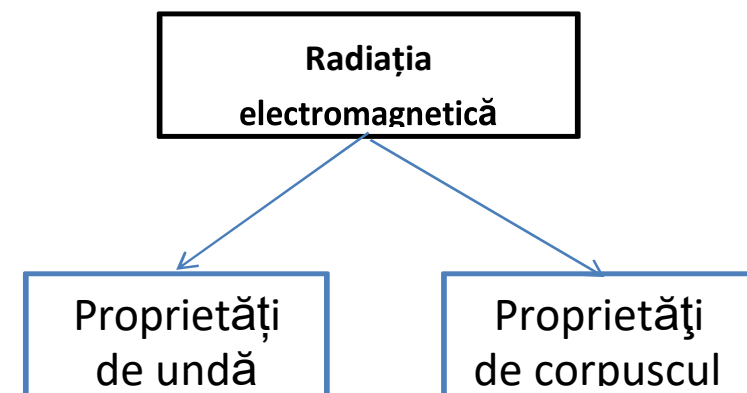
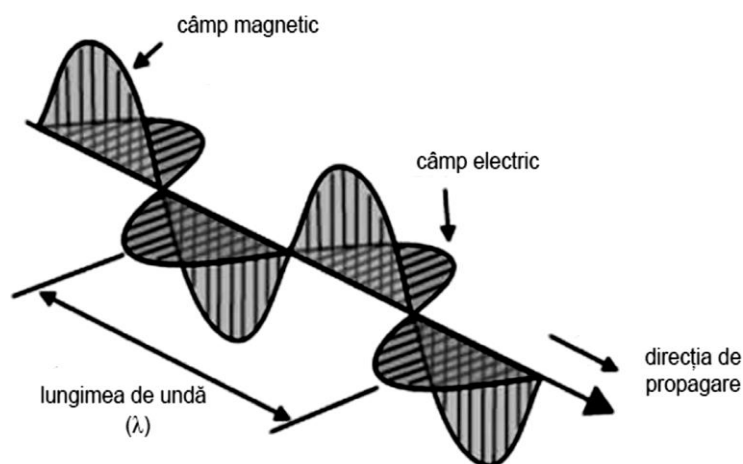


Fig. 2.1. Reprezentarea schematică a unei radiații electromagnetice

Pentru descrierea proprietăților radiațiilor electromagnetice, se folosesc următoarele mărimi:

Proprietățile de undă:

- **Lungimea de undă, λ** - cea mai mică distanță dintre două puncte care oscilează în faze identice. Se exprimă în diferite unități de măsură, dintre care mai frecvent folosite sunt m, cm, nm, Å (10^{-10} m);
- **Frecvența, ν** - reprezintă numărul de oscilații în unitatea de timp, (Hz sau s^{-1});
- **Numărul de undă, $\bar{\nu}$** - numărul de oscilații pe unitatea de lungime, (cm^{-1}); $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$;
- **Intensitatea radiației, I** - este energia fluxului, care traversează unitatea de suprafață în unitatea de timp.

Proprietățile de corpuscul:

- **Energia cuantei radiației** reprezintă energia fotonilor care alcătuiesc radiația electromagnetică:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2.1)$$

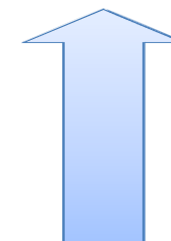
(h – constanta lui Plank, $h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ J·s,

C – viteza răspândirii radiației în mediul dat (este practic egală cu viteza luminii $3 \cdot 10^8$ m·s $^{-1}$).

Conform lungimii de undă, și respectiv a energiei pe care o posedă, **radiațiile electromagnetice pot fi grupate în mai multe domenii spectrale**, pentru fiecare domeniu spectral fiind caracteristică interacțiunea specifică cu speciilor chimice.

- **Domeniul radiațiilor γ** - lungimea de undă = $10^{-4} - 10^{-1}$ Å
- **Domeniul radiațiilor X** - lungimea de undă = $10^{-1} - 10^2$ Å
- **Domeniul radiațiilor Ultraviolett** - lungimea de undă = 10 – 400 nm
- **Domeniul radiațiilor Vizibile** - lungimea de undă = 400 – 780 nm
- **Domeniul radiațiilor Infraroșu** - lungimea de undă = 0,78 – 1000 nm
- **Domeniul radiațiilor Microunde** - lungimea de undă = 0,1 – 100 cm
- **Domeniul radiațiilor Radio** - lungimea de undă = 1 – 10^3 m

10^9 kcal/mol



10^{-9} kcal/mol

Cu ochiul neînarmat **omul poate sesiza numai undele electromagnetice din domeniul vizibil (400 – 780 nm).**

Observație: Deoarece energia radiațiilor electromagnetice este invers proporțională cu lungimea de undă, interacțiunea acestora din diferite domenii spectrale cu speciile chimice provoacă diferite fenomene și transformări cu participarea ultimelor, ceea ce se află la baza diferitor metode spectrale de analiză, în care se utilizează o gamă largă de aparate.

II.2. Tipuri de interacțiuni ale radiației electromagnetice cu speciile chimice

Interacțiunile radiației electromagnetice cu speciile chimice pot fi de două tipuri: *neelastice* și *elastice* (cvasielastice).

Interacțiunile neelastice stau la baza celor mai multe metode de analiză, în care au loc interacțiuni ale radiației electromagnetice și corpusculare cu proba de analizat cu schimb de energie.

Conform mecanicii cuantice, orice specie chimică (atom sau moleculă) este stabilă numai în anumite stări energetice, caracterizate de valori bine definite ale energiei sistemului (nivele energetice).

Starea energetică a speciei chimice, cu energia cea mai mică, se numește starea fundamentală (E_0), iar toate celelalte stări, cu energii mai mari, se numesc stări excitate ($E_{ex.} > E_0$). O substanță poate avea mai multe stări energetice excitate.

Trecerea sistemului chimic din starea fundamentală în una din stările excitate se poate face prin primirea (absorbția) unei cantități discrete (discontinue) de energie, și respectiv la trecerea dintr-o stare excitată, cu energia mare, în altă stare cu energia mai mică, are loc cedarea (*emisie*) unei cantități discrete de energie.



La revenirea sistemului chimic în starea energetică inferioară, energia absorbită la trecerea în starea energetică excitată, se emite (se eliberează). Sunt cunoscute două tipuri de emisie:

sub forma unui flux de fotoni – **tranziție radiativă**;

sub forma de energie termică – **relaxare neradiativă**.

Diferența de energie (ΔE) a stărilor implicate în tranziție se numește energie de tranziție:

$$\Delta E = E_{ex} - E_0 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2.2)$$

Imaginea fiecărei tranziții între două nivele discrete de energie reprezintă o *linie spectrală*, care este caracterizată prin frecvența (ν) sau lungimea de undă (λ) a radiației:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad (2.3) \quad \text{sau} \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c \cdot h}{\Delta E} \quad (2.4)$$

unde: E_0 , E_{ex} – energiile stării staționare inferioare și respectiv superioare; h – constanta lui Plank;

ν - frecvența radiației; c – viteza de propagare a luminii; λ - lungimea de undă a radiației.

Totalitatea liniilor spectrale, corespunzătoare tranzițiilor între anumite stări energetice ale particulelor probei de analizat (atomi sau molecule), **ordonate în funcție de lungimea de undă sau frecvența radiațiilor electromagnetice**, alcătuiesc **spectrul probei de analizat**.

În funcție de direcția tranzițiilor energetice, spectrele pot fi:

- **de absorbție** – atunci când tranzițiile au loc de pe nivelele energetice inferioare, pe cele superioare;
- **de emisie** – atunci când tranzițiile au loc de pe nivelele energetice superioare pe cele inferioare.

La efectuarea analizei se obțin semnale corespunzătoare unor tranziții între anumite stări energetice, care, ordonate în funcție de energie (λ sau ν), ne dau spectrul probei de analizat. În domeniul larg de energii, care reprezintă spectrul electromagnetic, vor apărea anumite discontinuități caracteristice.

Spectrele conțin codificat informația analitică, furnizându-ne atât date calitative cât și cantitative pe baza tranzițiilor între diferitele stări energetice ale atomilor, ionilor sau moleculelor.

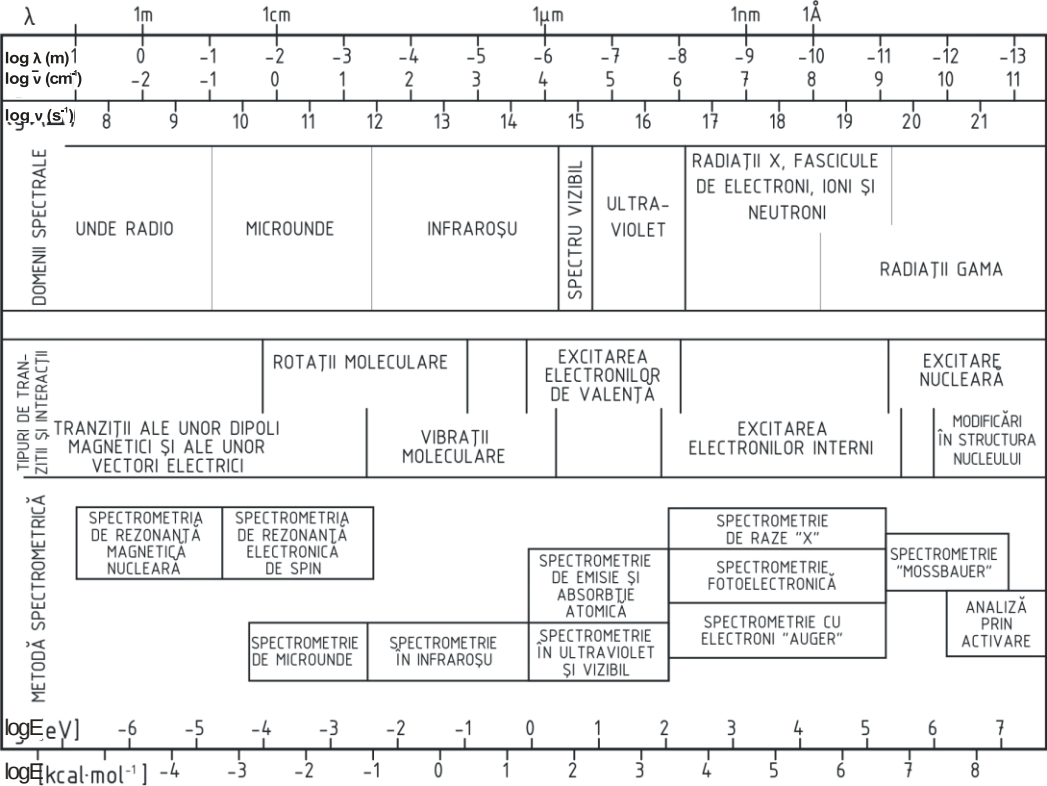
Frecvențele, respectiv lungimile de undă, ale semnalelor înregistrate sunt caracteristice pentru natura probei sau a elementelor sale structurale, în timp ce intensitățile corespunzătoare ne dau informații cantitative. Informații structurale calitative pot fi date și de întregul spectru care, în raport cu natura probei studiate, poate fi frecvent considerat ca o amprentă a acesteia.

În tabelul 2.1 sunt prezentate domeniile spectrului radiațiilor electromagnetice, tipuri de tranziții energetice ce pot avea loc și metodele de analiză corespunzătoare. Toate aceste metode poartă numele general de **metode spectrometrice** de analiză.

Interacțiunile elastice (cvazielastice) se caracterizează prin aceea că în urma lor nu au loc modificări ale energiei cinetice a radiației și deci a frecvenței sale, ci numai o schimbare a direcției de propagare, care este funcție de natura probei. Energia internă și structura probei nu se modifică în urma acestor interacțiuni. Interacțiunile elastice pot fi descrise pe baza proprietăților de undă ale radiației electromagnetice. Din interacțiunile elastice fac parte reflexia, refracția, difuzia, difracția etc.

În tabelul 2.2 sunt date unele interacțiuni elastice, ce pot avea loc între radiația electromagnetică și speciile probei de analizat și metodele de analiză corespunzătoare acestor interacțiuni:

Metodele de analiză bazate pe interacțiuni elastice ale radiației cu proba de analizat nu fac parte din cadrul metodelor spectrometrice de analiză, neavând loc practic un schimb de energie între acestea.

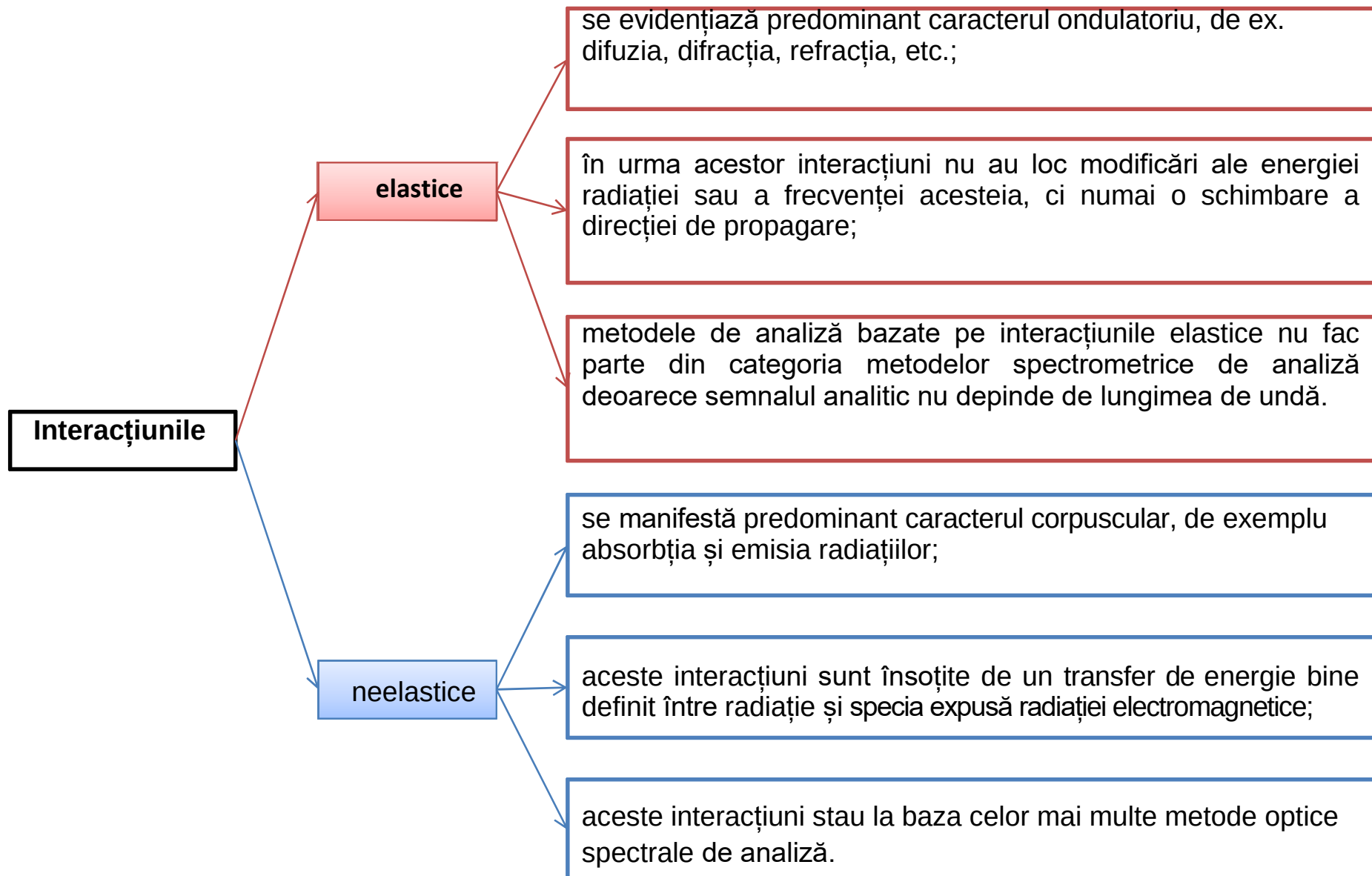


Tab. 2,1. Domeniile spectrului electromagnetic, tipuri de tranziții ce pot avea loc și metodele de analiză corespunzătoare.

Domeniul radiației electromagnetice	Metode de analiză
Radiații din domeniul vizibil	Refractometrie Nefelometrie Turbidimetrie Polarimetrie
Radiații X	Difracția razelor X

Tab. 2.2. Interacțiuni elastice și metodele de analiză corespunzătoare

Interacțiunile radiației electromagnetice cu sistemele chimice de analizat și efectele acestora



II.3. Clasificarea metodelor optice de analiză

Metodele optice de analiză se clasifică după mai multe criterii. În funcție de modul de interacțiune a radiației electromagnetice cu speciile de analizat metodele optice se clasifică în două grupe: metode bazate pe interacțiuni neelastice, cu schimb de energie între speciile chimice și radiația electromagnetică. Acestea se numesc metode *optice spectrale*. Metodele, în care au loc interacțiuni elastice între radiația electromagnetică și speciile probei de analizat, fără schimb de energie, se numesc metode *optice nespectrale* de analiză.

În funcție de natura speciilor sistemului chimic analizat, care interacționează cu radiația electromagnetică deosebit:

- *spectrometrie atomică* – sistemul chimic analizat este alcătuit din atomi;

- *spectrometrie moleculară* – sistemul chimic analizat este alcătuit din molecule.

În funcție de domeniul spectral al radiației electromagnetice investigat deosebit:

- *spectrometria cu raze UV–VIS* - când probele de analizat sunt expuse radiației electromagnetice din domeniile ultraviolet și vizibil (se mai numesc metode spectrofotometrice UV-VIS);

- *spectrometria cu raze IR* - când radiația electromagnetică, care interacționează cu speciile din proba de analizat este din domeniul spectral infra roșu IR;

În funcție de natura interacțiunii dintre radiația electromagnetică și componenții probei de analizat:

- metode bazate pe absorbția radiațiilor electromagnetice de către speciile chimice – *spectrometria de absorbție*;

- metode bazate pe emisia radiațiilor electromagnetice de către speciile chimice – *spectrometria de emisie*.

Din metodele optice nespectrale fac parte:

- *spectrometria cu raze X* - când pentru realizarea studiului se folosesc radiațiile din domeniul X.

- *refractometria, turbidimetria, nefelometria și polarimetria* (în aceste metode se folosesc radiațiile electromagnetice din domeniul vizibil al spectrului).

II.4. Absorbția, emisia și difuzia moleculară a radiației

La interacțiunea moleculelor cu un fascicul de radiații pot să aibă loc mai multe fenomene dintre care:

Absorbția radiației. În urma absorbției de energie se poate modifica direcția sau mărimea momentului de dipol electric al moleculei care interacționează. Vor avea loc tranziții între stări energetice de rotație, vibrație sau electronice, al căror studiu constituie baza spectrometriei moleculare.

Emisia radiației. Trecând în stare excită în urma interacțiunii moleculelor cu radiații electromagnetice, o parte dintre acestea pot reveni la stări cu energie mai mică prin emisie de energie. În rezultat se observă fenomenele de fluorescență și

fosforescență.

Difuzia radiației și difuzia combinată a radiației (efectul Raman). Prin spectrometrie moleculară optică se înțelege de obicei spectrometria electronică și de vibrație și este studiată prin metode ale spectrometriei de emisie și de absorbție în domeniul UV, vizibil și infraroșu (abreviat IR) al spectrului.

În urma absorbției radiației de către molecule pot avea loc tranziții însoțite de o modificare a momentului magnetic al electronilor sau nucleelor, de studiu acestor fenomene ocupându-se spectrometria de rezonanță magnetică.

Pentru energii mari ale radiației absorbite poate să aibă loc o ionizare sau o fragmentare a moleculelor, separarea și identificarea moleculelor ionizate sau a fragmentelor acestora constituind baza spectrometriei de masă.

Vom discuta absorbția, emisia și difuzia moleculară a radiațiilor în domeniile ultraviolet și vizibil, principiile spectrometriei IR, de rezonanță magnetică și ale spectrometriei de masă vor fi discutate la cursurile respective.

Absorbția radiației electromagnetice de către molecule este mult mai complexă decât absorbția de către atomii individuali. Starea energetică a unei molecule include componente electronice, de vibrație și rotație. Toate aceste componente energetice sunt cuantificate.

Diferențele de energie între nivelurile electronice moleculare sunt mult mai mari decât între stările de vibrație, iar diferențele de energie între stările de vibrație sunt semnificativ mai mari decât între stările de rotație. În mod obișnuit, la absorbția radiației electromagnetice de către molecule, aceasta interacționează prin componenta sa electrică. Pentru ca radiația să poată fi absorbită, ea trebuie să aibă energia egală cu diferența între două niveluri energetice ale moleculei și în plus, tranziția moleculară trebuie să fie însoțită de o modificare a poziției centrului ei electric, a momentului de dipol. Numai astfel, molecula poate interacționa cu componenta electrică a radiației electromagnetice.

Energiile necesare pentru a provoca tranziții între stări energetice ale electronilor din orbitalii moleculari sunt cele mai mari și corespund domeniului vizibil, 400-800 nm și UV 100-400 nm. Pentru a putea provoca tranziții între stări energetice de vibrație sunt necesare energii mult mai mici, deci vor fi absorbite radiații cu lungimi de undă mai mari, corespunzând domeniului IR. Tranzițiile între stări energetice de rotație vor fi excitate de radiații cu energie și mai mică, corespunzătoare domeniului IR îndepărtat și microundelor. Spectrele pure de rotație au aplicații analitice reduse și din acest motiv nu vor fi discutate la acest curs.

Moleculele pot emite radiații care au aceleași lungimi de undă cu cele ale radiațiilor pe care moleculele respective le pot absorbi. La temperatura camerei, moleculele se găsesc, de obicei, în starea fundamentală. Prin încălzirea unei probe la temperaturi în jur de 100°C are loc trecerea moleculelor în stări vibraționale excitate ale stării electronice fundamentale, de pe care pot reveni în stări cu energie mai mică prin emisie de energie. Se obține astfel un spectru de emisie în IR. Radiațiile emise sunt foarte slabe iar ridicarea temperaturii poate duce ușor la descompunerea moleculelor. Din acest motiv această metodă de obținere a spectrelor de emisie ale moleculelor este mai puțin utilizată.

Drept surse de excitare pentru obținerea spectrelor de emisie ale moleculelor se pot folosi cu bune rezultate fascicule de radiații cu energie suficient de mare (fenomenul de fluorescență sau fosforescență moleculară).

Fluorescența și fosforescența moleculară constau în emisia de radiații de către o moleculă, precedată de fenomen de absorbție de energie. Absorbția este o condiție necesară dar nu suficientă pentru a avea loc acest fenomen. Excitarea se face cu radiații de o energie mai mare, folosind, de exemplu, radiații din domeniul UV al spectrului iar emisia are loc de obicei în domeniul vizibil. Pentru a explica fluorescența și fosforescența, să considerăm o parte din stările energetice ale unei molecule, prezentate schematic în fig. 2.2:

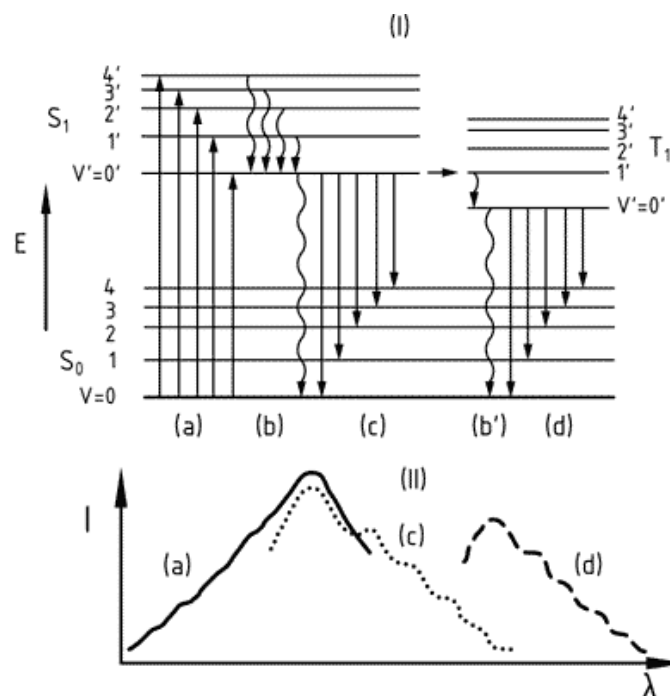


Fig. 2.2. (I) – Diagrama nivelurilor de energie electronică și de vibrație ale unei molecule cu o stare fundamentală de singlet S_0 și stări excitate de singlet, S_1 și triplet T_1 . Tranzițiile neradiative sunt figurate prin linii ondulate: (a) – absorbția radiației, (b, b') – relaxare vibrațională și conversie internă, (c) – fluorescență, (d) fosforescență. (II) – (a) spectru de absorbție; (c) spectru de fluorescență; (d) spectru de fosforescență (la temperatură joasă).

La temperatura obișnuită, cea mai mare parte dintre molecule se găsește pe cel mai inferior nivel de vibrație al stării electronice fundamentale de singlet, S_0 . De asemenea, molecula mai prezintă stările electronice excitate de singlet S_1 și triplet,

T₁.

În starea de singlet, toți electronii dintr-o moleculă sunt cuplați, iar în starea de triplet molecula prezintă doi electroni al căror spin nu este cuplat.

Starea fundamentală a unei molecule este aproape totdeauna o stare de singlet. Deoarece doi electroni necuplați au o energie ceva mai mică decât doi electroni cuplați, starea de triplet are o energie ceva mai mică decât starea corespunzătoare de singlet, după cum se vede din fig. 2.2 (I).

Să considerăm un proces de absorbție a radiației (în fig. 2.2 notat cu (a)). Vor avea loc tranziții de pe cel mai coborât nivel de vibrație al stării electronice fundamentale S₀, pe diferite niveluri de vibrație ale stării electronice excitate (S₁). În continuare, molecula poate pierde energia absorbită în mai multe moduri. Alegerea unei anumite căi depinde de cinetica diferitelor procese competitive. Va fi aleasă calea pentru care timpul de viață al stării excitate va fi cel mai scurt. De exemplu, molecula ce se află pe un nivel de vibrație excitat al stării electronice excitate poate reveni la starea fundamentală emițând o cantă de energie egală cu diferența între cele două stări energetice. În soluție, acest proces este foarte puțin probabil în comparație cu procesul competitiv de relaxare vibrațională (în fig. 2.2 (I) notat cu (b)) care este un proces neradiativ. Într-un timp de ordinul 10⁻¹² s, molecula ajunge pe nivelul de vibrație cel mai coborât al stării electronice excitate, fie prin cedarea energiei vibraționale altor molecule, prin ciocniri, fie prin excitarea altor moduri posibile de vibrație sau rotație ale moleculei excitate. În faza gazoasă, relaxarea vibrațională este mai puțin eficientă, frecvent având loc emisia de radiații cu energie egală cu cea absorbită. Acest proces se numește fluorescență de rezonanță și este important în cazul fluorescenței atomice.

Datorită vitezei mari a procesului de relaxare vibrațională, cele mai multe molecule excitate în soluție vor ajunge la nivelul de vibrație cel mai coborât al stării excitate de singlet. Din această stare, molecula poate reveni la starea fundamentală în mai multe moduri, printre care este și emisia de energie radiantă. Pierderea radiativă de energie prin revenirea pe diferite niveluri de vibrație ale stării electronice fundamentale se numește fluorescență. Acest proces decurge într-un timp foarte scurt, 10⁻⁷ până la 10⁻⁹ s. Întrucât revenirea la starea fundamentală se face de pe cel mai coborât nivel de vibrație al stării electronice excitate, forma benzii de fluorescență nu va depinde practic de lungimea de undă a radiației excitatoare, deși intensitatea radiației de fluorescență este determinată de intensitatea radiației excitatoare.

O altă modalitate de pierdere de energie poate fi competitivă cu fluorescența și din acest motiv este necesar să folosim un factor de corecție numit randament cuantic de fluorescență.

Deoarece fluorescența aproape întotdeauna apare după o anumită pierdere de energie, lungimile de undă ale radiațiilor de fluorescență vor fi mai mari decât ale radiațiilor absorbite, după cum se vede din fig. 2.2 (II)(c). Pentru un mare număr de molecule, banda de fluorescență este imaginea în oglindă a benzii de absorbție, curbele (II) (c) și (II) (a) din fig. 2.2.

Din starea excitată de singlet, molecula poate reveni la starea fundamentală și prin conversia internă a energiei în energie termică, proces neradiativ, sau prin conversia intersistem, prin schimbarea spinului unui electron din starea excitată de

singlet, ducând la o altă stare excitată, de triplet, T_1 . În starea de triplet, relaxarea vibrațională va fi, de asemenea, foarte rapidă. Deoarece conversia intersistem este un proces de spin interzis, deci relativ puțin probabil, va fi competitivă cu fluorescența și conversia internă, numai pentru anumite molecule. Orice tranziție din starea de triplet T_1 la starea fundamentală este de asemenea, un proces de spin interzis. Din acest motiv, durata de viață a stării de triplet este relativ lungă, $10^{-6} - 10$ s.

Dacă pierderea de energie se face în continuare radiativ, molecula revenind la starea fundamentală pe diferite niveluri de vibrație ale stării electronice corespunzătoare acestei stări, are loc fenomenul de fosforescență. Fosforescența se studiază la temperaturi foarte joase de ex. la temperatura azotului lichid, la aceste temperaturi crescând probabilitatea tranzițiilor radiative. Revenirea la starea fundamentală se poate face și neradiativ, prin conversie internă. Din cauza caracterului de spin interzis, fosforescența are loc într-un timp mai lung, egal cu timpul de viață al stării de triplet.

Lungimile de undă ale radiațiilor emise în urma fenomenului de fosforescență vor fi mai mari decât cele ale radiațiilor de fluorescență (fig. 2.2 (II), (d)) deoarece starea de triplet are o energie mai mică decât starea de singlet.

II.5. Aparatura utilizată în metodele spectrometrice de analiză

Principiile optice și electronice pe baza cărora funcționează spectrometrele utilizate în domeniul ultraviolet, vizibil și infraroșu sunt, în general, aceleași. Totuși, sunt unele diferențe importante în ceea ce privește componentele specifice ale acestora în funcție de domeniile spectrale în care sunt utilizate.

Frecvent se execută operația de *fotometrare*. Prin fotometrare se înțelege determinarea raportului intensităților a două radiații sau a unei funcții a acestui raport. Aparatele folosite se numesc **fotometre**. În spectrometria de absorbție se măsoară raportul dintre intensitatea radiației transmise de probă (I_t) și a radiației incidente (I_0). Dacă radiația folosită are o bandă spectrală foarte îngustă, este practic monocromatică, aparatele respective se numesc **spectrofotometre** sau, folosind o denumire mai generală, **spectrometre**.

În fig. 2.3 este reprezentată schema bloc a unui spectrometru de absorbție. Părțile esențiale sunt:

- 1) sursă stabilizată de radiații electromagnetice,
- 2) monocromator, care separă radiațiile în funcție de lungimea de undă,
- 3) celule transparente care conțin proba de analizat și proba de referință,
- 4) detector,
- 5) sistemul de evaluare.

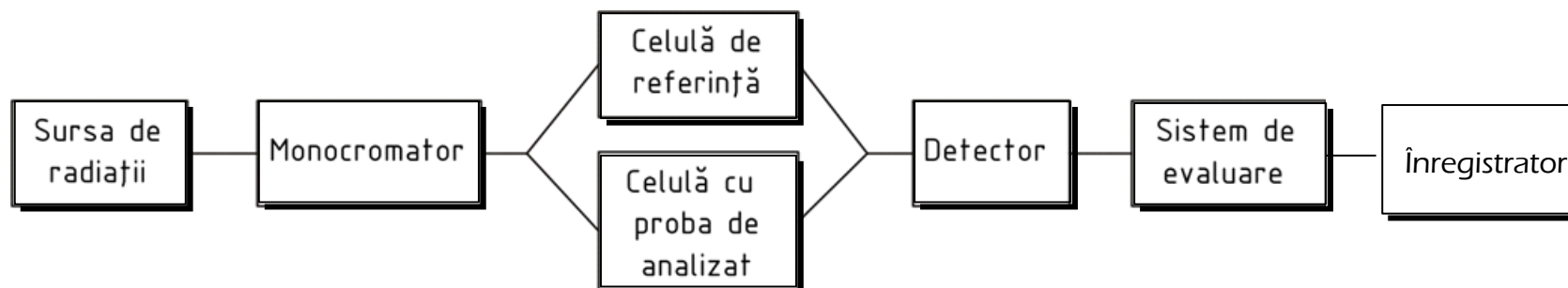


Fig. 2.3. Schema bloc a unui spectrometru de absorbție.

Celula ce conține proba este plasată de obicei după monocromator pentru instrumentele care operează în domeniul UV și vizibil, pentru a diminua o eventuală descompunere sau fluorescență a probei datorită radiațiilor cu energie mare neseperate din fasciculul incident. Pentru instrumentele în IR, proba este plasată înaintea monocromatorului pentru a permite o mai bună focalizare a radiației pe detector și a reduce cantitatea de radiație parazită.

Schema bloc a unui spectrometru de emisie diferă de schema unui spectrometru de absorbție prin aceea că lipsește compartimentul ce conține celula cu proba de analizat și de referință. Proba constituie ea însăși sursa de radiații, care trec prin monocromator, ajung la detector, iar răspunsul detectorului este redat de sistemul de evaluare.

În fig. 2.4 sunt indicate sursele spectrale, sistemele de separare a radiațiilor, detectorii de radiații și materialele pentru celule, ferestre sau lentile utilizate la construcția spectrometrelor care operează în UV, vizibil și IR.

Surse de radiații.

În spectrometria de absorbție atomică în domeniul UV și vizibil se utilizează drept surse de radiații lămpi cu catod cavitat și lămpi cu descărcare fără electrozi. În fig. 2.5 este prezentată schema unei lămpi cu catod cavitat. Ea este constituită dintr-un tub de sticlă cu o fereastră transparentă pentru radiațiile emise. În interior se găsesc catodul, prevăzut cu o cavitate și anodul, constituit, de exemplu, dintr-un fir metalic, plasat alături de catod.

În interiorul lămpii se găsește un gaz inert ultrapur, de obicei neon, la presiune scăzută, de câțiva torri. Între electrozi se aplică o tensiune de până la 300 V, curentul având valori de până la 30 mA. Lampa funcționează ca un tub de descărcare în gaze la presiune scăzută. Ioni pozitivi ai gazului inert rezultați în urma descărcării sunt accelerați de câmpul electric și bombardează catodul. În interiorul cavității catodului se realizează o concentrație mare de ioni ce lovesc peretele interior al acestuia, determinând smulgerea unor atomi din catod. Cavitatea din catod are deci rolul de a concentra descărcarea în interiorul ei. Atomii smulși sunt antrenați în plasma formată de descărcare. Ei sunt excitați prin ciocnire cu atomi excitați ai

gazului inert, emițând spectrul atomic caracteristic. Datorită acestui proces, lămpile cu catod cavităar au o viață limitată, catodul consumându-se, atomii smulși din catod depunându-se în lampă.

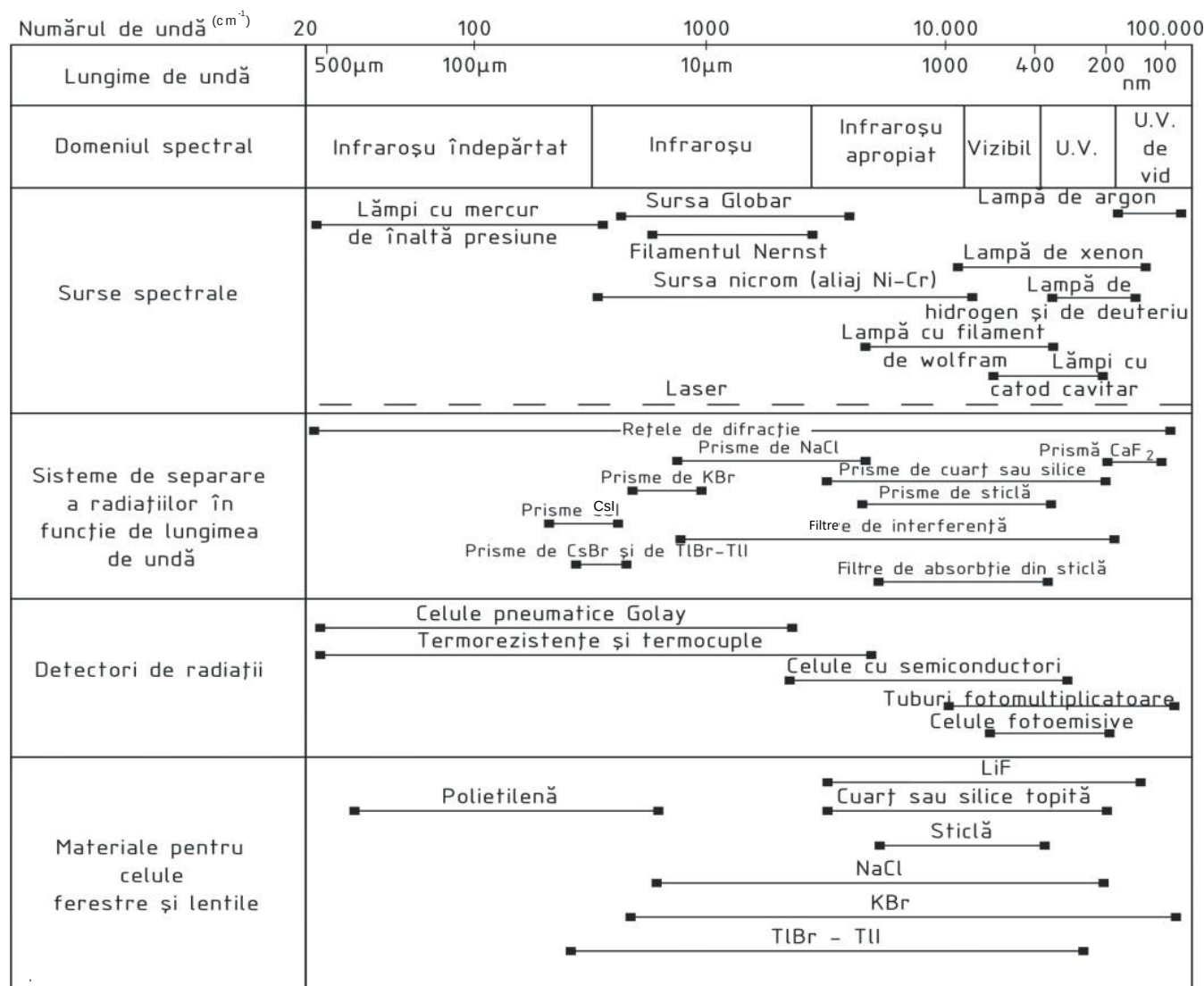


Fig. 2.4. Domenii de utilizare ale surselor, sistemelor de separare și detectorilor de radiații folosiți în spectrometria de absorbție în UV, vizibil și IR. Materiale folosite pentru celule etc.



Fig. 2.5. Schema unei lămpi cu catod cavitărilor.

Pentru fiecare element chimic de analizat este necesară o lampă cu catod cavitărilor, ceea ce poate constitui un dezavantaj al spectrometriei de absorbție atomică. S-au realizat și lămpi cu catod cavitărilor multielement, în acest caz catodul fiind realizat de obicei dintr-un aliaj. Radiațiile emise vor proveni de la toate elementele ce constituie aliajul. Au dezavantajul că intensitatea radiațiilor emise este mai mică, comparativ cu cele emise de o lampă monoelement.

Lămpile cu descărcare fără electrozi sunt constituite din tuburi de cuarț (aproximativ 1 cm diametru, 7 cm lungime) închise ermetic, ce conțin un gaz inert (argon) la presiune scăzută, câteva miligrame din elementul respectiv și o cantitate mică de iod. Excitarea se realizează introducând lampa în cavitatea unui generator de microunde (2450 MHz, 200 W). Va avea loc o descărcare în gaz datorită accelerării ionilor și electronilor de către câmpul electromagnetic. Nu sunt necesari electrozi pentru realizarea descărcării.

Lămpile cu descărcare fără electrozi sunt realizate în special pentru elementele mai volatile: arsen, plumb, cadmiu, staniu etc. Ele sunt mai scumpe decât cele cu catod cavitărilor, dar intensitatea radiațiilor emise și timpul de viață al acestora sunt mai mari.

Sursele de radiații utilizate în spectrometria de absorbție moleculară UV-VIS constau dintr-un material care este excitat la stări cu energie ridicată printr-o descărcare electrică la tensiune înaltă sau prin încălzire electrică. Prin revenirea materialului la stări cu energie mai mică sau la starea fundamentală are loc o emisie de radiație electromagnetică. Unele materiale au niveluri energetice atât de numeroase și care sunt atât de apropiate unele de altele încât radiația emisă se prezintă ca o radiație continuă într-un anumit domeniu de lungimi de undă.

Pentru domeniul UV al spectrului, cele mai utilizate surse sunt lămpile de hidrogen sau deuteriu. Ele sunt lămpi cu descărcare în gaze și emit o radiație continuă în domeniul 180-350 nm.

Pentru domeniul vizibil și infraroșu apropiat se utilizează lămpi cu filament de wolfram, filament care este alimentat de o sursă stabilizată de curent continuu. Radiația continuă emisă este în domeniul 350-2500 nm.

Pentru domeniul infraroșu al spectrului sunt utilizate: sursa Global, o baghetă de carbură de siliciu (6-8 mm diametru și aproximativ 5 cm lungime), sursa Nernst constituită dintr-un amestec de oxizi de zirconiu, ytriu și toriu sinterizați sub forma unei baghete (1-3 mm diametru și 2-5 cm lungime) goală în interior și având un fir de platină pentru amorsare, sursa Nicrom realizată sub forma unor fire foarte apropiate din sârmă de aliaj nichel-crom.

În toate aceste surse, emisia are loc datorită efectului termic produs la trecerea curentului electric prin materialul din care sunt constituite.

Sisteme de separare a radiațiilor în funcție de lungimea de undă.

Separarea radiațiilor de mai multe lungimi de undă ale unei surse în benzi înguste sau chiar în radiații monocromatice se poate face utilizând filtre sau monocromatoare.

Filtrele sunt de absorbție sau interferențiale. Filtrele de absorbție permit selectarea unei anumite benzi spectrale prin absorbția radiațiilor de alte lungimi de undă. Absorbția se realizează de către substanțe colorate fixate în gelatină, sticlă, material plastic sau care sunt sub formă de soluție.

Un filtru este caracterizat prin lățimea efectivă a benzii ce reprezintă domeniul de lungimi de undă pentru care transmitanța este cel puțin jumătate din valoarea maximă. Filtrele colorate permit transmiterea radiațiilor cu o lățime a benzii spectrale efective cuprinsă în mod obișnuit între 20 și 50 nm.

Filtrele interferențiale constau din unul sau mai multe straturi alăturate de dielectric transparent acoperite pe ambele fețe cu un film metalic semitransparent (de obicei argint) și parțial reflectant. Grosimea stratului de dielectric este bine determinată, fiind de $\frac{1}{2}$, 1 sau $\frac{3}{2}$ din lungimea de undă a radiației transmise; o parte din radiație va trece prin filtru neafectată, iar o altă parte va suferi mai întâi o reflecție între cele două straturi de film metalic ce acoperă dielectricul. Cele două radiații vor interfera constructiv sau distructiv. Va fi transmisă numai radiația cu lungimea de undă ce permite o interferență constructivă. Lărgimea efectivă a benzii spectrale transmise de filtrele interferențiale este de ordinul 5-10 nm iar pentru cele cu un număr mare de straturi poate ajunge chiar la fracțiuni de nm.

Monocromatoarele separă radiațiile policromatice în funcție de lungimea de undă, permițând obținerea unor radiații cu o bandă spectrală foarte îngustă, practic monocromatică. Componentele unui monocromator sunt: 1) o fantă de intrare prin care pătrunde radiația monocromatică de la sursă, 2) un colimator cu una sau mai multe lentile, sau cu o oglindă concavă, 3) un sistem de dispersie, prismă sau rețea de difracție care separă radiațiile în funcție de lungimea de undă, 4) un sistem de focalizare alcătuit din una sau mai multe lentile, sau o oglindă concavă și 5) o fantă de ieșire care izolează banda spectrală

dorită blocând toate celelalte radiații. În fig. 2.6 sunt reprezentate schemele unor monocromatoare cu prismă și rețea.

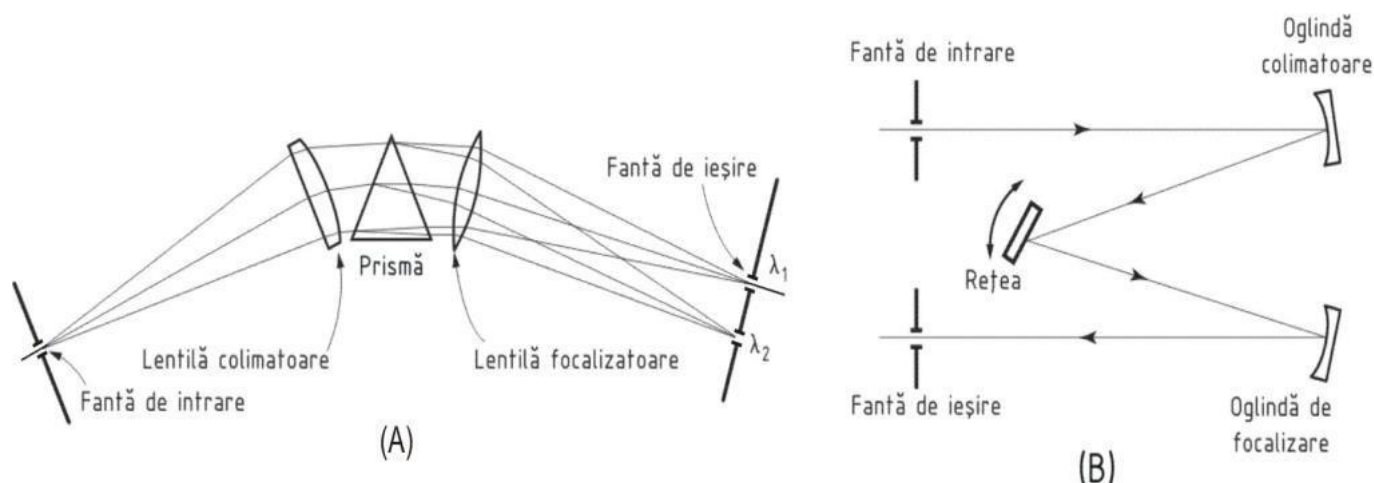


Fig. 2.6. Schemele unor monocromatoare: A) cu prismă; B) cu rețea.

Banda efectivă a radiației ce părăsește monocromatorul depinde în principal de elementul dispersiv utilizat și de lărgimea fantelor atât de la intrarea cât și de la ieșirea acestuia. Folosirea unor fante înguste izolează benzi spectrale înguste, practic monocromatice. Dar acestea limitează și intensitatea radiației ce ajunge la detector, care nu poate funcționa satisfăcător decât peste o anumită valoare a energiei primite. Lățimea minimă a benzii spectrale este deci limitată de sensibilitatea detectorului. Se măresc de obicei lățimile fantelor până la o valoare satisfăcătoare atât din punct de vedere al lărgimii benzii spectrale cât și a funcționării în bune condiții a detectorului. O variantă optimă se obține la egalitatea celor două fante.

Drept elemente de dispersie se utilizează prisme și rețele de difracție.

Detectori de radiații.

Un detector de radiații absoarbe energia fotonilor recepționați și o transformă într-o cantitate măsurabilă, ca de exemplu înnegrirea unei plăci fotografice sau un curent electric. Orice detector trebuie să genereze un semnal care să poată fi corelat cantitativ cu intensitatea radiației recepționate.

Zgomotul de fond al unui detector se referă la răspunsul detectorului, înregistrat chiar în absența unei radiații

recepționate și la fluctuațiile aleatoare ale răspunsului detectorului.

Cerințele cele mai importante pentru un detector sunt: 1) sensibilitate mare și un zgomot de fond cât mai mic, 2) timp scurt de răspuns, 3) stabilitatea răspunsului în timp, 4) dependență liniară între răspunsul detectorului și intensitatea radiației recepționate. Este preferat răspunsul electric al detectorului, care este mai ușor de amplificat.

Detectori utilizați în domeniul de radiații ultraviolet și vizibil (UV-VIS).

În domeniul ultraviolet și vizibil, drept detectori de radiații se pot utiliza detectori fotoelectrici, detectori fotografici și, în domeniul vizibil, ochiul omenesc.

În aparatele moderne nu se mai utilizează ochiul omenesc drept detector de radiații. Detectorii fotografici nu sunt utilizați în spectrometria de absorbție, ei își găsesc utilizări în spectrometria de emisie și vor fi prezentați la acel capitol.

Fotonii radiațiilor din domeniul ultraviolet și vizibil au o energie suficientă pentru a determina o emisie de electroni (efect fotoelectric) atunci când ei lovesc o suprafață tratată cu anumiți compuși specifici. Absorbția acestui tip de fotoni poate determina de asemenea pentru anumiți semiconductori, deplasarea electronilor legați, neconductivi, în benzi conductive. Ambele procese generează sau permit trecerea unui curent electric care este funcție de intensitatea radiației absorbite.

Detectorii care funcționează pe baza acestor principii se numesc *detectori fotoelectrici*. Aceștia sunt de următoarele tipuri: celule fotovoltice, celule fotoemise, celule fotoconductive (fotodiode) și tuburi fotomultiplicatoare.

Celulele fotovoltice sunt cele mai simple, la iluminare ele generează un curent electric care poate acționa direct, fără amplificare, un instrument de măsură. Răspunsul lor nu este prea stabil și timpul de răspuns este destul de lung.

Celulele fotoemise constau dintr-un tub de sticlă vidat în care se găsesc un anod și un catod fotoemisiv, pe care cade radiația a cărei intensitate o măsurăm. Între cei doi electrozi se aplică o diferență de potențial. Electronii smulși din catod prin efect fotoelectric determină trecerea curentului prin celulă, la iluminarea acesteia.

Un tub multiplicator (fig. 2.7) constă dintr-un catod fotoemisiv și o succesiune de electrozi (dinode) care prezintă capacitatea emisiei secundare de electroni.

Între electrozii adiacenți se aplică o diferență de potențial de ordinul 75-100 V. Radiația incidentă smulge fotoelectroni din catod. Electronii smulși sunt focalizați de câmpul electrostatic și sunt accelerați spre primul electrod acoperit cu un compus (BeO, CsSb) care permite emisia mai multor electroni pentru fiecare electron incident. Procesul se repetă pentru ceilalți electroni. Electronii rezultați sunt colectați apoi de anod.

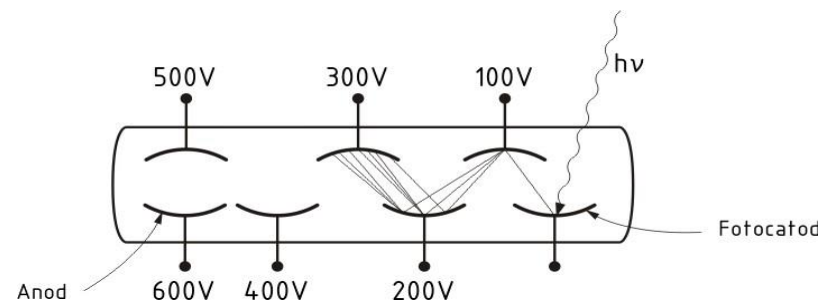


Fig.2.7. Schema unui tub fotomultiplicator

Tuburile fotomultiplicatoare prezintă marele avantaj că permit o amplificare a semnalului de ordinul 10^6 , chiar în interiorul lor, amplificare ce poate fi reglată pe baza diferenței de potențial dintre electrozi.

Celulele fotoconductive sunt de fapt semiconductori (germaniu dopat cu aur, telurură de plumb, sulfură de plumb). Prin absorbția unor radiații cu lungimi de undă adecvate, electronii semiconductorului sunt trecuți în benzi conductive. Rezistența electrică a celulei va scădea, iar sub influența unei diferențe de potențial va avea loc o creștere accentuată a curentului ce trece prin celulă.

Sisteme de evaluare.

Valoarea semnalului analitic furnizat de un detector se poate citi direct pe scala instrumentului de măsură, sau instrumentul de măsură poate acționa numai ca instrument de nul, realizându-se o compensare a semnalului dat de detector fie pe cale electrică (cu ajutorul unui potențiometru), fie pe cale optică (cu ajutorul unei pene optice sau a unei diafragme reglabile); în acest caz, mărimea se măsoară în unități de compensare pe scala potențiometrului sau a sistemului optic.

Semnalul electric furnizat de detector poate fi măsurat fără amplificare, dar de cele mai multe ori se preferă amplificarea prealabilă a semnalului, pentru a mări sensibilitatea determinărilor experimentale aplicând metoda respectivă de analiză.

În aparatele moderne sistemul de evaluare se bazează în mare măsură pe utilizarea calculatoarelor care pot prelua semnalul de la amplificator, îl compară cu semnalele corespunzătoare ale unor probe etalon, stocate în memorie, iar apoi ne dau direct datele analitice.

Înregistratorul permite stabilirea semnalului analitic provenit de la detector, care poate fi realizată prin:

- stabilirea poziției acului indicator pe o scală gradată a aparatului;
- afișaj electronic digital;
- înregistrarea spectrului.

2.6. Avantaje și domenii de aplicare ale metodelor optice de analiză

În ultimii ani metodele optice de analiză au cunoscut o evoluție considerabilă datorită tehnicilor moderne de lucru și aparaturii folosite. Această grupă de metode satisface întru totul cerințele înaintate față de metodele contemporane aplicate în analiza chimică. Respectiv metodele optice sunt aplicate în toate domeniile activității umane: controlul calității produselor farmaceutice, produselor industriei alimentației, a industriei metalurgice, mediului ambiant etc. Datorită perfecționării aparaturii și metodelor de lucru, spectrofotometria UV-VIS a devenit o metodă performantă, cu o eroare cuprinsă între 0,25 - 0,5%, comparabilă cu a metodelor clasice, care însă au o sensibilitate și selectivitate mult mai joase decât spectrofotometria UV-VIS.

Principalele avantaje ale metodelor optice:

- se pot aplica pentru determinarea majorității speciilor chimice de proveniență sintetică sau naturală. În cazul în care compusul nu absoarbe lumina, poate fi transformat printr-o reacție chimică adecvată într-un compus colorat ce absoarbe lumina.
- folosirea reactivilor organici a condus la realizarea unor metode de determinare a urmelor de substanță.
- sunt metode rapide, prin măsurarea directă, fără a fi necesară adăugarea de soluție titrată. În multe cazuri se poate evita separarea altor componente, iar prin folosirea unor reactivi specifici și prin controlul strict al reacției se poate elimina interferența ionilor străini (controlul pH-ului, lungime de undă convenabil aleasă, utilizarea solvenților organici pentru extragerea complexilor colorați, utilizarea unor reacții redox etc.).
- prin metodele spectrofotometrice se poate pune în evidență punctul de echivalență într-o metodă titrimetrică (titrare spectrofotometrică).

Datorită universalității și simplității metodicilor de analiză realizate cu metodele optice, acestea se situează printre cele mai frecvent folosite metode de analiză chimică.

Domenii energetice

E (Kcal)	λ	Zona	Tip tranziție
286 – 143	10 – 200nm	UV – vid	Electronică
143 – 82	200 – 350nm	UV - cuarț	Electronică
82 – 36	350 – 800nm	Vizibil	Electronică
36 – 14,3	800 – 2000nm	NIR	Vibrații
14,3 – 8	2000 – 16000nm	IR	Vibrații
8 – 1	16 μm – 300μm	IR (FIR)	Vibrații
$\sim 10^{-4}$	$\sim 1\text{cm}$	Microunde	Rotații
$\sim 10^{-6}$	$\sim \text{m}$	radiofrecv	Spin nuclear si electronic

