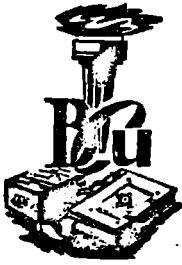


VALERICĂ GH. DUMITRESCU
VICTOR S. DAVID

METODE SPECTROMETRICE
ȘI AUTOMATIZĂRI
ÎN CHIMIA ANALITICĂ

EDITURA UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

- 1996 -



BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARA
București

Cota III 464 409

Inventar 801935

**VALERICĂ GH. DUMITRESCU
VICTOR S. DAVID**

**METODE SPECTROMETRICE
SI
AUTOMATIZĂRI
ÎN CHIMIA ANALITICĂ**

EDITURA UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

- 1996 -

Referenți științifici: **Prof. Dr. Constantin Pătroescu**
Conf. Dr. Ion Tănase

III 464409 Subiect
801935

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universității București.
Orice reproducere sau traducere, fie și parțială, precum și
contrafacerea de orice tip intră sub incidența Codului Penal.

ISBN - 973 - 575 - 024 - 4

CUPRINS

INTRODUCERE

| | |
|--|----------|
| 1. SPECTROMETRIA DE EMISIE SI ABSORBTIE ATOMICA | 1 |
| 1.1 Natura electromagnetică a luminii | 3 |
| 1.2 Clasificarea radiațiilor electromagnetice | 5 |
| 1.3 Clasificarea metodelor spectrometrice de analiză | 6 |
| 1.4 Tranziții spectrale radiative și neradiative | 6 |
| 1.5 Emisia atomică în vizibil și ultraviolet | 8 |
| 1.6 Absorbția atomică în vizibil și ultraviolet | 13 |
| 1.7 Emisia razelor X | 16 |
| 1.8 Absorbția razelor X | 18 |
| 1.9 Aparatura folosită în spectrometria de emisie și absorbție atomică | 20 |
| 1.9.1 Surse de excitare și surse de radiații | 21 |
| 1.9.1.1. Flacăra | 21 |
| 1.9.1.2. Arcul electric | 23 |
| 1.9.1.3. Scânteia electrică | 24 |
| 1.9.1.4. Laserul | 25 |
| 1.9.1.5. Torța cu plasmă | 26 |
| 1.9.1.6. Lampa cu catod cavitărilor | 28 |
| 1.9.1.7. Lampa de descărcare fără electrozi | 30 |
| 1.9.1.8. Tubul de raze X | 30 |
| 1.9.2. Sisteme de separare a radiațiilor în funcție de lungimea de undă | 32 |
| 1.9.2.1. Filtrele | 33 |
| 1.9.2.2. Prisma ca element dispersiv | 34 |
| 1.9.2.3. Rețeaua de difracție ca element dispersiv | 38 |
| 1.9.3 Receptori de radiații | 45 |
| 1.9.3.1. Ochiul omensc ca detector de radiații | 45 |
| 1.9.3.2. Placa spectrală | 46 |
| 1.9.3.3. Celula fotovoltaică | 49 |
| 1.9.3.4. Fotocelula | 50 |
| 1.9.3.5. Fotomultiplicatori | 51 |
| 1.9.3.6. Detectorii cu gaz | 53 |
| 1.9.3.7. Detectori de scintilație | 54 |
| 1.9.3.8. Detectori cu semiconductori | 54 |

| | |
|--|----|
| 1.9.4. Sisteme de evaluare folosite în spectrometria de emisie și absorbție atomică | 55 |
| 1.9.4.1. Dispozitive folosite la stilometre | 55 |
| 1.9.4.2. Spectroproiectorul | 55 |
| 1.9.4.3. Microscopul comparator | 56 |
| 1.9.4.4. Microfotometrul | 56 |
| 1.10. Metode ale spectrometriei atomice | 58 |
| 1.10.1. Spectrometria atomică de emisie în flacără | 58 |
| 1.10.1.1. Principiul metodel | 58 |
| 1.10.1.2. Aparatură folosită în spectrometria atomică de emisie în flacără | 60 |
| 1.10.1.3. Analiza cantitativă în spectrometria atomică de emisie în flacără | 62 |
| 1.10.1.4. Interferențe în spectrometria atomică de emisie în flacără | 64 |
| 1.10.1.5. Aplicații analitice ale spectrometriei atomice de emisie în flacără | 65 |
| 1.10.2. Spectrometria atomică de emisie în arc, scânteie electrică și plasmă | 66 |
| 1.10.2.1. Principiul metodei | 66 |
| 1.10.2.2. Aparatura folosită în spectrometria de emisie în arc, scânteie electrică și plasmă | 66 |
| 1.10.2.3. Analiza calitativă | 68 |
| 1.10.2.4. Analiza semicantitativă | 70 |
| 1.10.2.4.1. Metoda ultimilor linii | 70 |
| 1.10.2.4.2. Metoda spectrelor de comparație | 70 |
| 1.10.2.4.3. Metoda atenuatorului în trepte | 70 |
| 1.10.2.4.4. Metoda diluției | 70 |
| 1.10.2.4.5. Metoda sectorului logaritmic | 70 |
| 1.10.2.4.6. Metoda liniilor omoloage | 71 |
| 1.10.2.5. Analiza cantitativă | 71 |
| 1.10.2.6. Aplicații analitice | 75 |
| 1.10.3. Spectrometria de absorbție atomică | 75 |
| 1.10.3.1. Principiul metodei | 75 |
| 1.10.3.2. Aparatură | 78 |
| 1.10.3.3. Analiza cantitativă | 82 |
| 1.10.3.4. Interferențe în spectrometria de absorbție atomică | 84 |

| | |
|--|-----------|
| 1.10.3.5. Aplicații analitice și avantajele spectrometriei de absorbție atomică | 84 |
| 1.10.4. Spectrometria de fluorescență atomică | 84 |
| 1.10.5. Spectrometria de raze X | 89 |
| 1.10.5.1. Fluorescența de raze X | 89 |
| 1.10.5.2. Analiza cu microsonda electronică | 92 |
| 2. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE, EMISIE ȘI DIFUZIE MOLECULARĂ | 94 |
| 2.1. Absorbția moleculară în domeniul ultraviolet, vizibil și infraroșu | 94 |
| 2.2. Emisia moleculară | 99 |
| 2.3. Difuzia moleculară, efectul Raman | 101 |
| 2.4. aparatura folosită în spectrometria de absorbție, emisie și difuzie moleculară | 103 |
| 2.4.1. Surse de radiații | 103 |
| 2.4.2. Sisteme de separare a radiațiilor în funcție de lungimea de undă | 104 |
| 2.4.3. Receptori de radiații | 104 |
| 2.4.4. Sisteme de evaluare | 105 |
| 2.4.5. Aparate folosite în spectrometria de absorbție moleculară | 105 |
| 2.5. Metode ale spectrometriei moleculare | 110 |
| 2.5.1. Spectrometria de absorbție moleculară în ultraviolet și vizibil | 110 |
| 2.5.1.1. Legile absorbției radiațiilor | 110 |
| 2.5.1.2. Abateri de la legea Bouguer-Lambert-Beer | 114 |
| 2.5.1.3. Analiza calitativă | 116 |
| 2.5.1.4. Analiza cantitativă | 118 |
| 2.5.1.4.1. Metoda directă | 118 |
| 2.5.1.4.2 Metoda indirectă | 120 |
| 2.5.1.5. Precizia determinărilor spectrometrice | 122 |
| 2.5.1.6. Spectrometria derivată | 125 |
| Generarea electronică a spectrelor | 129 |
| Generarea optico-electronică a spectrelor | 130 |
| Generarea matematică a spectrelor | 132 |
| 2.5.1.7. Aplicații analitice | 133 |
| 2.5.2. Spectrometria de absorbție moleculară în infraroșu | 133 |

| | |
|--|------------|
| 2.5.2.1. Pregătirea probelor | 135 |
| 2.5.2.2. Analiza calitativă | 136 |
| 2.5.2.3. Analiza cantitativă | 137 |
| 2.5.3. Spectrometria Raman | 137 |
| 2.5.4. Spectrometria de fluorescență | 138 |
| 2.5.4.1. Relația dintre intensitatea de fluorescență și concentrație | 139 |
| 2.5.4.2. Aparatură folosită în fluorimetrie și spectrofluorimetrie | 140 |
| 2.5.4.3. Aplicații analitice | 141 |
| 3. SPECTROMETRIA DE REZONANȚA MAGNETICĂ | 143 |
| 3.1. Spectrometria de rezonanță magnetică nucleară | 143 |
| 3.1.1 Principiul metodei | 143 |
| 3.1.2. Aparatură utilizată în spectrometria RMN | 147 |
| 3.1.3. Deplasarea chimică în spectrometria RMN | 149 |
| 3.1.4. Aplicațiile analitice ale spectrometriei RMN | 151 |
| 3.2. Spectrometria de rezonanță electronică de spin | 151 |
| 3.2.1. Principiul metodei | 151 |
| 3.2.2. Aparatură folosită în spectrometria RES | 154 |
| 3.2.3. Aplicațiile spectrometriei RES | 154 |
| 4. SPECTROMETRIA DE MASA | 156 |
| 4.1. Principiul metodei | 156 |
| 4.2. Formarea ionilor | 156 |
| 4.3. Surse de ioni | 158 |
| 4.3.1. Surse cu impact electronic | 159 |
| 4.3.2. Surse cu ionizare chimică | 159 |
| 4.3.3. Scânteia electrică de mare voltaj | 160 |
| 4.3.4. Surse cu impact ionic (SIMS) | 160 |
| 4.3.5. Alte surse de ioni | 161 |
| 4.4. Sistemul de accelerare a ionilor | 161 |
| 4.5. Sisteme de separare a ionilor | 161 |
| 4.5.1. Analizoare magnetice | 162 |
| 4.5.2. Analizoare electrostatice | 163 |
| 4.5.3. Analizoare cu timp de zbor | 166 |
| 4.5.4. Analizoare cuadrupol | 167 |
| 4.6. Receptori | 168 |
| 4.7. Sensibilitatea și rezoluția | 168 |
| 4.8. Aplicații analitice | 168 |

| | |
|--|------------|
| 5. TRATAREA INFORMATIONALA A DATELOR ANALITICE | |
| SPECTRALE | 171 |
| 5.1. Conceptul de informație. | |
| Informație analitică spectrală | 171 |
| 5.2. Entropia informațională | 174 |
| 5.3. Cantitatea de informație obținută în analiza calitativă | 176 |
| 5.4. Cantitatea de informație obținută în analiza semicantitativă | 181 |
| 5.5. Cantitatea de informație obținută în analiza cantitativă | 182 |
| 5.6. Capacitatea informațională a metodelor spectrale | 184 |
| 5.7. Codificarea și decodificarea datelor spectrale | 185 |
| 5.8. Redundanța informațională spectrală | 189 |
| 5.9. Perturbații ale semnalelor analitice spectrale | 190 |
| 5.10. Erori de prelucrare a datelor spectrale | 192 |
| 5.11. Tratarea statistică a datelor spectrale | 193 |
| 5.12. Metode de optimizare a datelor spectrale | 195 |
| 5.13. Limita de detecție a proceselor spectrale | 198 |
| 6. Automatizarea metodelor analitice spectrale | 201 |
| 6.1. Conceptul de automatizare | 201 |
| 6.2. Reprezentarea sistemelor analitice spectrale | 203 |
| 6.3. Tipuri de sisteme automate bazate pe măsurători spectrale | 205 |
| 6.3.1. Metode spectrometrice de absorbție automatizate | 205 |
| 6.3.2. Metode spectrometrice de emisie automatizate | 209 |
| 6.4. Prelucrarea automată a datelor spectrale | 211 |
| 6.4.1. Rolul calculatorului în cadrul unui sistem analitic de măsură | 211 |
| 6.4.2. Tipuri de conexiuni ale calculatorului într-un sistem analitic de măsură | 213 |
| 6.4.3. Banca de date ca parte componentă în cercetarea spectrală | 215 |
| 6.5. Sisteme analitice spectrale bazate pe transmisia datelor la distanță | 220 |
| 6.6. Procese analitice de teledetecție | 224 |
| BIBLIOGRAFIE | 228 |

INTRODUCERE

Astăzi este dificil să scrii o carte despre metodele spectrometrice și automatizării în chimia analitică din cauza existenței unei literaturi vaste în acest domeniu. Importanța acestor metode pentru chimiști și-n mod deosebit pentru chimiștii analiști a determinat scrierea acestei cărți.

Metodele gravimetrice și volumetrice de analiză numite și metode clasice de analiză au contribuit în mod deosebit la dezvoltarea chimiei analitice.

Chimia analitică modernă se confruntă cu o diversitate de noi și complexe materiale precum și cu analiza unor constituenți din probe, existenți în concentrație mică. Rezolvarea acestor probleme a condus la dezvoltarea metodelor fizice de analiză chimică. În cadrul acestor metode pe lângă chimistul analist un rol deosebit revine și aparaturii utilizate, performanțele metodelor de analiză fiind corelate cu performanțele aparatelor.

Aparatele folosite în analiza instrumentală s-au perfecționat continuu odată cu dezvoltarea științelor înrudite cu chimia, ca fizica și matematica, un rol deosebit revenindu-i electronicii.

Metodele instrumentale de analiză sunt metode rapide, se folosesc în multe cazuri pentru determinări automate, sunt selective, sensibile și reproductibile. În unele cazuri sunt folosite la determinări fără distrugerea probei. De cele mai multe ori volumele de soluții utilizate sunt mici. Metodele instrumentale de analiză pot fi folosite pentru determinarea de concentrații de ordinul p.p.m. (10^{-6} g/cm³) și p.p.b. (10^{-9} g/cm³), în cazul unor metode limita de detecție fiind sub aceste valori. La aceste performanțe nu pot să ajungă metodele clasice de analiză. Totuși metodele clasice de analiză rămân printre cele mai folosite metode și la ora actuală pentru rezolvarea unor probleme specifice chimiei analitice.

Chimistul analist are rolul de a dezvolta tehnici noi, aparatură, metode și de a selecta o metodă superioară pentru scopul propus.

Chimia analitică și analiza instrumentală aplică atât realizările chimiei teoretice cât și cele ale tehnicii instrumentale.

Metodele folosite în analiza instrumentală se pot grupa în metode de separare și metode de caracterizare. Metodele de caracterizare au drept scop analiza calitativă, cantitativă și structurală.

Dintre metodele de caracterizare un rol important în cadrul analizei instrumentale ocupă metodele spectrometrice, metode prezentate în această carte.

Pentru fiecare metodă sunt prezentate principiile teoretice, aparatura utilizată, metodele de lucru și aplicațiile analitice. Sunt scoase în evidență performanțele și limitele acestor metode.

În cadrul emisiei și absorbției atomice precum și emisiei absorbției și difuziei moleculare după principiile teoretice este prezentată în mod unitar aparatura folosită.

Tratarea automată a probei analizate prin perfecționarea aparaturii folosite în metodele spectrometrice, duce la mărirea preciziei și exactității metodelor, reduce costul analizelor, scurtează timpul de analiză și mărește eficacitatea.

Lucrarea se adresează studenților de la facultățile unde se predau metodele spectrometrice de analiză, în același timp fiind utilă pentru chimistii analiști care sunt preocupați de rezolvarea problemelor de analiză a materiilor prime, a produsilor intermediari și finiti din cadrul fluxului tehnologic.

Cartea este utilă chimistilor care lucrează în domeniul controlului poluării solului, apei și aerului precum și pentru cei ce lucrează în domeniul controlului chimico-analitic al alimentelor, medicamentelor și îngrășămintelor.

15:
102

1. SPECTROMETRIA DE EMISIE SI ABSORBȚIE ATOMICĂ

1.1. Natura electromagnetică a luminii

Metodele optice de analiză au la bază interacția radiației electromagnetice cu substanța.

Studii asupra luminii au fost făcute în sec. XVII de Isaac Newton, care a emis teoria corpusculară. Alți cercetători, mai ales C. Huygens, A.J. Fresnel și T. Young, au emis teoria ondulatorie a luminii.

C. Huygens arată că un corp care emite lumină imprimă un impuls particulelor unui mediu ipotetic numit eter, particule care la rândul lor, transmit starea de mișcare altor particule, lumina propagându-se ondulatoriu. Huygens enunță principiul: orice punct de pe suprafața de undă este centrul unei noi unde elementare, astfel încât înfășurarea tuturor undelor elementare, va fi o suprafață de undă într-un moment ulterior.

A.J. Fresnel completează acest principiu arătând că excitația luminoasă într-un punct oarecare P, poate fi considerat ca rezultat al interferenței tuturor undelor elementare emise de o suprafață de undă (fig.1.).

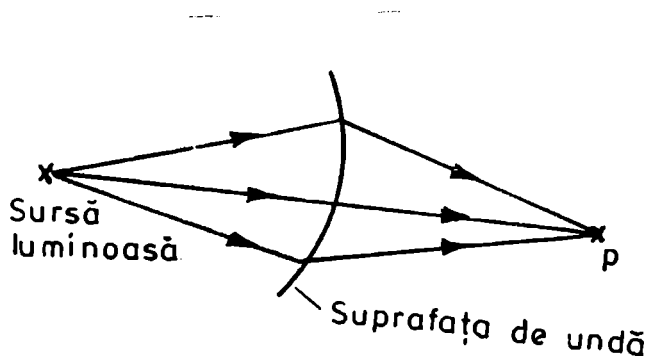


Fig.1. Propagarea luminii conform principiului Huygens- Fresnel.

Conform principiului Huygens - Fresnel, oscilațiile luminoase sunt oscilații longitudinale ale eterului, asemănătoare sunetului. O serie de fenomene ca polarizarea sau dubla refracție a luminii în spatul de Islanda contrazic această ipoteză.

În 1873, J.C.Maxwell, a dedus din ecuațiile stabilite pentru câmpul electromagnetic că deplasând o sarcină electrică înainte și înapoi în mod alternativ, pot fi produse unde electromagnetice, care au aceleași proprietăți ca lumina. Teoria lui J.C.Maxwell arată, și experimentele lui H. Hertz confirmă că, într-o undă electromagnetică, vectorul electric (\vec{E}) și vectorul magnetic (\vec{B}) oscilează în fază în plane perpendiculare între ele și perpendicular pe direcția de propagare a undei (fig.2.).

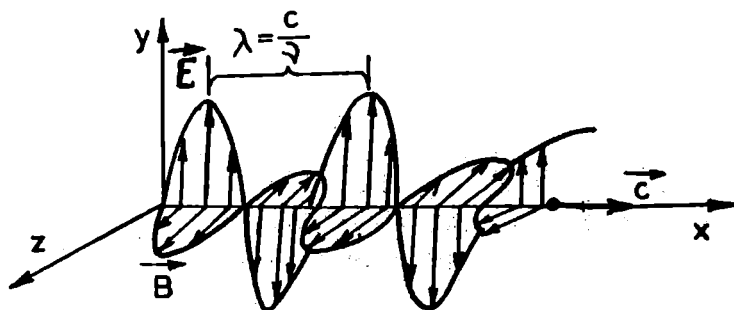


Fig.2. Schema propagării luminii în spațiu.

Dacă undele se propagă cu viteza c ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) frecvența undelor, notată cu ν , este dată de relația:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

Frecvența reprezintă numărul de unde care trec în unitatea de timp (o secundă) printr-un punct anumit, iar lungimea de undă reprezintă distanța între două maxime ale undei. Uneori în locul frecvenței se utilizează numărul de undă $\bar{\nu}$, care reprezintă numărul de perioade pe centimetru:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2)$$

Teoria electromagnetică a luminii nu poate explica modul în care corpurile incandescente emit lumina și distribuția energiei luminoase după lungimile de undă în spectrul emis de aceste corpuri incandescente. Aceste fenomene sunt explicate prin caracterul corpuscular al luminii, Max Planck elaborând în anul 1900, teoria cuantică a luminii. Conform acestei teorii lumina este emisă sub formă de cuante de energie luminoasă sau fotoni, numiți corpusculi. Fiecare foton conține o cantitate de energie, determinată de frecvența luminii. Ecuația care corelează energia de frecvență este:

$$E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} = hc \bar{\nu} \quad (3)$$

unde h este numită constanta lui Planck și are valoarea:

$$h = 6,625 \cdot 10^{-27} \text{ (ergi sec.)}$$

Din cele prezentate rezultă că lumina este de natură electromagnetică și are un caracter dual undă și corpuscul.

Relația (3) arată că un foton cu frecvență mică, respectiv lungime de undă mare, are energie mai mică decât un foton cu frecvență mare, respectiv lungime de undă mică.

Dacă radiațiile unui fascicul luminos au aceeași frecvență, respectiv lungime de undă, avem de-a face cu o radiație monocromatică.

Lumina în care toți vectorii electrici și magnetici se află în același plan se numește **lumină total polarizată** sau **liniar polarizată**.

Lumina în care vectorii electrici sau magnetici ating maximul sau minimul în același timp, se numește **coerentă**.

1.2. Clasificarea radiațiilor electromagnetice.

Radiațiile electromagnetice se împart după lungimea de undă în domenii așa cum se arată în tabelul 1. Din motive de ordin practic domeniile ultraviolet și infraroșu se împart în subdomenii. Domeniul ultraviolet este subîmpărțit în ultraviolet îndepărtat (10 - 200 nm) și ultraviolet apropiat (200-400 nm).

Domeniul infraroșu se subdivide în infraroșu îndepărtat (200-10 cm^{-1}), mediu (4000 - 200 cm^{-1}) și apropiat (12500 - 4000 cm^{-1}). În

domeniul infrarosu se preferă numărul de undă $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) în locul lungimii de undă.

1.3. Clasificarea metodelor spectrometrice de analiză.

Metodele spectrometrice de analiză se pot clasifica după domeniile spectrale ale radiației electromagnetice. Se cunosc metode de analiză cu raze X, metode în domeniul ultraviolet și vizibil, metode în domeniul infrarosu. Un alt criteriu de clasificare este cel al interacției dintre radiația electromagnetică și substanță.

Tabelul 1. Domeniul radiatiilor electromagnetice.

| Lungimea de undă, λ | 0,001 nm | 0,01 nm | 0,1 nm | 1 nm | 10 nm | 100 nm | 1 μ | 0,01 mm | 0,1 mm | 1 cm | 1 m | 100 m |
|-----------------------------|--------------|------------|-----------------------------------|---------|-----------------------|-----------|--------------------------------|--------------------|-------------------|---------|--------|----------|
| Radiații electromagnetice | Raze cosmice | γ | X | UV | vizibil | | IR | Micro unde | Unde radio | | | |
| Tipul tranzițiilor | Nucleare | | Straturile K, L, M Electronice | | Straturile de valență | | Vibrații și rotații moleculare | Rotații moleculare | Orientări de Spin | | | |

Conform acestei clasificări se cunosc metode de emisie și absorbție atomică, metode de emisie, absorbție și difuzie moleculară.

În cadrul metodelor spectrometrice de analiză sunt incluse spectrometria de rezonanță magnetică și spectrometria de masă.

1.4. Tranziții spectrale radiative și neradiative.

La interacția radiației electromagnetice cu materia au loc tranziții diferite, funcție de domeniul din care provine radiația (Tabelul 1).

Astfel radiația γ va produce tranziții energetice la nivel nuclear. Razele X, vor produce tranziții electronice, la nivelul straturilor interioare K, L, M ale atomului. Radiațiile ultraviolet și vizibil produc tranziții la nivelul straturilor de valență. Radiațiile din domeniul infrarosu apropiat și mediu produc schimbări de vibrație și rotație ale

moleculelor, iar cele din domeniul infraroșu îndepărtat și microundelor produc numai tranziții de rotație.

Aducerea unui sistem format din atomi sau molecule într-o stare de energie superioară, numită stare de excitație se face prin absorbție de energie. Energia poate fi primită sub formă de lumină, căldură sau energia unor particule accelerate.

La revenirea sistemului din starea de energie superioară la starea de energie inferioară se emite această energie.

Dacă energia schimbată de sistem cu mediul se face sub formă de radiație electromagnetică, tranziția respectivă este o tranziție radiativă. Tranzițiile pot fi neradiative, transferul de energie realizându-se prin ciocniri cu molecule, ioni, electroni liberi.

În fig.3. sunt prezentate trei feluri de tranziții care implică stare fundamentală cu energia E_0 și prima stare excitată cu energia E_1 .

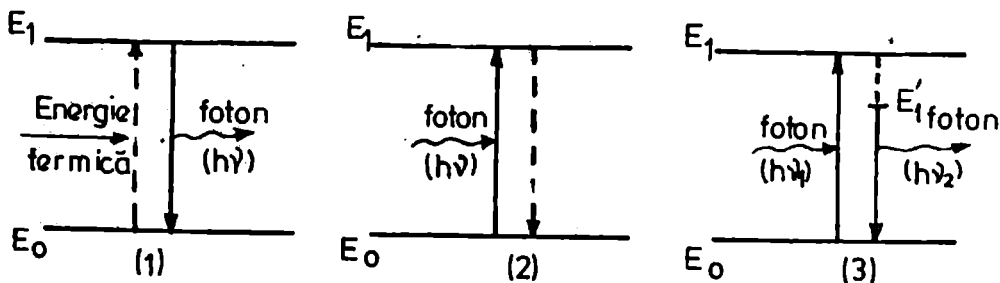


Fig.3. Diagrama tranzițiilor pentru:
 1 - emisie; 2 - absorbție; 3 - fluorescență.

În primul caz sistemului I se furnizează energie termică, pentru a-l aduce în starea excitată E_1 , tranziția fiind neradiativă. Din starea excitată sistemul revine în starea fundamentală, prin tranziție radiativă. Energia pierdută de sistem:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu \quad (4)$$

se găsește sub forma unui foton de frecvență ν , care transportă energia $h\nu$. Acest tip de tranziție stă la baza spectrometriei de emisie.

În cazul 2 sistemul trece în starea excitată E_1 prin tranziție radiativă, absorbind un foton cu energia $h\nu$, iar revenirea pe nivelul E_0 se face prin tranziții neradiative. Se poate scrie:

$$E_0 + h\nu = E_1 \quad (5)$$

sau

$$\nu = \frac{E_1 - E_0}{h} = \frac{\Delta E}{h} \quad (6)$$

Relația (6) este identică cu cea de la emisie (4) și arată că un sistem nu poate să absoarbă decât radiațiile pe care este capabil să le emită. Acest tip de tranziții stau la baza **spectrometriei de absorbție**.

În cazul 3 sistemul trece în stare excitată E_1 prin tranziție radiativă, de unde pierde o parte din energie prin tranziție neradiativă, rămânând în stare excitată pe un nivel cu energie mai mică E_1' . De aici prin tranziție radiativă revine pe nivelul E_0 . Frecvența radiației emise, numită de fluorescență este mai mică decât frecvența radiației absorbite ν_1 ($\nu_2 < \nu_1$). Acest fel de tranziții se întâlnesc în **fluorimetrie**.

Metodele de emisie și absorbție atomică sau moleculară sunt folosite pentru analiza calitativă și cantitativă. Frecvența sau lungimea de undă a radiațiilor conține informații calitative asupra naturii substanței, iar intensitatea radiațiilor emise sau absorbite, conține informații cantitative.

1.5. Emisia atomică în vizibil și ultraviolet.

Emisia atomică în domeniul vizibil și ultraviolet se ocupă cu obținerea spectrelor de linii ale atomilor în stare gazoasă. Aspectul acestor spectre este strâns legat de structura electronică a atomilor diferitelor elemente și în mod deosebit de numărul și de așezarea electronilor în învelișul exterior.

Fiecare atom este constituit dintr-un nucleu cu masă atomică A , care are Z sarcini pozitive și Z electroni. Numărul de protoni plus numărul de neutroni din nucleu este egal cu numărul de masă al atomului, A . Electronii din atom pot exista numai pe anumite **nivele de energie**, numite **nivele de energie cuantificate**. Pentru fiecare nivel de energie există mai mulți **orbitali**. Un orbital este o regiune din spațiul din jurul nucleului unde este cel mai probabil să se

gásească electronul. Nivelul cu energia cea mai mică (E_0) se numește **nivelul fundamental** sau **starea fundamentală**. La temperatura obisnuită, toti atomii în stare liberă sunt în starea fundamentală. Celelalte nivele se numesc **nivele excitate** (E_1, E_2, \dots, E_n). Trecerea unui atom din starea fundamentală în starea excitată se face prin absorbție de energie (fig.3). Fiecare nivel este caracterizat cu o anumită energie exprimată în **electron-volt (eV)**. De exemplu nivelul E_1 al atomului de sodiu este situat la 2,102 eV, al potasiului la 1,610 eV, al calciului la 2,932 eV, etc. Aceste nivele sunt reprezentate prin diagrame (diagrama Grotrian), unde fiecare nivel este reprezentat printr-o linie orizontală, iar pe ordonată fiind energia. În fig.4. este prezentată diagrama nivelelor de energie a sodiului.

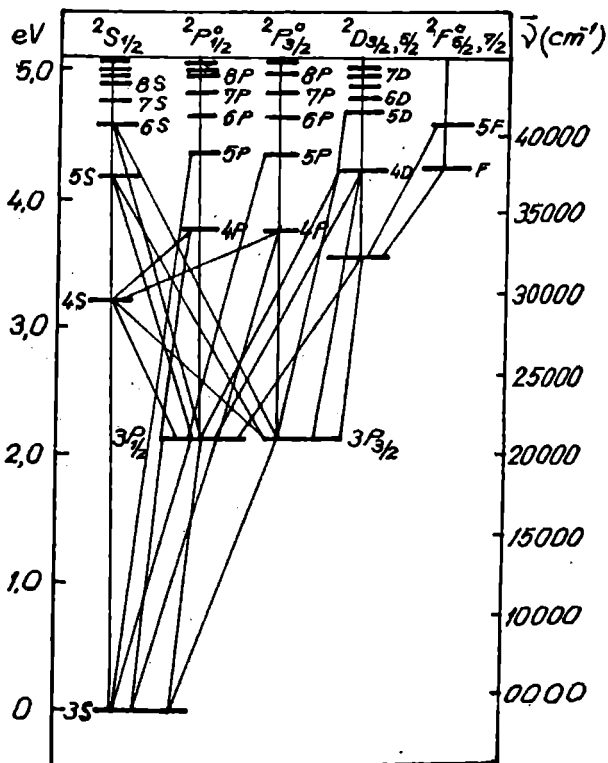


Fig.4. Diagrama nivelelor de energie a sodiului

Pentru a explica diagrama Grotrian, trebuie ținut cont de structura atomului, de parametrii de stare ai electronilor din orice atom. Acești parametrii de stare sunt **numerele cuantice**:

- Numărul cuantic principal n , caracterizează nivelul energetic al electronilor și poate lua valori întregi și pozitive: $n = 1, 2, 3, 4$ etc..., el definind stratul electronic. Pentru fiecare nivel de energie există n^2 orbitali.

- Numărul cuantic orbital (secundar) l , indică substratul energetic pe care se află electronul dintr-un strat, poate lua valorile $0, 1, 2, \dots, n-1$ și se notează simbolic cu s, p, d, f .

- Numărul cuantic magnetic, m , determină starea electronului când atomul se găsește într-un câmp magnetic exterior. Poate lua valorile $-l, \dots, -3, -2, 1, 0, 1, 2, 3, \dots, +l$.

- Numărul cuantic de spin, m_s , care arată rotația proprie a electronului, și are valoarea: $m_s = \pm 1/2$.

Într-un atom nu pot exista doi electroni cu aceleași valori pentru toate cele patru numere cuantice, electronii trebuind să difere cel puțin printr-un număr cuantic (principiul lui W. Pauli). Drept consecință a acestui principiu, un orbital nu poate fi ocupat decât cu maximum doi electroni, cu spin opus.

Electronul posedă moment cinetic orbital, moment cinetic de spin, moment magnetic orbital și moment magnetic de spin. Aceste momente interacționează între ele vectorial și au ca rezultat un moment cinetic (magnetic) total al electronului, caracterizat de un număr cuantic intern j , rezultanta compunerii vectoriale a lui l cu s ($j = l \pm s$).

În cazul atomilor care conțin mai mulți electroni în învelișul atomic, compunerea vectorială a momentelor cinetice (magnetice) ale tuturor electronilor unui atom, conduc la momentul cinetic (magnetic) total al atomului. Astfel starea energetică a atomului este caracterizată de numerele cuantice totale L, S și J . L este numărul cuantic secundar (orbital) total, corespunzător momentului cinetic orbital total al atomului, S este numărul cuantic de spin total corespunzător momentului cinetic de spin total al atomului și J este numărul cuantic intern total corespunzător momentului cinetic total al atomului.

Pentru un strat complet ($2n^2$ electroni) momentul cinetic rezultat este egal cu zero. Înseamnă că momentul cinetic total al electronilor se reduce la acela al electronilor care nu fac parte dintr-un strat complet. Acești electroni se numesc **electroni optici** și în majoritatea cazurilor sunt electroni de valență.

Numărul cuantic J este un număr întreg pentru atomii care au un număr par de electroni și un număr întreg plus 1/2 pentru ceilalți atomi.

Diferențele valori ale lui J determină scindarea nivelelor energetice ale atomului, aceste nivele având energii diferite numindu-se și termeni spectrali.

Spectrele nu se obțin în urma tranzițiilor între toate nivelele electronice datorită regulilor de selecție:

$$\Delta L = \pm 1 \text{ și } \Delta J = 0; \pm 1$$

Energia de tranziție ΔE dintre cele două nivele între care are loc tranziția este dată de relația (4). Se va obține o linie spectrală cu frecvența dată de relația (6) și lungimea de undă:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (7)$$

În diagrama Grotrian din fig. 4., în dreptul fiecărui nivel de energie sunt trecute numerele cuantice principale 3, 4, 5 etc. În partea de sus literele S, P, D, F corespund la $L = 0, 1, 2$ și 3. Cifra din stânga sus corespunde sumei $2S + 1$ numită multiplicitatea liniei spectrale, iar cea din dreapta jos valoarea lui J. Liniile oblice reprezintă tranzițiile permise. Diagrama mai cuprinde lungimile de undă a radiațiilor în nm, numărul de undă $\bar{\nu}$ în cm^{-1} și potențialul exprimat în eV.

Mai mulți atomi ai aceluiași element în urma excitării, pot trece în diverse stări de energie E_1, E_2, \dots, E_n . Pe măsură ce fiecare atom trece la un nivel mai scăzut de energie sau revine la starea fundamentală, prin intermediul tranzițiilor permise emite o radiație de o anumită frecvență, specifică tranziției respective. Totalitatea acestor frecvențe constituie **spectrul de emisie** al elementului supus excitării. Deoarece fiecare element posedă anumite stări energetice caracteristice și radiația emisă, respectiv spectrul de emisie va fi caracteristic. Dacă se folosește un aparat spectral care are ca sistem de recepție plaua spectrală, spectrul de emisie are forma unor linii înguste, de aici provenind denumirea de **spectrul de linii** (fig. 5.).

Liniile înguste corespund radiațiilor monocromatice ce compun lumina provenită de la probă.

Atomii metalelor alcaline, care posedă un număr mic de electroni în stratul exterior dau spectre sărace în linii spre deosebire de atomii metalelor cu mai mulți electroni în stratul exterior care dau spectre bogate în linii. Liniile spectrale ale diferitelor elemente sunt catalogate în atlase spectrale, aceste atlase fiind folosite pentru identificarea diferitelor elemente în cazul analizei calitative.

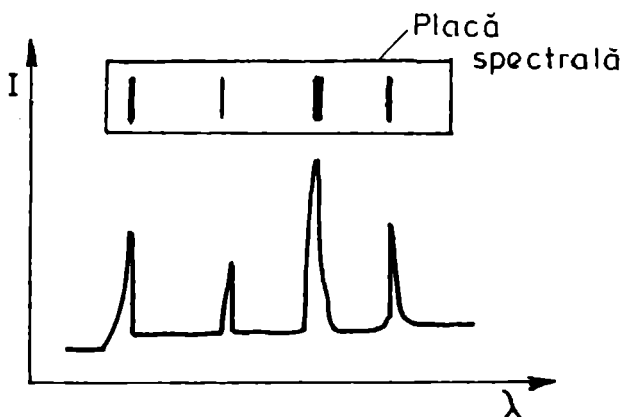


Fig.5. Spectrul de linii.

Intensitatea liniei spectrale în cazul unui număr mare de atomi identici care provin dintr-o probă aflată într-o sursă de excitație este dependentă de numărul de atomi în stare excitată și de felul tranziției energetice.

Numărul atomilor aflați într-o anumită stare energetică se poate calcula cu ajutorul relației de distribuție a lui Maxwelle-Boltzmann:

$$N_n = N_0 \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_n - E_0}{KT}} \quad (8)$$

unde N_n este numărul de atomi în starea de energie E_n , N_0 este populația stării fundamentale g_n și g_0 sunt ponderile statistice ale nivelelor energetice individuale, $E_n - E_0 = \Delta E$, este energia de excitație, K este constanta lui Boltzmann și T este temperatura absolută.

Pentru o temperatură dată raportul N/N_0 este dependent de diferența dintre nivelele energetice $E_n - E_0$, și va fi mai mare pentru tranziții între nivele energetice apropiate. Dacă $E_n - E_0 \gg KT$, atunci starea fundamentală este mult mai populată și $N_n \ll N_0$.

Cresterea temperaturii, duce la creșterea raportului N_n/N_0 , deci va crește și intensitatea liniilor spectrale. Odată cu creșterea

temperaturii crește și ionizarea, fenomen nedorit în spectrometria de emisie atomică. Înseamnă că pentru fiecare element va exista o temperatură optimă la care intensitatea liniei spectrale este maximă și ionizarea minimă. Rezultă că la o anumită temperatură intensitatea liniei spectrale va depinde de concentrația elementului de analizat. Analiza cantitativă în spectrometria de emisie atomică are la bază această dependență.

1.6. Absorbția atomică în vizibil și ultraviolet

Legea emisă de Kirchhoff în anul 1859: Orice substanță chimică în stare de atomi poate să absoarbă radiațiile pe care le emite, în condiții determinate, stă la baza absorbției atomice în vizibil și ultraviolet. Proprietățile de emisie și de absorbție sunt complementare. Există totuși o diferență: pentru ca să aibă loc emisia unei radiații, trebuie să fie suficienți atomi în stări excitate. Acest lucru se realizează prin utilizarea unor surse de excitație ce produc temperaturi mari, cum sunt arcul, scânteia și plasma. Din contră, pentru ca să existe absorbție, atomii probei trebuie să se găsească în stare energetică fundamentală, cu energie E_0 . Energia sursei de excitație termică (flacăra) sau termoelectrică (cuptorul Massmann sau L'Vov) este suficientă pentru aducerea probei în stare de atomi.

La trecerea unei radiații electromagnetice monocromatice de frecvență ν , printr-un strat de atomi de grosime, l , o parte din radiație va fi absorbită în conformitate cu legile absorbției radiațiilor (vezi cap.2.5.1.1):

$$I = I_0 e^{-K\nu l} \quad (9)$$

unde I este intensitatea radiației transmise, I_0 este intensitatea radiației incidente, l este grosimea stratului de vapori atomici și $K\nu$ este coeficientul de absorbție atomică.

Coeficientul de absorbție atomică este o mărime ce nu depinde de I_0 și de l , fiind dependent de frecvența ν și de proprietățile mediului.

Reprezentarea grafică a coeficientului de absorbție $K\nu$ funcție de frecvența radiației ν (sau lungimea de undă λ), dă profilul liniei de absorbție și a intensității radiației funcție de frecvență (sau lungimea de undă) dă profilul liniei de emisie (fig.6 - a și b).

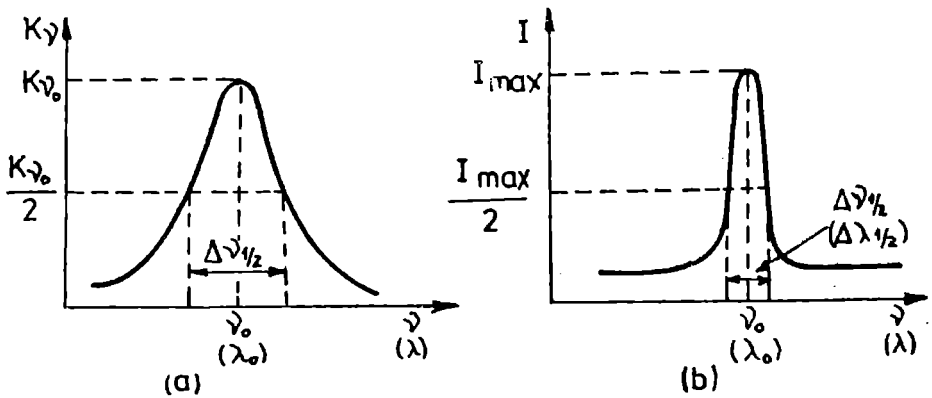


Fig.6. Profilul unei linii spectrale:
a - de absorbție; b - de emisie.

Liniile spectrale nu au o lărgime infinit mică, nu sunt perfect monocromatice. Ele au forma unui clopot, prezentând un maxim pentru o anumită frecvență ν_0 (lungime de undă λ_0). Pentru a caracteriza lărgimea liniei spectrale, se definește lărgimea ($\Delta\nu_{1/2}$ sau $\Delta\lambda_{1/2}$) la jumătatea intensității maxime sau a coeficientului de absorbție maxim K_{ν_0} .

Liniile de emisie au semilărgimea foarte mică de ordinul 0,01 - 0,001 nm. Liniile de absorbție au o semilărgime ceva mai mare.

Forma și lărgimea liniei spectrale, de emisie sau de absorbție sunt cauzate de: lărgirea naturală, lărgirea prin efect Doppler, lărgirea prin presiune (efect Lorentz).

Lărgirea naturală.

Acest efect este o consecință a duratei de viață limitate a nivelelor de energie, corelat cu principiul lui Heisenberg. Fiecare nivel acoperă un domeniu mic de energie. Linia rezultată prin combinarea a două nivele prezintă o incertitudine asupra poziției sale. Acest efect este foarte slab și neglijabil în condițiile obișnuite de lucru.

Lărgirea prin efect Doppler.

Acest efect este o consecință a deplasării atomilor gazului care emite sau absoarbe radiația electromagnetică.

Dacă un atom efectuează o tranziție cu lungimea de undă λ_0 și se mișcă cu viteza v în raport cu un observator, acesta constată o lungime de undă λ diferită de λ_0 . Deplasarea este dată de relația:

$$\lambda - \lambda_0 = \frac{v}{c} \cdot \lambda_0 \quad (10)$$

unde c este viteza luminii în vid.

Se demonstrează că valoarea coeficientului de absorbție este dependent de lungimea de undă prin relația:

$$K(\lambda) = K_0 \cdot e^{-\left[\frac{(\lambda_0 - \lambda)}{\Delta\lambda} \cdot \frac{1}{v_2} \cdot 2\sqrt{n(2)} \right]^2} \quad (11)$$

unde lărgimea la jumătatea coeficientului de absorbție maxim, $\Delta\lambda$ este dată de relația:

$$\Delta\lambda \cdot v_2 = 7,16 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda_0 \cdot \sqrt{\left(\frac{T}{A} \right)} \quad (12)$$

În relația (12), T este temperatura absolută și A este masa atomică.

Lărgirea prin efect Doppler este de ordinul zecimilor de miliangström.

Lărgirea prin presiune (efect Lorentz).

Efectul Lorentz este datorat ciocnirilor dintre atomii și moleculele unui alt gaz. Aceste ciocniri au ca efect, schimbarea stării excitate a atomilor, prin aceasta diminuându-se durata de viață în stare excitată. Rezultă o lărgire asemănătoare cu lărgirea naturală, dar cu valori mult mai mari.

Coeficientul de absorbție în cazul lărgirii prin efect Lorentz este dat de relația:

$$K(\lambda) = \frac{K_0}{1 + \left[\frac{2(\lambda - \lambda_0)}{\Delta\lambda} \right]^2} \quad (13)$$

unde K_0 este coeficientul de absorbție maxim (pentru $\lambda = \lambda_0$) și $\Delta\lambda$ lărgimea la jumătate.

Forma curbelor rezultate prin lărgire Doppler și Lorentz sunt prezentate în fig.7. Lărgirea liniei prin efect Lorentz este de același ordin de mărime ca lărgirea prin efect Doppler.

În absorbție atomică forma liniilor de absorbție depinde atât de efectul Lorentz cât și de efectul Doppler. Trebuie remarcat faptul că aceste fenomene de lărgire nu deplasează linia: maximumul se situează întotdeauna la $\lambda = \lambda_0$.

Acest fenomen este utilizat în practica spectrometriei de absorbție atomică, cum se va prezenta ulterior.

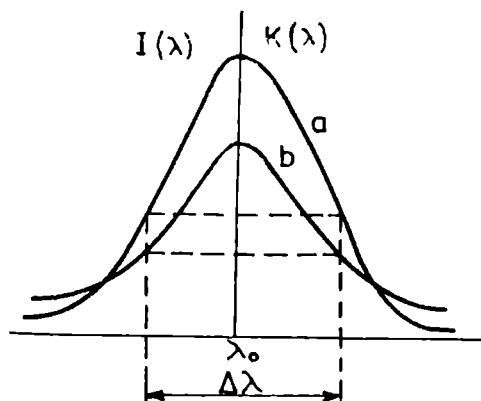


Fig.7. Variația Intensității și a coeficientului de absorbție cu lungimea de undă.

a - Linie lărgită prin efect Doppler

b - Linie lărgită prin efect Lorentz.

1.7. Emisia razelor X.

Razele X cuprind radiațiile electromagnetice cu lungimile de undă cuprinse între 0,01 și 10 nm. Razele X se pot obține prin bombardarea unei probe numită țintă fie cu electroni cu viteză mare, fie cu fotoni (radiație X primară) cu energii ridicate. Conform modelului atomic al lui Bohr, electronii sunt aranjați în atom pe straturi cu numere cuantice principale K, L, M... Când un atom este ionizat, datorită bombardării cu un flux de electroni cu viteză mare, un electron din straturile interioare ale atomului, K, L, M este expulzat din atom. Locul electronului este luat de un alt electron de pe un nivel energetic superior. Excesul de energie, dat de diferența dintre cele două nivele energetice, este emis sub formă de radiații X. Spectrul de raze X constă dintr-un fond continuu, așa numită radiație de frânare, care apare datorită variației vitezei electronilor accelerați la interacția cu câmpul electric al atomilor din țintă, la care sunt suprapuse linii cu lungimi de undă caracteristice (fig.8). Liniile caracteristice de raze X sunt notate cu simbolurile $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $M\alpha$ literele K, L, M, corespunzând straturilor de pe care s-au expulzat electronii (fig.9).

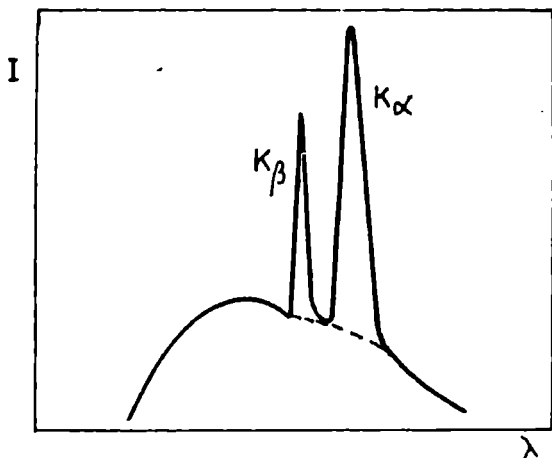


Fig. 8. Spectrul de raze X.

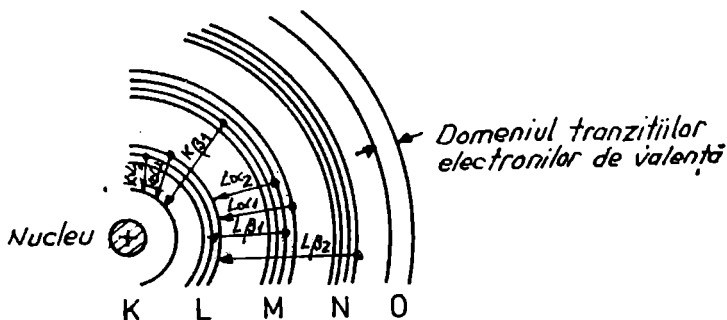


Fig. 9. Schema tranzițiilor electronice în atom pentru liniile caracteristice ale radiației X.

Decarece din straturile K, L, M sunt posibile mai multe tranziții electronice, apar în notare indici suplimentari $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $L\alpha_1$, $L\alpha_2$, etc. Numarul tranzițiilor fiind limitat, spectrul de raze X este sărac în linii, în comparație cu spectrele atomice din domeniul vizibil și ultraviolet unde sunt implicate tranzițiile electronilor de valență.

Lungimea de undă a radiatiilor X caracteristice emise de către atomii unui element este dată de relația lui H.G.J.Moseley:

$$\frac{1}{\lambda} = K (Z - 1)^2 \quad (14)$$

unde K este o constantă și Z numărul atomic. Această relație conform teoriei lui Bohr devine:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (15)$$

unde R este constanta lui Rydberg, n_1 , n_2 sunt numere cuantice principale, iar σ este constanta de ecranare (datorată învelisului electronic). Relația (15) arată că frecvența radiației X caracteristice crește cu pătratul numărului de ordine Z. Elementele grele vor emite radiații caracteristice la lungimi de undă mici.

Spectre de raze X se pot obține și prin bombardarea probei cu un fascicul de fotoni cu energie mare, obținut de la un tub de raze X, al cărui principiu de funcționare este descris în cap. 1.9.1.8. Spectrul de raze X obținut conține numai linii caracteristice, fără radiația de frânare. Radiația X obținută prin excitarea probei cu un flux de fotoni cu energie mare se numește **radiație de fluorescență**.

Spectrele de raze X sunt folosite în chimia analitică pentru analiza calitativă și cantitativă a unei probe.

În analiza calitativă se determină lungimea de undă a radiației X caracteristice $K\alpha$, $K\beta$ și se compară cu lungimile de undă, care sunt tabelate, ale fiecărui element.

Analiza cantitativă constă în determinarea concentrației probei prin măsurarea intensității liniei K sau L, prin comparație față de linia aceluiași element într-o probă similară de concentrație cunoscută.

Metodele spectrometriei de raze X sunt cunoscute sub denumirea de fluorescență de raze X și analiza cu microsonda electronică (v. cap. 1.10.5).

1.8. Absorbția razelor X.

Absorbția radiatiilor X de către probă, poate fi descrisă printr-o lege similară cu legea Bouguer-Lambert-Beer (v. cap. 2.5.1.):

$$I = I_0 \cdot e^{-(\delta + \mu) \cdot l} \quad (16)$$

unde I este intensitatea radiatiei transmise prin probá, I_0 este intensitatea radiatiei incidente, δ este coeficientul legat de difuzia radiatiei incidente, μ este coeficientul linear de absorbtie si l este grosimea stratului absorbant. Pentru elemente cu Z mai mare decât 19 coeficientul δ devine neglijabil în comparatie cu iar relatia (16) devine:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu l} \quad (17)$$

Coeficientul linear de absorbtie μ reprezintă fractia de energie absorbitá de 1 cm^2 de substántá. Frecvent se utilizează coeficientul de absorbtie de masá $\mu_m = \frac{\mu}{\rho}$ unde ρ este densitatea materialului absorbant. Coeficientul μ_m este dependent de lungimea de undá prin relatia:

$$\mu_m = \frac{CNZ^4 \lambda^n}{A} \quad (18)$$

unde N este numărul lui Avogadro, Z este numărul atomic al elementului absorbant, A este masa atomicá, λ este lungimea de undá a radiatiei ce se absoarbe, n este un număr cuprins între 2,5 si 3 iar C este o constantá, aceeași pentru toate elementele cu $Z > 13$.

Reprezentarea graficá a logaritmului coeficientului de masá functie de logaritmul lungimii de undá dá o dreaptá a cárei pantá este exponentul n . In fig.10. este datá absorbtia razelor X de către atomii de argon.

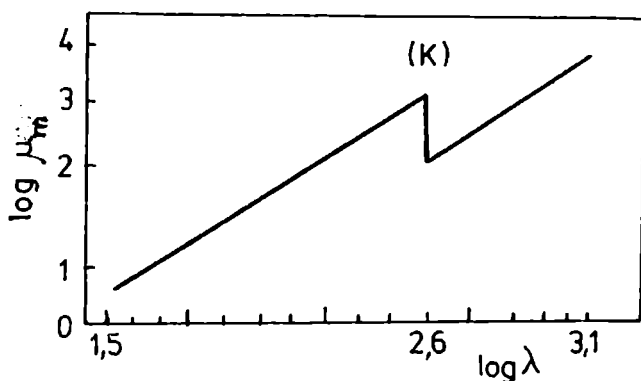


Fig.10. Absorbtia razelor X de către atomii de argon.

La o anumită valoare a lungimii de undă se observă o scădere a coeficientului de absorbție de masă. Aceasta se numește lungime de undă critică K pentru argon, și arată că la creșterea lungimii de undă energia radiației este insuficientă ca să scoată electroni K în afara atomului și de aceea radiația nu este absorbită atât de mult ca aceea de la lungimi de undă mai mici. Elementele mai grele decât argonul au mai multe discontinuități. Aceste discontinuități sunt caracteristice pentru fiecare element și sunt folosite în analiza calitativă.

Absorbția razelor X este folosită pentru dozarea tetraetilplumbului în benzină, a unor adaosuri în special la analizele în care elementul de dozat este singurul cu masă atomică mare în probă.

Absorbția razelor X este folosită în chimia analitică la excitația fluorescenței de raze X .

1.9. Aparatură folosită în spectrometria de emisie și absorbție atomică

Schema generală a unui aparat folosit în spectrometria de emisie și absorbție atomică este prezentată în figura 11.

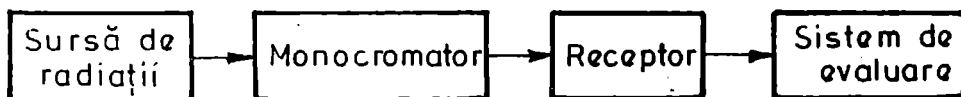


Fig.11. Schema unui aparat folosit în spectrometria de emisie și absorbție atomică.

În spectrometria de emisie atomică în domeniul vizibil și ultraviolet proba constituie sursa de radiație, atomii probei fiind aduși în stări energetice excitate pe cale termică sau electrică, folosind o sursă de excitare. La revenirea atomilor în stări energetice cu energie mai mică se emit radiații caracteristice.

În spectrometria de absorbție atomică în domeniul vizibil și ultraviolet se folosesc surse de radiații care emit un spectru de linii. Aceste radiații emise de sursă interacționează cu proba care se găsește sub formă de atomi.

În spectrometria atomică de absorbție și emisie de raze X , proba este supusă excitării cu un fascicul primar de raze X provenit de la un tub de raze X , sau cu un fascicul de electroni cu viteze mari, provenit de la o microsondă electronică.

1.9.1. Surse de excitare si surse de radiatii.

Sursele de excitare cele mai des întâlnite în spectrometria de emisie atomică în vizibil si ultraviolet sunt flacăra, arcul electric, scântela electrică, tortele cu plasmă. Aceste surse de excitare asigură evaporarea probei, disocierea moleculelor în atomi si excitarea atomilor formati. Pentru evaporarea probei în spectrometria de emisie atomică se foloseste si laserul.

În spectrometria de absorbtie atomică în domeniul vizibil si ultraviolet se folosesc drept surse de radiatii lămpi cu catod cavitat si lămpi de descărcare fără electrozi, iar în spectrometria de raze X, tuburi de raze X.

1.9.1.1. Flacăra.

Flacăra este rezultatul unei reactii exoterme, dintre un carburant si un comburant (gazul care întretine arderea), ambele în stare gazoasă. Pentru a le controla, gazele trec printr-un arzător la capătul căruia are loc combustia.

Scurgerea gazelor trebuie să fie suficient de rapidă pentru ca reactia să nu aibă loc în interiorul arzătorului.

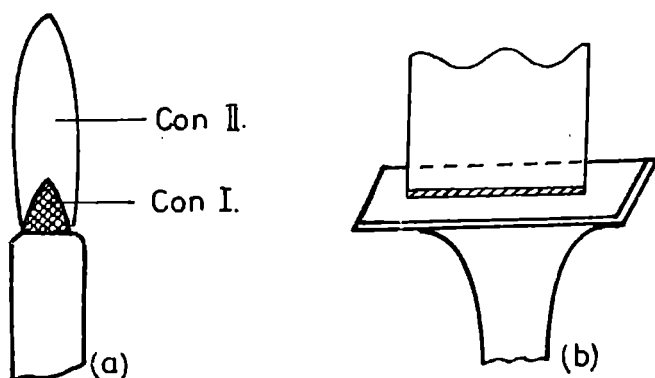


Fig.12. Arzătoare folosite în spectrometria de emisie în flacăra (a) si-n absorbtie atomică (b)..

Pentru a obtine o precizie bună în măsurători, flacăra trebuie să fie foarte stabilă. Stabilitatea flăcării se obtine prin reglarea presiunii gazului si prin scurgerea lui laminară prin arzător.

Carburantii cei mai des folositi sunt: acetilena, propanul, butanul, hidrogenul iar comburantii: aerul, oxigenul pur, protoxidul de azot etc. Flacăra prezintă deasupra arzătorului un con interior I si un con exterior II (fig.12.).

Temperatura este maximă la câțiva milimetri, deasupra conului I. In această zonă are loc un echilibru termic si-un echilibru chimic.

Temperatura flăcării, depinde de raportul carburant- comburant si trece printr-un maxim pentru un amestec stoechiometric. Tabelul 2 indică temperatura maximă atinsă pe diverse amestecuri stoechiometrice carburant-comburant

Tabelul 2. Temperatura maximă în conul II a diverselor flăcări.

| Gazul | Temperatura °C | | |
|-----------------|----------------|--------|------------------|
| | Aer | Oxigen | Protoxid de azot |
| Gaz de iluminat | 1840 | 2740 | |
| Propan | 1925 | 2850 | |
| Butan | 1900 | 2900 | |
| Hidrogen | 2000 | 2660 | |
| Acetilena | 2100 | 3110 | 2900 |

Speciile chimice prezente în conul II sunt: H_2O , CO_2 , H_2 , O_2 , H , O , OH , N_2 , N , NO dacă se folosește aerul sau protoxidul de azot drept comburant. Flacăra emite radiații proprii, sub formă de benzi cu maxime situate la diferite lungimi de undă.

In conul I pot emite: OH (benzi cu maxime la 260,9; 281,1 si 306,4 nm), CH (benzi cu maxime la 314,4; 315,7; 362,8; 387,2 si 431,2 nm), C_2 (benzi cu maxime la 339,9; 358,8; 385,2 si o bandă în tot domeniul vizibil), CN (benzi cu maxime la 358,4 si 386,2 nm), NH (benzi cu maxime la 336,0 si 337,1 nm). In conul II al flăcării emisia se reduce la banda dată de OH cu maximumul de la 306,4 nm.

In flacără se introduc elemente de analizat sub forma unor compusi chimici în soluție (apoasă sau organică). Introducerea soluției în flacără se face prin pulverizare.

Temperatura flăcării asigură disocierea probei în atomi neutrii. O flacără cu temperatură ridicată este utilă pentru analiza unor produse care disociază greu, iar o flacără cu temperatură mai joasă este indicată pentru compusi care disociază ușor.

Fenomenele care au loc în spectrometria de flacără sunt acelea de excitare si dezexcitare a atomilor neutri. Aceste fenomene stau la baza emisiei, absorbției si fluorescenței atomice (cap.1.10).

Arcul electric ia nastere între doi electrozi aflati la o distantá la care se poate produce o descárcare electricá de mare intensitate. Moleculele de gaz si atomii din arc se ionizeazá, formând plasma arcului, regiunea luminoasá dintre electrozi.

Arcul electric poate fi arc în curent electric de înaltá tensiune (1200 V, 200-300 mA), arc în curent continuu de joasá tensiune (70-80 V, 20 A) si arc de curent alternativ. Arcul în curent electric de înaltá tensiune este mai puțin folosit ca sursá de excitare.

În arcul electric în curent continuu de joasá tensiune electronii ce iau nastere la catod sunt accelerati de diferenta de potential dintre cei doi electrozi, ciocnesc anodul, îl încálzesc si-l aduc la incandescentá. Atomii de la anod se ionizeazá, cationii formati bombardând catodul. În spatiul dintre electrozi ia nastere plasma formatá din atomi, ioni si electroni. Arcul de curent continuu poate fi amorsat mecanic prin apropierea celor doi electrozi páná la o distantá foarte micá si apoi îndepártarea lor.

Amorsarea arcului se poate face mai usor cu ajutorul unor curenti de înaltá tensiune si frecventá obtinuti de la un generator de curent Tesla.

Temperatura arcului este cuprinsá între 4000 - 8000 °C, temperaturá care asigurá atomizarea probelor introduse în arc si excitarea atomilor formati.

În arcul de curent continuu temperatura de la anod este cu circa 1000 °C mai mare decât la catod, deoarece numáru electronilor este mult mai mare decât cel al ionilor. Din această cauzá are loc o evaporare fractionatá utilizatá pentru mărirea sensibilitáti analizelor de urme.

Evaporarea fractionatá duce la o modificare a intensitáti curenului prin arc si-ñ consecintá intensitatea radiatiilor emise prezintă fluctuatii, lucru nedorit. Acest neajuns este eliminat în parte prin folosirea arcului de curent alternativ. La arcul de curent alternativ are loc o inversare a polaritáti electrozilor, datoritá alimentárii cu curent alternativ. La fiecare schimbare a sensului curenului are loc o întrerupere a arcului.

Principalele avantaje ale arcului de curent alternativ constau în eliminarea sistemului de redresare si în faptul cá electrozii se pot ráci în intervalul de timp dintre douá semiperioade.

1.9.1.3. Scânteia electrică.

Scânteia electrică este o descărcare de scurtă durată ($10^{-4} - 10^{-5}$ s) oscilantă între electrozi aflați la diferențe mari de potențial (10000 - 30000 V).

Aplicarea unui potențial foarte ridicat celor doi electrozi, duce la apariția unui câmp foarte intens în spațiul dintre aceștia. Particulele încărcate electric dintre electrozi vor fi accelerate în câmpul electric, producând ionizarea atomilor. Când procesul de ionizare s-a generalizat are loc formarea scânteii. Temperatura de descărcare are valori de 10000 - 30000 °C, însă descărcarea având o durată scurtă, temperatura nu poate fi transmisă prin electrod.

Dispozitivul cu ajutorul căruia se poate obține scântela este prezentat în fig.13.

Curentul de înaltă tensiune de la transformatorul (Tr) încarcă condensatorul (C) până se obține tensiunea necesară străpungerii, moment în care are loc descărcarea. O inductanță (L) prezentă în circuit asigură caracterul oscilant al descărcării prin reîncărcarea condensatorului.

În circuit se găsește în serie cu inductanța L, o rezistență (R) și un montaj denumit Feussner. Montajul Feussner are rolul de a asigura un control al descărcării, asigurându-i o mai bună reproducibilitate. Montajul Feussner este prevăzut cu un motor sincron, care asigură descărcarea condensatorului la aceeași tensiune

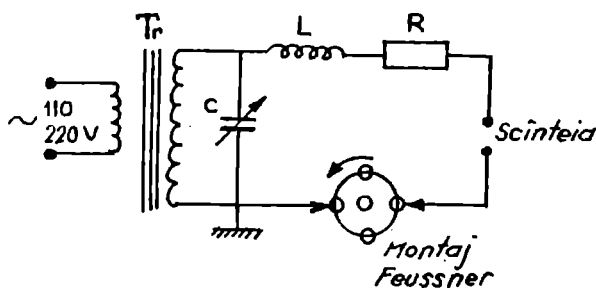


Fig.13. Dispozitivul de alimentare a scânteii electrice prevăzut cu montaj Feussner.

de încărcare în flecare semiperloadă. Se asigură astfel constanta emisie spectrală a sursei și deci posibilități deosebite de aplicare în analiza cantitativă. În cazul folosirii scânteii ca sursă de excitație, intensitatea liniilor spectrale va fi mai scăzută decât în cazul arcului. Scânteia este folosită atunci când se cere o precizie mare, decât o sensibilitate deosebită.

1.9.1.4. Laserul.

Laserul (amplificarea luminii prin emisie stimulată) este o sursă de lumină monocromatică, coerentă, intensitate și direcționalitate mare.

Laserii se folosesc în spectrometrie ca surse de vaporizare și excitație a probelor dacă sunt de mare putere, cu energii de 10^{10} W/cm². Energia foarte mare transmisă în pulsuri de durată scurtă (0,1-0,5 μs) pe o suprafață foarte mică (10 μm în diametru) asigură transformarea probei în plasmă. Radiația plasmelor este preluată de sistemul optic al spectrometrului și analizată.

În mod curent laserul este folosit ca sistem de vaporizare a incluziunilor din probă. Excitarea vaporilor se face apoi cu ajutorul scânteii electrice prin intermediul a doi electrozi situați la 1-2 mm de suprafața probei, în punctul unde este focalizat laserul (fig.14.).

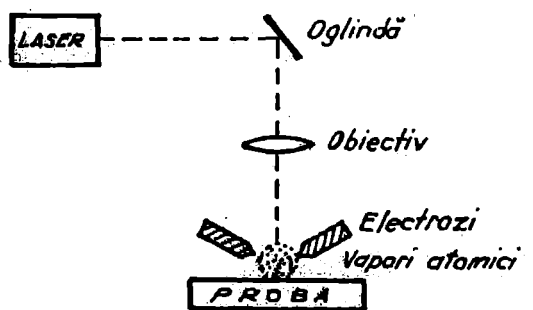


Fig.14. Schema de producere a vaporilor atomici cu ajutorul laserului.

Generatorul de scânteie și laserul sunt sincronizați, astfel că descărcarea în scânteie are loc imediat după fiecare puls al laserului.

1.9.1.5. Torta cu plasmă.

Plasma este un amestec de electroni și ioni pozitivi la temperatură ridicată. Torta cu plasmă se poate obține prin încălzirea unui curent de gaz (argon) cu ajutorul arcului electric de curent continuu sau cu ajutorul unei bobine de inducție, conectate la un generator de înaltă frecvență. Schema de obținere a tortei cu plasmă cu ajutorul arcului electric este reprezentată în fig.15.

Argonul este introdus în camera de ardere, care are în partea de jos anodul iar în cea de sus catodul. Între cei doi electrozi se stabilește un arc electric de intensitate ridicată (100 A). În urma producerii arcului se formează plasma care are o temperatură în jur de 6000 °K. Plasma, care iese prin deschiderea electrozidului superior are aspectul unei flăcări strălucitoare.

Proba sub formă de soluție este introdusă în camera de ardere cu ajutorul unui pulverizator și ajunge în jetul de plasmă sub formă de aerosol. Temperatura plasmelor asigură atomizarea și excitarea atomilor formați. Catodul și anodul arzătorului cu plasmă sunt răciți cu apă.

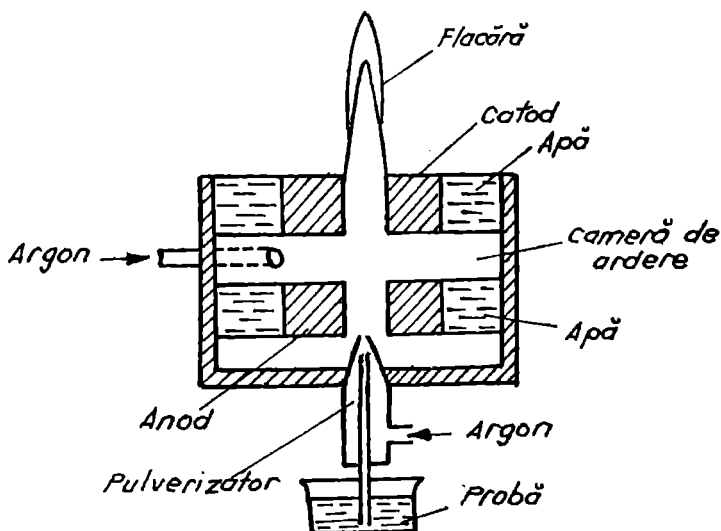


Fig.15. Torta cu plasmă în arc electric de curent continuu.

Torta cu plasmă obținută prin utilizarea câmpului magnetic de înaltă frecvență este cunoscută sub denumirea de **tortă cu plasmă cuplată inductiv**. Schéma unei astfel de torte este prezentată în fig.16. Torta cu plasmă cuplată inductiv la naștere într-un dispozitiv constituit din 3 tuburi de cuarț concentrice. În tubul central interior este introdus un curent de argon împreună cu aerosolul probei. În partea superioară a tubului exterior se află spirele de inducție ale unui generator de înaltă frecvență.

Pentru a pune în funcțiune torta se introduce un flux de argon între tuburile concentrice. Apoi se inițiază ionizarea argonului cu ajutorul curenților Tesla cu ajutorul unei scântei. Câmpul magnetic generat de spirele bobinei de inducție va interacționa cu ionii și electronii din plasmă. În urma acestei interacții are naștere în plasmă curenți electrici induși. Rezultatul cuplării inductive a plasmelor este creșterea temperaturii ei până la valori de 10000°K . Antrenarea plasmelor în exteriorul tubului de cuarț se face cu ajutorul unui curent de argon ce circulă tangențial între tuburile concentrice. Proba ajunsă în plasmă este atomizată și excitată, flacăra plasmelor constituind sursa de radiație.

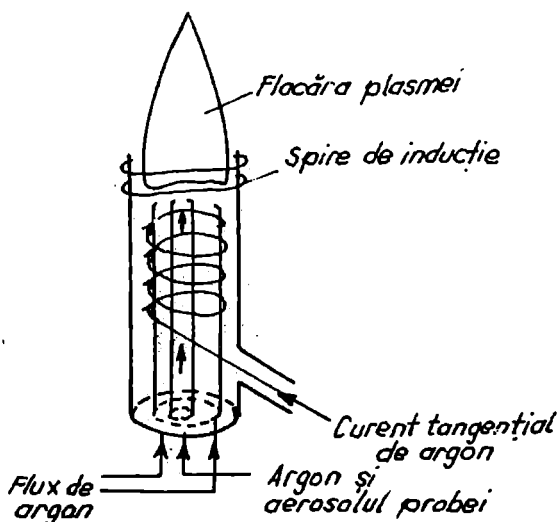


Fig.16. Schema tortei cu plasmă cuplată inductiv.

Torta cu plasmă, folosită ca sursă de excitație în spectrometria de emisie atomică are avantajul că elimină problemele de formă și omogenitate întâlnite la probele solide. În plus excitarea probelor cu acest sistem permite obținerea unor sensibilități mari în comparație cu cele obținute prin utilizarea arcului sau scânteii electrice.

1.9.1.6. Lampa cu catod cavitat.

Lampa cu catod cavitat este o sursă de radiații folosită în spectrometria de absorbție atomică în domeniul vizibil și ultraviolet. Lampa cu catod cavitat emite un spectru de linii caracteristic elementului din care este construit catodul. Schema unei lămpi cu catod cavitat este prezentată în fig.17. Lampa constă din doi electrozi catodul cavitat și anodul, plasați în interiorul unui tub de sticlă prevăzut cu o fereastră de cuarț sau de sticlă transparentă în ultraviolet.

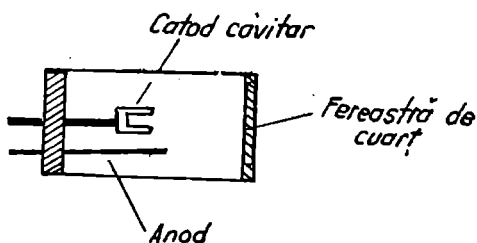


Fig.17. Schema lămpi cu catod cavitat

Catodul are forma unei cavități și este constituit din elementul a cărui spectru de linii urmează să fie emis. Dacă elementul din care urmează să fie confecționat catodul este prea scump, atunci se utilizează un aliaj al acestuia sau se depune sub forma unei căptușeli într-un catod fabricat dintr-un material convenabil. Anodul este confecționat din sârmă de nichel sau wolfram. În interior lampa este umplută cu un gaz inert, neon sau argon la presiune scăzută (2-4 torri). Între electrozi se aplică o tensiune cuprinsă între 100 și 350 V. Datorită diferenței de potențial gazul inert se ionizează. Ionii pozitivi, accelerați de către câmpul electric, ciocnesc catodul,

smulgând din acesta atomi. Atomii smulsi din catod sunt apoi excitați tot prin ciocniri cu ionii gazului de umplere și prin revenire din starea excitată în cea fundamentală dau naștere spectrului de emisie caracteristic elementului din care este construit catodul.

Datorită modului de funcționare lămpile cu catod cavitărilor se consumă în timp, metalul catodului depunându-se sub formă de oglindă pe peretele de sticlă.

Intensitatea radiației lămpilor cu catod cavitărilor este dependentă de natura gazului de umplere. Astfel elementele mai volatile emit mai intens argon, în timp ce elementele mai puțin volatile emit mai intens în neon.

Pentru a mări intensitatea radiației lămpilor s-a construit lampa cu catod cavitărilor de mare intensitate, a cărei schemă este prezentată în fig.18. Această lampă are o a doua pereche de electrozi în fața catodului. Prin efectuarea unei descărcări suplimentare, de o intensitate mult mărită între acești electrozi, se obține o radiație mult mai intensă. Aceste lămpi se folosesc în spectrometria de fluorescență atomică.

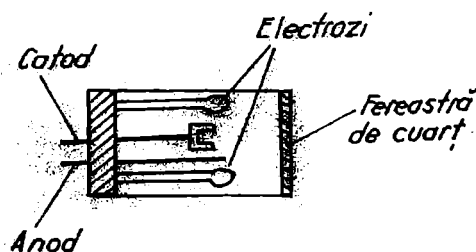


Fig. 18. Lampa cu catod cavitărilor de mare intensitate.

În spectrometria de absorbție atomică pentru fiecare element este necesară o lampă. Aceasta constituie un dezavantaj al metodei. Parțial acest inconvenient a fost eliminat prin constituirea lămpilor multielementare. Aceste lămpi au catodul cavitărilor construit din aliajul elementelor analizate. Elementele aliate trebuie să nu aibă linii care să interfere unele cu altele. Dezavantajul acestor lămpi este că intensitatea liniilor unui element este mai mică decât într-o lampă simplă.

1.9.1.7. Lampa de descărcare fără electrozi.

Lămpile de descărcare fără electrozi notate prescurtat EDL, emit radiații mai intense, decât lămpile cu catod cavitat și sunt folosite ca surse de radiații în spectrometria de absorbție atomică și fluorescență atomică. Schema unei lămpi de descărcare fără electrozi este prezentată în fig.19.

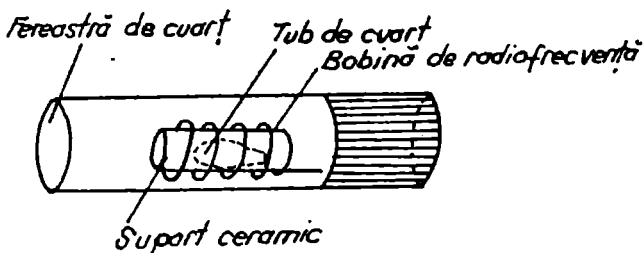


Fig.19. Schema lămpi de descărcare fără electrozi.

Lampa de descărcare fără electrozi constă dintr-un tub de cuarț vidat în care s-a introdus o cantitate mică din elementul a cărui linie urmează a fi emise. Tubul de cuarț se află în interiorul unui tub de ceramică pe care este bobinată antena unui generator de radiofrecvență. Câmpul de microunde produs de bobină are o energie suficientă care produce evaporarea elementului și excitarea atomilor care emit linii caracteristice.

Lămpile de descărcare fără electrozi sunt realizate pentru elementele cu volatilitate ridicată și au un timp de funcționare mai mare în comparație cu lămpile cu catod cavitat.

1.9.1.8. Tubul de raze X.

Tubul de raze X este o sursă de radiații folosită în excitarea fluorescenței de raze X. Schema unui tub de raze X este prezentată în fig.20.

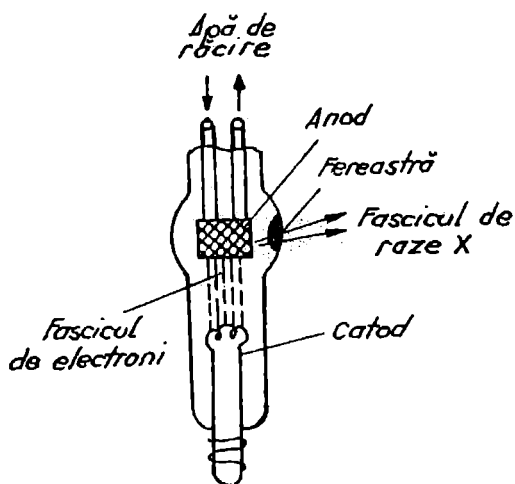


Fig.20. Tubul de raze X.

Razele X se obțin în tuburile de sticlă vidate, în care se găsește un filament ce constituie catodul și tînta care constituie anodul. Filamentul este adus la incandescență cu ajutorul unui circuit secundar și emite electroni. Fluxul de electroni format este accelerat la diferențe de potențial cuprinse între 10 și 100 KV și bombardează anodul. Energia cinetică a electronilor este transferată țintei sub formă de căldură și radiație X. Radiația X este emisă pe direcție perpendiculară față de direcția de propagare a fluxului de electroni, printr-o fereastră laterală situată în dreptul anodului. Deoarece în urma ciocnirii electronilor cu ținta se degajă o cantitate mare de căldură, anodul tubului este prevăzut cu un circuit de răcire cu apă. Tînta din tubul de raze X este construită din W, Pt, Mo, Ag, Cu, Fe sau Cr.

Radiația X obținută în tuburile de raze X este trimisă asupra unei probe supuse analizei. Proba va emite un fascicul de raze X, caracteristic atomilor ce o compun, numită radiație de fluorescență, a cărei intensitate este de aproximativ zece ori mai redusă decât intensitatea radiației primare.

1.9.2. Sisteme de separare a radiatiilor în functie de lungimea de undă.

Sistemele de dispersie constituie partea principală a aparatelor spectrale și au rolul de a separa radiatiile după lungimile de undă componente.

Separarea radiatiilor luminoase se face cu ajutorul filtrelor optice, prismelor optice sau rețelelor de difracție.

Filtrele optice selectează din spectrul continuu al sursei o bandă cu lărgimea de câteva zecimi de nm. Prismele și rețelele de difracție selectează o bandă cu lungimi de undă mult mai mici.

Selectarea lungimii de undă cu ajutorul prismelor și rețelelor de difracție se realizează cu ajutorul monocromatoarelor. Schema generală a unui monocromator este prezentată în fig.21.

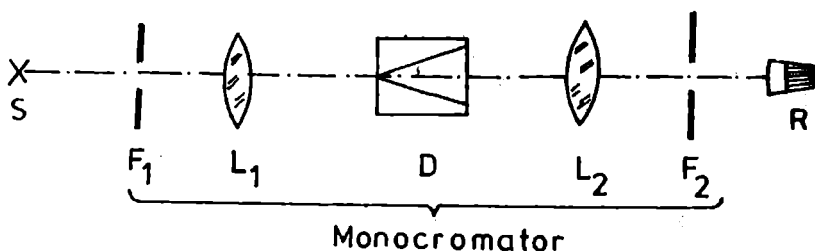


Fig.21. Schema generală a unui monocromator.

F1 - fantă de intrare; L1 - lentilă;

D - element dispersiv (prismă sau rețea);

L2 - lentilă de focalizare; F2 - fantă de ieșire;

R - receptor.

Lumina provenită de la sursa de excitație -S- pătrunde în monocromator printr-o fantă de intrare F1. Radiatiile sunt paralelizate de colimator, unde se găsește lentila L1 și ajung la elementul dispersiv D. Acesta scindează fasciculul de la sursă, policromatic, în fascicule monocromatice. Un sistem de focalizare - L2, preia radiatia dispersată și reproduce imaginea fantei de intrare pe care o proiectează pe o fantă de ieșire - F2.

Caracteristicile principale ale sistemelor de dispersie sunt: dispersia lineară, dispersia unghiulară și puterea de rezoluție.

Dispersia lineară, se definește în planul de focalizare al aparatului ca raportul dintre distanța între două linii spectrale d_l și diferența de lungimi de undă $d\lambda$ între liniile respective: $d_l/d\lambda$. În practică se utilizează și raportul invers $d\lambda/d_l$ exprimat în nm/mm (sau Å/mm). O dispersie de 0,1 nm/mm (1 Å/mm) reprezintă o dispersie mare, iar 3 nm/mm reprezintă o dispersie mică.

Dispersia unghiulară se definește ca raportul dintre unghiul $d\theta$ pe care îl fac la ieșirea din elementul de dispersie două radiații și diferența de lungimi de undă $d\lambda$ dintre ele: $d\theta/d\lambda$.

Puterea de rezoluție se definește ca raportul între lungimea de undă medie λ a două linii spectrale dispuse apropiat pentru care se obține o imagine distinctă și diferența dintre lungimile de undă ale acestor linii: $\lambda/d\lambda$.

1.9.2.1. Filtrele.

Filtrele sunt de absorbție și de interferență. Cele de absorbție rețin radiațiile nedorite prin absorbție și se construiesc din sticlă colorată, gelatină sau soluții colorate. În spectrometria de emisie atomică (flamfotometria) cele mai utilizate filtre sunt cele de interferență. Schema unui filtru de interferență este dată în figura 22. Filtrul de interferență din figura 22 este construit din două plăci de sticlă având același indice de refracție, două straturi semitransparente de argint între care se găsește un strat foarte subtire (sub 1 nm) de fluorură de magneziu sau fluorură de calciu (dielectric). Radiația luminoasă ce pătrunde în filtru este reflectată succesiv între straturile de argint, când se produce stingerea unor lungimi de undă, respectiv întărirea altora prin interferență. În figura 22 cercurile goale reprezintă maximum iar cele pline, minimumul undei. Prin filtru pot trece numai radiațiile de o anumită lungime de undă și semiarmonicile sale.

Pentru caracterizarea unui filtru se precizează transmitanța, lungimea de undă și lățimea benzii. Reprezentarea grafică a transmitanței funcție de lungimea de undă are forma unei curbe Gauss.

Cu cât lățimea benzii de transmisie este mai mică și transmitanța mai mare, cu atât un filtru este mai bun.

Pentru un filtru de interferență lungimea de undă corespunzătoare transmitanței maxime este dată de relația: $\frac{\lambda}{n} = \frac{2d}{K}$, unde n este indicele de refracție al dielectricului (MgF_2), d este grosimea lui, iar K este ordinul de interferență.

Există și filtre de interferență cu straturi multiple. Ele se construiesc prin depunerea succesivă a mai multor straturi de dielectric

cu indice de refracție mare și mic. Prin folosirea filtrelor cu straturi multiple, se obține o restrângere a benzii de transmisie.

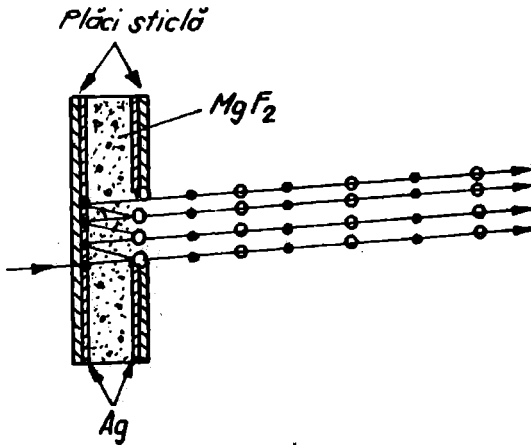


Fig.22. Schema unui filtru de interferență.

Din punct de vedere constructiv filtrele prezintă avantajul că se obțin ușor. Utilizarea lor este limitată, măsurătorile realizându-se la lungimile de undă corespunzătoare filtrelor cu care este dotat aparatul.

1.9.2.2. Prisma ca element dispersiv.

Prisma optică este un mediu transparent mărginit de două fețe plane, care fac între ele un unghi diedru (fig.23). Dreapta după care se intersectează aceste fețe se numește muchia prismei, iar unghiul dintre fețe se numește unghi refringent, sau, unghiul prismei. Orice plan perpendicular pe muchia prismei determină în prismă o secțiune principală.

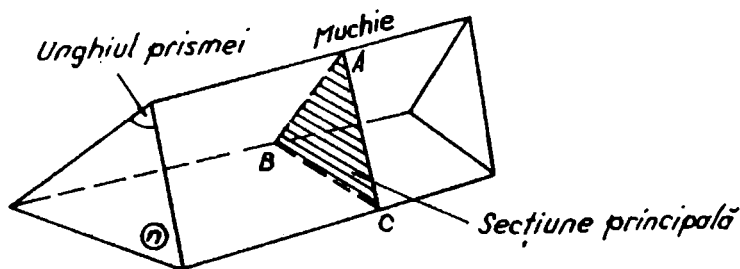


Fig. 23. Prisma optică.

Fenomenul fizic care are loc la trecerea radiației luminoase prin prismă este **refracția**.

Fie A unghiul refringent al prismei, n indicele de refracție relativ al materialului din care este construită prismă, în raport cu mediul înconjurător și o rază luminoasă monocromatică ce străbate secțiunea principală din prismă: ABC (fig. 24).

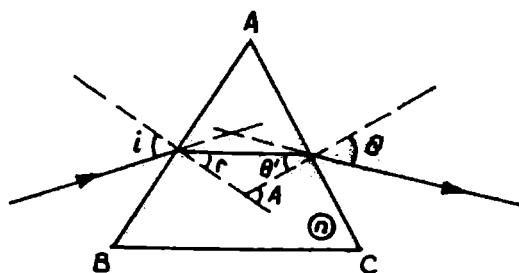


Fig. 24. Refracția în prismă optică.

Raza luminoasă la intrarea în prismă se refractă, unghiul de refracție față de normală fiind r , iar la ieșirea din prismă se refractă a doua oară sub un unghi θ .

Orice rază incidentă pe prismă poate ieși din ea, dacă unghiul ei refringent A , îndeplinește condiția:

$$A \leq 2 \arcsin \sqrt{n} \quad (19)$$

Dacă prisma are

$$A > 2 \arcsin \sqrt{n} \quad (20)$$

toate razele intrate în prismă se vor reflecta pe fața AC.

Materialele din care sunt confecționate prismele depind de domeniul spectral în care sunt utilizate. Pentru domeniul ultraviolet îndepărtat se folosește fluorina (CaF_2), pentru domeniul ultraviolet cuart topit sau cuart cristalin, iar pentru domeniu vizibil sticla sau cuarțul.

Indicele de refracție al prisme este dependent de lungimea de undă a radiațiilor care îl străbate. El scade cu creșterea lungimii de undă λ , fiind mare pentru radiațiile din domeniul ultraviolet și mic pentru cele din domeniul infraroșu. Fenomenul se numește dispersia normală a indicelui de refracție. Dispersia indicelui de refracție este dată de relația:

$$\frac{dn}{d\lambda} = \frac{n_1 - n_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (21)$$

unde n_1 și n_2 sunt indicii de refracție ai materialului pentru lungimile de undă λ_1 și λ_2 .

Dispersia indicelui de refracție $dn/d\lambda$, dispersia unghiulară $d\theta/d\lambda$ și dispersia liniară $dI/d\lambda$ sunt mari în domeniul ultraviolet și mai mici în domeniul infraroșu.

Dispersia unghiulară $d\theta/d\lambda$ în cazul prismelor este proporțională cu unghiul refringent A al prisme. Unghiul refringent A nu poate fi prea mare deoarece relația (19) se transformă în relația (20) și toate razele intrate în prismă se reflectă. În practică se construiesc prisme echilaterale cu unghiul de 60° . Pentru o prismă cu unghiul refringent de 60° , puterea de rezoluție este:

$$R = l \frac{dn}{d\lambda}$$

(22)

unde l este lățimea bazel prisme și $dn/d\lambda$ este dispersia indicelui de refracție.

Rezultă că puterea de rezoluție a unei prisme este mare cu cât baza prisme și dispersia indicelui de refracție sunt mai mari. Se poate mări puterea de rezoluție, prin cuplarea a mai multor prisme sau prin utilizarea unor prisme de tip Littrow.

Prismele de tip Littrow sunt dreptunghiulare cu un unghi refringent de 30° și o față metalizată. Fața metalizată are rolul de a refracta razele în interiorul prisme. Prin trecerea de două ori a fascicului prin prismă se obține același efect ca și cum prisma ar avea o lungime dublă.

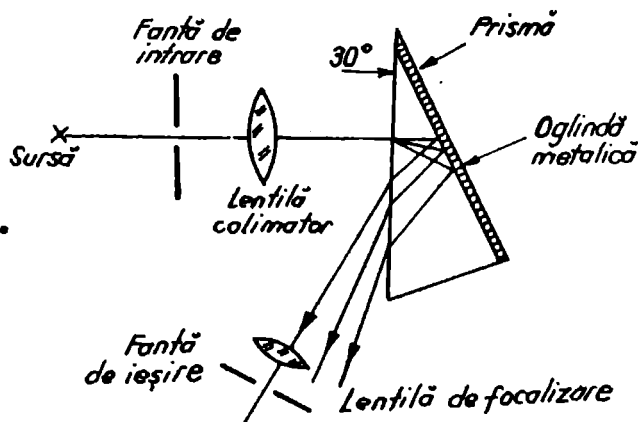


Fig. 25. Monocromator cu prismă Littrow.

Pentru separarea radiațiilor se pot folosi și monocromatoare cu prismă Cornu. Prisma Cornu are unghiul refringent de 60° și este confecționată dintr-o singură piesă de sticlă dacă urmează să fie utilizată în domeniul vizibil. Pentru domeniul ultraviolet prisma Cornu

este confecționată din două prisme de cuarț cu unghiul refringent de 30° . Cele două prisme se lipesc între ele cu balsam de Canada. În final unghiul refringent este de 60° . Pentru construcția unei prisme cu unghiul refringent de 30° se folosește cuarț dextrogir iar pentru a doua prismă cuarț levogir. Dacă prisma ar fi construită dintr-un singur fel de cuarț se obține o imagine dublă.

1.9.2.3. Rețeaua de difracție ca element dispersiv.

Rețeaua de difracție constă dintr-un sistem de fante înguste, rectilinii, egale, paralele, echidistante și foarte apropiate una de alta. Rețelele de difracție pot fi plane sau concave, folosite în transmisie sau reflexie. Constructiv, rețelele sunt suprafețe transparente sau reflectante pe care sunt trasate zgârieturi paralele. Fie N numărul de zgârieturi pe o distanță L . Intervalele transparente dintre zgârieturi reprezintă fantele (fig.26).

Rețeaua va avea un număr $n = N/L$ trăsături pe unitatea de lungime și o distanță $d = L/N = 1/n$ între două trăsături succesive, distanță care se numește constanta rețelei. Un fascicul de lumină paralel, monocromatic, trecând prin rețea este deviat cu un unghi θ .

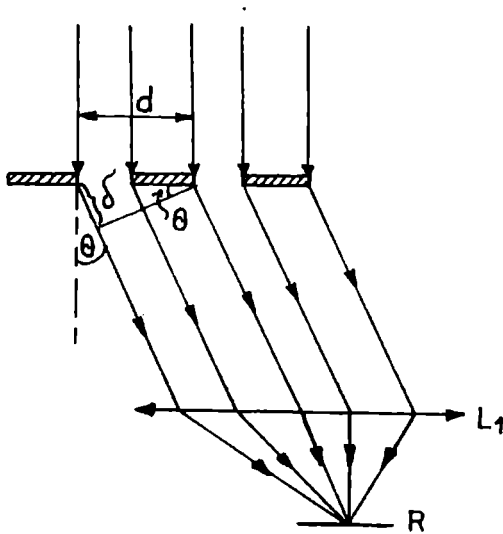


Fig.26. Difracția prin rețea.

Imagina de difracție se vede în planul focal al lentilei L_1 . Conform principiului lui Huygens, - Fresnel, fiecare fantă a rețelei devine sediul unor noi unde secundare, pentru fiecare radiație monocromatică în parte. Se consideră undele secundare emise de două fante succesive. Între aceste unde difractate va exista mereu aceeași diferență de drum optic δ . Din fig.26., rezultă că:

$$\delta = d \sin\theta \quad (23)$$

Razele difractate sub unghiul θ se suprapun în planul focal al lentilei L_1 . Interferă și dau maxime de interferență când diferența de drum este egală cu un multiplu întreg al lungimii de undă:

$$\delta = K \lambda \quad (24)$$

unde K este un număr întreg (1, 2, 3 ...) denumit **ordinul spectrului**.

Din relațiile 23, 24 rezultă că:

$$K \lambda = d \sin \theta \quad (25)$$

Relația (25), devine:

$$K \lambda = d (\sin i \pm \sin \theta) \quad (26)$$

dacă fasciculul de lumină paralel cade pe rețea sub un unghi de incidență, i , față de normala la rețea. Dacă razele difractate de două fante vecine sub un anumit unghi au între ele o diferență de drum corespunzătoare unui maxim, atunci razele difractate de toate fantele rețelei sub același unghi vor conduce la formarea unui maxim de difracție.

La iluminarea rețelei cu lumină albă, rezultă că pentru un K dat (relatia 25), diversele lungimi de undă λ vor avea maximum de intensitate sub diverse unghiuri, astfel că se va obține spectrul continuu al fascicolului incident.

Aceste spectre sunt dispuse simetric de ambele părți la normala la rețea. Radiațiile cu lungimile de undă mari sunt cele mai mult deviate, invers, în comparație cu prisme.

Acest fenomen este schematizat în fig. 27., pentru domeniul vizibil.

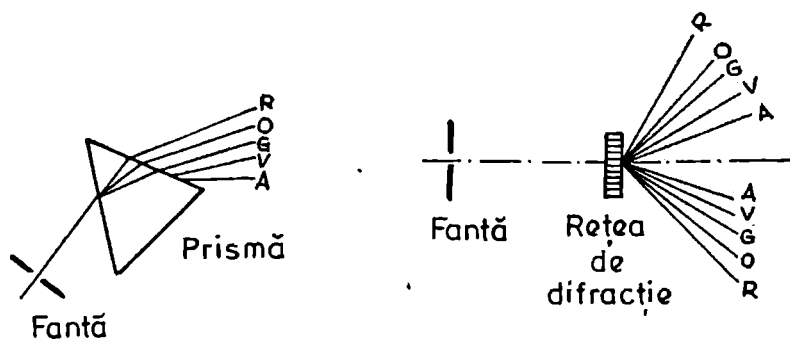


Fig. 27. Dispersia radiației policromatice pentru domeniul vizibil în prismă și pe rețea. R = roșu; O = oranj; G = galben; V = verde; A = albastru.

În spectrul de rețea, la diferențe egale între lungimile de undă corespund distanțe egale în spectru.

Un dezavantaj al spectrelor de rețea este că se suprapun pe anumite porțiuni spectrale de diferite ordine.

De exemplu pentru $K \lambda = 522,5 \text{ nm}$ se obține pentru $K = 1$ lungimea de undă de $522,5 \text{ nm}$, pentru $K = 2$, $\lambda = 261,25 \text{ nm}$ pentru

$K = 3$, $\lambda = 174,2 \text{ nm}$, pentru $K = 4$, $\lambda = 130,6 \text{ nm}$. Pentru evitarea acestei suprapunerii se utilizează prisme sau filtre care se montează înainte sau după rețea. Plasate înainte de rețea lasă să treacă un domeniu spectral îngust și după rețea lasă să treacă doar un spectru de ordin dorit.

Puterea de rezoluție a unei rețele de difracție este dată de relația:

$$R = K \cdot N \quad (27)$$

unde: K - este ordinul spectrului

N - este numărul total de striatiuni

Pentru același ordin al spectrului ($K = \text{ct.}$) puterea de rezoluție la rețele este cu atât mai mare cu cât N este mai mare și nu depinde de lungimea de undă.

Rețelele utilizate în monocromatoarele pentru ultraviolet și vizibil au un număr de linii pe milimetru ce variază între 300 și 4200.

În monocromatoarele aparatelor folosite în analiza instrumentală se folosesc mult rețelele cu reflexie. O astfel de rețea constă dintr-un număr mare de striatiuni paralele, trasate pe o suprafață metalică perfect plană. Fiecare fațetă a unei striatiuni devine un centru de dispersie a radiației luminoase.

Se consideră două fațete vecine ale unei rețele reflectante aflate la distanță, d , pe care cad două fascicule R_1 și R_2 , (fig. 28.).

Fasciculele R_1 și R_2 sunt reflectate de cele două fațete vecine ale rețelei. Se notează cu i unghiul de incidență și cu θ unghiul de reflexie față de normala la rețea. Diferența de drum între cele două fascicule incidente R_1 și R_2 și reflectate R'_1 , R'_2 este dată de diferența între segmentele CB și AD . Se calculează aceste segmente în triunghiurile dreptunghice ABC și ADC :

$$CB = d \sin i \text{ și } AD = d \sin \theta \quad (27)$$

$$CB - AD = d \sin i - d \sin \theta \quad (28)$$

unde d este constanta rețelei.

Semnul minus din relația (28) se înlocuiește cu plus, dacă fasciculul incident și cel reflectat se află de aceeași parte a normalei la rețea.

Radiațiile reflectate interferă constructiv dacă diferența de drum este egală cu un număr întreg al lungimii de undă, $K\lambda$.

Rezultă:

$$K\lambda = d (\sin i \pm \sin \theta) \quad (29)$$

unde K - ordinul spectrului (1, 2, 3, ...).

Relația (29) este identică cu relația 26 folosită la rețele de difracție transparente.

La rețelele reflectante lumina nu mai străbate placa pe care sunt trasate zgârieturile, evitându-se absorbția în placă. Aceasta constituie un avantaj al rețelilor reflectante în comparație cu rețelele transparente.

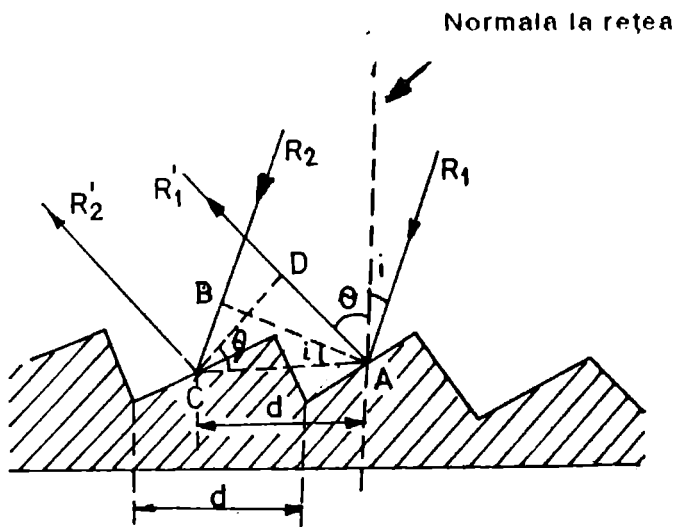


Fig.28. Drumul optic al radiatiilor printr-o retea reflectantă.

Pierderi de energie au loc și la străbaterea materialelor, din care sunt confecționate lentilele sistemului de focalizare. Eliminarea acestor pierderi se poate face prin utilizarea rețelilor concave, unde rețeaua constituie atât elementul dispersiv cât și cel focalizant. Rețeaua se plasează pe un cerc, cunoscut sub denumirea de cerc Rowland. Pentru a realiza focalizarea radiatiile provenite de la rețea, pe cerc, diametrul cercului trebuie să fie egal cu raza rețelei. Pe cerc se situează și fanta de intrare a radiatiilor provenite de la sursă.

În montajul Rowland poziția fantei este fixă, și se află la vârful unghiului de 90° al triunghiului dreptunghic pe care îl face cu rețeaua și placa spectrală (fig.29). Placa spectrală și rețeaua pot fi deplasate pentru a acoperi domeniul dorit.

În alte sisteme bazate tot pe cercul Rowland, se poate deplasa fanta, rețeaua și placa fiind fixe (montaj Abney) sau se deplasează numai placa (montaj Paschen-Eunge). Pentru a elimina astigmatismul întâlnit la montajele bazate pe cercul Rowland, se folosește montajul Wadsworth. (fig.30).

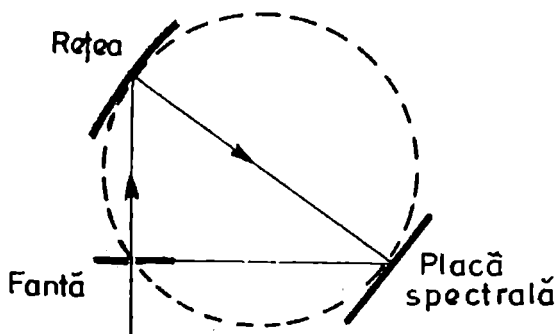


Fig. 29. Cercul Rowland.

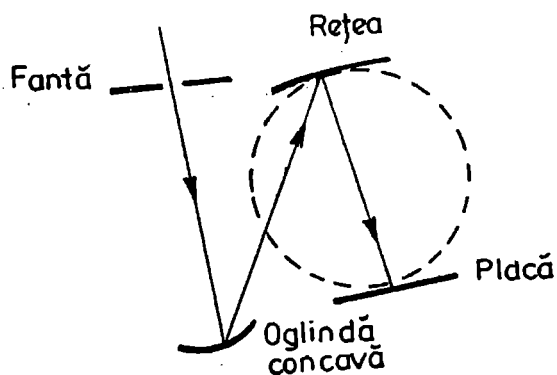


Fig. 30. Montajul Wadsworth.

Astigmatismul este dat de faptul că radiatiile ce cad pe rețea nu sunt paralele, și ca urmare imaginile obținute pe cercul Rowland nu sunt imagini adevărate ale fantei de intrare. În montajul Wadsworth paralelizarea radiatiilor se face cu ajutorul unei oglinzi concave, plasată în afara cercului, care are rolul de colimator.

Monocromatoarele cu retea plană se construiesc cel mai frecvent în montaj Czerny-Turner (fig.31) și în montaj Ebert (fig.32).

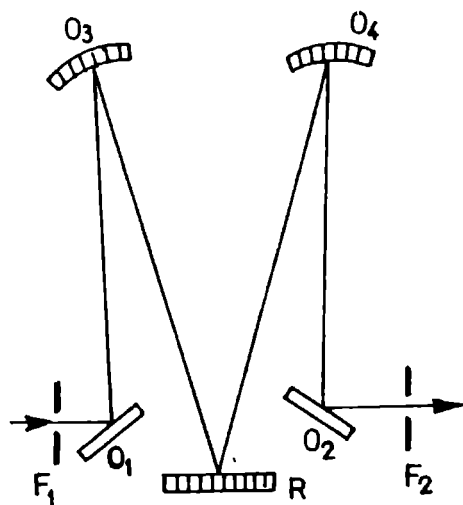


Fig.31. Monocromator în montaj Czerny - Turner.

- F1 - fantă de intrare,
- F2 - fantă de ieșire,
- O1 și O2 - oglinzi plane,
- O3 - oglindă sferică cu colimare,
- O4 - oglindă sferică de focalizare,
- R - rețea plană.

În monocromatoarele cu montaj Czerny-Turner, radiația incidentă și cea reflectată este focalizată cu ajutorul a două oglinzi concave. (O3, O4).

Montajul Ebert se caracterizează prin aceea că se utilizează o singură oglindă concavă (O), de dimensiuni mai mari, care are rolul de colimator și focalizator. Atât la montajul Czerny-Turner cât și la montajul Ebert rețeaua poate fi rotită în jurul axei sale, aceasta

permițând acoperirea întregului domeniu spectral din vizibil și ultraviolet.

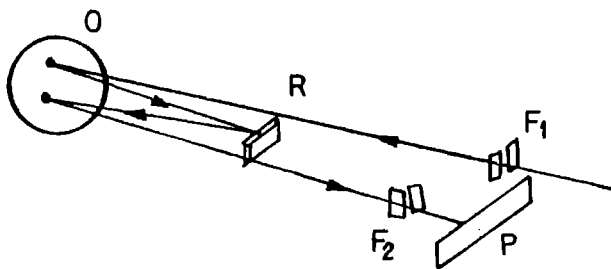


Fig.32. Monocromator în montaj Ebert.

- F1 - fantă de intrare;
- F2 - fantă de ieșire;
- P - placă spectrală;
- O - oglindă concavă;
- R - rețea plană.

1.9.3. Receptori de radiații.

În spectrometria de emisie și absorbție atomică sunt utilizați următorii receptori: ochiul omenesc, placa spectrală, fotelementele, fotocelulele, fotomultiplicatori, detectori de gaz, detectori cu scintilație și detectori cu semiconductori.

1.9.3.1. Ochiul omenesc ca detector de radiații.

Important pentru caracterizarea unui detector este curba sensibilității spectrale, ce reprezintă sensibilitatea funcție de lungimea de undă a radiației incidente. De exemplu pentru ochiul omenesc curba sensibilității spectrale are un maxim la lungimea de undă de 550 nm (fig.33).

Prin **sensibilitate** se înțelege raportul dintre răspuns și energia fascicului incident.

Ochiul omenesc ca receptor de radiații se poate folosi numai în domeniul vizibil al spectrului. Sensibilitatea ochiului nu este aceeași pe tot domeniul, aceasta scăzând mult către limitele domeniului. Ochiul omenesc ca receptor de radiații a fost utilizat în cadrul primelor aparate spectrale, numite spectroscopice, unde se apreciază intensitatea radiațiilor.

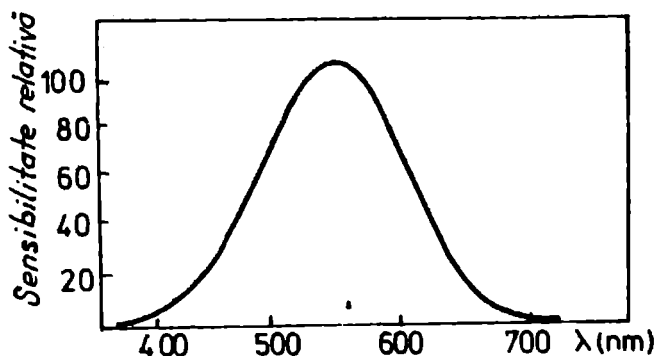


Fig. 33. Curba sensibilității spectrale a ochiului omenesc.

1.9.3.2. Placa spectrală.

Placa spectrală face parte din cadrul receptorilor fotochimici și este formată dintr-o placă de sticlă pe care se află depusă într-un strat de gelatină o halogenură de argint.

Prin iluminarea plăcii cu radiații electromagnetice se produce o imagine latentă. Reducerea argintului la argint metallic se realizează prin introducerea plăcii într-o soluție numită, revelator, care conține un reducător, de obicei hidrocchinonă. Reducerea argintului are loc acolo unde este imaginea latentă. În continuare placa se spală cu o soluție 3 % acid acetic și se introduce într-o cuvă ce conține tiosulfat de sodiu, denumit fixator. Fixatorul îndepărtează halogenura de argint neredusă prin formarea complexului $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, care este solubil.

Spectrele de emisie atomice apar pe placa spectrală sub forma unor linii cu diverse îngriri. Gradul de îngrire este dependent de intensitatea radiației incidente, de timpul de expunere și de alți factori

corelati cu conditiile de excitare a probei si cu revelarea plăcii spectrale.

Produsul dintre intensitatea radiației incidente (I) și timpul cât acționează această radiație (t), se numește cantitate de iluminare sau expunere E :

$$E = I \cdot t \quad (30)$$

Expunerea este proporțională cu cantitatea totală de energie radiantă primită. Cu cât expunerea va fi mai mare cu atât gradul de înegrire va fi mai mare.

Înegrirea unei linii spectrale se măsoară cu ajutorul unui aparat numit microfotometru (densitometru). Acest aparat măsoară fluxul luminos transmis printr-o zonă transparentă a plăcii (Φ) și printr-o zonă înegrită (Φ_0). Fluxul luminos, se obține de la un bec de incandescentă (12 V și 50 W). Raportul Φ/Φ_0 se numește transmisie și se notează cu T :

$$T = \Phi/\Phi_0 \text{ sau în procente: } T \% = \Phi/\Phi_0 \cdot 100 \quad (31)$$

În cazul plăcilor se definește înegrirea D sau densitate optică prin relația:

$$D = \log I/T = \log \Phi/\Phi_0 \quad (32)$$

Înegrirea D este proporțională cu logaritmul expunerii:

$$D = \gamma \log KE - g = \gamma \log KIt - g \quad (33)$$

unde: γ - factor de contrast al plăcii spectrale

K - factor de proporționalitate

g - inertia emulsiei fotografice

Din relația (33) rezultă că raportul Intensităților a două linii spectrale este dat de diferența înegririlor lor.

Înegrirea D nu este întotdeauna proporțională cu expunerea E . Pentru a cunoaște domeniile de proporționalitate între înegrire și intensitatea radiației care a produs această înegrire se trasează curba caracteristică (de înegrire) a unei plăci spectrale. Curba caracteristică reprezintă variația înegririi D în funcție de logaritmul expunerii E (fig. 34).

Curba nu pleacă din zero, valoarea D_0 reprezentând voalul plăcii.

Curba caracteristică prezintă trei domenii: domeniul de subexpunere (AB), domeniul înegririlor normale (BC) și domeniul supraexpunerii (CE). Domeniul înegririlor normale este folosit pentru analiza cantitativă, în acest domeniu existând proporționalitate între înegrire și logaritmul expunerii.

Curba caracteristică se obține cu ajutorul atenuatorului în trepte, care este anexă la spectrograf.

Atenuatorul în trepte este format dintr-o placă de cuarț pe care sunt făcute depuneri de platină de grosimi diferite. Aceste depuneri reprezintă un filtru neutru care absoarbe la fel radiațiile, indiferent de lungimea de undă. În certificatul spectrografului este dat logaritmul transmisiei pentru fiecare treaptă a atenuatorului.

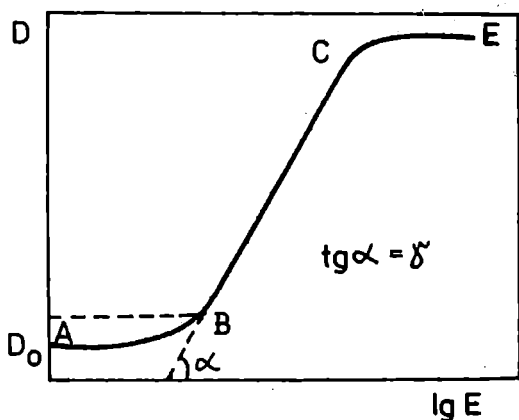


Fig. 34. Curba caracteristică a unei plăci spectrale.

Placa spectrală este folosită ca receptor în domeniul vizibil, ultraviolet și al razelor X, pentru analize calitative și cantitative. În comparație cu receptorii fotoelectrici, obținerea spectrelor de linii pe placă și interpretarea acestor spectre necesită mai mult timp.

1.9.3.3. Celula fotovoltaică.

Celula fotovoltaică (fig. 35) este cunoscută și sub denumirea de fotoelement. Este construită dintr-o placă metalică de Fe pe care se depune un strat de seleniu cristalin. Seleniu cristalin se obține prin încălzirea seleniului în aer la 200°C . În timpul tratamentului termic, seleniul se acoperă cu un strat de oxid de seleniu, denumit strat de baraj. Seleniul-oxidul de seleniu formează o joncțiune p - n.

Deasupra stratului de baraj se depune un strat subțire semi-transparent dintr-un metal (Au, Pt, Ag, Cu) prevăzută cu un electrod colector.

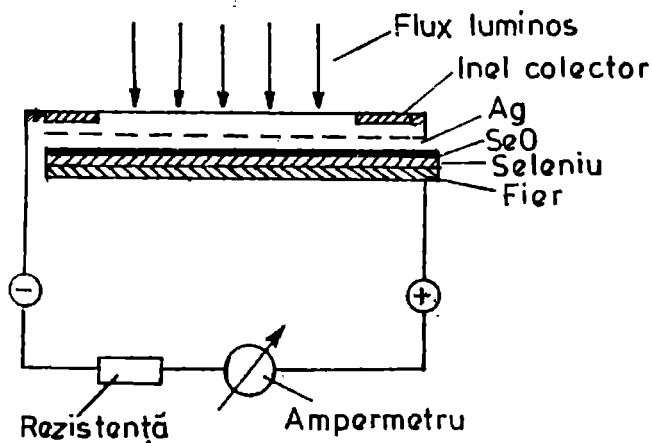


Fig. 35. Celula fotovoltaică.

Sub acțiunea luminii, din stratul de metal nobil se desprind electroni, care nu pot străbate prin joncțiune, astfel că electrodul colector se încarcă negativ, față de placa de fier care se încarcă

pozitiv. Dacă în circuitul exterior se introduce o rezistență relativ mică, se obține un curent a cărui intensitate este proporțională cu intensitatea fluxului luminos incident.

Curba sensibilității spectrale a celulei fotovoltaice este asemănătoare cu aceea a ochiului omenesc.

Celulele fotovoltaice se folosesc în aparatele spectrale care au sisteme de dispersie cu putere de rezoluție medie, unde nivelul de iluminare al detectorului este mai ridicat. Printre dezavantajele fotoelementelor se enumeră: lipsa de sensibilitate, viteza mică de răspuns și efectul de îmbătrânire.

1.9.3.4. Fotocelula.

Fotocelula este construită dintr-un tub de cuarț sau de sticlă, vidat sau umplut cu un gaz inert la presiune scăzută. În interiorul tubului se găsește un catod acoperit cu un strat metallic fotosensibil și un anod în formă de inel, sau un simplu fir construit din sârmă (fig.36). Între catod și anod se aplică o tensiune continuă, care poate fi cuprinsă între 40 și 250 V. Sub acțiunea luminii, fotocatodul emite electroni care sunt colectați de anod și dau naștere în circuitul exterior unui curent.

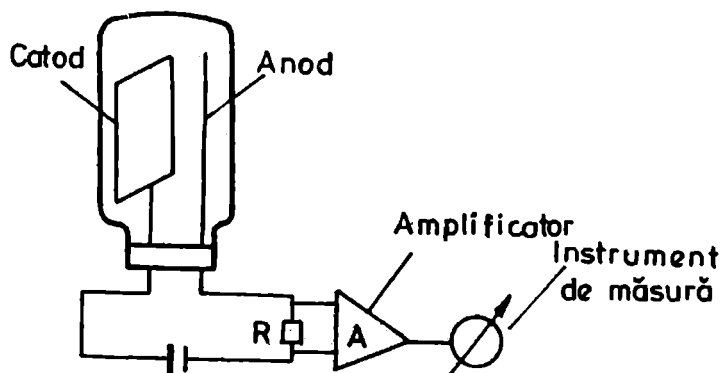


Fig.36. Reprezentarea schematică a unei fotocelule.

Stratul metalic fotosensibil al catodului este construit din amestecuri de metale alcaline cu alte metale sau oxizi. De exemplu catodul Ag-O-Cs, este construit dintr-un strat de argint si unul de cesiu separate printr-un amestec al oxizilor lor.

Se construiesc fotocatozi de forma K-Cs-Sb, Na-K-Cs-Sb, Ga-As, Ga-As-P, care acopera domeniul ultraviolet si vizibil. La fotocelule, fotocurentul care la nastere este slab si trebuie amplificat. Pentru a obtine un semnal suficient de intens este necesara o intensitate mai mare a fluxului luminos ce cade pe fotocelula. Acesta implica o largire a fantei monocromatorului. Prin deschiderea mai mare a fantei monocromatorului creste intensitatea radiatiilor dar scade monocromaticitatea lor. Din acest motiv fotocelulele se folosesc la aparatele construite pentru masuratorii de serie, care au fanta monocromatorului relativ larga.

1.9.3.5. Fotomultiplicatori.

Fotomultiplicatorul contine in interiorul unui tub de cuarț vidat, un fotocatod, un anod si mai multi electrozi numiti **dinode**.

Dinodele se introduc intr-un circuit electric, astfel incat fiecare dinoda sa se gaseasca la o tensiune mai pozitiva decât aceea anterioara ei.

Fluxul luminos ce cade pe catod produce electroni primari, care sunt atrasi de prima dinoda si dau nastere la electroni secundari. Electronii secundari sunt amplificati de urmatoarele dinode astfel incat intensitatea curentului la anod este:

$$I_A = I_K \delta^{(n+1)} \quad (34)$$

unde:

I_A - intensitatea curentului la anod;

I_K - intensitatea curentului la catod;

δ - coeficient de emisie electronica;

n - numarul dinodelor.

Coeficientul de emisie electronica este dependent de compozitia chimica a dinodelor si de energia electronilor primari.

Amplificarea curentului in interiorul fotomultiplicatorului este de ordinul 10^6 .

Dinodele în fotomultiplicatori pot fi așezate liniar sau circular (fig.37).

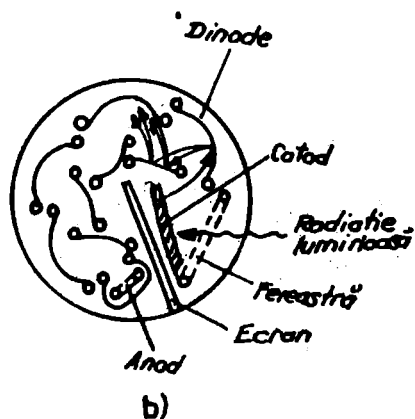
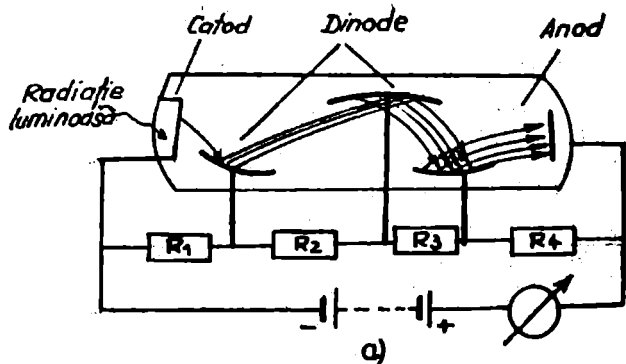


Fig.37. Fotomultiplicatori și dispunerea dinodelor

- (a) - liniar;
- (b) - circular.

Fotomultiplicatorii au un timp de răspuns foarte scurt, de ordinul nanosecundelor și o sensibilitate foarte ridicată de ordinul 20 A/lm. (lm - lumen). Aceste însușiri îi fac să fie folosiți cu precădere în

constructia aparatelor spectrale de emisie si absorbtie atomica, existand posibilitatea automatizarii analizei spectrale.

Fotocelulele si fotomultiplcatorii, folositi ca receptori fotoelectrici in spectrometria atomica de emisie, scad timpul de analiza, in comparatie cu receptorul fotochimic, placa spectrala, evitandu-se operatiile de prelucrare a placii si de evaluare a inegririi liniilor spectrale.

1.9.3.6. Detectorii cu gaz.

Detectorii cu gaz sunt de doua feluri: contori Geiger- Müller si contori proportionali.

Contorul Geiger-Müller este construit dintr-un cilindru metalic, care constituie catodul si un fir metalic asezat dupa axa centrala a cilindrului, care constituie anodul. Contorul este umplut cu un amestec de argon si un agent de stingere a descarcarii (alcool etilic, eter, acetona). Cilindrul metalic este prevazut cu o fereastră construita dintr-un material ce lasa sa treaca radiatia X (fig.38).

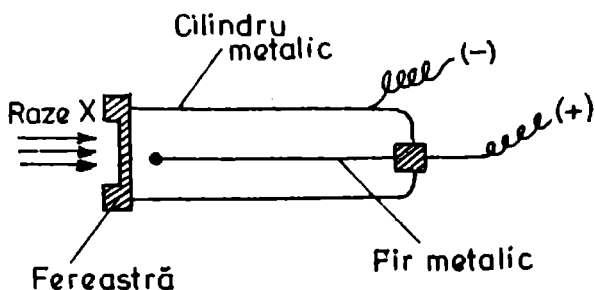


Fig.38. Contor Geiger-Müller.

Electrozii contorului sunt pusi sub tensiune de peste 1000 V.

Radiatia X ce pătrunde în contor produce ionizarea gazului, ionii pozitivi îndepărtându-se spre catod si electronii spre anod. Datorită ionizării gazului iau nastere la electrozi impulsuri electrice, ce sunt independente de energia razelor X.

Principalul dezavantaj al contorului îl constituie existenta timpului mort destul de mare (200 - 300 μ secunde). Timpul mort este timpul în care detectorul nu mai este sensibil față de altă cantitate de radiatie X, datorită deplasării mai lente a ionilor pozitivi spre catod si ecranării un anumit timp a anodului.

Contorii proporționali funcționează la fel ca și contorii Geiger-Müller. Se deosebesc prin construcție, fereastra prin care pătrunde radiația X fiind situată lateral. Contorul proporțional are avantajul că are timpul mort mai mic de 1 μ secundă și impulsurile electrice sunt proporționale cu energia radiației X.

1.9.3.7. Detectori cu scintilație.

Detectorul cu scintilație este construit dintr-un cristal de iodură de sodiu sau cesiu activat cu iodură de talu și un fotomultiplicator (fig.39).

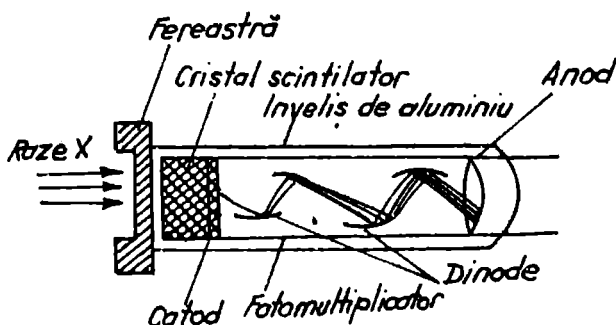


Fig.39. Detector cu scintilație.

Cristalul devine fluorescent sub acțiunea radiațiilor X și emite scintilația. Scintilația este preluată de fotomultiplicator și transformată în fotocurent.

Timpul mort al detectorului este 0,5 μ secunde și scintilația este proporțională cu energia radiației X incidente.

1.9.3.8. Detectori cu semiconductori.

Detectorul cu semiconductori constă dintr-un cristal de germaniu sau siliciu impurificat cu litiu. Se formează o joncțiune de tip p - n. Detectorul se pune sub o tensiune de 300 - 900 V. Prin detector va trece numai curentul rezidual care apare în urma formării prin efect termic a perechilor electron-gol. Trecerea radiației X prin detector va duce la creșterea apreciabilă a perechilor electron-gol. În circuit au naștere pulsuri, direct proporționale cu energia radiației X.

Semnalul electric al detectorului este mai mic decât la detectorii cu gaz sau scintilație și pentru a fi măsurat trebuie amplificat.

Detectorii cu gaz, cù scintilație și cu semiconductori sunt folosiți în spectrometria de emisie și absorbție a razelor X.

1.9.4. Sisteme de evaluare folosite în spectrometria de emisie și absorbție atomică

Sistemele de evaluare folosite în spectrometria de emisie și absorbție atomică depind de receptorii folosiți și gradul de automatizare al aparatului. Aceste sisteme pot fi separate sau incluse în aparatele spectrale.

1.9.4.1. Dispozitive folosite la stilometre.

Aparatele folosite în spectrometria de emisie atomică în vizibil se numesc **stilometre** și folosesc ca sisteme de evaluare un dispozitiv ce permite formarea în câmpul ocularului a două imagini.

La un stilometru fasciculul de radiații după ce a trecut prin sistemul de dispersie este împărțit în două părți egale. În ocular apar două imagini alăturate: ale spectrului elementului de analizat și ale spectrului unui al doilea element din probă, cu concentrație mare, constantă, numit **standard intern**. Una din imagini se deplasează astfel încât una din liniile elementului de analizat să fie adusă lângă o linie de referință a standardului intern. În calea fasciculelor luminoase se introduc niste filtre cenusii a căror transmisie variază gradat, cu scopul de a egaliza intensitățile celor două linii, care se compară. Prin citirea gradatelor la care a fost deplasat filtrul se poate aprecia raportul intensităților celor două linii.

La aparatele spectrale care folosesc ca sistem de recepție placa spectrală, pentru interpretarea spectrelor din punct de vedere calitativ și cantitativ, se folosesc ca sistem de evaluare: **spectroproectorul, microscopul comparator și microfotometrul.**

1.9.4.2. Spectroproectorul.

Spectroproectorul, a cărui schemă este prezentată în fig.40, se folosește în analiza calitativă și are rolul să proiecteze pe o suprafață plană imaginea mărită de mai multe ori a spectrului de pe placa spectrală. Puterea de mărire a spectroproectorului provenit de la spectrograful Q-24 este de 20 ori.

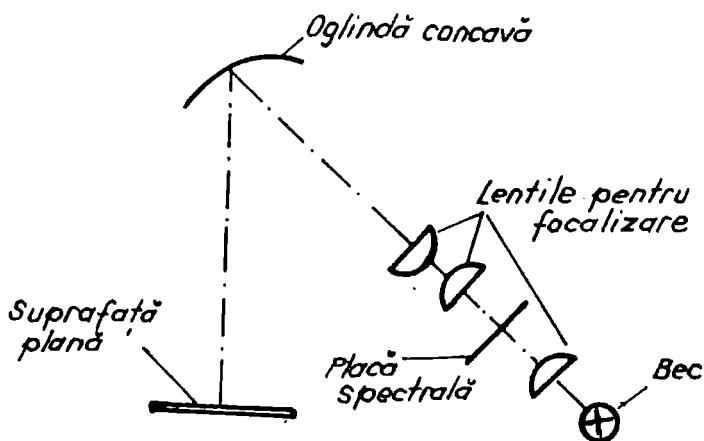


Fig.40. Schema spectroproectorului.

1.9.4.3. Microscopul comparator.

Microscopul comparator este un aparat utilizat pentru citirea exactă a distanțelor dintre liniile spectrale de pe placa spectrală. Distanța de măsurat este comparată cu o scală milimetrică.

1.9.4.4. Microfotometrul

Microfotometrul numit și densitometru este un aparat folosit pentru evaluarea înregistrării D a unei linii spectrale și este folosit în analiza cantitativă. Schema microfotometrului este prezentată în fig.41. Cu ajutorul oglinzilor, lentilelor condensatoare și prismelor, fluxul luminos de la bec trece prin placa spectrală și în același timp luminează și scala galvanometrului. Fluxul luminos este transformat de fotocelulă în fotocurent, care produce rotirea oglinzii galvanometrului și deplasarea scalei pe ecran.

La aparatele ce folosesc receptori fotocelule sau fotomultiplicatori, fotocurentul rezultat este măsurat direct de un galvanometru sau este preluat de un amplificator electronic și apoi măsurat de un instrument de măsură.

Aparatele spectrale moderne, au posibilitatea să determine mai multe elemente. Pentru fiecare element de analizat se selectează o

linie spectrală care se proiectează pe o fantă, în spatele căreia se găsește un fotomultiplicator. Numărul fotomultiplicatorilor este egal

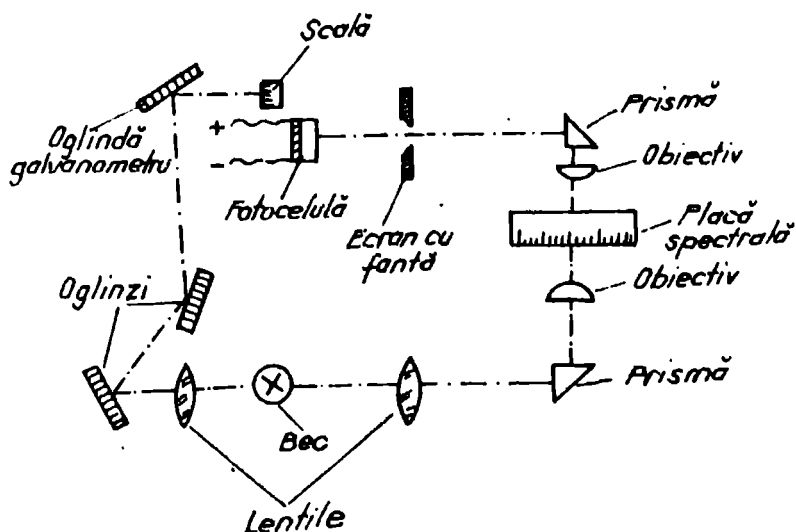


Fig. 41. Schema microfotometrului.

cu numărul elementelor, plus unu pentru linia standardului intern. Fotocurenții rezultați sunt comparați cu fotocurenții de referință. Înmagazinarea, compararea și transformarea fotocurenților în concentrație se face de calculator. Rezultatul apare bătut la mașină de către terminalul calculatorului. În plus calculatorul poate fi programat pe baza unui program de analiză, care ajută la optimizarea parametrilor operaționali.

La aparatele folosite în spectrometria de absorbție atomică, fotocurentul este amplificat și măsurat fie de un galvanometru ce are o scală gradată atât linear în transmisii ($T\%$) cât și logaritmice în valori ale absorbției ($A = \log 1/T$), fie cu ajutorul unui înregistrator.

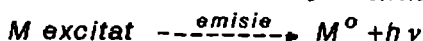
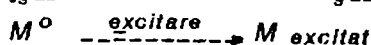
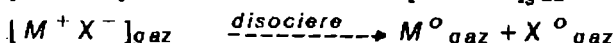
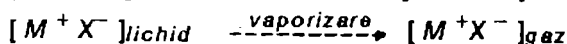
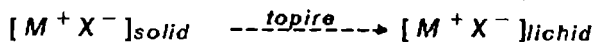
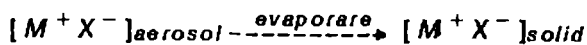
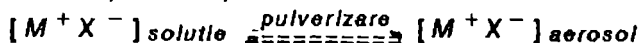
1.10. METODELE ALE SPECTROMETRIEI ATOMICE.

1.10.1. Spectrometria atomică de emisie în flacără.

1.10.1.1. Principiul metodelor.

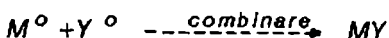
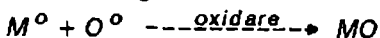
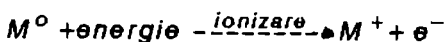
Această metodă este cunoscută sub denumirea de flamfotometrie sau flamspectrometrie. Metoda folosește ca sursă de excitare flacăra, unde se introduc sub formă de aerosoli sărurile metalelor. Flacăra fiind o sursă de excitare cu energii joase s-a folosit inițial pentru excitarea și determinarea concentrației metalelor alcaline și alcalino-pământoase. Prin perfecționarea aparatului, metoda s-a extins la determinarea și a altor metale.

Temperatura flăcării asigură evaporarea solventului, topirea și evaporarea sării, disocierea moleculelor și excitarea atomilor formați. Dacă considerăm o sare a unui metal monovalent în solvent apos, aceste etape se prezintă astfel:



Revenirea atomilor excitați la starea fundamentală, sau alte stări energetice se face prin emisia unor radiații, $h\nu$, care sunt apoi analizate de un spectrometru. Intensitatea acestor radiații este o măsură a concentrației atomilor respectivi în flacără.

Procese nedorite ce pot avea loc în flacără sunt:



unde O este oxigenul și Y un atom străin. Ionizarea, oxidarea și combinarea reduc sau chiar elimină populația atomică a metalului, aceste fenomene fiind surse de erori în analiza cantitativă.

Intensitatea radiației emise, este proporțională cu numărul atomilor n , care emit lumina într-o unitate de timp și cu energia fotonilor emisi ($h\nu$):

$$I = n h \nu \quad (35)$$

Dacă numărul total al atomilor în unitatea de volum este N_0 , iar numărul atomilor excitați la nivelul de energie E_n este N_n și considerăm că sistemul este în echilibru termic, se poate aplica sistemului relația lui Maxwell-Boltzmann (relația 8). Posibilitatea ca un atom excitat la starea E_n să treacă în unitatea de timp prin emisie de energie în starea fundamentală E_0 este exprimat prin coeficientul de probabilitate a lui Einstein, A_{n0} . Intensitatea liniei spectrale corespunzătoare unei treceri de la E_n la E_0 va fi proporțională cu acest coeficient. Numărul atomilor n corelat cu A_{n0} și N_n este:

$$n = A_{n0} \cdot N_n \quad (36)$$

Combinând relațiile 35, 36 și 8, se obține intensitatea liniei spectrale:

$$I = h \nu A_{n0} N_0 \frac{g_n}{g_0} e^{-\frac{E_n - E_0}{KT}} \quad (37)$$

Relația (37) arată că intensitatea liniei spectrale va fi mai mare pentru tranziții între nivelele energetice apropiate și va crește cu temperatura.

În spectrometria de emisie atomică în flacără tranzițiile cele mai probabile sunt între nivelul energetic fundamental și nivelul energetic cel mai apropiat (E_1). Linii corespunzătoare acestor tranziții se numesc **linii de rezonanță** și sunt situate pentru metalele alcaline la lungimi de undă mari (energii mici). De exemplu linia de rezonanță a sodiului este la 589 nm, a potasiului la 767 nm, a cesiului la 852,1 nm.

În tabelul 3 sunt date valorile raportului N_n/N_0 calculat pe baza relației (8) și liniile de rezonanță pentru sodiu, calciu și zinc. Din acest tabel se observă că raportul N_n/N_0 are valori foarte mici și diferite de la element la element.

Tabelul 3. Valoarea raportului N_n/N_0 și liniile de rezonanță pentru sodiu, calciu și zinc.

| Element | Linia de rezonanță | N_n/N_0 | |
|---------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | 2000 °K | 3000 °K |
| Na | 589 | $9,86 \cdot 10^{-6}$ | $5,88 \cdot 10^{-4}$ |
| Ca | 422,7 | $1,21 \cdot 10^{-7}$ | $3,69 \cdot 10^{-5}$ |
| Zn | 213,8 | $7,29 \cdot 10^{-15}$ | $5,50 \cdot 10^{-10}$ |

La 2000 °K între sodiu și zinc există o diferență de nouă ordine de mărime. Rezultă că flamfotometria este aplicată cu rezultate bune la elementele care emit în vizibil (lungimi de undă mari, E_n mic). Din tabelul 3 se constată că raportul N_n/N_0 crește cu creșterea temperaturii. În flamfotometrie acest raport nu poate fi mărit mult, deoarece temperatura maximă a flăcării nu depășește 3110 °C (tabelul 2, capitolul 1.9.1.1.). Flacăra ca sursă de atomizare și excitare a atomilor formați este prezentată în același capitol.

1.10.1.2 Aparatură folosită în spectrometria atomică de emisie în flacără.

Aparatele folosite în spectrometria atomică de emisie în flacără se numesc **flamfotometre**, dacă folosesc ca sisteme de dispersie a radiațiilor filtrele, sau **flamspectrometre** dacă folosesc monocromatoarele cu prisme sau rețele de difracție. Schema optică a unui aparat utilizat în spectrometria de emisie în flacără este prezentat în fig. 42. După cum se observă din fig. 42, un flamspectrometru se compune din următoarele părți: dispozitivul de atomizare și excitare a atomilor formați, monocromator, receptor și sistem de evaluare. Cu excepția primului dispozitiv, format din sistem de introducere a gazelor și reglare a debitelor de gaz (carburant și comburant), pulverizator și arzător, celelalte părți componente sunt comune aparatelor de analiză optică.

Introducerea probei în flacără se face cu ajutorul pulverizatorului, care trimite proba sub formă de aerosoli în arzător. Există arzătoare cu injecție directă și arzătoare cu gaze preamestecate (fig. 43).

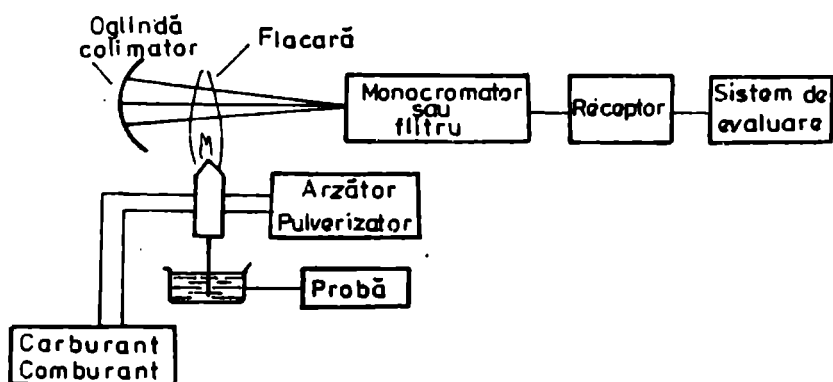


Fig.42. Schema unui flamspectrometru (flamfotometru).

La arzătoarele cu injectare directă, gazele (carburant și comburant) vin în contact direct în flacără unde este antrenată proba sub formă de aerosoli.

La arzătoarele cu gaze preamestecate, carburantul și comburantul se introduc într-o cameră de amestecare împreună cu proba pulverizată. Pulverizatorul este montat la camera de ardere și este identic cu cel de la arzătorul cu injectare directă. În fața pulverizatorului se găsește o bilă de sticlă, care are rolul de a dispersa soluția pulverizată.

La flamspectrometru sistemele de dispersie a radiațiilor sunt filtrele de interferență. Acestea permit trecerea unei cantități mari de lumină și folosirea unor receptori mai puțin pretențioși, cum sunt fotoelementele cu seleniu.

La flamspectrometre separarea radiațiilor se face cu prisme sau rețele de difracție și recepția cu fotomultiplicatori.

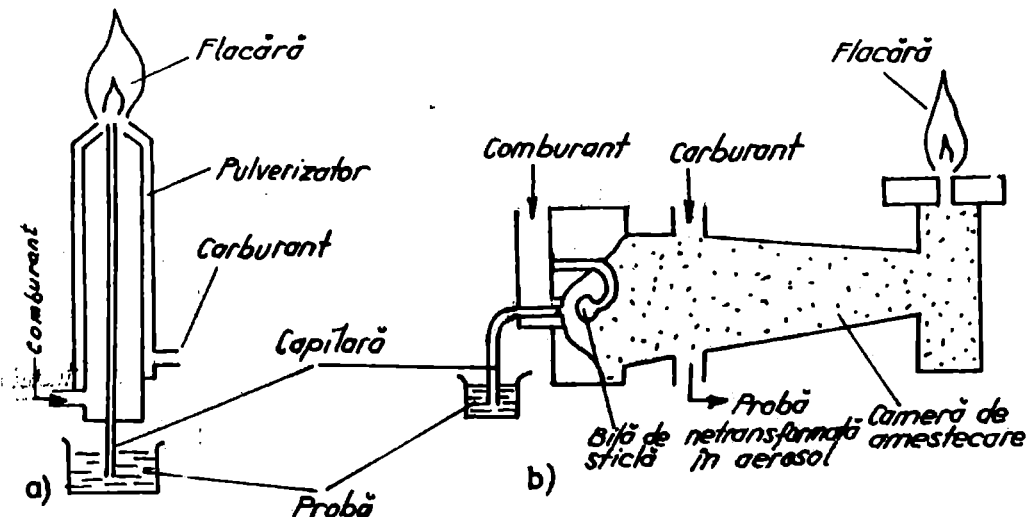


Fig. 43. Tipuri de arzătoare:

- a) cu injectare directă a gazelor,
 b) cu gaze preamestecate.

1.10.1.3. Analiza cantitativă în spectrometria atomică de emisie în flacără.

Metodele cele mai des folosite în spectrometria atomică de emisie în flacără sunt metoda curbel de etalonare și metoda adaosurilor standard.

Metoda curbel de etalonare constă în utilizarea unei soluții de concentrație cunoscută, a substanței de analizat. Din această soluție denumită **soluție standard** sau **etalon primar**, se prepară o serie de soluții etalon prin diluare. Cu ajutorul acestei serii etalon se stabilește o curbă de etalonare, reprezentând pe ordonată intensitatea radiației emise și pe abscisă concentrația soluțiilor etalon. Se măsoară apoi intensitatea radiației emise pentru proba cu concentrație necunoscută și din curba de etalonare se determină prin interpolare această concentrație.

La metoda curbel de etalonare soluțiile etalon trebuie să conțină și alte substanțe prezente în soluțiile de analizat care pot modifica emisia componentului de determinat (efect de matrice). Aceasta se realizează ușor la analizele de serie ale soluțiilor de același fel.

Aparatele moderne, flamspectrometrele, permit amplificarea semnalului de la detector, astfel încât valoarea indicată de instrumentul de măsură să coincidă, numeric, cu concentrația soluției standard. De exemplu, pentru o soluție de sodiu de 100 μg/ml instrumentul se reglează la numărul 100. Dacă se lucrează într-un interval de concentrație în care curba de etalonare este liniară, se citește pentru o probă, direct concentrația.

Metoda adaosurilor standard se aplică în situațiile în care componentul de determinat este în concentrație mică și matricea chimică nu se menține aproximativ constantă la probele de analizat. Prin matrice chimică se înțelege prezența tuturor ionilor din soluție ce însoțesc elementul de analizat.

În metoda adaosurilor standard cu aducere la volum constant se determină intensitatea radiației emise pentru probă (I_x) și pentru o serie de soluții constând tot din proba de analizat la care s-au adăugat cantități crescânde și cunoscute (C_{adaos}) din elementul de determinat. Toate soluțiile se aduc la același volum. Influența matricei chimice va fi aceeași în toate soluțiile, volumul soluției cu probă fiind constant în toate determinările.

Se reprezintă grafic intensitatea radiației emise pentru proba de analizat și pentru proba cu adaos și se determină concentrația probei, fie prin calcul, fie prin metoda grafică. Intensitatea radiației emise este direct proporțională cu numerele de pe scala galvanometrului. Prin calcul se poate determina concentrația probei necunoscute (C_x) cu relația:

$$\frac{C_x}{C_{ad.}} = \frac{I_x}{I_{(x+C_{ad.})} - I_x} \quad (38)$$

unde I_x este intensitatea radiației emise pentru concentrația probei C_x ; $I_{(x+C_{ad.})}$ este intensitatea radiației emise pentru probă la care s-a adăugat o concentrație cunoscută $C_{ad.}$

Prin metoda grafică, se construiește curba de etalonare (fig. 44), și se prelungeste până întâlnește abscisa. Concentrația se citește direct în punctul de intersecție al dreptei cu abscisa, valoarea numerică fiind luată pozitiv.

În analiza cantitativă în spectrometria atomică de emisie concentrația se determină fără erori prea mari dacă răspunsul aparatului este funcție liniară de concentrație. Toate dificultățile care afectează

emisia atomică în flacără sunt cunoscute sub denumirea de interferente.

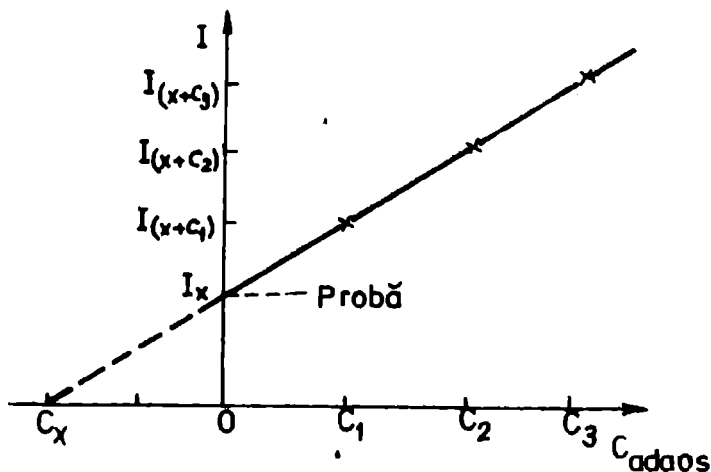


Fig. 44. Curba de etalonare în metoda adaosurilor standard.

1.10.1.4. Interferente în spectrometria atomică de emisie în flacără.

Interferentele legate de pulverizare sunt corelate cu variația tensiunii superficiale și a gradului de vâscozitate a soluțiilor. Creșterea tensiunii superficiale și a vâscozității micșorează emisia în flacără. Folosirea metodei adaosului standard rezolvă în mare măsură acest gen de interferente.

Interferente cauzate de prezența unor anioni ca fosfat, sulfat, oxalat se întâlnesc la determinarea flamfotometrică a metalelor alcalino-pământoase. Aceste metale formează cu ionii prezenti, compusi greu volatili și puțin disociați în flacără.

Eliminarea acestor interferente se face prin adăugarea unor cationi care dau cu anionii respectivi compusi mai stabili. De exemplu lantanul formează cu acești anioni compusi mai stabili decât calciu, care se atomizează în flacără.

Reducerea intensității emisiei, poate fi cauzată și de ionizare, fenomen nedorit în flamfotometrie. De exemplu ionizarea sodiului este regresată prin introducerea în soluție a ionilor de potasiu în concentrație mare. Prin ionizarea potasiului, crește presiunea electronică și echilibrul de ionizare al sodiului este regresat, mărindu-se numărul de atomi de sodiu ce pot fi excitați.

La concentrații mari de element analizat, apare fenomenul de **autoabsorbție**, care duce la micșorarea intensității radiației emise. La autoabsorbție, radiația emisă de atomii din mijlocul flăcării va fi absorbită de atomii neexcitați din zona periferică a flăcării. Micșorarea concentrației prin diluție elimină această eroare.

Modificarea intensității datorată altor elemente se numește **efect de matrice** și a fost prezentat la metoda adaosului standard.

Interferențele spectrale, se datoresc suprapunerii liniilor elementelor de determinat cu benzi sau linii ale altor elemente. De exemplu banda de emisie a CaOH situată la 554 nm se suprapune cu linia de rezonanță a bariului situată la 553,480 nm, linia strontiului de la 553,481 nm cu linia de rezonanță a bariului de la 553,480 nm. Linii sau benzi interferente pot proveni de la radicalii formați din gazele de ardere (vezi flacăra, cap. 1.9.1.1.).

Folosirea unor flamspectrometre, prevăzute cu monocromator, permite eliminarea în cea mai mare parte a acestor interferențe.

1.10.1.5. Aplicații analitice ale spectrometriei atomice de emisie în flacăra.

Spectrometria atomică de emisie în flacăra este o metodă folosită pentru determinarea elementelor alcaline și alcalino-pământoase în ape, cimente, sticlă, produse alimentare, produse biologice, sânge, produse petroliere.

Prin perfecționarea aparatului, această metodă s-a extins la analiza a 45 de elemente.

Sensibilitatea spectrometriei atomice de emisie în flacăra se definește astfel: cantitatea minimă de substanță ce se poate determina, care să producă o deviație de o unitate pe scala instrumentului de măsură. Se exprimă în $\mu\text{g/ml}$ și se notează cu S. Pentru sodiu este 0,001 $\mu\text{g/ml}$, pentru potasiu 1,7 $\mu\text{g/ml}$, pentru calciu 0,07 $\mu\text{g/ml}$, pentru magneziu 1 $\mu\text{g/ml}$, pentru litiu 0,067 $\mu\text{g/ml}$. Se observă că cea mai mare sensibilitate o are sodiu.

1.10.2. Spectrometria atomică de emisie în arc, scântela electrică și plasmă.

1.10.2.1. Principiul metodei.

Spectrometria atomică de emisie în arc, scântela electrică și plasmă se ocupă cu obținerea spectrelor de emisie și interpretarea lor în vederea determinării compoziției chimice calitative și cantitative a unei probe.

Principiul teoretic privind emisia atomică în vizibil și ultraviolet a fost prezentat în capitolul 1.5.

Temperaturile mari asigurate de sursele de excitație, arcul electric, scântea electrică și torta cu plasmă, asigură evaporarea unei porțiuni din probă, disocierea ei în atomi, excitația atomilor și obținerea spectrelor atomice, formate din linii înguste. Analiza calitativă se bazează pe determinarea lungimilor de undă a acestor linii spectrale, iar analiza cantitativă se bazează pe determinarea intensității lor.

Intensitatea liniei spectrale este dată de relația (37) dedusă la capitolul 1.10.1. Din această relație se observă că intensitatea liniei spectrale este dependentă de temperatură și de concentrația atomilor, N_0 .

1.10.2.2. Aparatură folosită în spectrometria atomică de emisie în arc, scântea electrică și plasmă.

Schema generală a unui aparat este aceea reprezentată în fig. 45. și este formată din sursă de radiație, monocromator, receptor și sistem de evaluare. Aceste părți componente au fost prezentate în capitolele anterioare.

În spectrometria de emisie, arcul și scântea electrică au loc între electrozi, unde se introduce proba în stare solidă sau lichidă. În cazul analizei unor metale și aliaje, electrozii pot fi confecționați din bare de probă. Probele solide sub formă de pulbere sunt plasate într-un crater practicat într-un electrod de grafit. Probele care nu sunt bune conductoare de electricitate se amestecă cu cărbune spectral. Probele lichide se evaporă pe suprafața unor electrozi de cărbune, se introduc într-un crater poros sau sunt antrenate de un disc rotativ care se rotește în soluția de analizat. În toate cazurile, contraelectrodul este din cărbune spectral. În fig. 45. sunt prezentate diverse forme de electrozi.

În funcție de receptorul de radiație utilizat, ochiul, placa spectrală, fotodetectorii, aparatul spectral se numește **spectroscop**, **spectrograf**, **spectrometru**.

La spectrografe se înregistrează, pe placa spectrală tot spectrul sau domeniul largi ale acestuia. La spectrometre se recepționează separat fiecare linie spectrală care intersectează.

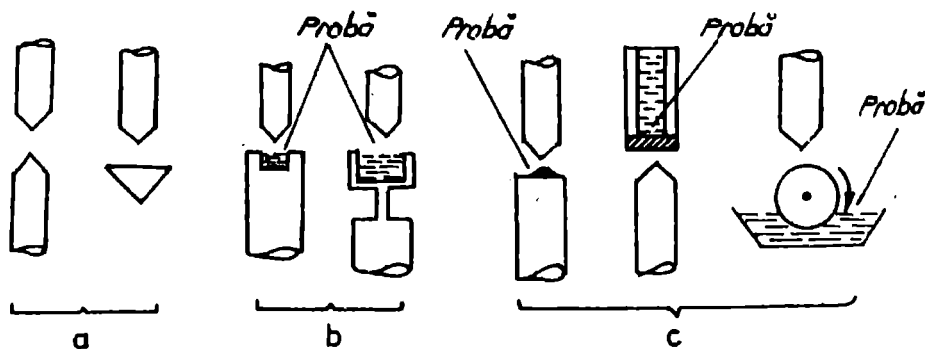


Fig. 45. Forme de electrozi.

- a - pentru metale;
- b - pentru pulberi;
- c - pentru solutiil.

În fig. 46. este prezentată schema optică a spectrografului Q - 24. Aparatul Q - 24, are optică de cuarț, este folosit pentru înregistrarea spectrelor în domeniul ultraviolet și parțial în vizibil (220-460 nm), având o dispersie medie.

Spectrometrele pot fi cu analiză secvențială și simultană.

Spectrometrele cu analiză secvențială au două canale de măsurare a intensității radiațiilor: unul fix și unul mobil. Fotomultiplicatoarele plasate pe canalul fix, măsoară intensitatea liniei etalonului intern, iar fotomultiplicatorul mobil înregistrează intensitatea liniilor elementelor de determinat.

Spectrometrele cu analiză simultană au atâtea canale, câte elemente urmează să analizeze, plus unul pentru linia etalonului intern. La fiecare fantă de lesire a canalului se găsește un fotomultiplicator. Spectrometrele cu analiză simultană se numesc **cuantometre**.

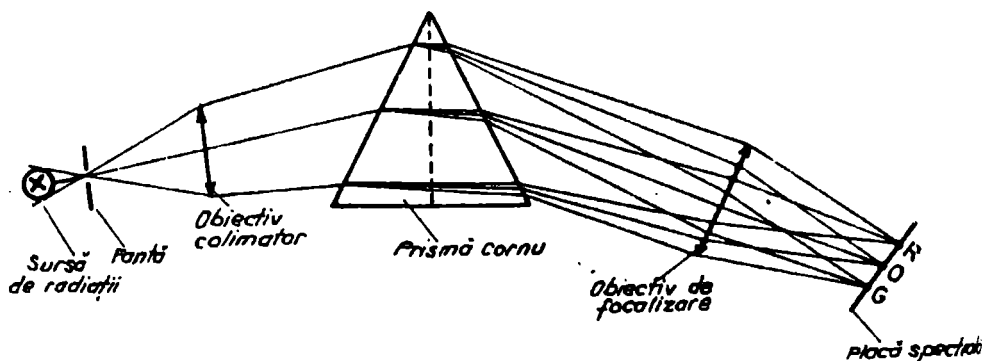


Fig. 46. Schema optică a spectrografului Q - 24.

1.10.2.3. Analiza calitativă.

Analiza calitativă constă în identificarea elementelor, după lungimile de undă caracteristice ale radiațiilor emise.

Determinarea lungimilor de undă se face prin comparare cu un spectru de referință, la care lungimile de undă sunt determinate cu multă precizie. Spectrul de referință cel mai des folosit în acest scop este spectrul fierului, care are multe linii.

Se trasează pe placa spectrală, spectrul fierului și spectrul probei. Dacă o linie situată la lungimea de undă necunoscută, λ_x , cade între două linii ale fierului (fig. 47.) cu lungimi de undă cunoscute λ_1 și λ_2 se măsoară cu ajutorul microscopului comparator distanțele între liniile spectrale și se calculează λ_x cu relația:

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{p_2 - p_1} \cdot (p_x - p_1) \quad (39)$$

unde: $p_2 - p_1$ și $p_x - p_1$ sunt distanțele în milimetri.

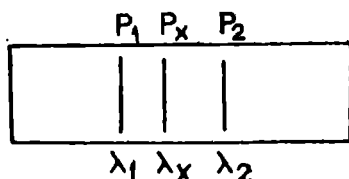


Fig. 47. Determinarea lungimii de undă cu microscopul comparator.

După determinarea lungimii de undă se determină căru element aparține linia, folosind tabele de linii spectrale.

Metoda cea mai utilizată în analiza calitativă este metoda **spectrelor de comparație**. În cadrul acestei metode spectrografele sunt însoțite de atlase spectrale. Pe fiecare placă este reprodus spectrul fierului și sunt indicate prin linii, locurile unde pot să apară liniile spectrale ale tuturor elementelor.

La analiza unei probe ce conține elemente necunoscute, se înregistrează pe placă spectrală, scala aparatului, spectrul fierului și spectrul probei. După dezvoltare și uscarea plăcii se pune placa la spectroproector și se suprapune spectrul fierului proiectat de pe placă cu cel din atlasul de spectre, se identifică apoi liniile spectrului probei de analizat. Prezența unui element se consideră sigură dacă au fost identificate cel puțin trei linii.

La analiza calitativă, ca sursă de excitație se folosește mai mult arc electric de curent continuu, deoarece spectrul de arc constă din puține linii, liniile de rezonanță, care sunt în schimb foarte intense. Se pot intensifica astfel elemente aflate în concentrații foarte mici.

1.10.2.4. Analiza semicantitativă

Metodele folosite în analiza semicantitativă apreciază ordinul de mărime al concentrației unui element din probă.

1.10.2.4.1. Metoda ultimelor linii.

Liniiile ultime sunt liniiile care se mențin în spectru la micșorarea repetată a concentrației elementului, prin diluare și dispar ultimele. Cunoșcând concentrațiile limită la care dispar liniiile ultime, se poate aprecia concentrația elementului studiat, prin existența sau absența acestor linii.

1.10.2.4.2. Metoda spectrelor de comparație.

Această metodă constă în comparația vizuală a unui spectru de concentrație necunoscută cu o serie de spectre etalon de concentrație cunoscută și compoziție identică produsului studiat.

1.10.2.4.3. Metoda atenuatorului în trepte

Atenuatorul în trepte, prezentat în capitolul 1.9.3.2. se folosește la reducerea intensităților liniilor, într-un raport cunoscut.

La baza metodei stă principiul de obținere al înregistrărilor egale, ale liniei I_x a elementului analizat cu linia I_0 a standardului intern-element de concentrație cunoscută și constantă atât în etalonare cât și în probă. În cazul în care $I_x \neq I_0$, se pot obține înregistrări identice, când lumina de la prima linie va fi atenuată de T_1 ori, iar cea de la a doua de T_2 ori. Se identifică în spectrele etaloanelor și probelor, treptele în care înregistrarea liniei analitice este identică cu a liniei de comparație.

1.10.2.4.4. Metoda diluției.

Metoda diluției constă în înregistrarea spectrelor unei probe, cu elemente de concentrație cunoscută, prin diluare cu grafit de 1, 10, 100, 1000 ori, și comparația înregistrărilor liniilor elementelor în urme, cu o serie de spectre etalon de concentrație cunoscută (1 - 1000 p.p.m.) din fiecare element.

1.10.2.4.5. Metoda sectorului logaritmic.

Metoda sectorului logaritmic constă în înregistrarea spectrelor cu ajutorul unui disc a cărui margine este tăiată astfel încât urmează o curbă logaritmică și se rotește în fața fantei de intrare a spectrografului (fig. 48-a).



Fig.48. Sectorul logaritmîc (a) și spectrul liniilor pentru diverse concentrații (b).

Deoarece îngrîirea plăcii este funcție logaritmîcă de intensitatea radiației (relația 33), liniile spectrale vor avea forma unor pene (fig.48-b); a căror înălțime este direct proporțională cu concentrația elementului de analizat.

Concentrația unei probe necunoscute se determină prin compararea înălțimii L_x cu înălțimile unor etaloane.

1.10.2.4.6. Metoda liniilor omoloage.

Această metodă se bazează pe constatarea egalității între îngrîirea elementului de determinat și aceea a standardului intern. Aceste linii de intensități egale se numesc linii omoloage. Se stabilesc perechi de linii omoloage pentru diverse concentrații cunoscute ale elementului de analizat și se compară cu liniile omoloage ale aceluiași element de concentrație necunoscută.

1.10.2.5. Analiza cantitativă.

Analiza cantitativă se bazează pe determinarea intensității radiației emise de sursă, între intensitatea liniei emise și concentrația elementului în sursa de radiație existînd relația:

$$I = m C^n \quad (40)$$

unde I este intensitatea liniei emise,
 m - este un coeficient ce depinde de condițiile de excitație și de structura probei,
 n - factor de absorbție,
 C - concentrația elementului care a emis radiația de intensitate I .

Prin logaritmare relației (40) se obține:

$$\log I = \log m + n \log C \quad (41)$$

În practică, termenii m și n nu se pot determina pentru a construi o curbă de etalonare reprezentând intensitatea radiației emise funcție de concentrația elementului. Acest neajuns se poate înlătura folosind metoda standardului intern sau **etalonului intern**.

Standardul intern este un element ce se introduce în concentrație constantă în probe și-n etaloane. După înregistrarea spectrului se selectează două linii spectrale, a elementului de analizat, numită linie analitică, și a standardului intern. Se măsoară raportul intensităților între linia analitică și linia standardului intern. Variația condițiilor de excitație va influența în egală măsură ambele linii, încât la o concentrație dată raportul intensităților rămâne constant.

Elementul folosit ca standard intern trebuie să aibă concentrația constantă, condiții de excitație apropiate de cele ale elementului de analizat, condiții de volatilizare identice, o autoabsorbție foarte slabă a liniei spectrale, să fie absent în probă, să aibă puritate mare și linii spectrale apropiate de ale elementului de analizat. Cel mai des se folosește ca standard intern elementul de bază din probă. De exemplu la analiza oțelurilor și a fontelor se alege ca standard intern fierul.

Dacă notăm cu I_x și I_e intensitățile liniilor corespunzătoare elementului de dozat și standardului intern, conform relației (40) se obține:

$$I_x = m_x C_x^{n_x} \quad (42)$$

$$I_e = m_e C_e^{n_e}$$

sau

$$\frac{I_x}{I_e} = \frac{m_x}{m_e} \frac{C_x^{n_x}}{C_e^{n_e}} \quad (43)$$

În condiții de lucru identice $n_x = n_e = n$ și $m_x/m_e = M = \text{constant}$, relația (43) prin logaritmarea devine:

$$\lg I_x/I_e = K + n \lg C_x \quad (44)$$

unde: $K = \lg M - n \lg C_e$.

Relația (44) arată că între logaritmul raportului intensităților celor două linii și logaritmul concentrației elementului de dozat există o dependență liniară, folosită la trasarea unei curbe de etalonare cu probe de concentrații cunoscute.

În cazul folosirii plăcii spectrale ca receptor, înregistrarea D , dată de relația (33), este o măsură a intensității liniei spectrale.

Notând cu D_x înregistrarea pentru intensitatea liniei I_x și D_e , înregistrarea pentru intensitatea liniei I_e , diferența înregistrărilor va fi:

$$D_x - D_e = \Delta D = \gamma \log \frac{I_x}{I_e} \quad (45)$$

și prin corelare cu relația (44):

$$\frac{\Delta D}{\gamma} = K + n \log C_x \quad (46)$$

Reprezentarea grafică a valorilor lui ΔD , pentru probe cu concentrații cunoscute, dă curba de etalonare (fig.49) în spectrografie.

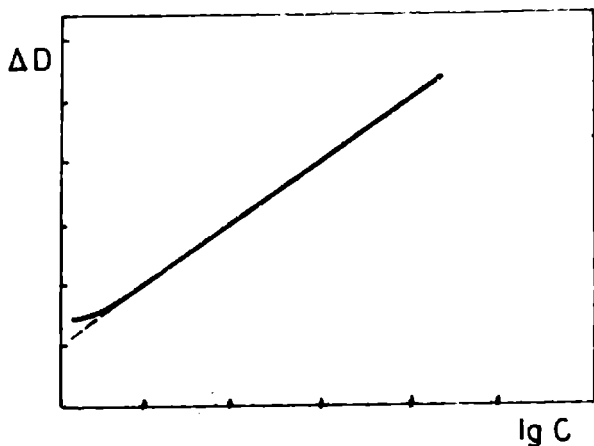


Fig. 49. Curba de etalonare în spectrografie.

La spectrometre, unde se folosesc ca receptori fotodetectori, răspunsul detectorului este proportional cu intensitatea liniilor spectrale. Se foloseste si-n acest caz metoda standardului intern. Dacă R_1 este răspunsul detectorului pentru linia analitică de intensitate I_x si R_2 pentru linia standardului intern I_e se obtine:

$$R_1 = K_1 I_x \text{ si } R_2 = K_2 I_e \quad (48)$$

Prin logaritizarea raportului răspunsurilor rezultă:

$$\log R_1/R_2 = K' + n \log C_x \quad (49)$$

unde:

$K' = K + \log K_1/K_2 = \text{ct.}$, K_1 și K_2 fiind constante ale aparatului.

Operatiile de înmagazinare a fotocurenților, de comparare, de stabilire a concentrației și afișare a rezultatelor se fac de un calculator atașat spectrometrului.

1.10.2.6. Aplicații analitice.

Spectrografele sunt folosite pentru analiza calitativă și cantitativă a diferitelor elemente din oțeluri, fonte, aliaje neferoase, minerale, minereuri, zguri, etc.

Spectrometrele, numite **cuantometre** sunt folosite în analizele de serie, ca de exemplu aliaje neferoase, zguri, etc. Cu aceste aparate se pot înregistra spectrele până la lungimi de undă de 200 nm. Spectrometrele numite **cuantovac**, au partea optică în vid, asigură înregistrarea spectrului sub 200 nm și sunt folosite pentru dozarea C, S, P, elemente ale căror linii spectrale sunt absorbite de aer. Aceste spectrometre se folosesc la analiza aliajelor feroase. Metalele și nemetalele pot fi analizate cu ajutorul spectrometrele care folosesc surse de excitație totuși cu plasmă. În plus aceste aparate, datorită temperaturii ridicate a plasmelor sunt folosite pentru determinarea elementelor în urme.

1.10.3. Spectrometria de absorbție atomică.

Legea lui Kirchhoff prezentată în capitolul 1.6. a fost folosită de Walsh, Alkemade și Millatz în anul 1955, pentru elaborarea principiului spectrometriei de absorbție atomică și a utiliza această metodă de analiză chimică în practica analitică.

Analiza chimică prin spectrometria de absorbție atomică are drept scop determinarea concentrației unui element dintr-o probă, prin măsurarea absorbției unei radiații electromagnetice, de o anumită lungime de undă, la trecerea acesteia printr-un mediu ce conține sub formă de vapori uniform distribuiți atomii liberi ai probei.

Absorbția măsurată este proporțională cu concentrația.

1.10.3.1. Principiul metodei.

Aducerea probei în starea atomică se realizează pe cale termică cu ajutorul unei flăcări, sau pe cale electrotermică cu ajutorul unui cuptor de atomizare. Temperatura flăcării sau a cuptorului nu depășesc 3000 °K. La această temperatură se poate considera că toți atomii metalelor se găsesc în starea energetică fundamentală E_0 . De exemplu pentru zinc conform relației lui Maxwell-Boltzmann și tabelului (3), la 3000 °K numai un atom este excitat în comparație cu

10^9 atomi aflați în stare energetică fundamentală. În consecință probabilitatea ca o radiație să fie absorbită, este mai mare decât probabilitatea de emisie.

Dacă prin vaporii atomici se trece radiația provenită de la o sursă continuă (nu de linii), din care monocromatorul izolează o anumită bandă, sensibilitatea măsurătorilor se va reduce mult, deoarece este extrem de dificil să se construiască un monocromator cu rezoluție de ordinul, $0,001$ nm, corespunzătoare semilărgimii liniilor de absorbție.

Spectrometria de absorbție atomică a înălțat aceste dificultăți din momentul construirii unor surse de radiații care emit spectre atomice de linii, a elementului care se determină. Aceste linii înguste sunt comparabile cu cele de absorbție care trebuie măsurate. Monocromatorul are rolul să izoleze linia care trebuie măsurată din celelalte linii ale spectrului atomic de linii. În fig. 50. este prezentat comparativ spectrul de linii al sursei de radiații (a) și spectrul de absorbție al unei probe (b).

În cazul absorbției atomice, absorbția integrată definită ca, $\int K_{\nu} d\nu$, este mărimea direct proporțională cu numărul de atomi pe cm^3 , N_{ν} , capabili să absoarbă radiația de frecvență ν :

$$\int k_{\nu} d\nu = \frac{\pi e^2}{m c} N_{\nu} f = K N = K N_0 \quad (50)$$

unde,

e -este sarcina electronului,

c -viteza luminii,

m -masa electronului,

N -numărul de atomi pe cm^3 capabili de a absorbi radiația de frecvență ν , care poate fi considerat practic egal cu:

N_0 -numărul total de atomi pe cm^3 ,

f -numărul de electroni pe atom capabili de a fi excitați de radiația incidentă,

K -constantă de proportionalitate.

Din relația 50, rezultă că absorbția integrată este proporțională cu concentrația atomilor liberi din mediul de absorbție și este independentă de temperatura vaporilor atomici.

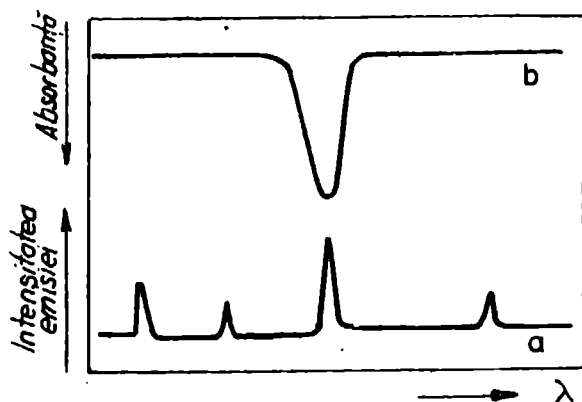


Fig. 50. Spectrul de absorbție al probei (b) și spectrul de emisie al sursei (a).

Coefficientul de absorbție maximă $K_{\nu,0}$ (v. fig. 6) poate fi exprimat ca funcție de absorbția integrată și semilărgimea $\Delta\nu_{1/2}$ conform relației:

$$K_{\nu,0} = b \frac{2}{\Delta\nu_{1/2}} \int K_{\nu} d\nu = b \frac{2}{\Delta\nu_{1/2}} KN = K' N_0 \quad (51)$$

în care b este un factor numeric dependent de procesele fizice care duc la lărgirea liniei de absorbție, (efectul Lorentz, efectul Doppler, efectul Stark), K' - constantă.

Relația (51) arată că și coeficientul de absorbție maximă $K_{\nu,0}$ este proporțional cu N_0 . Aceasta face ca relația (9) să rămână valabilă și

dacă se utilizează în determinări K, ρ în loc de K, ρ , respectiv măsurătorile se fac la frecvența ν_0 . Relația (9) devine:

$$I = I_0 e^{-K, \rho l} \quad (52)$$

Trecând la logaritmi zecimali se poate scrie expresia absorbantelor:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = 2,303 K, \rho l \quad (53)$$

și ținând cont de relația (51), rezultă valoarea:

$$A = 2,303 K' N_0 \cdot l \quad (54)$$

Prin determinarea absorbantelor se determină concentrația probei.

În spectrometria de absorbție atomică frecvența ν_0 a liniei de absorbție trebuie să coincidă cu frecvența ν_0 a liniei de emisie, acest lucru realizându-se numai dacă se folosesc surse de radiații care conțin aceleași elemente cu cele din proba de analizat și se măsoară absorbția radiației ce trece prin atomi la maximum liniei de absorbție. Astfel de radiații se obțin cu lampa cu catod cavitărilor, ce are catodul din același element cu elementul de analizat.

1.10.3.2. Aparatură.

Aparatura folosită în spectrometria de absorbție atomică constă dintr-un montaj a cărui schemă este prezentată în fig. 51.

- **Sursa primară de radiație** folosită în spectrometria de absorbție atomică este lampa cu catod cavitărilor, prezentată la capitolul 1.9.1.6. Pentru metalele alcaline, taliiu, mercur, cadmiu, arsen, seleniu se folosesc lămpile de descărcare fără electrozi (cap. 1.9.1.7.)

- **Atomizarea probei** în spectrometria de absorbție atomică se realizează cu flacăra sau electrotermic. Se folosesc diverse flăcări:

aer-propan, aer-acetilenă, oxigen-acetilenă, protoxid de azot - acetilenă. Flacăra cea mai des folosită în absorbția atomică este flacăra aer-acetilenă. Condițiile optime de obținere a flăcării și regiunea optimă a flăcării care se folosește, diferă de la element la element.

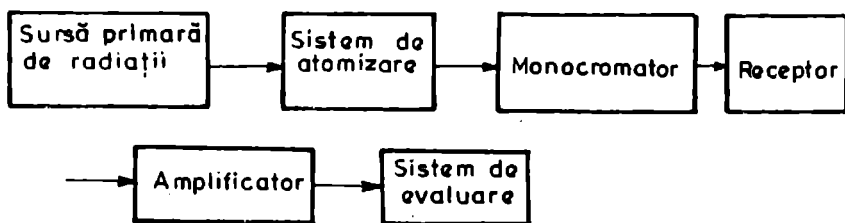


Fig.51. Schema unui spectrometru de absorbție atomică.

În mod frecvent se folosesc arzătoare cu gaze preamestecate (fig.43.b) cu flăcără laminară (fig.12.b) cu lățimea de aproximativ 10 cm.

Flacăra pe lângă avantajele pe care le are: simplitate de obținere și utilizare, arzătoare puțin costisitoare, are și unele dezavantaje. Aceste dezavantaje sunt: eficiența scăzută a atomizării, existența unor radicali liberi care să formeze compusi stabili cu atomii elementului și să descrească popularea în atomi, concentrația limitată a atomilor în flăcără datorită efectului de diluție dat de gazele care transportă soluția, introducerea continuă a probei, ce duce la volume mari de soluție.

Aceste dezavantaje ale flăcării sunt înlăturate prin folosirea sistemelor electrotermice de atomizare: cuptor L'Vov, cuptor Massmann, filament West.

În fig.52. sunt prezentate cuptoarele L'Vov și Massmann.

Cuportul L'Vov constă dintr-un tub de grafit de 30-50 mm, cu diametrul interior ce poate varia între 2,5-5 mm. În interiorul tubului

se găsește un gaz inert (Ar, N₂) la o presiune mai mare decât cea atmosferică. Cuptorul este încălzit electric. Proba se introduce în tubul de grafit, cu ajutorul unui electrod de grafit care este și el încălzit electric.

Cuptorul Massmann constă dintr-un tub de grafit lung de 50-55 mm, cu diametrul de 8-10 mm. Cuptorul este plasat într-o manta metalică cu pereți dubli, răciti cu apă. Spațiul dintre cuptor și camera metalică este străbătut de un gaz inert (Ar, N₂), care are rolul de a proteja tubul.

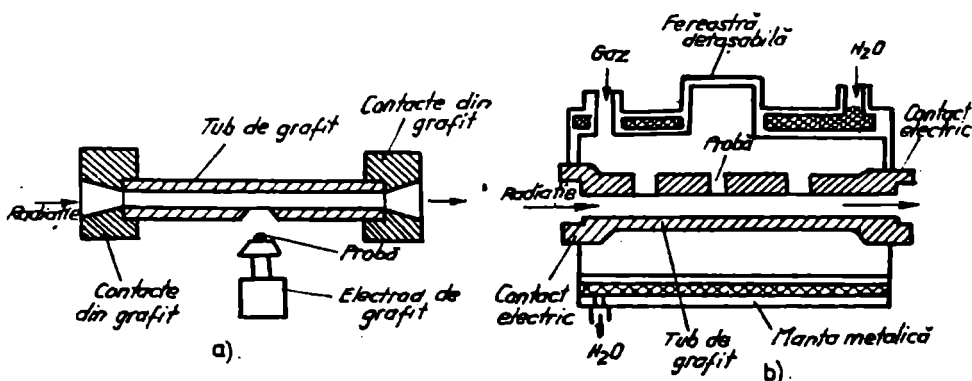


Fig.52. Cuptorul L'Vov (a) și Massmann (b).

În partea superioară a cuptorului se găsesc trei orificii: prin cel central se introduce proba cu ajutorul unei microseringi (1-2 l), iar prin orificiile laterale se introduce curentul de gaz inert, respectiv de apă. Tubul este încălzit electric. Temperatura cuptorului crește în trepte, asigurând în prima treaptă evaporarea solventului și uscarea probei. În treapta următoare temperatura este mărită și se volatilizează substanțele ușor volatile. În treapta a treia la aproximativ 2500-3000 °C se atomizează proba. În acest moment trece prin cuptor radiația provenită de la sursa de radiații.

Cuptorul Massmann atinge sensibilități de ordinul $2-3 \cdot 10^{-12}$ g, iar cel L'Vov $10^{-9} - 10^{-11}$ g.

Sistemul de atomizare West, înlocuiește tubul de grafit cu un filament de grafit sau de tungsten, pe care se pune proba solidă sau lichidă. Încălzirea filamentului se face electric, iar temperaturile atinse sunt cuprinse între 2000-3000 °C.

- **Monocromatorul** are rolul de a selecta linia de rezonanță de la sursa primară de radiații. Prin absorbție atomică se analizează aproximativ 67 elemente ale căror linii de rezonanță sunt situate la diferite lungimi de undă. De aceea monocromatoarele sunt prevăzute cu prisme sau rețele de difracție cu putere de rezoluție medie.

- **Receptorii** folosiți în spectrometria de absorbție atomică sunt cei fotoelectrici. Pentru majoritatea elementelor, aparatele sunt prevăzute cu fotomultiplicatori, iar pentru metalele alcaline se pot folosi și fotocelulele.

Curentul rezultat este amplificat și măsurat de un galvanometru sau de un înregistrator atașat aparatului.

Prin construcție aparatele de absorbție atomică pot fi cu un singur fascicul (monofascicul) sau cu două fascicule (dublu fascicul) (fig. 53.). La aparatele care folosesc ca sistem de atomizare flacăra, există posibilitatea ca peste intensitatea liniei de emisie de la lampa cu catod cavitărilor să se suprapună radiațiile provenite de la emisia flăcării. Această interferență este înlăturată prin modularea radiației provenite de la lampa cu catod cavitărilor. Această modulare se face mecanic prin plasarea unui modulator rotativ între sursă și flacăra, sau prin modularea cu curent alternativ sau pulsator a emisieii lămpii cu catod cavitărilor. Semnalul electric obținut de la fotomultiplicator, este introdus într-un circuit cu atenuare reglabilă, acordat în frecvență și în fază cu frecvența de modulare a radiației provenite de la lampa cu catod cavitărilor. În acest mod radiația nemodulată de la flacăra nu mai interferă.

Aparatele monofascicul prezintă inconvenientul că sursa de radiații nu este stabilă, prezentând variații în emisie. Acest inconvenient este eliminat prin folosirea sistemului dublu fascicul. În sistemul dublu fascicul radiația de la sursă este împărțită în două, unul din fasciculele ocolind flacăra și recombinaându-se în monocromator. Variațiile sursei sau ale răspunsului fotodetectorului sunt compensate automat întrucât sistemul de măsurare înregistrează diferența dintre cele două fascicule.

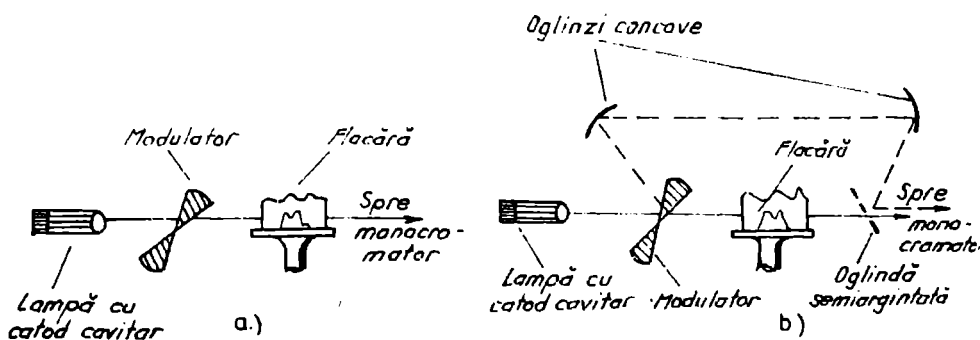


Fig. 53. Schema aparatelor de absorbție atomică.

- (a)-sistem monofascicol;
- (b)- sistem dublu-fascicol.

1.10.3.3. Analiza cantitativă

În spectrometria de absorbție atomică proba de analizat trebuie adusă în soluție și apoi introdusă în flacără, sau în cuptorul de atomizare. Se pot utiliza soluții apoase sau neapoase. Metalele și aliajele sunt dizolvate în acizi sau baze și aduse la volum constant cu apă distilată. Elementele în urme de soluții apoase pot fi concentrate cu agenți de complexare și extrase în solvenți organici care se introduc în flacără. În determinări se aplică metoda curbei de etalonare, descrisă la capitolul 1.10.1.3., la spectrometria de emisie în flacără, cu deosebirea că pe ordonată se reprezintă absorbanta: A ($A = \log I_0/I_t$) funcție de concentrația soluției etalon exprimată în $\mu\text{g/ml}$. Concentrația probei se determină prin interpolare. Condițiile de lucru trebuie astfel alese încât absorbanta să fie cuprinsă în domeniul 0,1-0,8. Pentru valori mai mari ale concentrației unui element ce depășește valoarea 0,8, se diluează soluția pentru ca absorbanta să fie cuprinsă în domeniul optim sau se alege o linie mai puțin sensibilă din spectrul sursei de radiații. Trebuie avut în vedere că la concentrații mari, intervin erori negative în determinarea concentrației, din cauza fenomenului de autoabsorbție.

La concentrații mici de element se aplică metoda adaosurilor standard, metoda descrisă la cap. 1.10.1.3., concentrația probei determinându-se prin calcul sau grafic.

Performanța analitică a unui aparat de absorbție atomică este corelată cu sensibilitatea și limita de detecție.

Sensibilitatea în spectrometria de absorbție atomică este definită prin concentrația elementului, în soluție apoasă, exprimată în p.p.m ($\mu\text{g/ml}$ sau mg/l), care dă o absorbantă de 0,00436 (echivalentă cu 1% absorbție a radiației transmise).

Domeniul optim de concentrație în care se determină elementul este de 20-2000 ori mai mare decât sensibilitatea. De exemplu magneziu sensibilitatea este $0,003 \mu\text{g/ml}$, iar domeniul optim de concentrație este $0,06-0,6 \mu\text{g/ml}$.

- **Limita de detecție** este definită prin concentrația unui element, exprimată în $\mu\text{g/ml}$ care dă un semnal dublu deviației standard a zgomotului de fond, deviația standard fiind măsurată pentru minimum 10 semnale secvențiale. Zgomotul de fond se obține prin pulverizarea în flacără a soluției martor (fără elementul de analizat) cu matrice chimică apropiată de a elementului de analizat. Prin spectrometria de absorbție atomică limita de detecție se poate micșora dacă se folosesc sisteme de atomizare fără flacără, așa cum se observă în tabelul 4.

Tabelul 4. Limita de detecție la determinarea unor elemente prin absorbție atomică în flacără și atomizare electrotermică.

| Element | Limita de detecție în p.p.m. ($\mu\text{g/ml}$) | |
|---------|---|---------------------------------|
| | A A în flacără | A A cu atomizare electrotermică |
| Ag | 0,0005 | 0,0000005 |
| Au | 0,01 | 0,00007 |
| Ca | 0,0005 | 0,000003 |
| Cr | 0,005 | 0,000003 |
| Cu | 0,003 | 0,000006 |
| Fe | 0,005 | 0,00002 |
| Mo | 0,03 | 0,000002 |
| Ni | 0,005 | 0,00006 |
| Si | 0,1 | 0,00002 |
| Zn | 0,002 | 0,000001 |

Sensibilitatea și limita de detecție, depind foarte mult de temperatura sursei de atomizare, de lungimea de undă la care se

lucrează, de lătlmea benzii, de dificultățile care afectează absorbția atomică, numite interferență.

1.10.3.4. Interferențe în spectrometria de absorbție atomică

Deoarece în spectrometria de absorbție atomică se determină concentrația atomilor în stare energetică fundamentală, această metodă în comparație cu spectrometria de emisie în flacără este mai puțin afectată de interferențe. Interferența în determinări anionii care formează cu elementele de determinat compusi care sunt incomplet disociați și atomizați aceste interferențe și înlăturarea sau diminuarea lor fiind discutate la emisia atomică în flacără.

1.10.3.5. Aplicațiile analitice și avantajele spectrometriei de absorbție atomică.

Spectrometria de absorbție atomică este aplicată la determinarea concentrației multor elemente, cu sensibilități mari, este specifică permițând determinarea unui element în prezența unor cantități mari din alte substanțe, este rapidă și necesită cantități mici de substanță. Metoda este reproductibilă. Aceste avantaje impun spectrometriei de absorbție atomică la determinarea unui număr de 67 elemente, din diverse produse, în metalurgie, petrochimie, industria chimică, industria farmaceutică, industria alimentară, biologie, geologie, etc.

1.10.4. Spectrometria de fluorescență atomică.

Spectrometria de fluorescență atomică, prescurtat denumită fluorescență atomică, a fost descoperită și aplicată în chimia analitică de Winefordner în anul 1964.

Metoda constă în determinarea concentrației unui element dintr-o probă prin măsurarea radiației de emisie de fluorescență, rezultată la trecerea unei radiații electromagnetice de o anumită lungime de undă, printr-un mediu ce conține atomii probei. Fluorescența atomică se aseamănă cu absorbția atomică, având aceeași aparatură și sisteme de producere a vaporilor atomici. Deosebirea constă în modul de plasare a sursei primare de radiații. Sursa primară de radiații este plasată față de axa sistem de atomizare-monocromator-receptor sub un unghi de 90° (fig.54.). În acest mod receptorul măsoară numai radiația de fluorescență și elimină radiația provenită de la sursa primară de radiații.

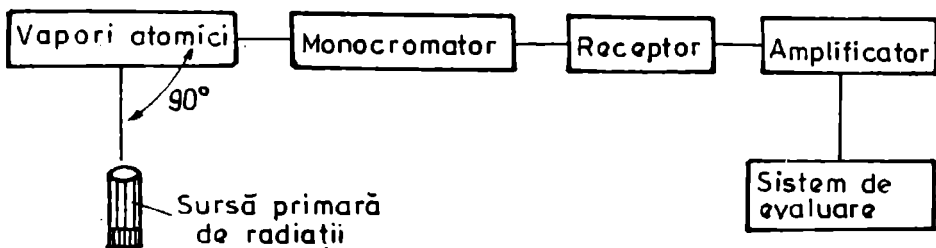


Fig 54. Schema unui aparat de fluorescență atomică.

Procesul de emisie de fluorescență atomică este legat de procesul de absorbție al radiației de către atomii probei. În urma absorbției radiației atomii probei trec în stări energetice excitate. Sunt posibile mai multe scheme de tranziții electronice, în urma acestora rezultând o linie de fluorescență care are aceeași lungime de undă cu a radiației incidente, numită linie de rezonanță și linii cu lungimi de undă mai mari sau mai mici numite linii de nerezonanță. Corespunzător fluorescența se numește de rezonanță și nerezonanță. În fig. 55 sunt prezentate tranzițiile de rezonanță în fluorescența atomică.

În schema a, fig. 55, atomii trec din starea energetică fundamentală E_0 în urma absorbției radiației, în starea energetică excitată E_2 . La revenirea în starea energetică E_0 , prin tranziții radiative se emite linia de rezonanță.

În schema b, fig. 55, atomii trec în starea energetică metastabilă E_1 prin tranziții neradiative, apoi în stare energetică E_2 , prin tranziții radiative și la revenirea în stare energetică E_2 , prin tranziții radiative și la revenirea în stare energetică E_1 emit linia de rezonanță.

Dacă revenirea prin fluorescență nu se face la E_0 ci la un nivel E_1 , mai ridicat decât starea fundamentală E_0 (fig. 56., a) se emite o linie cu lungime de undă mai mare decât linia absorbită, numită linie de fluorescență directă. Revenirea pe E_0 se face printr-un proces neradiativ.

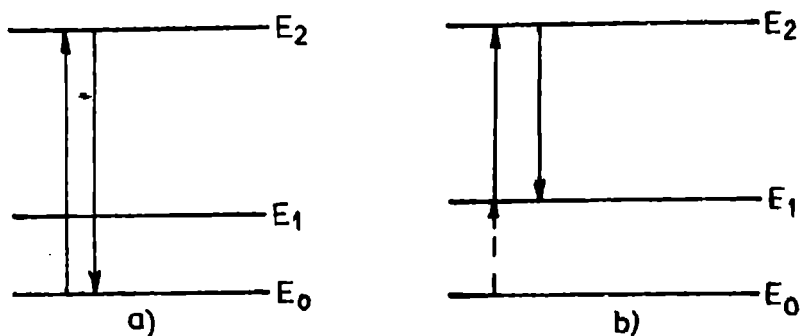


Fig.55. Tranzitii de rezonanță în fluorescența atomică.

Dacă revenirea pe E_1 se face neradiativ, prin pierdere de energie și apoi pe E_0 prin tranziții radiative (fig.56,b), linia emisă are lungimea de undă mai mare și se numește linie de fluorescență în trepte. La linia de fluorescență directă, tranzițiile de absorbție și de fluorescență au nivelul energetic superior comun spre deosebire de linia de fluorescență în trepte unde tranzițiile de absorbție și fluorescență au nivele energetice superioare, diferite.

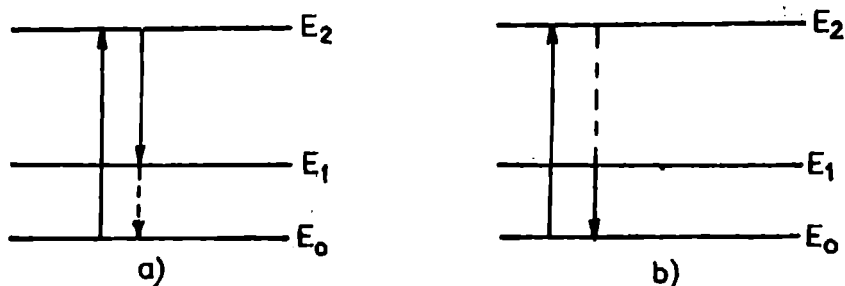


Fig.56. Tranzitii de nerezonanță în fluorescența atomică.

În fluorescența atomică se folosesc liniile de rezonanță, deoarece tranzițiile corespunzătoare au cea mai mare probabilitate.

Intensitatea radiației emise în fluorescența atomică depinde de numărul de atomi N_0 din starea energetică fundamentală și de intensitatea radiației emise de sursa de excitație conform relației:

$$I_f = K I_0 N_0 \quad (55)$$

unde

K este o constantă,

I_0 - intensitatea radiației emise de sursă,

N_0 - numărul de atomi în stare fundamentală.

Relația 55 arată că intensitatea de fluorescență este cu atât mai mare cu cât crește intensitatea sursei care luminează atomii probei. Crește sensibilitatea metodei dacă se folosesc surse de radiații intense. Această caracteristică a fluorescenței atomice nu există la emisia sau absorbția atomică. La fluorescența atomică se folosesc ca surse de radiații lămpi de descărcare fără electrozi (v.c.1.9.1.7.) și lămpile cu catod cavitărilor de mare intensitate (v.c.1.9.1.6.).

Toate discuțiile prezentate la absorbția atomică, privind aparatura, metodele de lucru, sensibilitatea, limita de detecție, sunt valabile și la fluorescența atomică. Fluorescența atomică este o metodă folosită pentru determinarea unui mare număr de elemente așa cum se observă din tabelul 5, unde sunt prezentate comparativ limitele de detecție în absorbția, fluorescența și emisia atomică.

Fluorescența atomică este o metodă sensibilă pentru elementele care au linii de rezonanță situate în domeniul UV, ca mercur (cu linia de rezonanță la 253,7 nm), cadmiu (cu linia de rezonanță la 228,8 nm), zinc (cu linia de rezonanță la 213,8 nm). Limita de detecție se micșorează dacă se folosesc sisteme de atomizare electrotermice, după cum se observă din tabelul 6.

Tabelul 5. Limitele de detectie ($\mu\text{g}/\text{ml}$) în absorbția, fluorescența și emisia atomică în flacără.

| Element | Absorbție | Fluorescență | Emisie |
|---------|-----------|--------------|--------|
| Ag | 0,0005 | 0,0001 | 0,02 |
| Al | 0,04 | 0,1 | 0,005 |
| As | 0,1 | 0,1 | 50 |
| Au | 0,01 | 0,005 | 4 |
| Be | 0,002 | 0,1 | 0,1 |
| Bi | 0,05 | 0,005 | 2 |
| Ca | 0,0005 | 0,02 | 0,001 |
| Cd | 0,0008 | 0,000001 | 2 |
| Co | 0,005 | 0,005 | 0,05 |
| Cr | 0,005 | 0,05 | 0,005 |
| Cu | 0,003 | 0,001 | 0,01 |
| Fe | 0,005 | 0,008 | 0,05 |
| Ga | 0,07 | 0,01 | 0,01 |
| Ge | 0,1 | 0,1 | 0,5 |
| Hg | 0,2 | 0,0002 | 40 |
| In | 0,05 | 0,1 | 0,005 |
| Mg | 0,0003 | 0,001 | 0,005 |
| Mn | 0,002 | 0,006 | 0,005 |
| Mo | 0,03 | 0,5 | 0,1 |
| Ni | 0,05 | 0,003 | 0,6 |
| Pb | 0,01 | 0,01 | 0,2 |
| Pd | 0,02 | 0,04 | 0,05 |
| Rh | 0,03 | 3 | 0,3 |
| Sb | 0,07 | 0,05 | 20 |
| Si | 0,1 | 0,6 | 5 |
| Zn | 0,002 | 0,00002 | 50 |

Tabelul 6. Limitele de detectie (ng/ml) la determinarea unor elemente prin absorbtie si fluorescentă atomică folosind sistem de atomizare electrotermică.

| Element | Absorbtie atomică | Fluorescenta atomică |
|---------|-------------------|----------------------|
| Ag | 0,0005 | 0,005 |
| As | 0,2 | 0,5 |
| Au | 0,07 | 0,01 |
| Be | 0,003 | 0,03 |
| Bi | 0,02 | 0,01 |
| Ca | 0,003 | 0,0001 |
| Cd | 0,00006 | 0,00003 |
| Cu | 0,006 | 0,005 |
| Fe | 0,02 | 0,01 |
| Ga | 0,02 | 0,05 |
| Hg | 0,4 | -- |
| Mg | 0,003 | 0,0000001 |
| Pb | 0,02 | 0,01 |
| Zn | 0,001 | 0,00005 |

1.10.5. Spectrometria de raze X.

Radiatia X este, folosită în chimia analitică în fluorescena de raze X, analiza cu microsonda electronică si în difractia razelor X. Difractia razelor X nu face parte din metodele spectrometriei atomice.

Metoda instrumentală ce foloseste ca sursă de excitare un fascicul primar de raze X poartă denumirea de fluorescență de raze X.

1.10.5.1. Fluorescenta de raze X.

Fluorescenta de raze X este folosită pentru determinarea compozitiei chimice calitative si cantitative a unei probe. Asupra probei de analizat se trimite un fascicul de fotoni cu energie ridicată, adică radiatia X primară, provenită de la un tub de raze X. În urma excitării rezultă o emisie secundară de raze X, denumită radiatia de fluorescență, care este colimată, dispersată, detectată si înregistrată. Schema generală a unei instalatii de fluorescență de raze X este prezentată în fig.57. Radiatia de fluorescență rezultată în urma excitării probei, este paralelizată, de un colimator format din foi

de molibden. Cristalul analizor acționează asupra radiației de fluorescență ca o rețea de difracție. Se folosesc ca sistem de dispersie cristalele analizoare, deoarece distanța interplanară în cristal, d , este de același ordin de mărime cu lungimea de undă a radiației X. Cristalul analizor trebuie să aibă valoarea $2d$, astfel încât să satisfacă relația lui Bragg: $K \lambda = 2d \sin \theta$. În tabelul 7 sunt date o serie de cristale folosite ca sisteme de dispersie a radiației X.

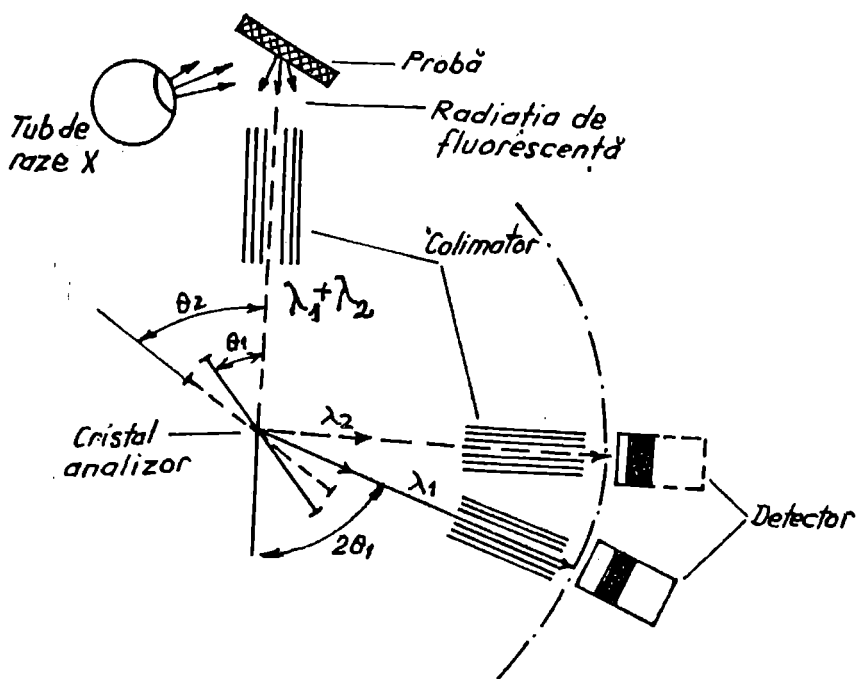


Fig. 57. Schema generală a unei instalații de fluorescență de raze X.

Tabelul 7. Cristalele analizoare folosite în fluorescența razelor X.

| Cristal analizor | Distanța 2d (nm) |
|------------------------|--------------------|
| Topaz | 0,271 |
| LiF | 0,403 |
| NaCl | 0,56 |
| Cuart | 0,627 |
| Gips | 1,512 |
| Mică | 1,98 |
| Fosfat acid de potasiu | 2,663 |
| Stearat de bariu | 10,00 |

Cristalul analizor se rotește pentru a cuprinde diferitele lungimi de undă ale radiației de fluorescență. Radiația separată este colimată de un colimator auxiliar și recepționată de un detector. Detectorul este fixat la un goniometru care are același centru de rotație cu cristalul analizor și o viteză de deplasare de două ori mai mare. Se folosesc ca detectori, contori Geiger-Müller, proporționali, cu scintilație sau cu semiconductori prezentați la capitolul 1.9.3.6.-8.

Reprezentarea grafică a intensității radiației funcție de unghiurile 2θ reprezintă spectrul de fluorescență de raze X. Există tabele de conversie a unghiului 2θ în lungimi de undă.

Analiza calitativă constă în identificarea liniilor principale mai intense $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$ cu ajutorul unor tabele, unde sunt trecute lungimile de undă ale acestor linii în ordinea crescândă a numerelor atomice ale elementelor cărora le aparțin.

Analiza cantitativă în fluorescența de raze X constă în determinarea concentrației prin măsurarea intensității emise. Intensitatea liniei spectrale este dependentă atât de concentrația elementului analizat cât și de compoziția probei, care dă efectul de matrice. Metodele utilizate în analiza cantitativă caută să elimine sau să corecteze efectul de matrice. Când compoziția probei de analizat este identică cu a unui standard se folosește metoda curbei de calibrare. Pentru probe la care matricea chimică este diferită de la probă la probă se recomandă metoda adaosurilor.

Fluorescența de raze X se aplică la determinarea elementelor cu număr de ordine Z mai mare decât 11, din probe solide sau lichide. Probele solide se prepară sub formă de discuri cu suprafețe uniforme șlefuite. Probele lichide se introduc în cuve de plastic sau aluminiu, care au ferestre mici acoperite cu mylar (material plastic transparent pentru radiația X).

Fluorescenta de raze X este o metodă nedistructivă de analiză folosită pentru determinarea elementelor majore, minore sau în urme. Este o metodă aplicată la determinarea fierului din sânge, plumbului în benzină, calciul în ciment, cromului în sticlă, titanului în hârtie și în mod deosebit la analiza elementelor în urme din oțeluri și fonte.

1.10.5.2. Analiza cu microsonda electronică.

Analiza cu microsonda electronică este folosită la stabilirea compoziției chimice calitative, cantitative și structurale a unor incluziuni dintr-o probă. Metoda permite determinarea concentrației unor elemente cu limită de detecție de 10^{-14} g.

Principiul metodei constă în obținerea razelor X, prin bombardarea probei cu un flux de electroni cu viteză mare, focalizat pe o porțiune din suprafața probei, cu ajutorul unor lentile magnetice. Radiația X rezultată, este dispersată, detectată și înregistrată în același mod ca la aparatele folosite în fluorescența de raze X.

În fig.58. este prezentată schema generală a unei microsonde electronice.

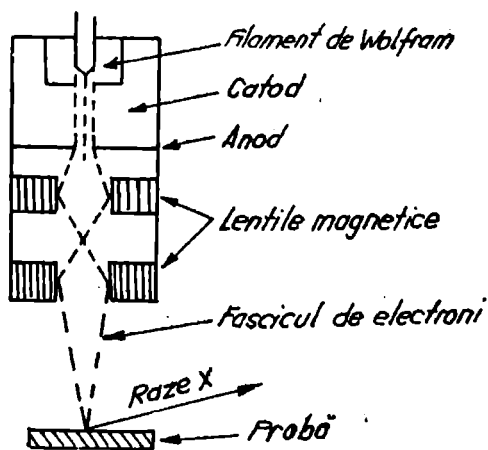


Fig.58. Schema microsondei electronice.

In microsondă electronii emisi de un filament de Wolfram sunt accelerati între catod si anod la potential de 50-60 KW. Fascicolul de electroni rezultat este focalizat pe suprafata probei cu ajutorul a două lentile electromagnetice. Sistemul este mentinut sub vid înaintat, iar focalizarea fluxului de electroni pe incluziunile din probă se face cu ajutorul unui microscop obisnuit.

Analiza cu microsonda electronică este aplicată în metalurgie, geologie, biologie, etc.

2. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE, EMISIE ȘI DIFUZIE MOLECULARĂ

2.1. Absorbția moleculară în domeniul ultraviolet vizibil și infraroșu.

Moleculele ca și atomii pot să absoarbă energia radiațiilor electromagnetice excitate. Sunt valabile în acest caz legile teoriei cuantice după care o moleculă nu poate trece în stări energetice oarecare, aceasta prezentând valori discrete bine determinate ale energiei. Rezultă că pentru excitarea moleculei din starea energetică E_0 în starea E_1 este necesară o energie ΔE egală cu diferența de energie dintre aceste stări: $\Delta E = E_1 - E_0$. Astfel sunt absorbite radiațiile corespunzătoare energiei respective, iar cele cu alte energii sunt lăsate să treacă.

În urma absorbției de energie interacționează componenta electrică a radiației electromagnetice cu componenta electrică a moleculei (momentul de dipol).

În cazul moleculelor se disting mai multe nivele energetice: nivele electronice, nivele de vibrație și nivele de rotație, după cum se observă în fig. 59., pentru o moleculă biatomică. Liniile scurte reprezintă nivelele de rotație (J), cele de lungime medie reprezintă nivelele de vibrație (ν) și cele mai lungi sunt nivelele electronice corespunzătoare stării fundamentale și primei stări electronice excitate.

Pentru un anumit nivel electronic molecula poate avea diverse stări de vibrație. Subnivelele asociate fiecărui nivel vibrațional, corespund diverselor valori ale energiei de rotație. Corespunzător acestei distribuții a nivelelor energetice există mai multe tipuri de tranziții.

Tranzițiile de rotație au loc între nivele foarte apropiate, iar lungimea de undă a radiației absorbite este foarte mare situându-se în domeniul infraroșu îndepărtat și microundelor. Spectrele de rotație sunt spectre de linii.

Tranzițiile de vibrație: Într-o moleculă atomii sunt legați prin legături chimice și execută mișcări de vibrație de-a lungul legăturii, în timp ce molecula ca un întreg se rotește. Vibrațiile sunt de întindere (sau de valență), deoarece au loc de-a lungul legăturii, se notează cu ν și de deformare (se deformează unghiul valențelor), notate cu δ .

Vibrațiile de valență necesită energii mai mari, decât vibrațiile de deformare, în consecință se absorb radiații electromagnetice cu frecvențe mai mari.

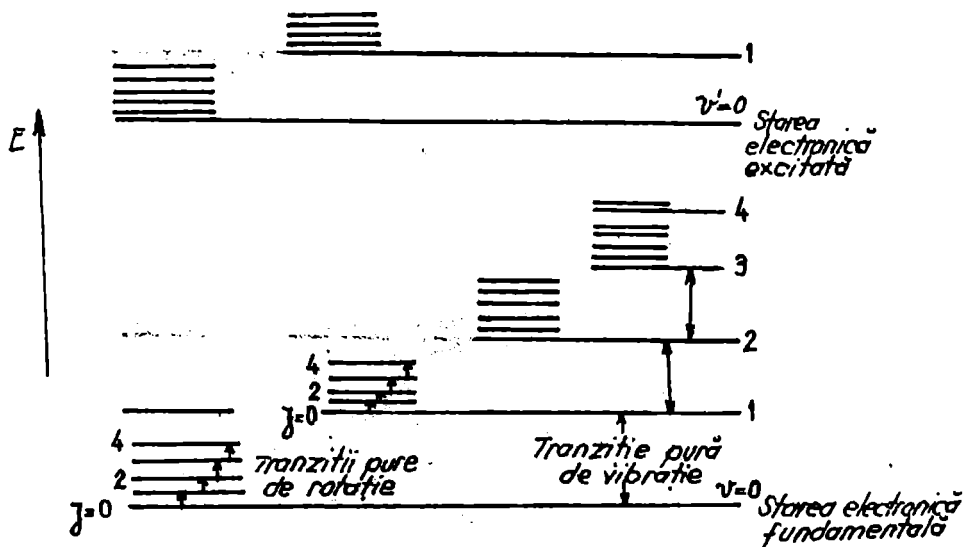


Fig.59. Nivelele energetice ale moleculei biatomice și tranzițiile energetice între aceste nivele.

v - număr cuantic de vibrație;

J - număr cuantic de rotație.

Tranzițiile de vibrație sunt întotdeauna însoțite de tranziții de rotație. Ca urmare spectrele datorate tranzițiilor de rotație - vibrație sunt spectre de bandă situate în domeniul infraroșu (IR).

Poziția unei benzi vibraționale în spectru poate fi calculată din teoria oscilatorului armonic. Conform acestei teorii cei doi atomi se pot considera legați printr-o legătură asemănătoare unui arc. Tăria arcului este caracterizată de o constantă K , numită constanta de forță. Dacă cei doi atomi au masele m_1 și m_2 , atunci frecvența de vibrație este:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (56)$$

unde μ este masa redusă: $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$.
 Deoarece $v = c/\lambda$, relația 56 devine:

$$\bar{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (57)$$

Curba energiei potențiale a oscilatorului este o parabolă. În timpul vibrației atomii se îndepărtează la o distanță egală de poziția de echilibru.

Pe baza mecanicii cuantice se obțin pentru oscilatorul armonic anumite valori proprii ale energiei de vibrație:

$$E_v = h \nu (v + \frac{1}{2}) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} (v + \frac{1}{2}) \quad (58)$$

unde: $v = 0, 1, 2, 3, \dots$

Relația 58 arată că oscilatorul armonic liniar cuantificat poate exista numai în anumite stări energetice. Nivelele de energie determinate de v fiind echidistante (v. fig. 60, a).

La temperatura camerei cele mai multe molecule se găsesc în starea energetică fundamentală, $v = 0$, cu energia egală cu: $E_v = h\nu/2$, denumită energie vibrațională de zero. Regulile de selecție vor fi $\Delta v = \pm 1$.

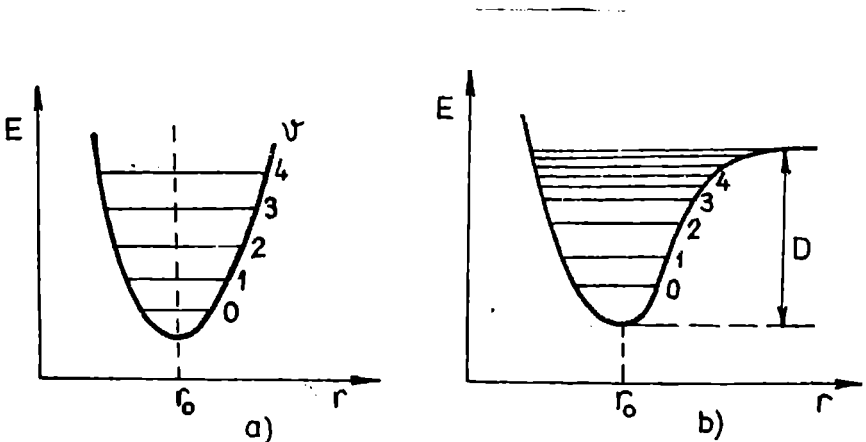


Fig. 60. Curba de energie potențială a oscilatorului armonic cuantificat (a) și anarmonic cuantificat (b); r - amplitudinea vibrațiilor.

Vibrațiile moleculare nu sunt perfect armonice, gradul de anarmonicitate crescând cu amplitudinea vibrației. De aceea curba variației energiei potențiale a sistemului are un aspect asimetric (fig. 60, b) și poartă numele de curba Morse.

Energia de vibrație pentru oscilatorul anarmonic cuantificat este:

$$E_v = h \nu \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 \nu^2}{4D} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (59)$$

unde D este energia de disociere a legăturii. Din cauza anarmonicității pe lângă vibrațiile de bază pot să apară și vibrații pentru care $\Delta v = \pm 2, \pm 3$, etc. Nivelele energetice ale unui oscilator anarmonic nu sunt echidistante, distanța între ele micșorându-se până la disocierea moleculei. Această anarmonicitate conduce la apariția cu o intensitate mai slabă a vibrațiilor armonice superioare și a celor de combinație, care sunt interzise pentru oscilatorul armonic.

Vibrațiile armonice superioare sunt vibrații ce constituie un multiplu întreg al unei vibrații fundamentale, iar cele de combinație reprezintă suma sau diferența unor vibrații fundamentale. Aceste vibrații necesită energii mari și sunt situate în domeniul infraroșu apropiat, între $3000-13000 \text{ cm}^{-1}$, spre deosebire de vibrațiile fundamentale (tranzitii de la $v = 0$ la $v = 1$) situate în domeniul $100-4000 \text{ cm}^{-1}$.

Tranzitiile vibratorii, sunt posibile numai la acele legături (sau molecule) la care în cursul vibrației apare un dipol electric temporar, care vibrează cu frecvența vibrației fundamentale, ν_0 . În moleculele biatomice aceasta se realizează numai în cazul moleculelor polare. Moleculele biatomice nepolare nu dau spectre în infraroșu. La moleculele poliatomice nu se impune condiția polarității.

La moleculele poliatomice cu n atomi, vor exista $3n$ grade de libertate care vor crea posibilitățile de mișcare ale atomilor pe direcția celor 3 axe de coordonate. Din aceste $3n$ grade se scad trei grade care corespund translației moleculei ca un întreg, după cele trei coordonate și încă trei ce corespund rotației moleculei. În total molecula va avea $3n-6$ grade de libertate de mișcare, ce corespund la tot atâtea benzi de absorbție. Pentru moleculele biatomice care au două coordonate de rotație, numărul gradelor de libertate este $3n-5$.

Tranzitiile electronice în molecule. Într-o moleculă electronii de valență se găsesc situați pe orbitali moleculari, rezultați prin unirea orbitalilor atomici. Se cunosc orbitali σ de legătură, σ^* de antilegătură, π de legătură, π^* de antilegătură și n de nelegătură.

Tranzițiile electronice pentru molecule, permise de regulile de selecție deduse din mecanica cuantică sunt:

$$\begin{aligned} \sigma &\rightarrow \sigma^*; \\ \pi &\rightarrow \pi^*; \\ n &\rightarrow \sigma^*; \\ n &\rightarrow \pi^*; \end{aligned}$$

conform figurii 61. Tranzițiile $\sigma \rightarrow \sigma^*$ necesită energii mari, absorbția radiației realizându-se în domeniul ultravioletului de vid ($\lambda < 200\text{nm}$). Tranzițiile de tip π , n , π^* necesită energii mai mici, absorbția radiației electromagnetice realizându-se în domeniul ultraviolet ($\lambda = 200\text{-}400\text{ nm}$) și vizibil ($\lambda = 400\text{-}780\text{ nm}$).

Tranzițiile electronice sunt însoțite de modificări atât ale stării de vibrație cât și ale stării de rotație. În urma suprapunerii liniilor spectrale corespunzătoare acestor tranziții, rezultă benzi largi. Tranzițiile electronice determină poziția benzilor de absorbție în spectru, iar suprapunerea tranzițiilor de rotație și vibrație determină forma benzilor.

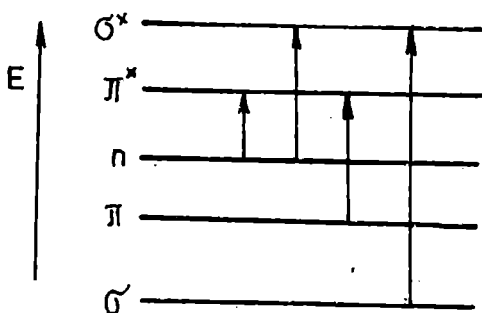


Fig.61. Nivelele de energie ale orbitalilor moleculari și tranzițiile monoelectronice.

Spectrele din domeniul IR sunt folosite pentru analiza calitativă, identificând poziția benzilor caracteristice și pentru analiza cantitativă aplicând legea Bouguer-Lambert-Beer.

Spectrele din domeniul ultraviolet și vizibil fiind spectre cu benzi largi sunt folosite mai puțin în analiza calitativă, în schimb au numeroase aplicații în analiza cantitativă.

2.2. Emisia moleculară

Când o moleculă absoarbe lumină din domeniul vizibil sau ultraviolet, în urma tranzițiilor electronice, trece de pe nivelul vibrațional al stării electronice fundamentale pe unul din nivelele vibraționale ale stării electronice excitate. Din starea excitată molecula poate să revină în starea fundamentală prin tranziții radiative sau neradiative. Tranzițiile radiative, au loc cu emisie de lumină. Această emisie, cunoscută sub numele de luminiscentă cuprinde două fenomene: fluorescența și forforescența.

Fluorescența este datorată emisiei de lumină la trecerea spontană a moleculelor de la starea excitată la cea fundamentală.

Timpul de viață al moleculelor în starea excitată este foarte mic de ordinul 10^{-8} s.

Molecula din starea energetică excitată poate să piardă neradiativ o parte din energie prin ciocniri cu alte molecule, dar să rămână pe nivelul vibrațional $v' = 0'$ al stării electronice excitate.

De pe nivelul vibrațional $0'$, molecula trece prin tranziții radiative pe diverse nivele vibraționale ale stării electronice fundamentale (fig.62., a). Acest fenomen este cunoscut sub numele de **emisie de fluorescență**. Lumina emisă prin fluorescență are o frecvență mai mică (lungime de undă mai mare) decât lumina care a excitat fluorescența (legea lui Stokes).

La absorbția radiației, molecula se găsește pe nivelul cu energia cea mai mică $v = 0$. La emisia de fluorescență în cazul tranzițiilor permise molecula de pe nivelul $0'$, cu energia cea mai scăzută a stării electronice excitate, trece pe diverse nivele vibraționale ale stării electronice fundamentale. De aceea, cea mai mare frecvență a luminii fluorescente este egală cu cea mai mică frecvență a luminii absorbite:

Spectrul de fluorescență este ca imaginea în oglindă a spectrului de absorbție (fig.63).

În cazul **fosforescentei**, tranziția are loc de pe un nivel energetic metastabil de triplet (notat cu T). Dacă toți electronii unei molecule sunt împerechiati, ea se găsește în stare de singlet. Starea fundamentală a unei molecule este stare de singlet. Dacă molecula prezintă doi electroni neîmperechiati, cu același spin, ea se găsește

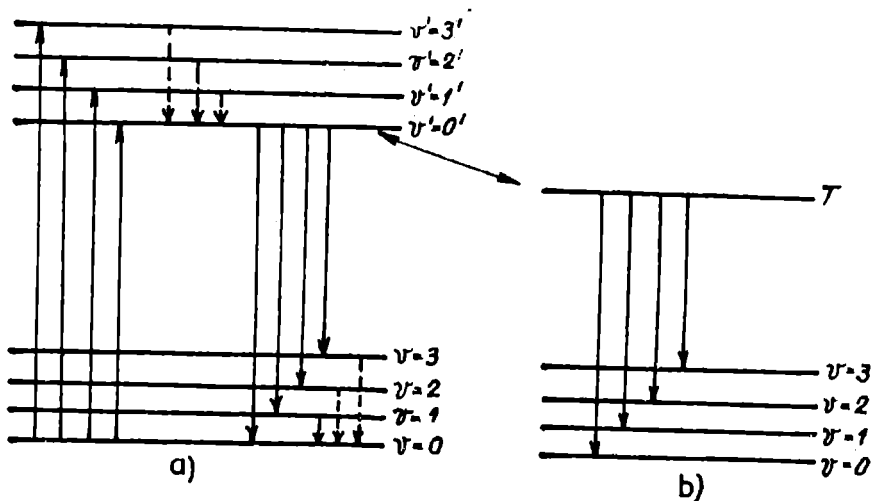


Fig.62. Nivelele energetice și tranzițiile electronice în cazul fluorescenței (a) și fosforescenței (b):

Liniiile tranziții radiative
 tranziții neradiative

În starea de triplet. La fosforescență molecula trece de pe nivelul $v' = 0'$ al stării electronice excitate de singlet, prin tranziții radiative în stare electronică excitată de triplet (T) și de aici revine în starea fundamentală emitând radiația de fosforescență. Domeniul de timp pentru radiația de fosforescență este mai mare, fiind cuprins între $10^{-4} \dots 1$ secunde.

Există posibilitatea trecerii moleculei din starea de triplet, prin socuri termice deosebit de puternice, în starea electronică excitată cu $v' = 0'$ și apoi poate emite prin fluorescență. Acest fenomen este cunoscut sub denumirea de **fluorescență întârziată**.

Emisia moleculară de fluorescență stă la baza metodelor fluorimetrice de analiză, emisia moleculară de fosforescență fiind mai puțin utilizată în chimia analitică.

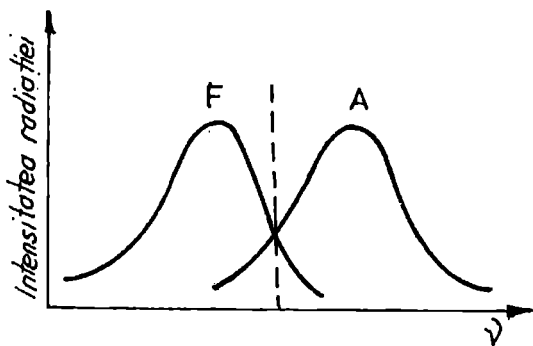


Fig.63 Spectrul de absorbtie (A) și de emisie prin fluorescență moleculară (F).

2.3. Difuzia moleculară, efectul Raman

Raman a observat că dacă printr-un mediu transparent se trece o radiație monocromatică (din domeniul vizibil sau ultraviolet) cu energie mare și frecvență ν_0 , în spectru se obține pe lângă linia Rayleigh de frecvență $\nu_{difuzie}$, egală cu ν_0 și linii cu frecvențe mai mici $\nu_0 - \nu_{vib}$. (linii Stokes) și linii cu frecvențe mai mari $\nu_0 + \nu_{vib}$ (linii antistokes) dispuse simetric de primele. Intensitatea liniilor antistokesiene este mai mică în comparație cu cele Stokesiene (fig.64).

Apariția spectrelor Raman se poate explica astfel: la interacția moleculei cu radiația monocromatică, de energie $h\nu_0$, molecula trece într-o stare energetică metastabilă E' (fig.65) care nu reprezintă un nivel cuantificat al moleculei. La revenire pe unul din nivelele vibraționale diferite de zero, radiația are o frecvență mai mică ν' . Diferența de energie este cedată moleculei.

Diferența dintre frecvența inițială ν_0 și frecvența de vibrație ν_{vib} reprezintă frecvența Raman: $\nu' = \nu_0 - \nu_{vib}$.

Trecerea moleculei în altă stare metastabilă E'' se poate face și de pe nivelele vibraționale diferite de zero. În acest caz frecvența Raman este: $\nu'' = \nu_0 + \nu_{vib}$

Frecvența Raman corespunde ca valoare frecvențelor de vibrație din infraroșu, $\nu_{vibrație}$

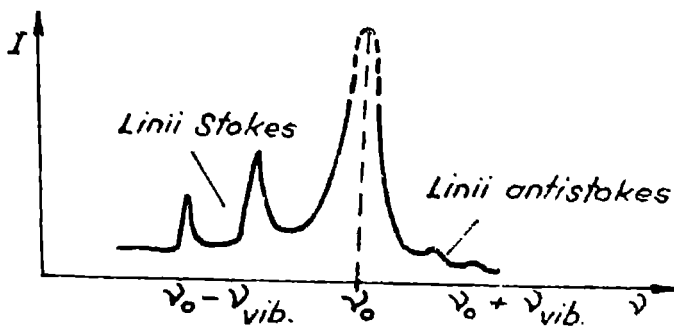


Fig. 64. Spectrul Raman.

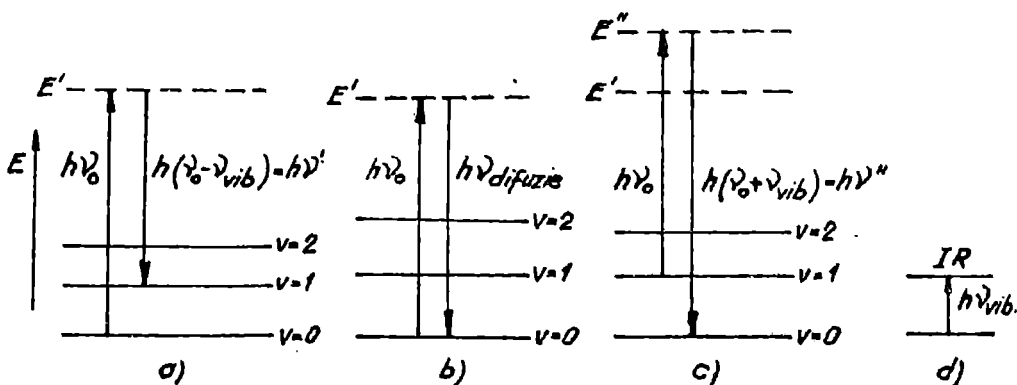


Fig. 65. Tranzitiile la difuzia radiatiei prin efect Raman

- tranzitii corespunzătoare liniilor Stokes;
- difuziei simple;
- tranzitii corespunzătoare liniilor antistokes;
- absorbției în I.R.

În spectrometria Raman la interacția radiației cu molecula are loc o modificare a polarizabilității moleculei, spre deosebire de spectrometria IR unde are loc o modificare a momentului de dipol. De aici rezultă că frecvențele active în infraroșu sunt inactive în Raman

si invers. De exemplu moleculele biatomice nepolare inactive în IR sunt active în spectrometria Raman.

În cadrul spectrometriei IR, molecula este excitată cu radiații provenite din acest domeniu, având exact energia necesară pentru a excita vibrațional molecula. În spectrometria Raman, radiația excitatoare provenită din domeniu vizibil sau ultraviolet, transmite numai o mică parte din energie moleculei, ca energie de vibrație, restul emitându-se ca radiație luminoasă cu energie diminuată.

Spectrometria Raman și spectrometria din domeniul infrarosu sunt două metode complementare utilizate în analiza calitativă a substanțelor organice și anorganice.

2.4. Aparatura folosită în spectrometria de absorbție emisie și difuzie moleculară.

Schema bloc a unui aparat folosit în spectrometria moleculară este identică cu cea prezentată în fig.11., cu mențiunea că în metodele optice de absorbție proba de analizat se introduce înainte sau după monocromator

2.4.1. Surse de radiații

În spectrometria de absorbție moleculară în domeniul vizibil și ultraviolet se utilizează surse care emit radiații într-un domeniu larg de lungimi de undă, sub formă de spectru continuu. Sursele de acest tip se bazează fie pe emisia undelor electromagnetice de către corpuri radiante încălzite electric, fie pe radiația produsă de descărcări în gaze sau vapori.

În domeniul vizibil și infrarosu apropiat se utilizează becul cu filament de wolfram. În domeniul infrarosu mediu se folosesc următoarele surse: filament Nernst, surse Globar, surse Nicrom. Filamentul Nernst este format dintr-o baghetă subțire obținută prin sinterizarea unui amestec de oxizi de Ce, Zr, Th și Y. Sursa Globar este formată dintr-o baghetă de carbură de siliciu (silitră), iar sursa Nicrom este formată dintr-o lamelă de aliaj nichel-crom.

Pentru producerea de radiații din domeniul ultraviolet se folosesc următoarele surse de descărcare electrică în gaze (H_2 , D_2 , Xe, Ar, vapori de mercur) la presiuni înalte. În mod frecvent se folosesc lămpile de deuteriu și hidrogen.

Pentru domeniul ultravioletului de vid se folosesc lămpi cu descărcări condensate în gaze rare (Xe, Ar, He).

În spectrometria moleculară de emisie sursa de radiații o constituie proba care este excitată cu radiații din domeniul ultraviolet, provenite de la o lampă cu descărcare cu vapori de mercur.

În spectrometria moleculară de difuzie se folosește ca sursă de excitare lampa cu vapori de mercur, sau laserul. Se folosesc pentru excitare radiațiile cu lungimile de undă de 435,8 nm; 404,7 nm; 546,1 nm și pentru laser radiația cu $\lambda = 694,3$ nm.

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

În spectrometria moleculară radiațiile sunt separate cu prisme (v. subcap. 1.9.2.2.) și rețele de difracție (v. 1.9.2.3.), amplasate în monocromator.

Prismele sunt construite din diverse materiale, în funcție de domeniul în care sunt utilizate. În infraroșu se utilizează prisme ale sărurilor metalelor alcaline (CsI, CsBr, KBr, NaCl, LiF) precum și CaF_2 . Spectrometrele de infraroșu au una sau mai multe prisme, care au rezoluție maximă pe un anumit domeniu. Aceste prisme sunt schimbate automat în timpul înregistrării spectrului.

Prismele construite din săruri higroscopice sunt protejate prin menținerea lor în atmosferă uscată, la o temperatură constantă mai ridicată decât a mediului înconjurător. Monocromatoarele pentru infraroșu pot să fie construite și cu rețea de difracție. Rețelele de difracție, comparativ cu prismele au o dispersie mai bună, însă acoperă un domeniu spectral mai îngust. Din cauza suprapunerii spectrelor de ordin superior se intercalează între sursă și monocromator un filtru sau mai multe filtre, pentru a înlătura radiațiile nedorite. Spectrometrele sunt prevăzute de obicei cu prismă și rețea. Prisma selectează un domeniu îngust al lungimilor de undă care este dispersat apoi de rețea. Sunt monocromatoarele care au și două rețele.

2.4.3. Receptorii de radiații

Receptorii cei mai utilizați în spectrometria de absorbție moleculară din domeniul vizibil și ultraviolet sunt: celula fotovoltaică (v. s. cap. 1.9.3.3.), fotocelula (v. s. cap. 1.9.3.4.) și fotomultiplicatorul (v. s. cap. 1.9.3.5.).

Firma Hewlett Packard a înlocuit fotomultiplicatorul cu diode array.

Dioda array este formată din fotodiodă combinată cu condensator. Condensatorul asociat fiecărei diode este descărcat și este necesar un curent de intensitate finită pentru a-l păstra încărcat. Intensitatea acestui curent este proporțională cu intensitatea radiației recepționate de fotodiodă. Pot fi folosite 200-400 de diode pentru domeniul

200-400 nm și alte 200 pentru domeniul 400-800 nm. Astfel, întreg spectrul este acoperit de fiecare diodă, rezoluția fiind de 1nm în domeniul U.V. și de 2 nm în domeniul vizibil. Toate lungimile de undă sunt detectate simultan cu o viteză rapidă de răspuns astfel încât întreg spectrul este prezentat în mai puțin de 0,01 secunde, pe ecran.

Alegerea receptorului se face având în vedere: domeniul spectral de lucru, sensibilitatea și liniaritatea răspunsului.

În **domeniul infraroșu** se folosesc ca receptori de radiații bolometrele, termocuplurile și celulele pneumatice (Golay).

Funcționarea bolometrelor se bazează pe modificarea rezistenței electrice a unui conductor în funcție de temperatură. Termocuplurile sunt formate din doi conductori metalici diferiți, sudati la capete. Diferența de temperatură dintre cei doi conductori generează o tensiune electrică, dependentă de intensitatea radiațiilor. Celula Golay funcționează pe principiul dilatării unui volum de gaz, la absorbția radiațiilor infraroșii.

2.4.4. Sisteme de evaluare

Sistemele de evaluare folosite în spectrometria de absorbție moleculară, depind de receptorii folosiți și de gradul de automatizare al aparatului.

La aparatele ce folosesc receptori fotoelectrici curentul rezultat este măsurat fie direct de un galvanometru sau este amplificat și apoi măsurat de un instrument de măsură, care are rolul unui instrument de nul.

Spectrometrele moderne au încorporat un microprocesor care comandă, controlează și optimizează parametrii de analiză.

Computerul are atașată o imprimantă, posedă memorie pentru banca de date și poate opera și cu înregistrări de pe suprafața magnetică (diskete).

2.4.5. Aparat folosit în spectrometria de absorbție moleculară

În spectrometria de absorbție sunt folosite două tipuri de aparate: cu un singur canal numite **sisteme monofascicul** și cu două canale numite **sistem dublu fascicul**. Aparatele sunt cunoscute și sub denumirea de **spectrofotometre**.

Sistemul monofascicul

La sistemele monofascicul, cuvele conținând proba de analizat și proba martor se aduc consecutiv în calea aceluiași fascicul de

luminá. Proba martor contine toti componentii probei de analizat cu exceptia aceluia a cărui absorbantá o măsurám.

Pentru efectuarea măsurátorilor, trebuie reglat punctul de 0% T si 100% T. Punctul de 0% T se regleazá cu fascicolul luminos complet obturat. Punctul corespunzând la 100% T, se stabileste având în calea fascicolului luminos proba martor. La schimbarea lungimii de undá, punctul de 100% T se regleazá din nou, deoarece sensibilitatea detectorului si intensitatea radiatiei emise de sursá, depind de lungimea de undá.

Schema bloc a unui aparat ce functioneazá în sistem monofascicul este identicá cu aceea a unui aparat folosit în spectrometria de emisie atomicá (v. fig. 11) cu deosebirea cá proba de analizat este plasatá înainte sau dupá monocromator. Aparatele Spekol functioneazá în sistem monofascicul. Aparatele în sistem monofascicul sunt folosite pentru măsurarea absorbtiei la lungime de undá fixá, si mai putin pentru trasarea spectrului de absorbtie, când operatia se face punct cu punct. Reprezentarea absorbtiei functie de lungimea de undá se numeste **spectru de absorbtie**.

Sistemul dublu fascicul.

La sistemul dublu fascicul, cuva cu proba de analizat si proba martor sunt strábátute fiecare de un fascicul luminos. Spectrometrele pot sá aibá doi detectori, utillzând compensarea opticá sau electricá si un singur detector.

La spectrometrele cu un singur detector, dublul fascicul se realizeazá cu ajutorul unui sistem de prisme sau oglinzi, care divide fascicolul provenit de la monocromator, sau prin comutarea alternativá a fascicolului de luminá pe cele douá canale cu ajutorul unei oglinzi sector rotativ numitá **modulator** (fig. 66.). Radiatia luminoasá provenitá de la sursá si trecutá prin monocromator este divizatá de o oglindá rotativá, argintatá numai pe o jumátate a suprafetei (oglinđá sector rotativ sau modulator).

Suprafata reflectantá a oglinzii dirijeazá lumina prin martor cu ajutorul oglinzii O_1 si lasá sá treacá radiatia pe traseul probei când în fata fascicolului se aflá portiunea neargintatá a oglinzii sectorului rotativ. Fasciculele de la proba de analizat si proba martor ajung alternativ la receptor prin oglinzile O_1, O_2, O_3 si O_4 . Dacă intensitatea transmisá prin martor si probá este egalá în ambele alternante, semnalul receptorului este același. Dacă proba absoarbe mai mult, semnalul receptorului capátá o componentá alternativá ce este datá de diferenta dintre cele douá intensitáti si are frecventa datá de frecventa de rotatie a modulatorului.

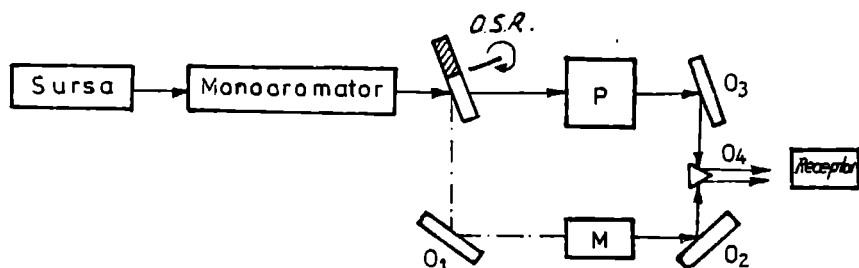


Fig.66. Schema unui spectrometru dublu fascicul cu un singur receptor.

- O. S. R. - oglindă sector rotitor;
- O₁, O₂, O₃ - oglinzi plane;
- O₄ - oglindă dublă de recombinare.

La aparatele din domeniul infrarosu pentru a elimina intensitatea emisă, de probă și martor, din cauza agitației termice, se utilizează dubla modulare. Cele două modulatori, plasate înainte și după compartimentul probelor, se rotesc cu aceeași viteză dar cu un decalaj de fază între ele.

În sistemele dublu fascicul, se poate înregistra spectrele de absorbție automat, deplasarea sistemului de dispersie și a înregistratorului fiind sincronizată.

În spectrometria din domeniul IR se folosesc pentru analiza gazelor sau a lichidelor și aparate de tip nedispersiv (nu au monocromator). Schema unui analizor în infrarosu de tip nedispersiv este prezentată în fig.67.

Analizorul este format dintr-o sursă de radiații infrarosii, de obicei o spirală de nichel-crom încălzită la 700- 900°C (1) un dispozitiv de divizare a fascicolului format din două oglinzi concave (2), două cuve pentru probă și referință (3), o celulă de compensare (4), doi detectori (5) și partea electronică (6). Radiația de la sursă este trecută

printr-o cuvă ce contine un gaz de referință si prin a doua cuvă ce contine gazul de determinat.

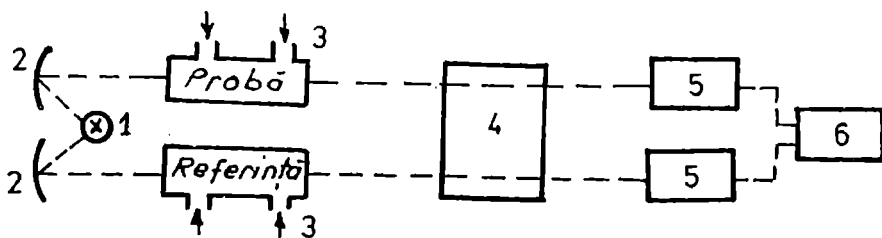


Fig.67. Schema unui analizor în infrarosu de tip nedispersiv (Explicatii în text).

Aparatul se etalonează cu gazul de referință, de obicei azot (care nu absoarbe radiatii) în ambele cuve (punct de zero) si cu probă etalon în cuva de măsură (punct de 100). În cazul când în proba de analizat se găsește un gaz care absoarbe în infrarosu, se mai introduce o celulă suplimentară (4) umplută cu gazul Interferent, prin care trec ambele fascicule. În această cuvă va fi absorbită complet radiatia specifică gazului interferent, astfel că prezenta acestuia în probă nu mai are nici o influență asupra radiatiei care ajunge la detector. Intensitatea radiatiei este măsurată cu ajutorul detectorilor pneumatici (5).

Spectrometrele de tip nedispersiv în infrarosu sunt folosite pentru analiza CO, CO₂, CH₄, C₃H₈, C₂H₂, SO₂. În mod deosebit sunt aplicate la analiza sulfurului si carbonului din oțeluri.

În ultimii ani au apărut în domeniul infrarosu **spectrometre cu transformare Furler**. Aceste aparate au în loc de monocromator un Interferometru, cel mai adesea de tip Michelson care introduce o diferență de drum optic δ între fasciculele de radiatii, cu ajutorul unui divizor de fascicul (Chopper). În urma trecerii unei radiatii monocromatice prin interferometru Michelson, semnalul detectat va fi o sinusoidă (fig.68., a). În cazul că radiatia nu este monocromatică, semnalul detectat va fi o suprapunere de componente sinusoidale (fig.68.b). Analiza unei astfel de forme de undă este foarte dificilă. Transformarea Fourier constă în a transforma functia $I = f(t)$ într-una de tip $I = f(\nu)$, respectiv de a transforma Interferograma într-un spectru în functie de frecvență (fig.68, a', b'). Această transformare se

face cu ajutorul calculatorului electronic. Pe lângă transformarea propriu zisă, calculatorul mai efectuează medierea unor interferograme, eliminându-se în acest fel o serie de erori crescând foarte mult sensibilitatea determinărilor.

La spectrometrele cu transformare Fourier, deoarece nu se utilizează un sistem dispersiv, cantitatea de energie radiantă ce ajunge la detector nu este diminuată. Aceasta face ca raportul semnal/utilizomot de fond să fie de 10 - 100 ori mai bun decât în cazul spectrometrelor cu sistem dispersiv.

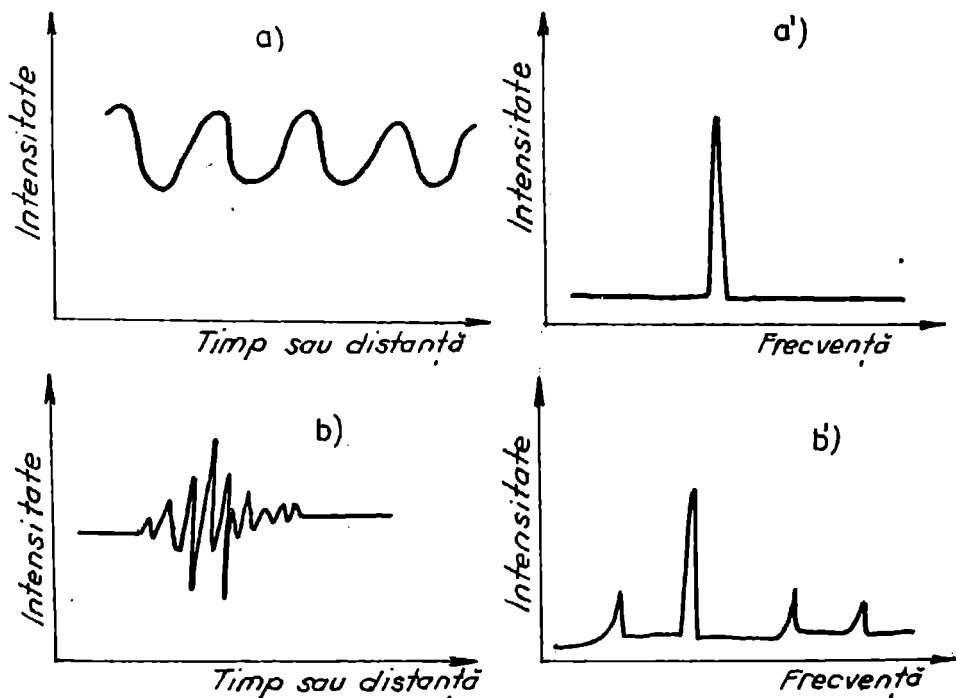


Fig. 68. Interferograme (a,b), spectrul (a',b') pentru radiatia monocromatică (a,a') si policromatică (b,b').

2.5. METODELE ALE SPECTROMETRIEI MOLECULARE

2.5.1. Spectrometria de absorbție moleculară în ultraviolet și vizibil

2.5.1.1. Legile absorbției radiațiilor

La trecerea unei radiații electromagnetice printr-un mediu, intensitatea ei scade datorită absorbției, reflexiei și a difuziei. În cazul când reflexia și difuzia sunt eliminate prin folosirea cuvelor de aceeași grosime și calitate a materialului din care sunt confecționate, vorbim de absorbție radiantă.

Se consideră un strat absorbant de lungime l împărțit în straturi elementare ca în fig. 69.

Datele experimentale privind absorbția se pot reda prin relațiile:

$(I_0 - I_1) > (I_1 - I_2) > (I_2 - I_3) \dots$, respectiv:

$$\frac{I_0 - I_1}{I_0} = \frac{I_1 - I_2}{I_1} = \frac{I_2 - I_3}{I_2} = \dots \quad (60)$$

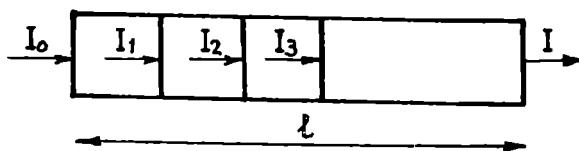


Fig. 69. Schema absorbției radiației electromagnetice.

Prima lege a absorbției radiațiilor a fost enunțată calitativ de Bouguer:

Dacă grosimea stratului absorbant variază în progresie aritmetică, intensitatea transmisă scade în progresie geometrică.

Pentru deducerea expresiei matematice exacte care redă dependența absorbției de lungimea medlului absorbant, se consideră un strat absorbant infinitesimal de lungime dl , care absoarbe cantitatea dl din radiația incidentă. Această cantitate este proporțională cu dl și se poate exprima prin relația:

$$dI = -K' \cdot I \cdot dl \quad (61)$$

Semnul minus arată că dI și dl sunt de semn contrar. Separând variabilele și integrând între limitele 0 și l , respectiv I_0 și I , vom avea:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -K' \cdot \int_0^l dl \quad (62)$$

sau

$$\ln \frac{I}{I_0} = -K' \cdot l \quad (63)$$

$$I = I_0 \cdot e^{-K' \cdot l} \quad (64)$$

unde I_0 este intensitatea radiației incidente, iar I , intensitatea transmisă prin stratul l . Expresia matematică a legii a fost dedusă de Lambert. Legea Bouguer-Lambert se poate exprima astfel: *grosimi de straturi identice ale unui mediu absorbant, absorb aceeași fracțiune a radiației incidente*. Trecând la logaritmi zecimali din (63) rezultă:

$$\log I/I_0 = -0,4343 K' l$$

sau notând

$$0,4343 K' = K$$

$$I = I_0 \cdot 10^{-Kl} \quad (65)$$

unde K se numește coeficientul de absorbție. Coeficientul de absorbție K este independent de l și I_0 . Depinde de natura mediului absorbant (dacă acesta este o soluție, depinde de concentrație) și de lungimea de undă a radiației incidente. **Legea Bouguer-Lambert este valabilă numai pentru o radiație monocromatică.**

Raportul I/I_0 se numește **transmitanță** și se notează cu T :

$$T = I/I_0 \quad (66)$$

si poate lua valoarea între 0 si 1.. Se obisnuieste ca transmitanta să fie exprimată în procente si în acest caz ea variază între 0 si 100:

$$T\% = I/I_0 \cdot 100 \quad (67)$$

Cologaritmul transmitantel (- log T) se numeste **absorbanta** (densitate optică, absorbtie optică sau extinctie) mediului:

$$A = \log 1/T = \log I_0/I \quad (68)$$

Din relatiile (65) si (68) rezultă:

$$A = K \cdot l \quad (69)$$

Dependenta absorbtiei de concentratie este exprimată de legea lui Beer: *coeficientul de absorbtie este proportional cu concentratia*:

$$K = a \cdot c \quad (70)$$

Factorul de proportionalitate, **a**, se numeste **absorbtivitatea** substantei (c este exprimat în g/litru). Când concentratia se exprimă în moli /litru, factorul de proportionalitate, **a**, se numeste **absorbtivitate molară** (coeficientul molar de absorbtie), se notează cu ϵ si se exprimă în litri $\times \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Coeficientul molar de absorbtie (ϵ) este dependent de lungimea de undă (λ) si este o constantă importantă a substantelor absorbante. Din mărimea lui se poate stabili sensibilitatea unei reactii de culoare precum si limitele de concentratii între care este posibilă dozarea substantei respective pe baza absorbtiei radiatiei.

Expresia legii combinate a lui Bouguer-Lambert-Beer este:

$$I = I_0 \cdot 10^{-ac l} \quad (71)$$

respectiv:

$$A = a \cdot c \cdot l \quad (72)$$

sau,

$$I = I_0 10^{-a \cdot c \cdot l} \quad (73)$$

respectiv:

$$A = s \cdot c \cdot l \quad (74)$$

Relatia absorbantă - transmitantă devine:

$$A = 2 - \log T\% \quad (75)$$

Conform relatiel (88) absorbanta poate varia de la 0 (transmitantă 100%) la infinit (transmitantă 0%). Relatia intre transmitantă-absorbantă, transmitantă-concentratie, absorbantă- concentratie este dată în fig.70.

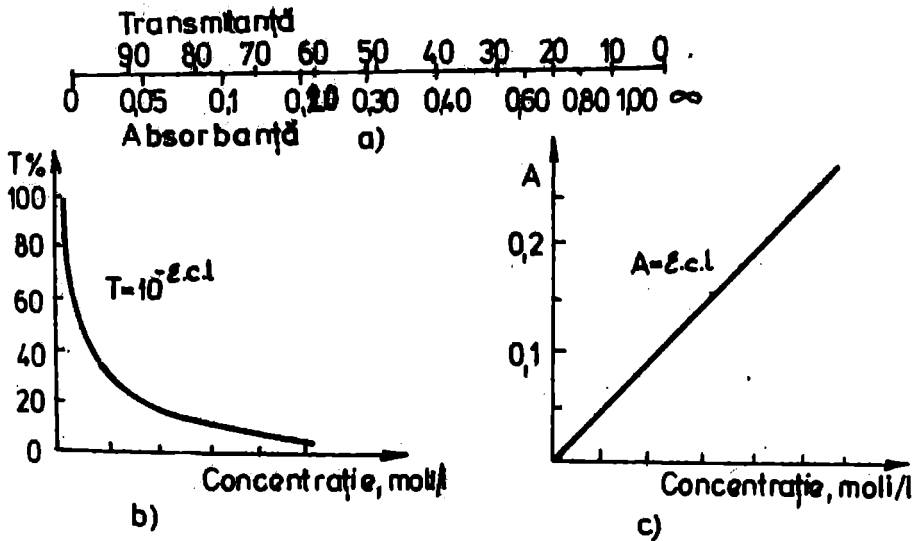


Fig. 70.. Relatia:
transmitantă-absorbantă (a),
transmitantă-concentratie (b)
absorbantă-concentratie (c).

Conform legii Bouguer-Lambert-Beer absorbanta este direct proporțională cu concentrația, spre deosebire de transmitanță.

Absorbanta este o mărime aditivă. Aceasta înseamnă că absorbanta unei probe (A_t) conținând mai mulți componente, este egală cu suma valorilor absorbantei corespunzătoare fiecărui component, A_i :

$$A_t = \sum A_i = l \sum \epsilon_i c_i \quad (76)$$

2.5.1.2. Abateri de la legea Bouguer-Lambert-Beer.

Legea Bouguer-Lambert-Beer este verificată în mod riguros numai în condiții ideale: **radiatia luminoasă să fie monocromatică și absorbivitatea, a , sau absorbivitatea molară, ϵ , să fie independentă de concentrație.**

Deviatii de la legea Bouguer-Lambert-Beer se manifestă prin lipsa unei relații liniare între absorbantă și concentrație. Deviația înspre ordonată este denumită deviație pozitivă iar deviația spre abscisă este denumită deviație negativă.

Dacă radiatia luminoasă nu este suficient de monocromatică, pentru două lungimi de undă vecine λ_1 și λ_2 avem radiatiile I_{01} și I_{02} .

Conform relației (76), A_t este:

$$\begin{aligned} A_t = A_1 + A_2 &= \epsilon_1 c l + \epsilon_2 c l = \log \frac{I_{01} + I_{02}}{I_{01} 10^{-\epsilon_1 c l} + I_{02} 10^{-\epsilon_2 c l}} = \\ &= \log \frac{I_{01}}{I_{01} 10^{-\epsilon_1 c l}} + \log \frac{1 + \frac{I_{02}}{I_{01}}}{1 + \frac{I_{02}}{I_{01}} 10^{(\epsilon_1 - \epsilon_2) c l}} \end{aligned} \quad (77)$$

Se poate scrie:

$$A_t = A_1 + \log \frac{1 + \frac{I_{02}}{I_{01}}}{1 + \frac{I_{02}}{I_{01}} 10^{(\epsilon_1 - \epsilon_2) c l}} \quad (78)$$

Primul termen reprezintă absorbanta sistemului pentru radiatia cu lungimea de undă λ_1 . Al doilea termen reprezintă contribuția radiatiei λ_2 la valoarea totală a absorbantei.

Termenul al doilea este egal cu zero dacă $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$. Acest lucru se întâmplă când se lucrează pe o porțiune plată a spectrului de absorbție (fig. 71) sau banda spectrală în care se lucrează este suficient de îngustă pentru a considera $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$. Absorbanta totală are aceeași valoare ca în cazul unei radiații monocromatice cu lungimea de undă λ_1 .

Dacă determinarea se face la o lungime de undă la care $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ se obține o deviație negativă de la legea Bouguer-Lambert-Beer și dacă se lucrează la o lungime de undă pentru care $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ se obține o deviație pozitivă. (fig. 71, b).

În practica analitică majoritatea determinărilor de concentrație se fac cu soluții. Studii experimentale au arătat că legea Lambert-Beer în general este valabilă numai pentru soluții diluate pentru care concentrația este mai mică de 10^{-2} mol/litru.

Domeniul de valabilitate al legii Bouguer-Lambert-Beer, trebuie determinat experimental pe baza relației (74).

În afara lipsei de monocromaticitate a radiației incidente, abateri de la legea Lambert-Beer pot fi de natură chimică și instrumentală. Abaterile de natură chimică se datoresc transformărilor ce le suferă substanța de determinat în soluție, în urma fenomenelor de disocier, asociere, polimerizare, formare de complecși, etc.

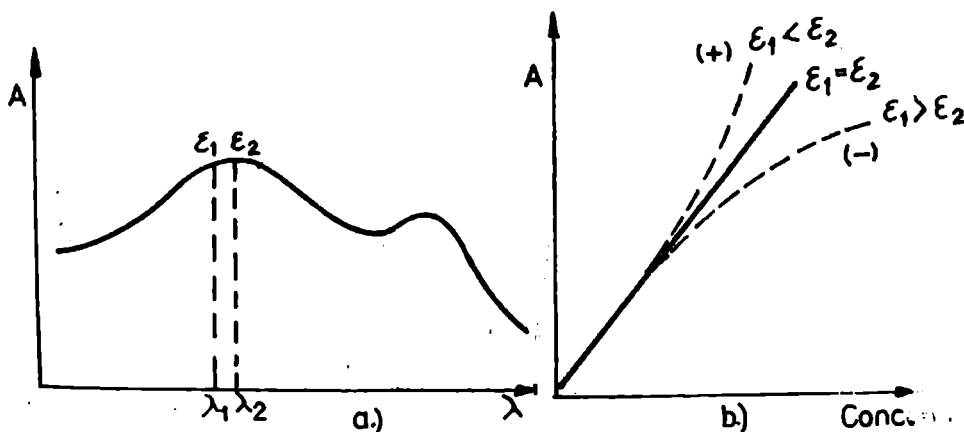


Fig. 71. Spectrul de absorbție și abateri de la legea Bouguer-Lambert-Beer.

a) Lungimea de undă selectată se află pe o porțiune plată a maximului de absorbție

$$(\lambda_1 = \lambda_2; \varepsilon_1 = \varepsilon_2)$$

b) Abateri de la legea Bouguer-Lambert-Beer.

Abaterile de natură instrumentală sunt cauzate de sensibilitatea detectorului (răspuns neliniar), variații ale surselor de radiații, variații ale drumului optic (cuveleⁿ¹ au aceeași grosime) etc.

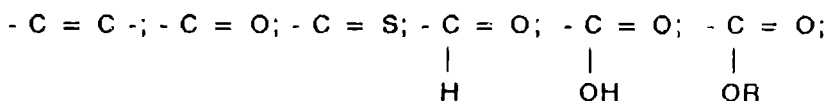
Variația de temperatură are ca efect deplasarea maximelor de absorbție. De aceea determinările în cazul verificării legii Bouguer-Lambert-Beer, trebuie făcute la aceeași temperatură, dacă se cer determinări foarte precise. Pentru determinări curente, variații mici de temperatură nu afectează determinările spectrometrice și nu este nevoie să se lucreze în regim termostatat.

2.5.1.3. Analiza calitativă

Așa cum s-a prezentat în cap.2.1., spectrele din domeniul vizibil și ultraviolet sunt rezultatul tranzițiilor electronice între orbitalele $\sigma, \pi, n, \pi^*, \sigma^*$ la care se suprapun tranzițiile de rotație și vibrație. Spectrele rezultate au benzi de absorbție largi. Poziția benzilor de absorbție este dată de tranzițiile electronice, iar forma benzii, de suprapunerea peste tranzițiile electronice a tranzițiilor de rotație și vibrație. Spectrul este determinat de întreaga structură a moleculei și mai puțin de prezența anumitor tipuri de legături.

Diferențele nivele de energie se pot scinda datorită interacțiunilor dintre electroni, sau din cauza influenței moleculelor învecinate, în spectru apărând mai multe benzi de absorbție. Grupările de atomi ce duc la apariția benzilor de absorbție în vizibil și ultraviolet sunt denumite **chromofor**. Cei mai mulți cromofori au legături nesaturate și conțin în marea lor majoritate legături π .

Exemple de cromofori:



Poziția maximului benzii de absorbție (λ_{max}) și a valorii coeficientului molar de absorbție (ϵ_{max}) depinde de natura celorlalți substituenți din moleculă, de solvent, de temperatură. În moleculă pot să existe și grupări de forma: -OH; -SH; -NH₂; -OCH₃; Cl-; Br-; I-; numite **auxochrome**.

Grupările auxocrome posedă electroni neparticipanți n . Aceste grupări absorb radiația din domeniul UV îndepărtat ($\lambda < 200 \text{ nm}$), unde au loc tranziții de tip $n \rightarrow \sigma^*$ și nu absorb radiații la $\lambda > 200 \text{ nm}$.

Deplasarea maximului benzii de absorbție (λ_{max}) spre lungimi de undă mai mari se numește **efect batocromic** (deplasarea spre roșu) iar deplasarea spre lungimi de undă mai mici **efect hipsocromic** (deplasarea spre albastru). Creșterea valorii lui ϵ_{max} se numește **efect hiperchromic** și scăderea lui **efect hipocromic**.

Dacă într-o moleculă există mai multe grupări cromofore de același tip, separate de două sau mai multe legături simple, maximul de absorbție este situat la aceeași lungime de undă, ca și cum în moleculă se găsește un singur cromofor. Absorbanta însă va crește proporțional cu numărul cromoforilor.

Dacă două grupări cromofore sunt separate printr-o singură legătură simplă, apare o schimbare a spectrului de absorbție. Datorită conjugării electronilor, apare un efect batocromic a cărui intensitate crește cu numărul grupărilor cromofore conjugate.

Combinarea unui cromofor cu un auxocrom produce o deplasare batocromă și o intensificare a benzii de absorbție.

Cunoașterea poziției maximelor benzilor de absorbție, poate fi folosit pentru identificarea substanțelor respective.

Prezența unor substituenți donori de electroni pe un ciclu aromatic poate fi explicată pe baza spectrelor electronice. De exemplu anilina are un maxim de absorbție la o lungime de undă mai mare decât fenolul.

Acest fenomen se explică prin faptul că gruparea auxocromă - NH_2 creează o densitate de electroni mai mare, prin conjugarea electronilor neparticipanți cu electronii aromatici, decât gruparea - OH și excitarea se poate realiza cu energii mai mici. Deci absorbția va avea loc la lungimi de undă mai mari.

Informațiile de ordin structural și calitativ în domeniul vizibil și ultraviolet sunt însă mult mai reduse decât cele date de un spectru din domeniul infraroșu. Din acest motiv spectrele din domeniul vizibil și ultraviolet sunt folosite în analiza cantitativă.

2.5.1.4. Analiza cantitativă

2.5.1.4.1. Metoda directă

Analiza cantitativă în spectrometria de absorbție moleculară în domeniul vizibil și ultraviolet se face pe baza legii Bouguer-Lambert-Beer exprimată prin relația (74). Conform acestei relații se poate calcula concentrația, c , a unei specii absorbante din soluție, dacă se cunoaște coeficientul molar de absorbție (ϵ) și grosimea cuvei (l).

Deoarece coeficientul molar de absorbție (ϵ) nu are o valoare constantă din cauza influenței pH-ului, tăriei ionice, temperaturii, concentrației ionilor străini, etc., această metodă de determinare a concentrației nu este folosită. În metodele spectrometrice de analiză se folosește **metoda curbelor de etalonare** prin reprezentarea grafică a absorbanțelor unor serii de **solutii standard**, de concentrație cunoscută, funcție de concentrația lor. Dacă se respectă legea Bouguer-Lambert-Beer, curba absorbantă-concentrație este o **dreaptă** (fig. 69, c), a cărei linearitate determină domeniul de aplicabilitate al legii.

După trasarea dreptei de etalonare, în aceleași condiții (λ și l constante), se măsoară absorbanta probei necunoscute și din grafic se determină concentrația.

La trasarea dreptei de etalonare, citirea absorbanțelor pentru etalone și probe se efectuează în comparație cu o probă martor, în care concentrația componentei de analizat este 0.

Lungimea de undă la care se fac determinările se alege astfel încât substanța de determinat să prezinte absorbantă maximă, iar celelalte componente prezente în soluție să prezinte o absorbantă minimă.

În determinări cantitative, lungimea de undă corespunde în general maximului de absorbție al spectrului de absorbție.

Legea Bouguer-Lambert-Beer, este respectată când în soluție nu au loc fenomenele descrise la capitolul 2.5.1.2.

Metodele spectrometrice de analiză în domeniul vizibil și ultraviolet sunt aplicate în chimia analitică cu precădere, pentru determinarea concentrației unui metal prin complexarea acestuia cu un reactiv organic.

În vederea elaborării unei metode spectrofotometrice de analiză trebuie studiate factorii care influențează echilibrul reacției de formare a combinației complexe ca: solvent, concentrația de reactiv, ordinea adăugării reactivilor, viteza formării combinației complexe, efectul ionilor străini, influența pH-ului, stabilitatea complexului format în timp, temperatura. Se trasează spectrul de absorbție, în con-

ditile optime stabilite, se selectează lungimea de undă, se verifică domeniul de concentrație în care este valabilă legea Bouguer-Lambert-Beer, se studiază interferențele altor ioni. Se determină sensibilitatea metodei elaborate și se aplică această metodă pentru determinarea ionului metalic din diferite produse.

În domeniul vizibil se folosesc cuve de sticlă, în domeniul ultraviolet se folosesc cuve de cuarț, care au fețe plan paralele și aceeași grosime pentru proba de analizat și proba martor. Pentru trasarea spectrelor de absorbție se folosesc aparate dublu fascicul, cu înregistrare automată a spectrului (exemplu aparatul Specord UV Vis, M40, M42), iar pentru verificarea legii Bouguer-Lambert-Beer aparate monofascicul, de tipul Spekol.

Conform relației (76), absorbanta fiind o mărime aditivă se pot determina concentrațiile și la sisteme cu mai mulți componente care prezintă spectre de absorbție suficient de diferite. Calcularea concentrației se realizează cu ajutorul unui sistem de ecuații de gradul 1 ce se obțin scriind relația (76) pentru un număr de valori ale lungimii de undă egal cu numărul componentelor. La fiecare lungime de undă coeficienții ε_i au valori specifice care se determină anterior din date experimentale, cu ajutorul relației (74).

Cunoscând absorbanta amestecului și coeficienții molari de absorbție ai componentelor, se poate scrie un sistem de i ecuații cu i , necunoscute.

Pentru doi componente se poate scrie:

$$A^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} C_1 l + \varepsilon_2^{\lambda_1} C_2 l \quad (79)$$

$$A^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} C_1 l + \varepsilon_2^{\lambda_2} C_2 l \quad (80)$$

unde A^{λ_1} este absorbanta amestecului la lungimea de undă λ_1 , A^{λ_2} este absorbanta amestecului la lungimea de undă λ_2 , $\varepsilon_1^{\lambda_1}$ și $\varepsilon_2^{\lambda_1}$ sunt coeficienții molari de absorbție ai componentelor 1 și 2 la lungimea de undă λ_1 ; $\varepsilon_1^{\lambda_2}$ și $\varepsilon_2^{\lambda_2}$ sunt coeficienții molari de absorbție ai componentelor 1 și 2 la lungimea de undă λ_2 . C_1 și C_2 concentrațiile componentelor 1 și 2 în amestec, exprimate în moli/l, iar l este grosimea de strat exprimată în cm. Pentru $l = 1$ cm se poate scrie:

$$A^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} c_2 \quad (81)$$

$$A^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} c_2 \quad (82)$$

Rezolvând sistemul de mai sus se obține:

$$c_1 = \frac{A^{\lambda_1} - A^{\lambda_2} \frac{\varepsilon_2^{\lambda_1}}{\varepsilon_2^{\lambda_2}}}{\varepsilon_1^{\lambda_1} - \varepsilon_1^{\lambda_2} \frac{\varepsilon_2^{\lambda_1}}{\varepsilon_2^{\lambda_2}}} \quad \text{și}$$

$$c_2 = \frac{A^{\lambda_2} - A^{\lambda_1} \frac{\varepsilon_1^{\lambda_2}}{\varepsilon_1^{\lambda_1}}}{\varepsilon_2^{\lambda_2} - \varepsilon_2^{\lambda_1} \frac{\varepsilon_1^{\lambda_2}}{\varepsilon_1^{\lambda_1}}} \quad (83)$$

În acest mod se poate determina cromul și manganul din oțeluri prin transformarea lor în bicromat de potasiu și permanganat de potasiu.

2.5.1.4.2. Metoda indirectă (Titrări spectrometrice)

Considerăm o reacție generală de titrare:



unde A este specia titrată,

B titrantul și

C compusul format în urma reacției de titrare.

În cadrul titrărilor spectrometrice curbele de titrare sunt surbe liniare. În acest caz se reprezintă pe ordonată absorbanta (mărime dependentă liniar de concentrație conform legii Lambert-Beer) în funcție de volumul de soluție al reactivului de titrare, menținându-se lungimea de undă și grosimea stratului soluției constante.

În titrările spectrometrice determinarea punctului de echivalență al unei reacții de forma (84) se poate face dacă speciile chimice implicate în reacție prezintă benzi de absorbție. Cazul ideal de aplicare a metodei este acela în care numai o singură specie prezintă bandă de absorbție. În fig.72, se prezintă curbele de titrare spectrometrică, ce se pot obține funcție de proprietățile absorbante ale speciilor A, B și C.

În titrările spectrometrice se folosesc soluții de titrant concentrate pentru a evita corecția valorilor măsurate, cauzate de diluție.

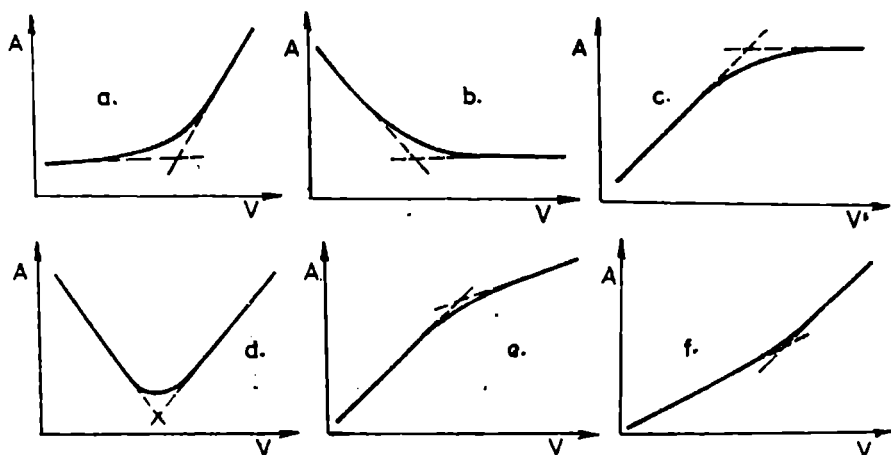


Fig.72. Curbe de titrare spectrometrică

(a)-absoarbe numai B; (b)-absoarbe numai A;

(c)-absoarbe numai C; (d)-absoarbe A și B;

(e)-A nu absoarbe dar absorbivitatea molară a lui C este mai mare decât a lui B;

(f)-A nu absoarbe dar absorbivitatea molară a lui B este mai mare decât a lui C.

2.5.1.5. Precizia determinărilor spectrometrice

Termenul de precizie este corelat cu erorile care se fac într-o determinare. Termenul de eroare este utilizat ca diferența între valoarea măsurată și valoarea adevărată.

Erorile se pot clasifica în **erori sistematice** și **erori întâmplătoare**. Erorile sistematice pot fi cauzate de metoda utilizată, de aparatele folosite și de mânuirea lor. Aceste erori au cauze cunoscute. Erorile întâmplătoare sunt corelate cu aprecierea curentului măsurat, sau de O al galvanometrului.

Termenul de **exactitate** se referă la concordanța determinărilor cu valoarea adevărată, iar cel de **precizie** la concordanța dintre rezultatele experimentale.

Erorile sistematice determină exactitatea unei analize, iar erorile întâmplătoare determină precizia. Rezultatele sunt mai exacte cu cât erorile sistematice sunt mai mici, iar precizia crește cu cât diferența dintre valorile determinate referitoare la un grup de măsurători este mai mică.

În spectrometria de absorbție moleculară, aparatele folosesc ca sistem de recepție fotocelulele sau fotomultiplicatorii. În cadrul acestor aparate erorile sistematice sunt eliminate, fie prin construcția lor fie prin mânuirea lor.

Precizia determinărilor spectrometrice însă nu este aceeași pe tot domeniul de concentrație în care se verifică legea Bouguer-Lambert-Beer. Precizia determinărilor spectrometrice este corelată cu eroarea relativă $\Delta c/c$, unde Δc este eroarea absolută. Pentru o aceeași eroare ΔT , în determinarea transmitanței, eroarea relativă $\Delta c/c$, este mai mare la valori foarte mici sau foarte mari ale lui T .

Relația (74) se poate scrie sub forma:

$$\epsilon \cdot c \cdot l = -\log T \quad (85)$$

sau,

$$c = -\frac{1}{\epsilon l} \cdot \log T = -\frac{1}{\epsilon l} \cdot 0,43 \ln T \quad (86)$$

Prin diferențierea relației (86) se obține:

$$dc = -\frac{1}{\epsilon l} \cdot 0,43 \frac{dT}{T} \quad (87)$$

sau

$$dc/c = 0,43 dT/T \cdot \log T \quad (88)$$

si trecând la mărimi finite:

$$\Delta c/c = 0,43 \Delta T/T \log T \quad (89)$$

Pentru un același aparat, eroarea în determinare a transmitanței ΔT este constantă. Eroarea relativă $\Delta c/c$ va fi minimă pentru acea valoare a transmitanței la care derivata relației (89) este zero:

$$d/dT (\Delta c/c) = 0,43 \Delta T d/dT (1/T \log T) \quad (90)$$

Se calculează:

$$d/dT (1/T \log T) = \frac{1}{(T \log T)^2} (\log T + \log e) = 0 \quad (91)$$

Rezultă:

$$\log T + \log e = 0 \quad (92)$$

sau:

$$-\log T = \log e \quad (93)$$

$$A = 0,4343 \quad (94)$$

Eroarea minimă de determinare a concentrației, se face la valoarea optimă a absorbției egală cu 0,4343 ($T\% = 36,8\%$).

În fig.73, este reprezentată variația erorii relative procentuale $\Delta c/c \cdot 100$ funcție de transmitanța procentuală $T\%$, pentru o eroare în

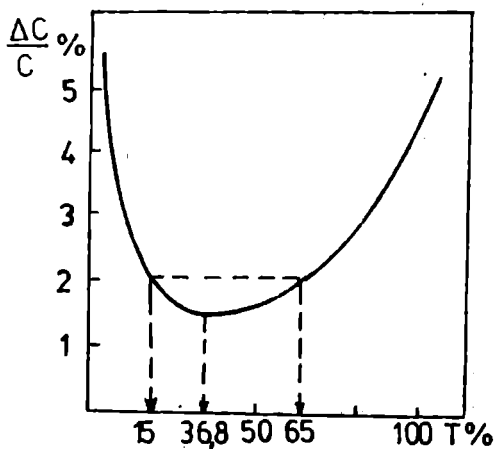


Fig.73 Variația erorii relative procentuale cu transmitanța procentuală.

determinarea transmitanței $\Delta T\% = 1\%$. Domeniul optim de determinare a concentrației este cuprins între 15-65%, care corespunde la un interval de absorbantă 0,8 - 0,2.

În acest domeniu eroarea relativă procentuală de determinare a concentrației este sub 2%.

2.5.1.6. Spectrometria derivată

Spectrometria derivată în domeniul UV-vizibilă ajută la mărirea rezoluției în cadrul spectrelor suprapuse (overlapping spectra), favorizează detectarea maximelor de absorbție slab conturate și elimină zgomotul de fond (background).

Maximele de absorbție slab conturate apar datorită prezentei unor componente în cantități mici într-un amestec, sau prezentei unor impurități în soluție.

Derivata unui spectru de absorbție se definește ca derivata absorbantei corespunzătoare analitului, în funcție de numărul de undă ($\bar{\nu}$) sau lungimea de undă (λ):

$$\frac{dA}{d\bar{\nu}} ; \frac{dA}{d\lambda} \text{ derivata de ordinul I}$$

$$\frac{d^2A}{d\bar{\nu}^2} ; \frac{d^2A}{d\lambda^2} \text{ derivata de ordinul II}$$

Obținerea acestor derivate este accesibilă din punct de vedere instrumental.

Derivata de ordin impar (prima și a treia) se anulează în cazul unui maxim sau minim de absorbție. Derivatele de ordinul doi și patru au minime înguste, care indică punctele de inflexiune ale maximelor de absorbție.

Amplitudinea D_n a derivatei de ordinul n este proporțională cu inversul lățimii W a maximului de absorbție, de formă gaussiană sau lorentziană:

$$D_n \sim \left(\frac{1}{W} \right)^n \quad (95)$$

Aceasta înseamnă că în cazul unor maxime care coincid, având aceeași valoare a absorbantei, dar lățimi diferite (W_x - maxim mai larg, respectiv W_y - maxim mai îngust), denivelarea D_n a derivatei de ordinul

n a maximului mai îngust va fi mai mare decât denivelarea celeilalte derivate cu un factor $(W_y/W_x)^n$. Pe acest fapt se bazează determinarea unui component cu un maxim de absorbție îngust în prezența altui component cu un maxim de absorbție mai larg, aflat în exces.

Dacă legea Bourguer-Lambert-Beer se respectă pentru un analit, diferențele denivelării care apar în cazul minimelor sau maximelor derivate, sunt proporționale cu concentrația analitului.

Aceasta înseamnă că legea Bourguer-Lambert-Beer nu este afectată de derivare și se poate scrie:

$$\frac{dA}{d\lambda} = c l \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \quad (96)$$

$$\frac{d^2A}{d\lambda^2} = c l \frac{d^2\varepsilon}{d\lambda^2} \quad (97)$$

Metodele folosite pentru aprecierea denivelării sunt:

- metoda tangentei - fig.74,

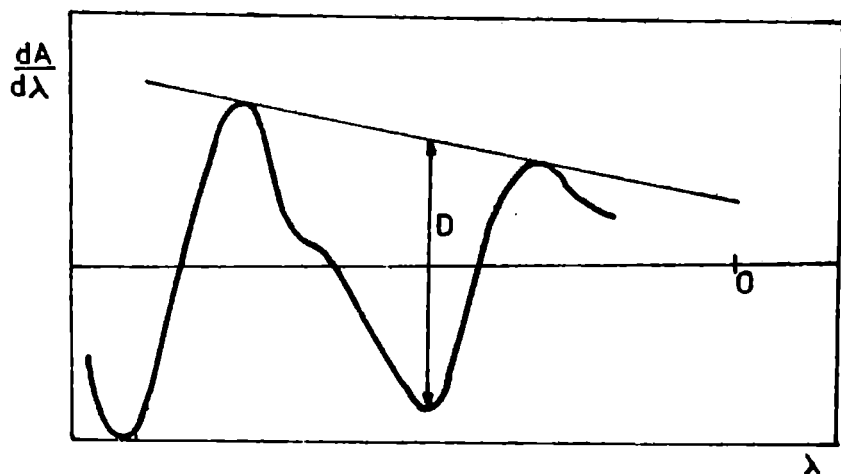


Fig. 74 Metoda tangentei

- metoda de minim-maxim (peak-valley) - fig. 75,

- metoda liniei de zero (peak-zero line) - fig.76.

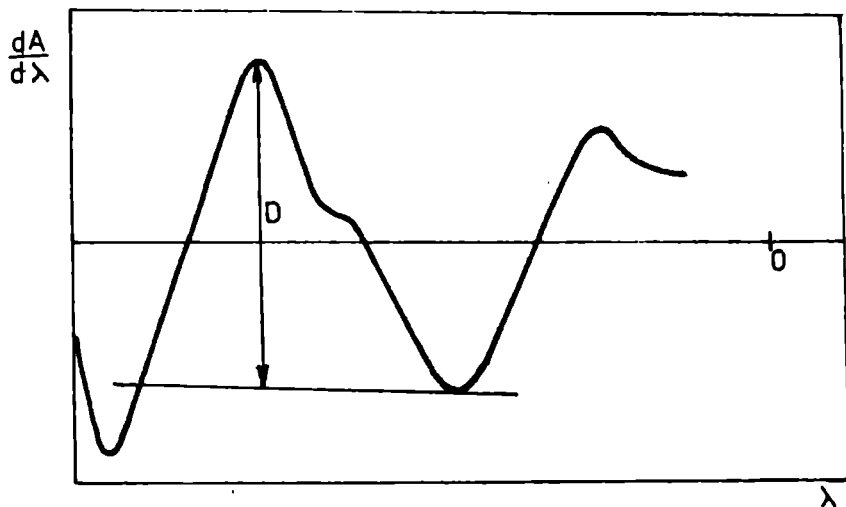


Fig.75 Metoda minim maxim

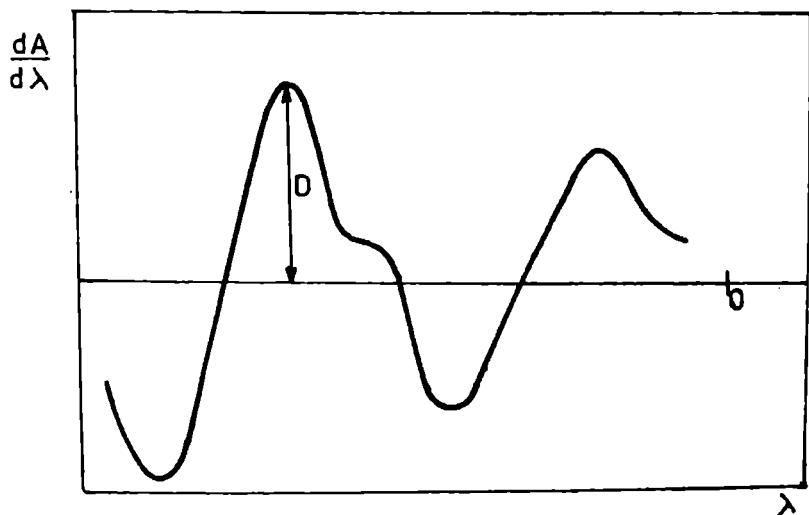


Fig.76 Metoda liniei de zero

Derivatele de ordinul unu sau doi, sunt folosite în special la analiza unui amestec de doi componente, în care maximum unui component nu este evidențiat clar din cauza suprapunerii spectrelor, sau când unul din componente se află în cantitate mică. În acest caz în spectrul nederivat apare un "umăr".

Componentul în cantitate mică poate fi evidențiat și determinat cu ajutorul derivatei de ordinul unu, derivată ce este mai puțin susceptibilă de erori sistematice.

La folosirea primei derivate este mai precisă metoda minim-maxim.

La folosirea derivatei de ordinul doi se utilizează metoda liniei de zero.

În modul acesta se poate determina acidul salicilic (AS) din aspirină (acid acetil-salicilic-AAS).

În fig.77 sunt reprezentate spectrele de absorbție pentru acidul salicilic (AS), acidul acetilsalicilic (AAS) și derivatele de ordinul doi corespunzătoare.

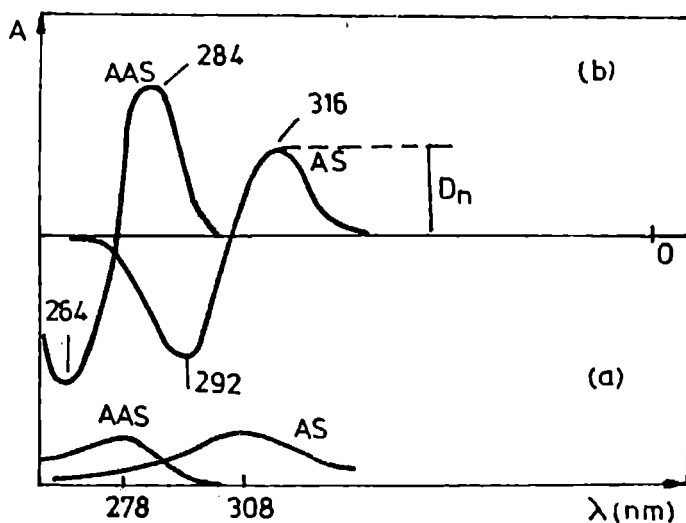


Fig.77 Spectrele de absorbție pentru acidul salicilic(AS), acetyl salicilic(AAS) (curbele a) și derivatele de ordinul doi (curbele b).

CAS = 3 $\mu\text{g/ml}$

CAAS = 12,1 $\mu\text{g/ml}$

Din fig.77, se observă că derivatele de ordinul doi pentru AS prezintă un minim la 292 nm și un maxim la 316 nm, iar AAS are un minim la 264 nm și un maxim la 284 nm.

În cazul prezentei unor mari cantități de AAS față de AS, minimul de la 292 nm dispăre, dar maximul de la 316 nm rămâne și la concentrații de 20000 ori AAS mai mari decât AS. Aceasta corespunde la un conținut de AS de 0,005%.

În spectrul nederivat acest maxim se manifestă sub forma unui "umăr", abia perceptibil.

În practică generarea derivatelor de ordinul n a unui spectru se poate face prin mijloace electronice, optico- electronice și matematice.

Generarea electronică a spectrelor

Un sistem electronic permite obținerea derivatelor unui spectru până la cea de ordinul 4 (inclusiv). Schema simplificată a unui circuit analogic de derivare este redată în fig.78.

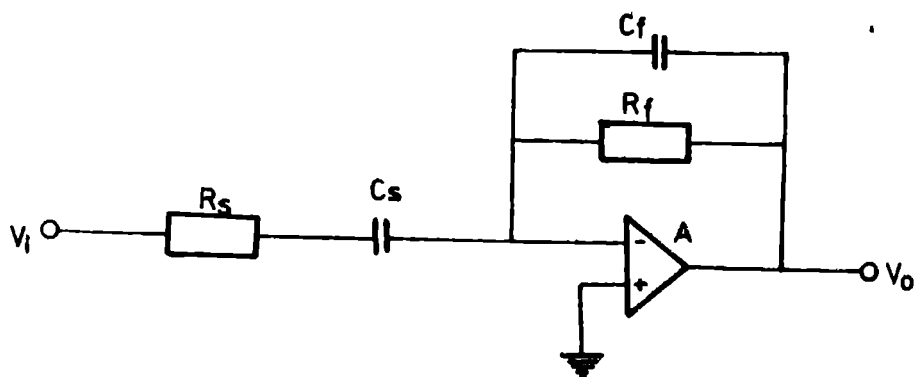


Fig.78 Circuit analogic electronic de derivare.

El constă dintr-un amplificator operațional (A), conectat la spectrofotometru. Circuitul analogic prelucrează semnalul provenit de la detectorul spectrofotometrului (V_i). Tensiunea de ieșire provenită de la detector (fotoelement), proporțională cu absorbanta, este derivată în raport cu timpul.

Derivata în raport cu lungimea de undă este proporțională cu derivata în raport cu timpul, dacă viteza de înregistrare este menținută constantă.

Pentru prima si a doua derivată se poate scrie:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{dA}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dt} \quad (98)$$

De unde:

$$\frac{dA}{d\lambda} = \frac{1}{S} \frac{dA}{dt} \quad (99)$$

unde $S = d\lambda / dt$ (nm/minut)

$$\frac{d^2A}{d\lambda^2} = \frac{1}{S^2} \frac{d^2A}{dt^2} \quad (100)$$

În acest mod derivatele în raport cu lungimea de undă, depind de viteza de înregistrare a spectrului, "S".

În circuitul din fig.78, se utilizează condensatorii cu capacitățile $C_0 = 3$ și $C_f = 0,3$, iar rezistențele R_f și R_0 au valorile astfel încât să atingă un factor de amplificare $R_f/R_0 = 10$.

Condensatorul C_f este un condensator de filtrare și are rolul de îndepărtare a zgomotului.

Derivatele de ordin superior se obțin prin derivări succesive cu același dispozitiv.

Sensibilitatea maximă atinsă în cazul spectrometriei derivate electronice este de 5n ori mai mare decât sensibilitatea inițială, n reprezentând ordinul de derivare.

Generarea optico-electronică a spectrelor

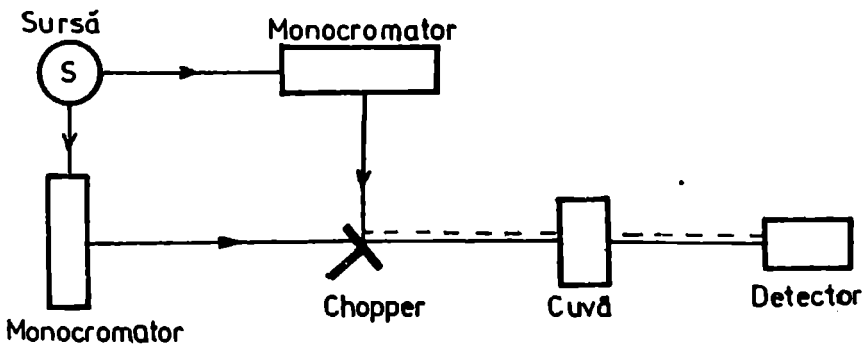


Fig.79. Generator optico-electronic de spectre.

Derivata de ordinul 1 a unui spectru poate fi obținută prin folosirea unui spectrofotometru cu două monocromatoare ce furnizează fascicule de radiații cu o diferență de drum de 1-5 nm, care trec alternativ prin cuvă și ajung la detector (fig.79).

În acest caz nu mai este nevoie de cuvă cu soluția de referință.

Obținerea spectrelor derivate se bazează pe modularea lungimilor de undă a radiației provenite de la o sursă foarte stabilă (lampă cu filament de iodură de Wolfram, sau lampă de deuteriu).

Derivata spectrului de absorbție se obține ca o funcție de timp:

$$\frac{dI}{d\lambda} = \frac{dI}{dt} \frac{dt}{d\lambda} \quad (101)$$

Domeniul lungimilor de undă este baleiat cu o viteză constantă, $S = d\lambda / dt$. Variația $dI/d\lambda$ este proporțională cu dI/dt , care este măsurată de un diferentiator electronic.

Se impune precizarea noțiunii de modulație în frecvență (sau în lungime de undă) a unui semnal variabil în timp, în acest caz un semnal electric de forma:

$$u = U \cos \omega t \quad (102)$$

numit semnal purtător.

Dacă acest semnal este modulată în frecvență (sau lungime de undă), cu semnalul:

$$u' = U' \cos \omega' t, \quad (103)$$

se obține un semnal cu aceeași amplitudine cu semnalul purtător, dar de frecvență diferită, în funcție de frecvența semnalului de modulație:

$$u_m = U_m \cos (\omega t + U' \cos \omega' t) \quad (104)$$

Pentru a realiza practic această modulație, se recurge la o baleiere rapidă înainte și înapoi a domeniului lungimilor de undă, dar pe intervale scurte $\Delta\lambda$.

Va rezulta un semnal alternativ care va avea amplitudinea proporțională cu modificarea intensității spectrale (absorbantel) pe acest interval $\Delta\lambda$. Această componentă alternativă este apoi izolată și evaluată. Dacă, intervalul de modulare este suficient de mic, în comparație cu benzile spectrale, componenta alternativă anterioară corespunde la prima derivată a spectrului, obținută prin baleierea prin modulare a întregului domeniu de absorbție. Pentru intervale $\Delta\lambda$ foarte mici, armonicile principale ale curentului alternativ sunt proporționale cu prima derivată a intensității radiației în raport cu lungimea de undă ($dI/d\lambda$), în timp ce armonicile secundare sunt proporționale cu a doua derivată ($d^2I/d\lambda^2$), când detectorul este acordat pentru selectarea acestora.

Generarea matematică a spectrelor.

Obținerea spectrelor derivate pe cale matematică, folosind un computer încorporat în spectrometru, este cea mai bună metodă de generare a spectrelor.

În acest scop se folosesc algoritmele Sovitsky-Golay pentru obținerea derivatelor spectrului, în urma netezirii acestuia. Prelucrarea datelor se bazează pe prelucrarea valorilor absorbantel prin intermediul unei interfețe (ce realizează transformarea semnalului analogic în semnal digital), direct de la spectrometru.

O altă variantă care însă doar aproximează prima derivată, se bazează pe relația:

$$\frac{dA}{d\lambda} = \frac{A(\lambda + \Delta\lambda) - A(\lambda - \Delta\lambda)}{2\Delta\lambda} \quad (105)$$

care permite obținerea alurii primei derivate a spectrului, în cazul în care datele din spectru sunt disponibile sub formă de semnal digital (punct cu punct).

În cazul acestui model matematic se caută o funcție polinomială care să aproximeze cât mai bine spectrul analizat, urmând apoi ca prin derivarea acestei funcții să obținem derivatele spectrului de ordinul dorit.

Pentru aceasta se pleacă de la un polinom de gradul n , cu forma generală:

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n \quad (106)$$

Datele experimentate se notează y_i^* , unde $i = 1 \dots m$; m - reprezintă numărul punctelor experimentale disponibile.

Se calculează suma pătratelor deviatilor experimentale și se pune condiția minimumului acestei sume, pentru ca polinomul să aproximeze cât mai bine spectrul. Condiția de minim conduce la un sistem de n ecuații cu n necunoscute, datorită necesității anulării tuturor derivatelor sumei în raport cu coeficienții polinomului. Sistemul obținut este linear, omogen și se rezolvă prin algoritmul Gauss, obținând astfel valorile optime ale coeficienților.

2.5.1.7. Aplicații analitice

Spectrometria moleculară de absorbție din domeniul vizibil și ultraviolet se caracterizează prin sensibilitate, selectivitate și rapiditate.

Din aceste motive metodele spectrometrice din aceste domenii sunt folosite la determinarea elementelor în urme din oțeluri, minereuri și minerale, la controlul purității materiilor prime și produsilor finiti, la controlul produselor tehnologice.

Metodele spectrofotometrice sunt folosite la studiul echilibrelor chimice, la determinarea stoechiometriei unei reacții, la determinarea constantelor de stabilitate, la determinarea vitezei și ordinului de reacție.

2.5.2. Spectrometria de absorbție moleculară în infraroșu

Spectrometria de absorbție moleculară în infraroșu studiază spectrele de absorbție în domeniul lungimilor de undă 0,8-1000 μ ($\mu = \text{micron} = 10^{-6}\text{m}$), domeniu ce corespunde numerelor de undă 12500-10 cm^{-1} .

Relația de transformare a lungimii de undă în număr de undă $\bar{\nu}$ este:

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10000}{\lambda (\mu)} = \frac{10^7}{\lambda (\text{nm})} \quad (107)$$

Domeniul infraroșu se subdivide în trei părți: infraroșu apropiat cuprins între 12500-4000 cm^{-1} (0,8-2,5 μ), infraroșu mediu sau fundamental cuprins între 4000-200 cm^{-1} (2,5-50 μ), și infraroșu îndepărtat cuprins între 200-10 cm^{-1} (50-1000 μ).

De obicei, spectrele de absorbție din infrarosu se reprezintă ca transmitanță în funcție de numărul de undă sau lungimea de undă (fig.80), benzile caracteristice ale spectrului apărând sub forma unor

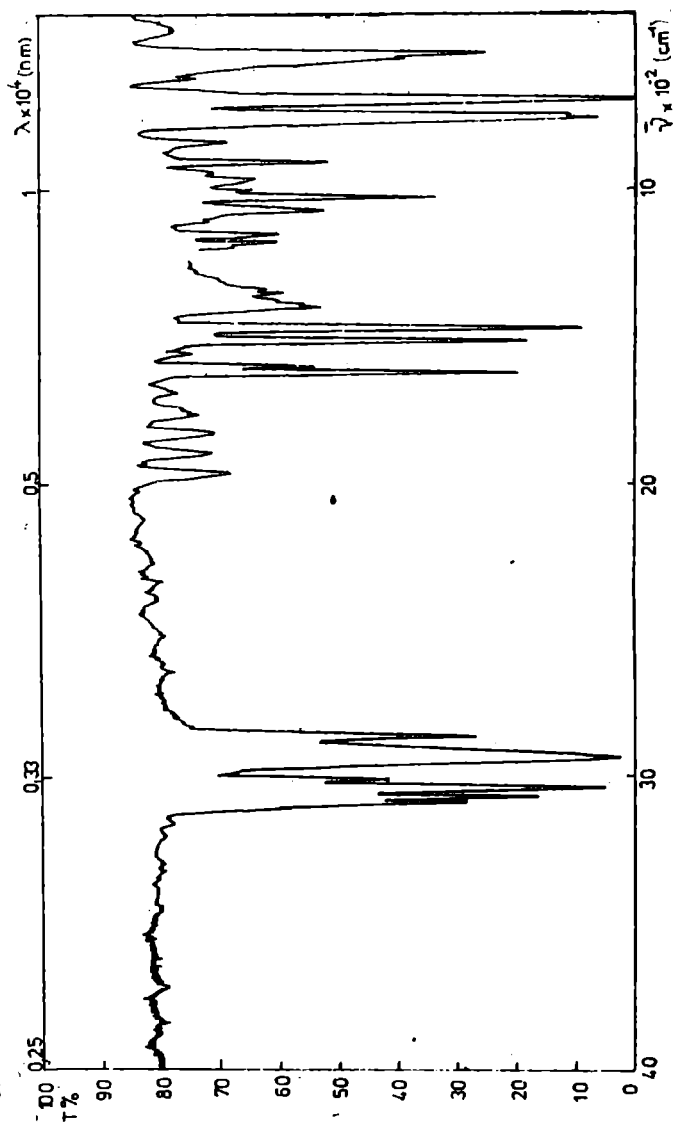


Fig. 80. Spectrul de absorbție în infrarosu mediu al polistrenului

minime pronunțate.

Fiecare bandă caracteristică este datorată vibrațiilor atomilor în cadrul diferitelor grupări existente în moleculă. Poziția acestor benzi în spectru permite identificarea unui compus sau a unei clase de compusi prezenți în probă.

2.5.2.1. Pregătirea probelor

Spectrometria în infraroșu poate să analizeze probe gazoase, lichide și solide.

Pentru proba gazoasă se lucrează cu celule cilindrice de circa 10 cm lungime, ce au la capete un material transparent în domeniul infraroșu. Celulele sunt prevăzute cu două robinete de sticlă. Probele cu volatilitate mică pot fi analizate cu astfel de celule încălzite, însă trebuie ținut cont de emisia termică a celulei. Pentru a mări sensibilitatea se utilizează cuve cu reflexie multiplă, care asigură un drum optic mai lung, până la 40 m.

Probele lichide se pun în cuve cu grosime foarte mică, de aproximativ 0,01-0,1 mm, transparente pentru radiația infraroșu. Se folosesc de obicei cuve de NaCl, KBr. Pentru a nu dizolva cuvele se folosesc solvenți neaposi ca tetraclorura de carbon și sulfura de carbon. Tetraclorura de carbon se folosește în domeniul 4000-1330 cm^{-1} și sulfura de carbon în domeniul 1330-450 cm^{-1} .

Soluțiile apoase se pun în cuve de clorură de bariu, cu grosimea de 0,07 mm, clorură de argint sau KRS-5 (amestec de TiI_2 și TiBr). Aceste cuve au dezavantajul că au o transparentă mai mică.

Se pot analiza lichidele și prin introducerea unei picături între două plăcuțe de KBr, prin presare rezultând un film capilar. Polimerii, răsinile pot fi analizați sub formă de film. Se dizolvă polimerul într-un solvent volatil și se întinde pe o plăcuță de KBr. Prin volatilizarea solventului rămâne un film al polimerului, care este analizat.

Cuvele pentru lichide pot să fie etanșe și se folosesc pentru analiza cantitativă sau cu grosime de strat variabilă, reglată cu ajutorul unui surub micrometric.

Probele solide se pot analiza în soluție, dacă sunt solubile în tetraclorura de carbon sau sulfura de carbon.

Probele solide se pot analiza și prin diluare cu ulei de parafină (Nujol) sau cu ulei fluorurat. Pasta rezultată prin mojarare se pune între ferestrele unei cuve. În spectru apar și benzile grupărilor CH_2 și CH_3 , prezente în ulei.

Proba solidă se poate dilua și cu KBr pură, în raport probă/KBr cuprins între 1/50 până la 1/1000. Amestecul fin mojarat se supune presării la vid. Pastila transparentă ce se obține este supusă analizei.

Dintre cele trei domenii ale spectrului infrarosu, domeniul infrarosu mediu ($4000-200\text{ cm}^{-1}$) este cel mai folosit în scopuri analitice.

După obținerea spectrului se trece la interpretarea sa prin atribuirea benzilor de absorbție diferitelor forme de vibrație ale grupărilor de atomi din moleculă. Se identifică lungimea de undă sau numărul de undă al fiecărei benzi caracteristice și se compară această valoare cu aceea existentă în tabele sau spectrele de referință.

La moleculele biatomice aceste numere de undă se pot calcula cu ajutorul relației 57, dacă este cunoscută constanta de forță K . La moleculele poliatomice, din cauza impedimentelor sterice, poziția benzilor spectrale nu corespunde cu cele calculate.

Se poate numai estima regiunea spectrală în care o anumită grupă va absorbi.

Domeniul infrarosu mediu se împarte în două regiuni $4000-1300\text{ cm}^{-1}$, numită a frecvențelor de grup și între $1300-200\text{ cm}^{-1}$ denumită regiunea amprentelor. În regiunea $4000-2500\text{ cm}^{-1}$ se situează vibrațiile de valență pentru grupările biatomice care conțin un atom de hidrogen legat de un atom cu masă mai mică decât 19 (O-H, N-H, C-H). Dacă masa atomului legat de hidrogen este mai mare decât 19, banda de absorbție se deplasează spre numere de undă mai mici decât 2500 cm^{-1} . Regiunea $2500-2000\text{ cm}^{-1}$ cuprinde benzi de absorbție ale triplei legături ($\text{C}\equiv\text{C}$; $\text{C}\equiv\text{N}$), iar $2000-1540\text{ cm}^{-1}$ regiunea dublei legături ($\text{C}=\text{O}$; $\text{C}=\text{C}$; $\text{C}=\text{N}$).

Regiunea a doua, a amprentelor ($1300-200\text{ cm}^{-1}$) este caracteristică moleculelor ca un întreg (vibrații de schelet). În domeniul $1500-650\text{ cm}^{-1}$ sunt situate și vibrațiile de deformare a unghiului dintre legăturile CH_2 sau CH_3 , precum și benzile de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de valență ale legăturii simple în care nu este implicat hidrogenul (C - O; C - halogen; Si - O).

Spectrele din domeniul IR sunt destul de complicate, de aceea stabilirea pozițiilor multor benzi a fost efectuată fără calcul plecând de la substanțe pure, de structură cunoscută.

Identificarea unui maxim ce corespunde unei vibrații a atomilor în cadrul diferitelor grupări din moleculă se face pe baza unor tabele (numite Colthup), în care sunt trecute benzile de absorbție caracteristice și cu ajutorul unor atlase de spectre standard.

2.5.2.3. Analiza cantitativă

Spectrometria în domeniul IR este folosită și la determinarea concentrației unui component dintr-o probă, aplicând legea Bourguer-Lambert-Beer.

În acest scop se alege o bandă caracteristică a componentului de analizat. Se măsoară apoi absorbanta (transmitanța) la lungime de undă fixă, pentru o serie de probe standard de concentrații cunoscute, trăsându-se un grafic de etalonare. Procedeeul este similar cu cel folosit în spectrometria din domeniul vizibil și ultraviolet.

Pentru determinări cantitative se folosesc benzi de absorbție situate în regiunea IR apropiat. Astfel, se poate determina apa din acetonă, glicerină, freon, etc.

2.5.3. Spectrometria Raman

Spectrometria Raman este folosită pentru analiză calitativă, structurală și cantitativă a unor substanțe în stare gazoasă, lichidă sau solidă.

De obicei spectrul Raman este corelat cu spectrul din domeniul infraroșu, fiind o completare a acestuia. Acest lucru decurge din asemănările și deosebirile celor două metode (v. cap. 2.3.). Spectrul Raman este datorat schimbărilor în polarizabilitatea moleculei, iar spectrul în infraroșu este cauzat de variația momentului de dipol. De aceea unele vibrații ale unor molecule pot să fie active în spectrul Raman, dar inactive în spectrul infraroșu, funcție de simetria moleculei.

Obținerea spectrelor Raman necesită surse de excitație cu energie mare, deoarece intensitatea luminii difuzate este mică, în comparație cu difuzia Rayleigh. Liniile din spectrul Raman fiind foarte apropiate necesită în plus monocromatoare cu sisteme de dispersie cu rezoluție mare.

Aparatura folosită în spectrometria Raman cuprinde sursa de radiație, filtru pentru monocromatizarea radiațiilor, cuva cu substanța de analizat și un spectrograf cu putere de rezoluție mare (fig. 81).

Ca sursă de radiație se folosește o lampă cu vapori de mercur care este așezată paralel cu cuva (ca în fig. 81), fie este sub formă elicoidală (sursă Toronto) și înconjoară cuva. Pentru excitația probei se selectează cu ajutorul unui filtru lungimea de undă de 435,8 nm. Se poate folosi ca sursă de excitație și laserul. Folosirea laserului în spectrometria Raman, duce la micșorarea timpului de lucru, com-

parativ cu sursele Toronto. Cuvele pot să fie de 100 cm^3 , 65 cm^3 , 5 cm^3 și $0,2\text{ cm}^3$ și lungimea de 10-15 cm.

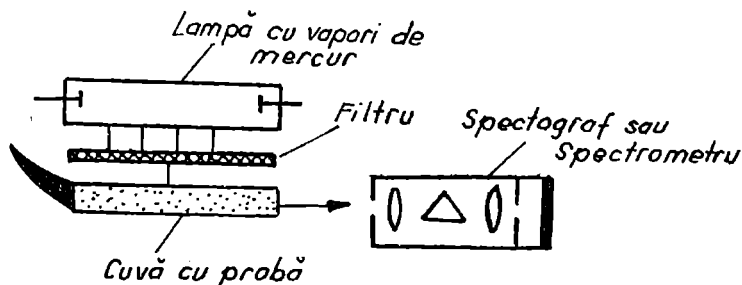


Fig.81 Schema spectrometrului Raman.

Pentru a evita reflexia radiației excitatoare pe peretii cuvei cornul de la partea exterioară a cuvei este înegrit. Radiația difuzată este observată sub un unghi de 90° față de radiația incidentă.

Gazele se introduc în cuve cu reflexie multiplă.

Probele solide pot să fie sub forma unui cristal, sau sub forma unor pastile obținute prin presarea pulberii probei, sau a unui amestec de probă cu bromură de potasiu.

Probele lichide sau solide nu trebuie să prezinte fluorescență.

Pentru înregistrarea spectrelor Raman s-au folosit inițial plăcile spectrale care au fost apoi înlocuite cu detectori fotoelectronici.

Spectrele Raman pot fi folosite și pentru analiza cantitativă a unui component dintr-un amestec, dacă nu există interacție între componente. Determinarea concentrației se bazează pe proportionalitatea existentă între intensitatea liniei și concentrație.

Comparativ cu spectrele din domeniul infraroșu spectrele Raman sunt mai simple și mai ușor de interpretat. Se poate folosi apa ca solvent, spectrul Raman al apei fiind puțin intens. Spectrometria Raman este folosită pentru studiul moleculelor inactivă în spectrometria IR.

Ca dezavantaje ale spectrometriei Raman se pot enumera: probele nu trebuie să fie fluorescente, utilizarea unor cantități mai mari de substanță decât la spectrometria IR, sensibilitate scăzută pentru determinarea urmelor.

2.5.4. Spectrometria de fluorescență

2.5.4.1. Relația dintre intensitatea de fluorescență și concentrație

Fenomenul de fluorescență (v. cap. 2.2) în scopuri analitice se poate aplica la acele substanțe care posedă capacitatea emisie de fluorescență. În analiza fluorimetrică, lumina emisă, în urma excitației substanței, este folosită pentru determinarea concentrației speciei excitate. Folosirea fenomenului de fluorescență în analiza cantitativă cere să existe o relație lineară între concentrație și intensitatea de emisie de fluorescență (I_e). Intensitatea de emisie de fluorescență este proporțională cu intensitatea radiației absorbite:

$$I_e = \Phi I_a \quad (108)$$

unde Φ este o măsură a eficienței fluorescenței, numit randament cuantic de fluorescență, iar I_a este intensitatea radiației absorbite, la trecerea unei radiații de intensitate I_0 prin soluție. Se poate scrie:

$$I_a = I_0 - I \quad (109)$$

unde I este intensitatea radiației transmise prin soluție.

Rezultă:

$$I_e = \Phi \cdot (I_0 - I) \quad (110)$$

Aplicând legea Bourguer-Lambert-Beer relației (110) se obține:

$$I_e = \Phi (I_0 - I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l}) = \Phi I_0 (1 - 10^{-\epsilon c l}) \quad (111)$$

Relatia (111) este valabilă în cazul în care o singură specie moleculară absoarbe și emite, iar gradul de disociere nu variază cu concentrația.

Trecând la baza e și dezvoltând în serie termenul $e^{-\epsilon c l}$ obținem:

$$e^{-\epsilon c l} = 1 - 2,303 \epsilon c l + \frac{(2,303 \epsilon c l)^2}{2} - \frac{(2,303 \epsilon c l)^3}{6} + \dots + \dots \frac{(2,303 \epsilon c l)^n}{n!} \quad (112)$$

Pentru soluții foarte diluate termenul $\epsilon c l$ este mai mic decât $5 \cdot 10^{-2}$ și termenii superiori din relația (112) pot fi neglijati. Relația (112) devine:

$$e^{-\epsilon c l} = 1 - 2,303 \epsilon c l \quad (113)$$

iar

$$I_a = \Phi I_0 2,303 \epsilon c l \quad (114)$$

Intensitatea de fluorescență este o funcție liniară în raport cu concentrația, dacă se lucrează la concentrații mici. La concentrații mari liniaritatea nu se mai respectă.

2.5.4.2. Aparatură folosită în fluorimetrie și spectrofluorimetrie

Aparatele folosite pentru determinarea intensității de fluorescență se numesc **fluorimetre** și **spectrofluorimetre**. Fluorimetrele sunt asemănătoare cu aparatele monofascicul folosite în absorbția moleculară din domeniul ultraviolet și vizibil, cu deosebirea că detectorul pentru măsurarea intensității de fluorescență face un unghi de 90° , față de sursa de radiații.

Schema unui fluorimetru este prezentată în fig. 82.

Sursa de radiații este o lampă cu vapori de mercur sau xenon. Filtru primar separă radiația din domeniul ultraviolet, iar filtru secundar pe cea de fluorescență de o anumită lungime de undă. Obturatorul are rolul să protejeze detectorul fotoelectric.

Determinările de fluorescență se fac prin compararea sistemului cu un etalon fluorescent. Ca etalon este folosit un standard de sticlă fluorescentă.

Există fluorimetre, folosite la înregistrarea automată a spectrelor de fluorescență numite **spectrofluorimetre**. Aceste aparate sunt prevăzute cu două monocromatoare unul pentru a separa radiația emisă de la lampa de xenon și al doilea pentru a separa radiația de fluorescență.

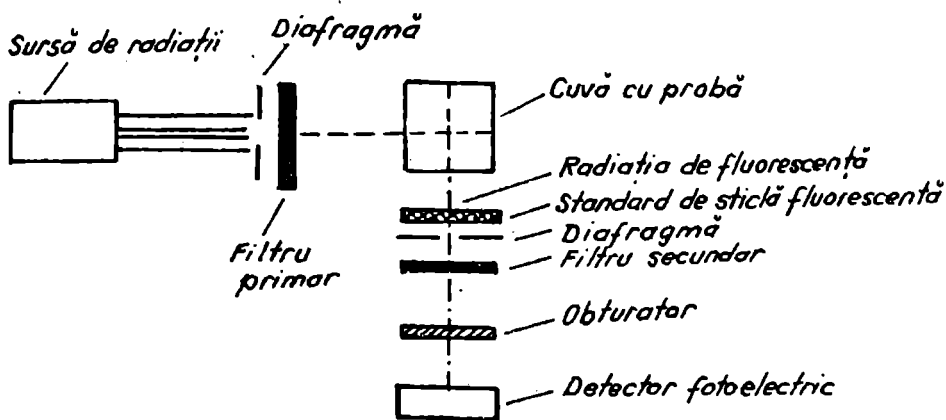


Fig.82 . Schema unui fluorimetru

2.5.4.3. Aplicații analitice

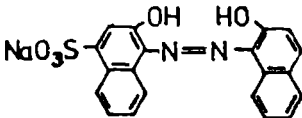
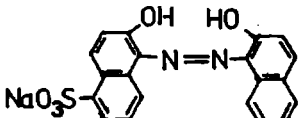
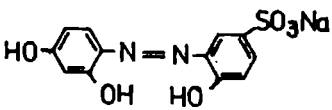
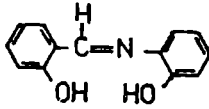
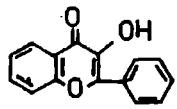
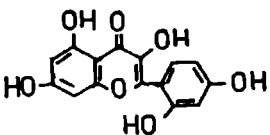
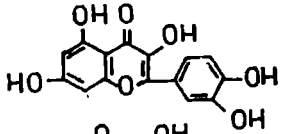
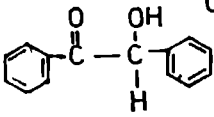
Analiza fluorimetrică este aplicată pentru determinarea substanțelor anorganice și organice cu proprietăți fluorescente. Este o metodă sensibilă de analiză. Se pot determina concentrații de ordinul $0,01 \mu\text{g/ml}$.

În determinări trebuie ținut cont de factorii care influențează radiația de fluorescență: pH-ul soluției, temperatura, măsurarea fluorescenței să se facă după un timp precis de la adăugarea reactivului.

Fluorimetria este aplicată pentru determinarea unor ioni anorganici care formează complexi ce prezintă fluorescență cu reactivi organici. În tabelul 8 sunt prezentați diferiți reactivi organici care formează complexi cu proprietăți fluorescente cu ioni anorganici.

Metoda fluorimetrică este aplicată de asemenea pentru determinarea unor vitamine (vitamina A), a unor aminoacizi (fenilalanina, tirozina, triptofanul), a unor medicamente (sulfat de chinină) etc.

Tabelul 8. Reactivii de fluorescență pentru ioni metalici

| Formula reactivului | Denumirea reactivului | Ionii determinați fluorimetric |
|---|---|--|
|  | Acidul- 2,2'-dihidroxi-1,1'- azonaftalen-4-sulfo- nic (sarea de sodiu) | Al (fluorescentă rosie) |
|  | Acidul- 2,2'-dihidroxi-1,1'- azonaftalen-5-sulfo- nic (sarea de sodiu) | Al (fluorescentă galbenă) |
|  | Acidul- 2,4,2'-tri- hidroxiazobenzen- -5'-sulfonic | Al (fluorescentă galbenă) |
|  | Saliciliden-o- -aminofenol | Al, Ga (fluorescentă verde) |
|  | 3-hidroxi flavonă | Zr, Sn (fluorescentă albastră) |
|  | 3,5,7,2',4'-penta hidroxiflavonă (Morin) | Al, Be (fluorescentă albastru deschis) |
|  | 3,5,7,3',4'-penta hidroxiflavonă (Quercetină) | Zr (fluorescentă albastră) |
|  | Benzoin | B, Zn, Ge, Si (fluorescentă albastră) |

3. SPECTROMETRIA DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ

3.1. Spectrometria de rezonanță magnetică nucleară

3.1.1. Principiul metodelor

Spectrometria de rezonanță magnetică nucleară (RMN) studiază tranzițiile care au loc între nivelele energetice ale nucleului în urma interacției momentului magnetic al acestuia cu un câmp magnetic exterior (efect Zeeman).

Fenomenul de rezonanță nucleară a fost observat pentru prima dată în anul 1946 de două grupuri de cercetători: Purcell, Torrey, Pound și Harvard, Bloch, Hansen. În 1949 Knight a observat deplasarea chimică, fenomen ce stă la baza tuturor aplicațiilor RMN în chimie. În 1953 Meyer, Saika și Gutowsky au pus la punct o metodă sistematică de aplicare a RMN la compușii organici, iar în anul 1956 au apărut primele aparate comercializate.

Din punct de vedere structural un nucleu este format din protoni și neutroni. Aceștia execută și mișcări de rotație în jurul propriilor axe, mișcări de spin. Atât protonul cât și neutronul prezintă moment magnetic de spin. Un nucleu cu mai mulți protoni și neutroni este caracterizat prin număr cuantic de spin nuclear I , rezultat ca o însumare a spinilor particulelor elementare.

Un nucleu cu numărul cuantic de spin nuclear I este caracterizat de un moment unghiular de spin nuclear P_I :

$$P_I = \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)} \quad (115)$$

și un moment magnetic de spin nuclear:

$$\mu_I = \gamma \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)} \quad (116)$$

unde h este constanta lui Planck, I -numărul cuantic de spin nuclear și $\gamma = \mu_I/P_I$ este raportul giromagnetic, care este o constantă pentru un anumit nucleu.

Relația (116) se mai poate scrie și sub forma:

$$\mu_I = g_n \sqrt{I(I+1)} \beta_n \quad (117)$$

unde g_n este factorul giromagnetic nuclear iar β_n este magnetonul nuclear și are valoarea:

$$\beta_n = e \cdot h / 4\pi m_p \cdot c = 5,05 \cdot 10^{-24} \text{ erg.gaus}^{-1} \quad (118)$$

unde e este sarcina elementară, m_p masa protonului, iar c este viteza luminii.

Numărul cuantic de spin nuclear I poate să ia valori cuprinse între 0 - 7 funcție de sarcina nucleului și de numărul și tipul nucleonilor.

Pentru $I = 0$, numărul de protoni și neutroni este par, nu există moment magnetic și nucleul nu are proprietăți magnetice (ex. ${}^8_{16}\text{C}$; ${}^8_{16}\text{O}$).

Pentru $J = \text{nr. întreg}$, nucleele au numărul de protoni și neutroni ambele impare (ex. ${}^2_1\text{H}$; ${}^{14}_7\text{N}$; ${}^{35}_{17}\text{Cl}$).

Pentru $J = \text{nr. semiîntreg}$, nucleele au fie număr impar de protoni, fie număr impar de neutroni (ex. ${}^1_1\text{H}$; ${}^{13}_6\text{C}$; ${}^{19}_9\text{F}$; ${}^{31}_{15}\text{P}$; ${}^{15}_7\text{N}$).

Dacă asupra nucleelor se aplică un câmp magnetic exterior, static și omogen B , momentele magnetice ale nucleelor tind să se orienteze în sensul sau împotriva câmpului.

Legea de bază privind aceste orientări este: *într-un câmp magnetic static și uniform un nucleu cu spinul I poate avea $2I + 1$ orientări*. La fiecare orientare corespunde un unghi caracteristic între momentul magnetic al nucleului și direcția câmpului magnetic exterior. Fiecărei orientări a nucleului îi corespunde o anumită energie care poate fi calculată pe baza relației:

$$E = B \mu_I \cos \theta \quad (119)$$

$\mu_I \cos \theta$ este proiecția vectorului momentului magnetic pe direcția câmpului magnetic exterior.

$$\mu_I \cos \theta = g_n m_I \beta_n \quad (120)$$

unde m_I reprezintă numărul cuantic magnetic nuclear care poate lua valorile:

$$m_I = I, I - 1, \dots, 0, \dots, -(I - 1), -I$$

Din relațiile 119, 120 rezultă:

$$E = g_n m_I \beta_n B \quad (121)$$

Pentru $I = 1/2$ există $2(1/2) + 1 = 2$ orientări (de ex. protonul), în sensul și împotriva câmpului. Nivelele de energie corespunzătoare acestor orientări sunt:

$$E_1 = g_n \frac{1}{2} \beta_n B \quad (122)$$

$$E_2 = -g_n \frac{1}{2} \beta_n B \quad (123)$$

Iar diferența de energie:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = g_n \beta_n B \quad (124)$$

Scindarea unui nivel energetic corespunzător unui proton cu $I = 1/2$, într-un câmp magnetic exterior de inductanță B este reprezentat în fig 83.

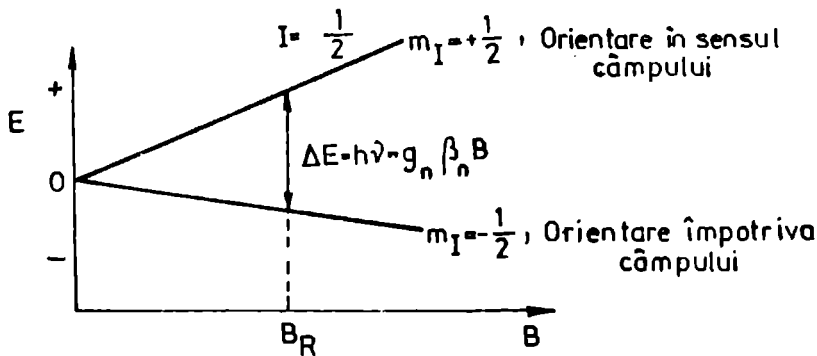


Fig.83. Scindarea unui nivel energetic al protonului în câmpul magnetic exterior de inductanță B . ($I = 1/2$)

Intr-un astfel de sistem care se găsește într-un câmp magnetic staționar pot fi induse tranziții între cele două nivele energetice învecinate dacă sistemul primește energia $\Delta E = h\nu$, de la un câmp electromagnetic alternativ de înaltă frecvență, cu frecvența ν . Sistemul și câmpul alternativ intră în rezonanță când se îndeplinește condiția de rezonanță:

$$\Delta E = h\nu = g_n \beta_n B \quad (125)$$

Din relația (125) se scoate ν :

$$\nu = g_n \beta_n B/h \quad (126)$$

Din relațiile (116) și (117) rezultă:

$$\gamma = \frac{g_n \beta_n 2\pi}{h} \quad (127)$$

De unde:

$$g_n = \frac{\gamma h}{\beta_n 2\pi} \quad (128)$$

care introdus în relația (126) ne dă:

$$\nu = \frac{\gamma B}{2\pi} \quad (129)$$

Ecuația (129) este cunoscută sub denumirea de ecuația lui Larmor. Această ecuație dă valoarea lui ν , care este frecvența radiației absorbite, ce produce fenomenul de rezonanță magnetică nucleară.

Această frecvență absorbită provine de la un câmp magnetic oscilant B_1 , ale cărui cuante asociate de energie sunt egale cu diferențele de energie dintre nivelele Zeeman între care se pot induce tranziții. Câmpul magnetic oscilant B_1 este polarizat perpendicular pe câmpul static B . Dacă în relația (126) B este de 14092 gauss și înlocuind valorile constantelor g_n , β_n și h , se poate calcula valoarea frecvenței de rezonanță pentru proton care este de 60 MHz. Frecvența corespunde undelor radio (radio frecvență), iar energia absorbită este de ordinul 0,006 cal/mol.

Din punct de vedere cuantic spectrometria de rezonanță magnetică nucleară studiază scindarea nivelelor energetice ale nucleului în urma interacției momentului magnetic al acestuia cu un câmp magnetic static B (efect Zeeman). Un câmp electromagnetic exterior B_1 induce tranziții între aceste nivele dacă energia fotonului asociat este egală cu diferența dintre nivelele între care sunt permise tranziții.

3.1.2. Aparatură utilizată în spectrometria RMN

În spectrometria de rezonanță magnetică, pentru determinarea experimentală a absorbției de rezonanță magnetică se variază frecvența câmpului alternativ menținând constant câmpul magnetic staționar B , sau se menține constantă frecvența și se modifică câmpul magnetic B până când este îndeplinită condiția de rezonanță.

Deoarece frecvența se poate stabili mai ușor decât câmpul magnetic cea de a doua cale este abordată în practică.

In fig. 84, se dá schema de bazá a unui spectrometru de rezonanță magnetică cu câmp magnetic variabil.

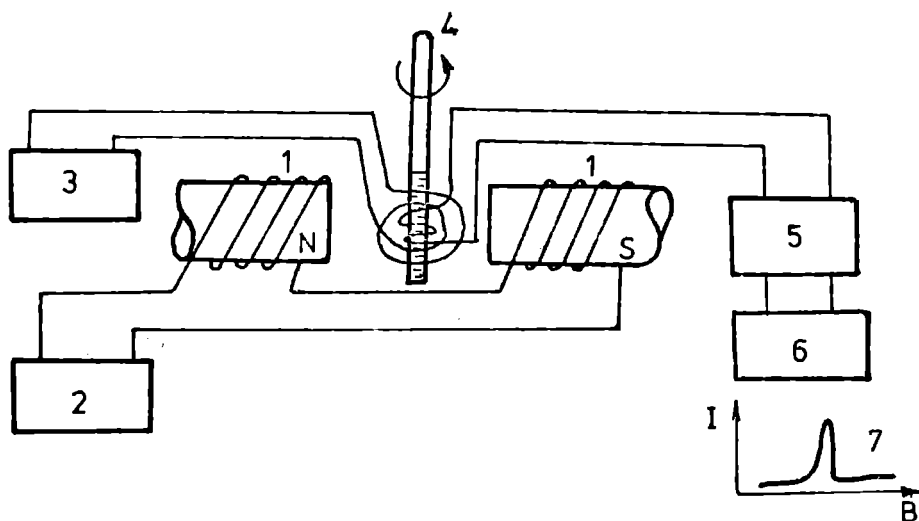


Fig. 84. Schema unui spectrometru RMN cu câmp magnetic variabil

- 1- magnetul,
- 2- generatorul de modulare al intensității câmpului magnetic B
- 3- generator RF
- 4- tub de sticlă cu probă
- 5- receptor de radio frecvență
- 6- amplificator, înregistrator
- 7- spectrul RMN.

Componenta de bază a spectrometrului este magnetul (1), care poate fi permanent, electromagnet sau solenoid superconductor, capabil să genereze un câmp magnetic puternic stabil și omogen B.

Generatorul de modulare a intensității câmpului B (2) furnizează un curent continuu, ce alimentează o bobină ce înconjoară poli magnetului permanent. Prin modificarea intensității curentului din bobină se modifică intensitatea câmpului magnetic B.

Generatorul de radiofrecvență (3) este conectat la o bobină ce înconjoară proba de analizat plasată într-un tub de sticlă (4) ce execută o mișcare de rotație. Prin rotirea tubului de sticlă cu probă toate nucleele sunt supuse unui câmp magnetic mediu. Receptorul de

radiofrecvență (5) este conectat la o bobină ce înconjoară proba de analizat. În această bobină se generează un curent de intensitate mică când sunt îndeplinite condițiile de rezonanță. Semnalul de la receptor este amplificat și înregistrat de un amplificator și înregistrator (6). În spectrometria RMN se înregistrează semnalul de absorbție în coordonate $J = f(B)$ (7).

Proba de analizat plasată în tubul de sticlă (4) este sub formă de soluție.

Drept solvenți în cazul spectrometriei RMN pentru protoni (^1H - RMN) se utilizează tetraclorură de carbon, sulfură de carbon, cloroform deuterat, benzen deuterat, substanțe ce nu conțin protoni.

Pentru spectrometria ^{13}C - RMN se folosesc: apa, apa deuterată, cloroform deuterat, benzen, acetonă deuterată.

În ambele cazuri (^1H , ^{13}C) cel mai utilizat solvent este cloroformul deuterat, deoarece are un moment de dipol mic și o putere de solvare mult mai mare decât solvenții nepolari.

În spectrometrele de tipul celui prezentat în fig.84, proba este excitată cu unde în mod continuu, nucleele fiind aduse pe rând la îndeplinirea condiției de rezonanță prin variația uniformă a câmpului (sau frecvenței).

La aparatele RMN perfectionate, iradierea se poate face în pulsuri scurte cu profil dreptunghiular, care provin din suprapunerea unei serii de oscilații de diferite frecvențe. Se produce simultan rezonanța tuturor nucleelor.

Semnalele rezultate sunt descifrate de un calculator prin spectrometria RMN cu transformata Fourier. Folosirea acestor aparate duce la creșterea sensibilității prin îmbunătățirea raportului semnal/zgomot, și la micșorarea timpului de înregistrare al spectrului.

3.1.3. Deplasarea chimică în spectrometria RMN

Fiecare nucleu este înconjurat de un nor de electroni. Sub influența unui câmp magnetic B acești electroni vor circula în sensul care să se opună câmpului (regula mâinii stângi). Curentul datorat circulației electronilor, va genera (regula mâinii drepte) un câmp magnetic B_e , de intensitate mică, care în regiunea nucleului se opune lui B .

Astfel nucleul se găsește într-un câmp magnetic efectiv B_{nucleu} , diferit de cel aplicat:

$$B_{\text{nucleu}} = B - \sigma \cdot B \quad (130)$$

unde σ este constanta de ecranare. Constanta de ecranare depinde de ecranarea locală dimagnetică și ecranarea îndepărtată.

Variația liniei de rezonanță cu structura chimică se numește **deplasare chimică**.

Valorile absolute ale deplasărilor chimice sunt foarte mici și pentru a nu utiliza aceste valori absolute se folosesc valori relative "δ" față de un material de referință.

Cel mai utilizat material de referință este tetrametilsilanul (CH₃)₄Si - (T.M.S.). Acest compus are o structură simetrică, fiecare proton se găsește într-o ambianță electronică identică, ce produce o mare ecranare. T.M.S. prezintă o singură linie de rezonanță, pe scala δ arbitrar aleasă, la valoarea 0.

Deoarece T.M.S. nu este solubil în apă, pentru medii apoase se ia ca substanță de referință 2,2-dimetil-2-silanpentan-5-sulfonatul de sodiu (DDS):



Valoarea lui δ se exprimă în părți per milion. (p.p.m) și este dată de relațiile:

$$\delta = \frac{B(\text{referință}) - B(\text{probă})}{B(\text{referință})} 10^6 \text{ p.p.m.} \quad (131)$$

sau:

$$\delta = \frac{\nu(\text{proba}) - \nu(\text{referință})}{\nu(\text{referință})} 10^6 \text{ p.p.m.} \quad (132)$$

Scala lui δ este cuprinsă între 0 - 10 p.p.m.

O altă scală τ pentru T.M.S, în mod arbitrar, valoarea 10 și se exprimă deplasarea chimică prin termenul τ:

$$\tau = 10 - \delta \quad (133)$$

În ambele cazuri prezentate în fig.85, valorile se exprimă în p.p.m.

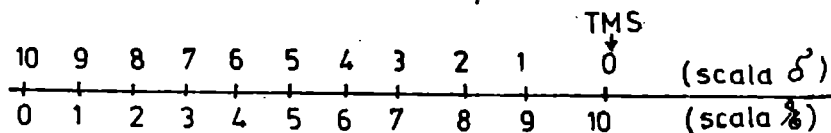


Fig.85 Valorile lui δ și τ.

Spectrometrul RMN are sistemul de înregistrare etalonat în ambele scale și de asemenea în hertzi. Poziția liniei de rezonanță a unui proton este influențată de spinul protonilor învecinați. Cu un aparat de înaltă rezoluție se poate observa acest efect ca o scindare a liniilor sau ca o cuplare a spinilor.

Distanța dintre liniile scindate se numește **constantă de cuplaj**, se notează cu J și se exprimă în hertzi.

În spectrometria RMN parametrii δ și J sunt folosiți pentru analiza calitativă.

3.1.4. Aplicațiile analitice ale spectrometriei R.M.N.

Spectrometria R.M.N. are ca aplicații analitice determinarea structurii compusilor puri și analiza cantitativă a compusilor dintr-un amestec. Analiza cantitativă este în general limitată la spectrometria R.M.N. pentru protoni (^1H -R.M.N.). Analiza calitativă implică obținerea spectrelor R.M.N., determinarea parametrilor spectrali (δ și J) și atribuirea acestor parametri grupărilor funcționale și aranjării lor în moleculă.

Se pot folosi și atlase spectrale R.M.N. pentru componente puri și compararea spectrelor din atlase cu cel al componentului studiat.

Analiza cantitativă are avantaje și limite:

Analiza cantitativă este nedistructivă. Substanța poate fi recuperată complet, după evaporarea solventului. Analiza durează puțin. Înregistrarea spectrului se face în mai puțin de 5 minute. Nu trebuie să se folosească în analiza cantitativă substanțe pure, deoarece intensitatea absorbției datorată unui nucleu sau unui grup de nuclee echivalente nu depinde de natura moleculară a substanței în care acestea se găsesc.

Curba de etalonare poate fi trasată cu ajutorul altei substanțe care conține aceeași grupare rezonanță în moleculă.

Spectrometria R.M.N. are o sensibilitate mai redusă decât alte metode spectrometrice și nu poate fi aplicată la analiza de urme.

3.2. Spectrometria de rezonanță electronică de spin

3.2.1. Principiul metodei

Spectrometria de rezonanță electronică de spin (R.E.S.) a fost descoperită în anul 1944 de Zavoisky. Această metodă este cunoscută și sub denumirea de spectrometrie de rezonanță paramagnetică electronică (RPE). Spectrometria R.E.S. are la bază teoria din cadrul spectrometriei de rezonanță magnetică nucleară

(F.M.N.) aplicată la substanțele ce conțin unul sau mai mulți electroni neîmperechiati.

Un electron este caracterizat de momentul unghiular (orbital și de spin) și de momentul magnetic μ_e dat de relația:

$$\mu_e = -g_e \beta_e J \quad (134)$$

unde g_e este factorul de scindare spectroscopică, β_e este magnetonul Bohr și are valoarea $9,274 \cdot 10^{-21}$ ergi.gauss $^{-1}$, iar J este vectorul momentului total unghiular. Semnul minus din relația (134) este datorat sarcinii electronului.

Neglijând momentul unghiular orbital și considerând numai momentul unghiular de spin total S , ecuația (134) devine:

$$\mu_e = -g_e \beta_e S \quad (135)$$

În prezența unui câmp magnetic exterior B momentele magnetice ale electronilor pot să ia $2S+1$ orientări (scindare Zeeman).

Relația (135) se poate scrie:

$$\mu_e = -g_e \beta_e m_s \quad (136)$$

unde m_s este numărul cuantic de spin magnetic și are valorile $+S, +(S-1), \dots, -(S-1), -S$.

Fiecărei orientări a momentului magnetic al electronului îi corespunde o anumită energie, calculată pe baza relației:

$$E = -\mu_e B \quad (137)$$

Din ecuațiile (136) și (137) rezultă:

$$E = g_e \beta_e B m_s \quad (138)$$

Pentru $S = 1/2$, există două nivele de energie:

$$E_{m_s=1/2} = +1/2 g_e \beta_e B \quad (139)$$

și:

$$E_{m_s=-1/2} = -1/2 g_e \beta_e B \quad (140)$$

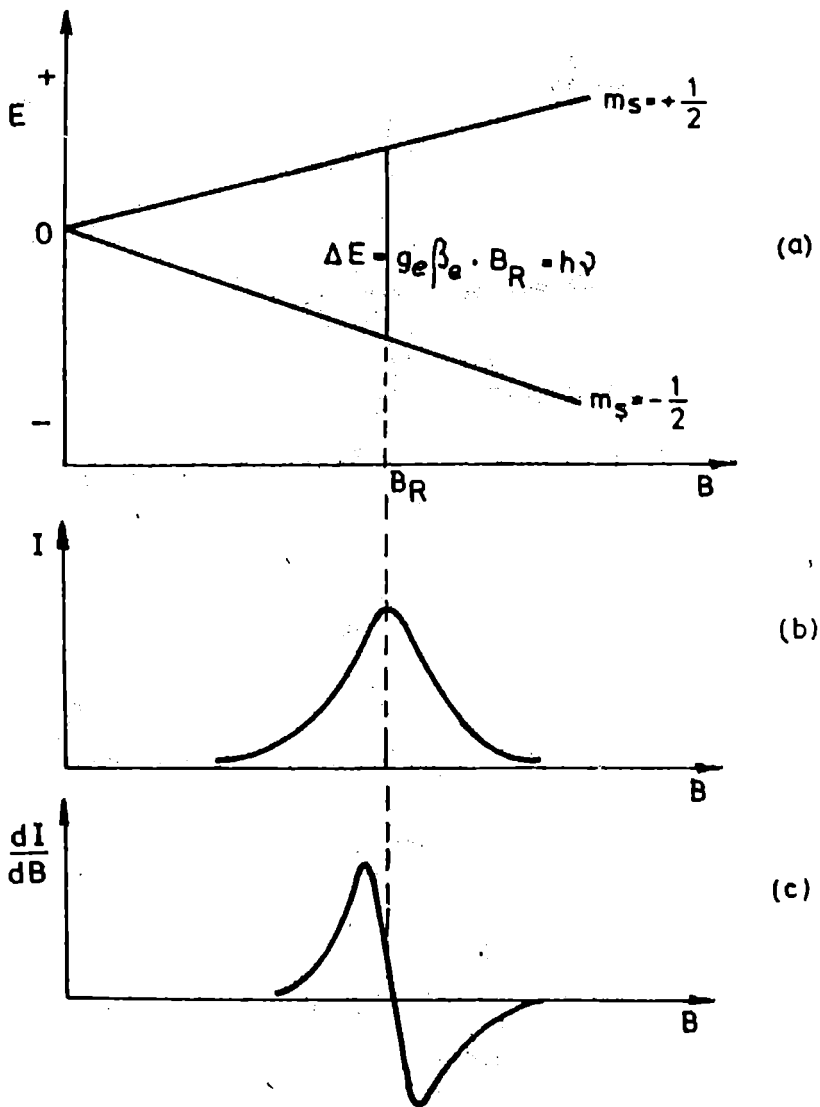


Fig.86. Nivelele de energie ale unui electron în câmpul magnetic exterior de Inductanță B (a), spectrul de absorbție (b) și derivata de ordinul unu (c).

Diferența de energie dintre aceste nivele este:

$$\Delta E = + 1/2 g_e \beta_e \cdot B - (-1/2 g_e \beta_e \cdot B) = g_e \beta_e \cdot B \quad (141)$$

Într-un astfel de sistem pot fi induse tranziții între cele două nivele energetice, dacă sistemul primește energie $\Delta E = h \nu$, de la un câmp magnetic oscilant B_1 , perpendicular pe B . Sistemul și câmpul intră în rezonanță când se îndeplinește condiția de rezonanță:

$$\Delta E = h \nu = g_e \beta_e \cdot B \quad (142)$$

În RES se menține frecvența constantă și se variază câmpul magnetic. La o valoare anume a câmpului magnetic, B_R , are loc absorbția de rezonanță și în spectru ia naștere un pic.

Frecvențele utilizate în RES sunt în domeniul microundelor (9,5 - $35 \cdot 10^9$ Hz).

În fig. 86 sunt reprezentate nivelele energetice pentru un electron neîmperechiat situat într-un câmp magnetic B , spectrul de absorbție și derivata de ordinul unu a spectrului de absorbție.

3.2.2. Aparatura folosită în spectrometria RES

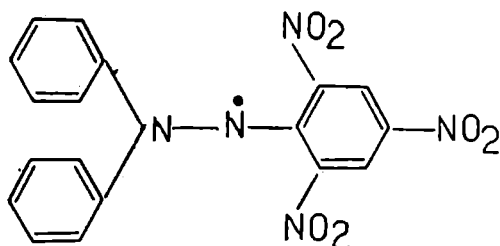
Aparatura folosită în spectrometria RES este asemănătoare celei prezentate în fig. 84, cu deosebirea că, realizarea câmpului B_1 se face cu ajutorul unei cavități rezonante, alimentată de un generator de microunde.

Pentru probe solide sau lichide, se folosește un tub de cuarț cu diametrul de aproximativ 3 mm. Spre deosebire de spectrometria R.M.N. în spectrometria R.E.S. tubul cu probă nu se rotește. Pentru probe dizolvate în solvenți polari cu o constantă dielectrică mare se folosește în locul tubului de cuarț o cuvă de sticlă. Aparatul înregistrează spectrul de ordinul unu sau doi.

Spectrometria RES este o metodă sensibilă și poate fi aplicată pentru analiza substanțelor în urme. Cantitatea minimă detectabilă este 10^{-9} M. În analiza calitativă se folosesc de obicei soluții apoase cu concentrația 10^{-7} M, iar pentru analiza cantitativă concentrații mai mari de 10^{-6} M și nu trebuie să depășească 10^{-4} M.

3.2.3. Aplicațiile spectrometriei RES.

Ca și în spectrometria RMN, în spectrometria RES se folosesc substanțe de referință standard. Cea mai utilizată este 1,1-difenil-2-picrilhidrazina (DFPH), sub formă de radical:



Această substanță este stabilă din punct de vedere chimic și are un factor de scindare spectroscopică $g_e = 2,0036$.

Spectrometria RES se aplică la identificarea substanțelor ce conțin electroni neîmperechiati. În modul acesta se pot studia radicalii liberi și complexii metalelor tranzitionale.

În spectrometria RES din cauza interacției dintre spinii electronilor și spinii nucleelor pe de o parte și câmpul electric cristalin și orbitele electronilor neîmperechiati pe de altă parte, liniile spectrale pot fi scindate. Apar scindările: hiperfină, caracterizată de constanta de scindare hiperfină(A) și fină, caracterizată de constanta(D). Aceste constante se pot măsura direct din spectru și pot furniza informații asupra densității electronilor neîmperechiati și mărimii simetriei câmpului electric cristalin.

Spectrometria RES se aplică cu bune rezultate în analiza cantitativă. În acest scop se trasează curba de etalonare cu substanțe standard și se determină din grafic concentrația probei necunoscute, menținându-se identice condițiile de lucru. În acest mod se determină cuprul din apa de mare, la o concentrație de ordinul p.p.b. Cuprul este extras sub formă de complex cu 8-hidroxichinolină în acetat de etil. În același mod se determină Fe(III). Fierul se extrage din acid clorhidric 1,8 M cu tributilfosfat. Se folosește pentru etalonare DFPH, ca standard extern.

Prin RES se pot determina ionii V(IV), Cr(III), Mn(II), Ti(III).

O altă aplicație a spectrometriei RES este în estimarea urmelor de ioni paramagnetici în domeniul biologiei.

4. SPECTROMETRIA DE MASA

4.1. Principiul metodei

Spectrometria de masă este o metodă de analiză instrumentală folosită la studiul calitativ și cantitativ al substanțelor anorganice și organice, precum și-n analiza izotopică a diferitelor elemente.

Spectrometria de masă este o metodă de analiză în care se transformă moleculele unei probe în ioni sau fragmente ale acestor ioni. **Spectrul de masă** este reprezentarea grafică a raportului masă/sarcină (m/e) a ionilor formați, funcție de abundența lor

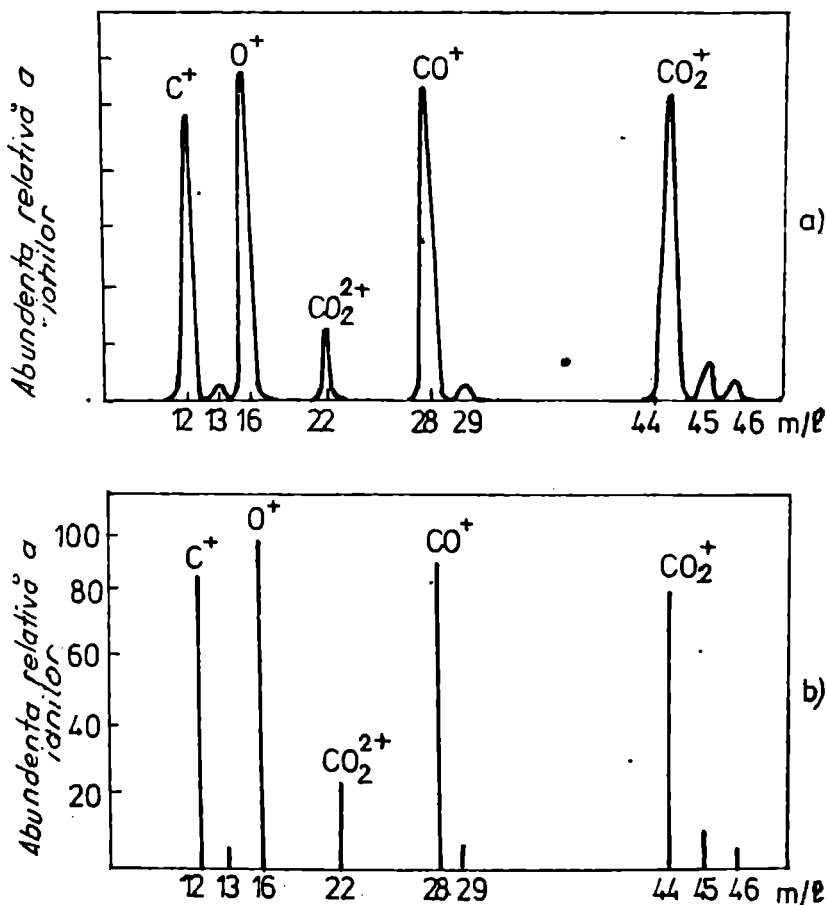


Fig.87. Spectrul de masă al dioxidului de carbon.
a - cu maxime; b - cu linii

relativă. Cel mai înalt maxim al spectrului se ia 100%, iar celelalte se raportează la acestea. Spectrele de masă se pot reprezenta grafic cu maxime (fig.87, a) sau cu linii (fig.87, b).

Propriu zis spectrometria de masă nu face parte din metodele optice de analiză. Denumirea de **spectrometrie de masă** s-a făcut prin analogie cu **spectrometria de emisie atomică**, ambele aparate folosind sisteme de recepție asemănătoare. Spectrele obținute prin ambele metode sunt spectre de linii.

Schema bloc a unui spectrometru de masă este dată în fig.87.

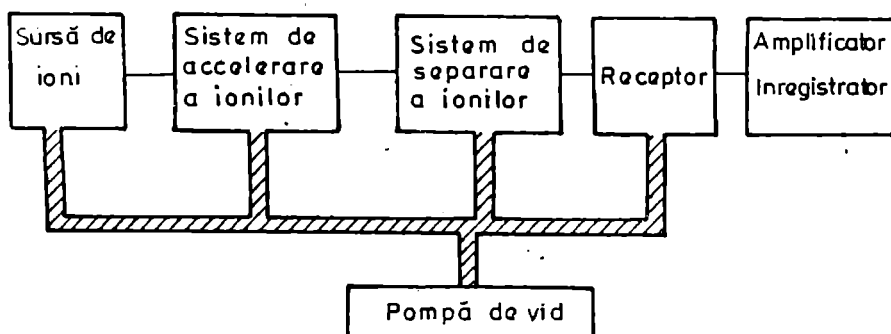


Fig.88. Schema bloc a unui spectrometru de masă

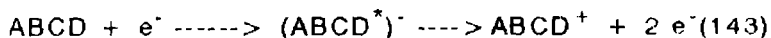
Sursa de ioni are rolul de a transforma proba în ioni. Ionii formați sunt accelerați și separați în funcție de raportul m/e în câmpuri electrice și magnetice succesive sau suprapuse. Ionii separați sunt recepționați pe o placă spectrală (spectrografe de masă) sau cu ajutorul receptorilor electrice (spectrometre de masă). Vidul creat în spectrometru de masă este de ordinul 10^{-6} - 10^{-8} torri și provine de la o pompă de vid. Acest vid este necesar pentru a preîntâmpina interacțiunile dintre ioni și a crea un parcurs cât mai liber de ciocniri, ionilor formați.

Particulele componente ale fascicolului ionic trebuie să fie monoenergetice și să aibă aceeași direcție.

4.2. Formarea ionilor

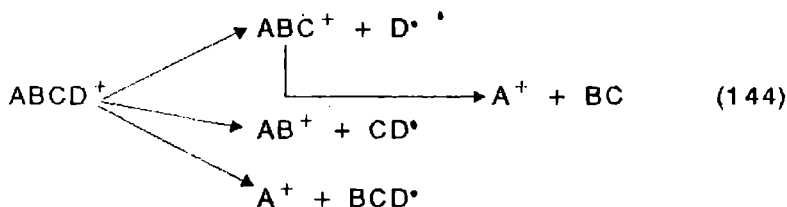
Ionizarea atomilor neutri sau a moleculelor are loc la interacția acestora cu o sursă a cărei energie este mai mare decât potențialul de ionizare. Disocierea moleculei are loc la o energie mai mare decât potențialul de ionizare al moleculei inițiale, numită **moleculă de origine**. Valoarea practică a potențialului de ionizare este cuprinsă între 50 și 100 eV.

Expresia schematizată a procesului de ionizare pentru o moleculă ipotetică ABCD este:



unde $ABCD^+$ este un ion molecular, rezultat la interacția moleculei cu un flux electronic.

Stabilitatea ionilor moleculei depinde de tăria legăturilor și de cantitatea de energie internă. Cei mai mulți ioni moleculari posedă suficientă energie internă pentru a suferi descompuneri ulterioare:



Radicalii (D^\bullet , CD^\bullet , BCD^\bullet) și speciile neutre (BC) rezultate, în urma descompunerii, nu sunt analizate în spectrometru de masă, deoarece nu au sarcină.

În spectrometria de masă sunt folosiți pentru analiză numai ionii pozitivi, deoarece sunt în general speciile cele mai abundente.

4.3. Surse de ioni

Sursele de ioni folosite în spectrometria de masă sunt următoarele: cu impact electronic, cu ionizare chimică, scânteia electrică de mare voltaj, cu impact ionic, ionizare în câmp electric, fotolionizare, sursă ionică californiu 252 (^{252}Cf).

Dintre acestea, sursele cu impact electronic sunt cele mai folosite pentru substanțele în stare gazoasă. Pentru probele solide se folosesc sursele cu impact ionic, notate prescurtat SIMS (secondary ion mass spectrometry) și scânteia electrică de mare voltaj.

4.3.1. Surse cu impact electronic

În cazul acestor surse, moleculele aflate în stare gazoasă sunt ionizate în urma impactului cu un flux de electroni de energie mare. Schema unei surse cu impact electronic este prezentată în figura 89.

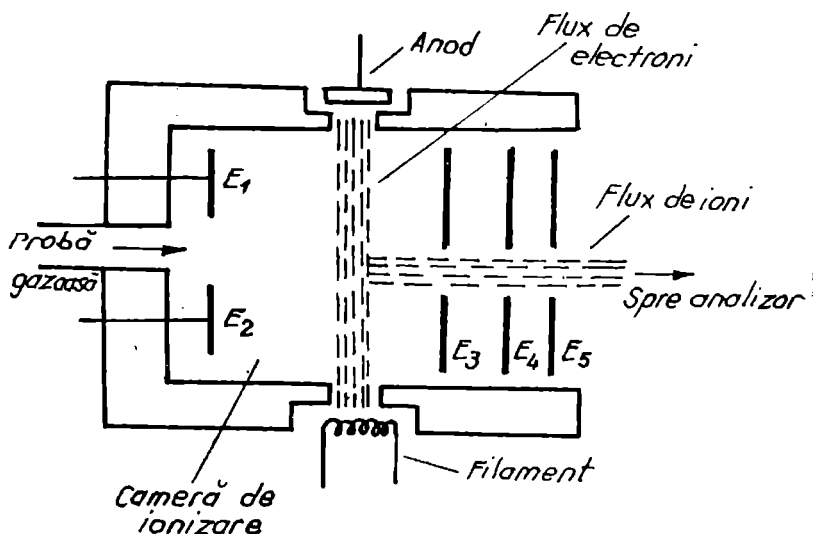


Fig. 89 Schema sursei cu impact electronic

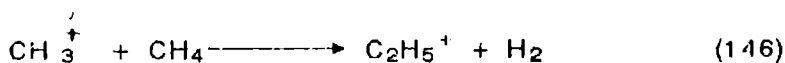
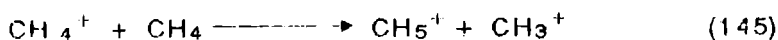
Fluxul de electroni este produs prin încălzirea unui filament de reniu. Electronii sunt accelerați de un potențial pozitiv de aproximativ 70 eV și trimisi în camera de ionizare, unde se află proba gazoasă.

Pentru a produce un flux stabil de ioni, trebuie ca emisia de electroni să fie stabilă. Ionii sunt îndepărtati din camera de ionizare printr-un câmp de respingere asigurat de electrozii E_1 și E_2 încărcati pozitiv. Electrozii E_3 , E_4 , E_5 asigură accelerarea și focalizarea ionilor formați. Diferența de potențial dintre electrozii E_3 și E_5 poate să varieze între 4000 și 400 volți. Această diferență mare de potențial asigură obținerea unui fascicul ionic monoenergetic.

4.3.2. Surse cu ionizare chimică

Ionizarea chimică se bazează pe metoda ionizării prin impact electronic. Un gaz, de obicei metanul, este ionizat prin impact

electronic. În urma ionizării metanului și a reacțiilor care au loc se formează ionii CH_5^+ și C_2H_5^+ :



Densitatea ionilor CH_5^+ , C_2H_5^+ este suficient de mare pentru a produce ionizarea moleculelor unei probe. Deoarece ionizarea chimică decurge la presiune ridicată (1 mm Hg) face ca această sursă să fie utilizată la spectrometrele de masă cuplate cu cromatografele de gaze.

4.3.3. Scântela electrică de mare voltaj

Această sursă este folosită pentru probe solide. Tensiunea de radiofrecvență care produce scântea are valoarea de 100 KW, iar frecvența de 100 MHz.

Proba se introduce în electrozi unde are loc scântela. Dacă proba nu este bună conducătoare de electricitate se amestecă fie cu pulbere de grafit, fie cu pulbere de argint. După fiecare probă analizată camera de ionizare trebuie purificată prin ventilare. Acest fapt constituie un inconvenient. Ionii formați au un spectru energetic foarte larg (~1000 V) și fluxul ionic este instabil, de aceea este necesar să se folosească receptori fotochimici.

4.3.4. Surse cu Impact Ionic (SIMS)

Aceste surse folosesc un flux de ioni cu energie mare (5-25 KeV). În urma bombardării probei solide rezultă ioni secundari, care sunt analizați într-un spectrometru de masă.

Se lucrează la o presiune scăzută de 10^{-8} - 10^{-10} torr, pentru a preîntâmpina contaminarea suprafeței probei.

Fluxul primar de ioni se obține într-un spectrometru de masă. Acest flux primar trebuie să aibă ioni cu aceeași masă, deci să fie pur atât atomic cât și izotopic.

Pentru bombardarea probei se folosesc ioni O^+ , N_2^+ sau Ar^+ , rezultati în urma introducerii unui curent de gaz de oxigen, azot sau argon în spectrometrul de masă primar.

4.3.5. Alte surse de ioni

- Ionizarea în câmp electric

Proba în faza gazoasă poate fi ionizată dacă este expusă la un gradient de câmp electric de 10^8 V/cm.

Ionizarea în câmp electric este de zece ori mai puțin sensibilă decât ionizarea prin impact electronic sau ionizarea chimică.

-Fotoionizarea

Moleculele probei sunt ionizate cu radiații provenite din domeniul ultraviolet, cu lungimi de undă cuprinse în domeniul 78- 177 nm. Acest procedeu este aplicat numai acelor molecule al căror potențial de ionizare este cuprins între 7 și 19 eV.

- Sursă ionică californiu, 252 (^{252}Cf)

Californiu 252, emite radiații cu energie mare, care sunt trecute printr-o probă de substanță organică depusă pe un suport foarte subțire din nichel. Temperatura rezultată, generează ioni probei, procesul fiind similar cu bombardarea ionică.

4.4. Sistemul de accelerare a ionilor

Se folosesc pentru accelerarea ionilor formați în sursa de ionizare, electrozi între care se găsește o diferență mare de potențial, V. Energia potențială a ionului de sarcină e, $E_p = e \cdot V$ este egală cu energia cinetică $E_c = mv^2/2$ după accelerare. Deci:

$$eV = mv^2/2 \quad (147)$$

unde m, e, v reprezintă masa, sarcina și viteza ionului.

4.5. Sisteme de separare a ionilor

Aceste sisteme de separare se numesc **analizoare**. Analizoarele folosite în construcția spectrometrelor de masă sunt: analizoare magnetice, electrostatice, cu timp de zbor, cuadrupol.

4.3.1. Analizoare magnetice

Analizorul magnetic constă dintr-un tub curbat, plasat între poli unui electromagnet. În spectrometrele de masă se folosesc analizoare cu un unghi de deflexie de 60° (fig.90) sau 180° (fig.91). Unghiul dintre planele de intrare și de ieșire din analizor se numește unghi de deflexie.

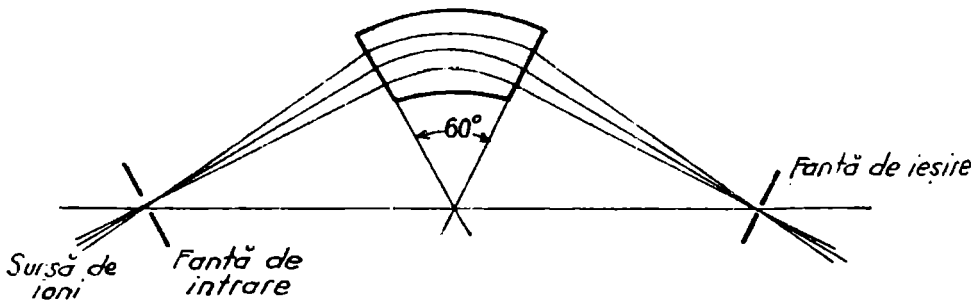


Fig.90 Schema unui analizor magnetic cu unghiul de deflexie 60° .

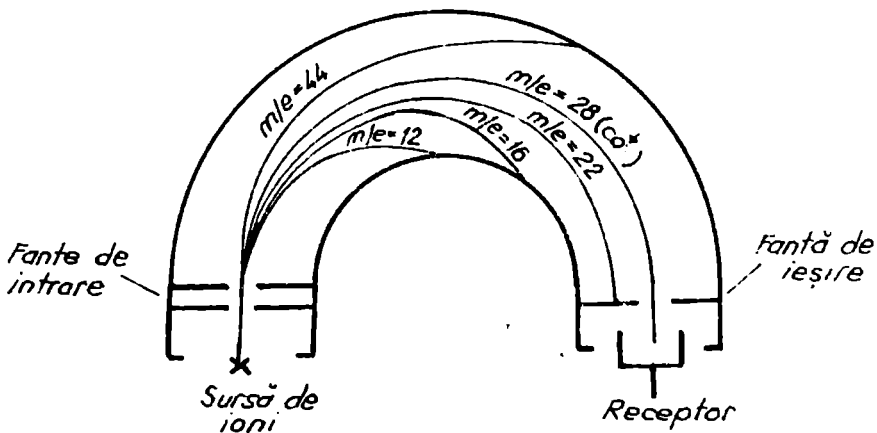


Fig.91 Schema unui analizor magnetic cu unghiul de deflexie de 180° . Se separă ionul CO^+ ($m/e = 28$)

Dacă un ion intră în câmpul magnetic cu inductia H , perpendicular pe direcția deplasării, traiectoria sa liniară se transformă într-o curbă datorită forței Lorentz $F_L = H \cdot e \cdot v$. Această forță centripetă este echilibrată de forța centrifugă $F_c = mv^2/r$, unde r reprezintă raza de curbură a traiectoriei. Celelalte mărimi au aceeași semnificație ca cele din expresia (124). Deoarece $F_L = F_c$ rezultă:

$$Hev = mv^2/r \quad (148)$$

Prin combinarea relațiilor (147 și 148) se obține:

$$m/e = H^2 r^2 / 2V \quad (149)$$

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{m}{e} 2V} \quad (150)$$

Din relația (150) rezultă că la un potențial de accelerare și un câmp magnetic constant, raza de curbură a traiectoriei are aceeași valoare pentru toți ionii ce au același raport m/e . Ionii cu aceeași masă și sarcină vor fi focalizați în același punct.

Din relația (149) se observă că pentru un potențial de accelerare $V = \text{constant}$, cu creșterea intensității câmpului magnetic H se separă ionii din ce în ce mai greu. Dacă se menține $H = \text{ct.}$ și crește potențialul de accelerare V , se separă ionii din ce în ce mai ușor.

Pentru anumite valori V și H , se separă ionii care satisfac relația (150). ceilalți ioni din analizor se ciocnesc de peretii tubului și se descarcă (fig.91).

4.5.2. Analizoare electrostatice

Pentru a avea o bună focalizare ionii care intră în analizoarele magnetice trebuie să fie monoenergetici. Sursele folosite curent în spectrometria de masă nu îndeplinesc perfect acest lucru. Separarea ionilor monoenergetici se realizează cu analizoare electrostatice.

Analizorul electrostatic constă dintr-un condensator curbat, între armăturile căruia se trece fascicolul de ioni (fig.91).

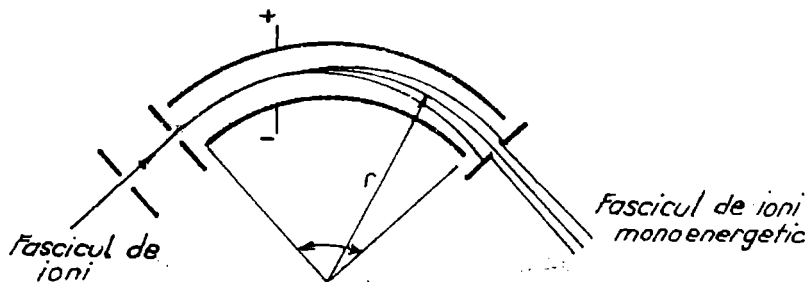


Fig.92 Schema unui analizor electrostatic

Se consideră un ion de masă m , sarcină e , ce pătrunde într-un câmp electrostatic de intensitate E , orientat perpendicular pe direcția de propagare a ionului.

În condensator asupra ionului acționează o forță centrifugă $F_c = mv^2/r$, care este egalizată de forța centripetă $F = e \cdot E$. Raza de curbură r a traiectoriei ionului în condensator se calculează din egalitatea:

$$mv^2/r = eE \quad (151)$$

$$r = mv^2/e \cdot E \quad (152)$$

$$r = \frac{mv^2}{2} \frac{2}{eE} \quad (153)$$

Relația (153) arată că raza de curbură a unui ion de sarcină e , într-un câmp electrostatic de intensitate E , este direct proporțională cu energia cinetică.

Din combinarea relatiilor (147,153) rezultă:

$$r = e \cdot V \cdot 2 / e \cdot E = 2V / E \quad (154)$$

Relatia arată că raza de curbură a ionilor ce trec prin analizorul electrostatic, nu depinde de masă și sarcină. Este dependentă de potențialul de accelerare V .

Analizoarele electrostatice sunt cuplate în aparatele spectrale cu analizoarele magnetice. Sunt cunoscute două moduri de aranjare a analizoarelor în cadrul spectrometrelor de masă: cu dublă focalizare și fără imagine intermediară (geometrie Mattauch-Herzog) (fig.93) și cu imagine intermediară și dublă focalizare (geometrie Nier-Johnson) (fig.94)

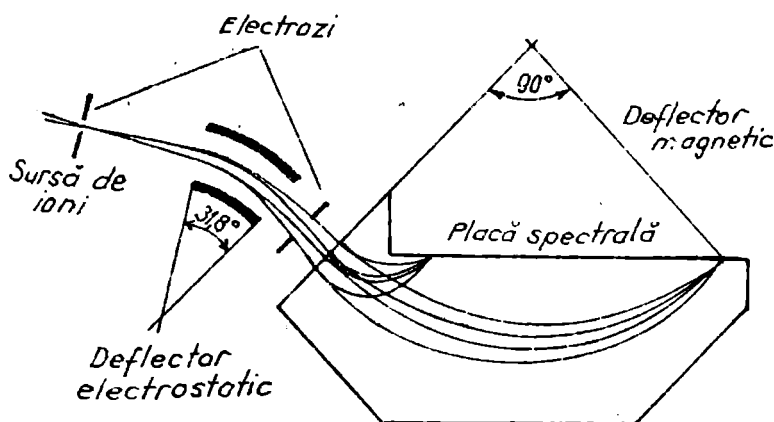


Fig.93. Spectrometru de masă cu dublă focalizare, geometrie Mattauch-Herzog

La spectrometrele cu geometrie Mattauch-Herzog unghiul de deflexie electrostatic este 31,8° și cel magnetic 90°. La spectrometrele cu geometrie Nier-Johnson unghiul de deflexie electrostatic este 90° și cel magnetic 60°.

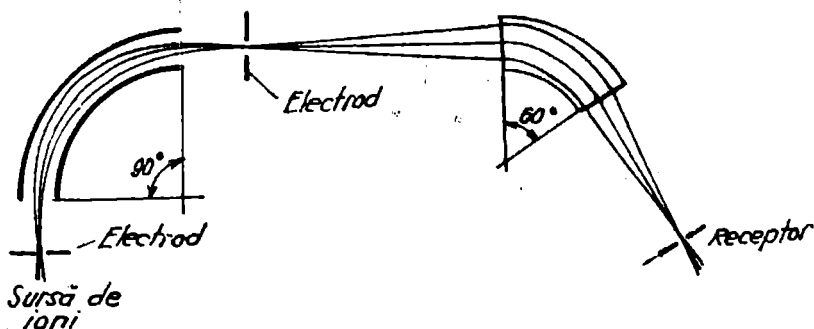


Fig.94 Spectrometru de masă cu dublă focalizare, geometrie Nier-Johnson

4.5.3. Analizoare cu timp de zbor

Analizorul cu timp de zbor este format dintr-un tub vidat, plasat după camera de ionizare a spectrometrului. Conform formulei (147) viteza de deplasare a ionilor unui fascicul monoenergetic este:

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}} \quad (155)$$

Timpul în care un ion parcurge spațiul S al tubului este:

$$t = \frac{S}{v} = \frac{S}{\sqrt{\frac{2eV}{m}}} = \frac{S}{\sqrt{2V}} \sqrt{\frac{m}{e}} \quad (156)$$

Relatia (156), arată că timpul t , numit timp de zbor depinde numai de rădăcina pătrată a raportului m/e , spațiul și potentialul de accelerare fiind mărimi constante. Aceasta înseamnă că înregistrarea curentului ionic în funcție de timp reprezintă spectrul de masă al fascicolului respectiv. Spre deosebire de analizoarele magnetice și electrostatice, la analizoarele cu timp de zbor, toți ionii introduși în analizor ajung în detector. Timpul de înregistrare al unui spectru de masă cu un astfel de analizor este de ordinul microsecundelor. Din

acest motiv spectrometrele de masă cu un astfel de analizor sunt folosite pentru urmărirea unor reacții rapide, cât și la cuplarea cu cromatografele de gaze:

4.5.4. Analizoare cu cuadrupol

Analizorul cu cuadrupol constă din patru electrozi cu secțiune cilindrică sau hiperbolică. Uneia dintre perechile de electrozi i se aplică un potențial V , ce are o componentă continuă U și o componentă de radio frecvență, $(V_0 \cos \omega t)$: $V = U + V_0 \cos \omega t$. Perechii a doua de electrozi i se aplică un potențial de aceeași mărime, dar de semn contrar (fig. 95).

Ionilor ce pătrund în cuadrupol li se imprimă o mișcare oscilatorie. Amplitudinea acestei mișcări va rămâne mică numai pentru o anumită valoare a raportului m/e .

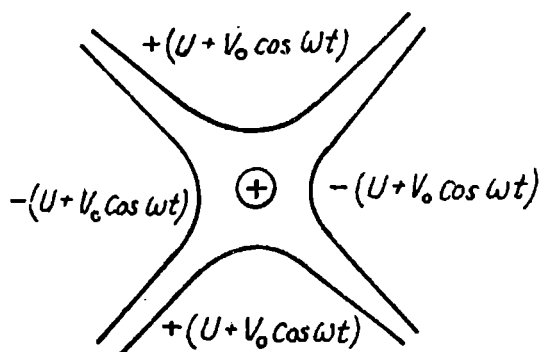


Fig. 95 Potentialele aplicate unui analizor cuadrupol (secțiune transversală)

Amplitudinea celorlalți ioni ce pătrund în cuadrupol, crește rapid. Ioni se ciocnesc cu electrozii cuadrupolului și se descarcă.

Analizorul cuadrupol se folosește în cazul ionilor cu mase mici.

4.6. Receptori

Intr-un spectrometru de masă detectia ionilor se face fotografic sau electric.

Receptorii fotografici sunt plăcile spectrale. Se folosesc la spectrometrele de tip Mattauch-Herzog. Plăcile spectrale folosite la spectrometrele de masă se deosebesc de cele folosite în spectrometria de emisie, deoarece energia minimă necesară dezvoltării granulelor de bromură de argint prin impact ionic este de zece ori mai mare decât aceea necesară dezvoltării prin impact fonic. La spectrometrele de masă se folosesc plăci cu strat subțire de emulsie și cristale mari de halogenură de argint.

Receptorii electrici sunt colectori de ioni cu cuscă Faraday sau multiplicatori cu emisie secundară.

Receptorul de ioni bazat pe cuscă Faraday are un răspuns direct proporțional cu numărul și sarcina ionilor, indiferent de energia, masa și natura lor chimică. Sunt mai puțin sensibili.

Multiplicatorul cu emisie stimulată, funcționează pe principii fotomultiplicatorului (v. cap. 1.9.3.5). Curentul rezultat este amplificat cu un factor de ordinul 10^6 .

4.7. Sensibilitatea și rezoluția

Sensibilitatea în cazul spectrometrelor de masă se exprimă prin cantitatea de electricitate, exprimată în coulombi, transportată de toți ionii unei specii date, produși de un nanogram de substanță (C/ng).

Rezoluția spectrometrelor de masă, este dată de raportul $m/\Delta m$, unde Δm este diferența minimă de masă a două specii ionice (m_1 și m_2) ce pot fi separate de spectrometru, iar m este masa medie a celor două specii.

Rezoluția unui spectrometru depinde de analizorul folosit și are valori între 10000 și 100000.

4.8. Aplicații analitice

Spectrometria de masă este folosită pentru analiza substanțelor organice și anorganice. Poziția liniilor în spectru dă informații calitative asupra probei. Intensitatea liniilor spectrale este corelată cu concentrația probei.

La substanțele organice interpretarea spectrelor este dependentă de natura compusilor fragmentați. Unul din cei mai informativi ioni în spectrul de masă este ionul molecular (M^+) care rezultă din molecula de origine nefragmentată. Picul molecular pentru substanțele mai

stabile este situat la cea mai mare valoare m/e. Pentru unele substanțe valoarea cea mai mare m/e corespunde pentru un ion de fragmentare.

Determinarea masei moleculare, în spectrometria de masă se face cu mare precizie, când ionul molecular (M^+) este în abundență relativă 100%. Cunoscând masele moleculare și mecanismul de fragmentare se pot identifica diverse substanțe. În acest scop sunt folosite **tabelele Mc-Lafferty** care dau principalii ioni din spectru și structura lor în funcție de masă.

Analiza unei substanțe se poate face prin **cuplarea spectrometriei de masă cu cromatografia de gaze**.

În procedeul de cuplare a acestor metode moderne de analiză, proba separată pe coloana cromatografică este introdusă în spectrometru de masă. Această cuplare trebuie să țină cont de condițiile de lucru ale celor două metode.

La cromatografele de gaze presiunea gazului purtător ce iese din coloana cromatografică este apropiată de aceea atmosferică, iar la spectrometrul de masă este de 10^{-6} torri.

La cromatografele de gaze debitul gazului purtător este de ordinul 1-25 ml/minut, în timp ce la spectrometrul de masă debitul este de 0,1-2 ml/minut.

Datorită acestor dificultăți nu se poate introduce direct componentul separat pe coloana cromatografică în camera de ionizare a spectrometrului de masă decât în anumite cazuri. Utilizarea **coloanelor capilare** permite acest lucru, datorită debitului mic al fazei mobile.

Cuplarea celor două metode se poate realiza prin introducerea în spectrometrul de masă numai a unei părți din debitul de gaz ce părăsește coloana cromatografică, fie efluentul este îmbogățit în compusii separați prin îndepărtarea fazei mobile și apoi este introdus în spectrometrul de masă.

Îmbogățirea efluentului în compusii separați se poate realiza prin introducerea între cromatograf și spectrometrul de masă a unui **separator cu jet sau separator cu frită**.

Cresterea performanței spectrometrelor de masă și a vitezei lor de operare s-a realizat prin introducerea calculatorului în comanda și controlul lor. Sistemul: **cromatograf de gaze - spectrometrul de masă - calculator electronic** este folosit cu succes în chimia analitică.

Spectrometria de masă este aplicată pentru analiza substanțelor solide, în mod special de natură anorganică. În acest caz se folosesc ca surse de ioni scânteia electrică de mare voltaj și **sistemul SIMS**. Analiza are loc asemănător metodelor folosite în spectrometria de emisie atomică. Proba de analizat constituie unul din electrozi sau

este pusă în caracterul unui electrod. Se folosește ca receptor placa spectrală. Pentru analiza cantitativă se folosește metoda standardului intern.

Metoda este folosită la analiza oțelurilor speciale, la determinarea impurităților în materiale de înaltă puritate, reactivi superpuri, etc. La determinarea impurităților se pot obține sensibilități de ordinul 0,1 p.p.m. - 0,1 p.p.b.

CAPITOLUL 5

TRATAREA INFORMATIONALA A DATELOR ANALITICE SPECTRALE

5.1 Conceptul de informație. Informație analitică spectrală

Teoria informației a fost fundamentată matematic de către C.E.Shannon în anul 1948 și dezvoltată după aceea de alți matematicieni (Wiener, Hincirf, Kolmogorov, Ingarden, Urbanik, etc). Elemente de teoria informației în chimia analitică au apărut pentru prima dată în lucrările lui Kaiser. Studiarea sistematică a domeniului chimiei analitice prin prisma elementelor teoriei informației a fost realizată ulterior, punându-se bazele teoriei informației în chimia analitică. Contribuții majore au fost aduse de mulți autori, dintre care pot fi citați Danzer, Mallisa, Kowalski, Wold, Eckschlager, etc. La noi, Liteanu și colaboratorii săi au avut de asemenea importante contribuții la dezvoltarea și aplicarea teoriei informației în chimia analitică; aceștia au propus modele matematice de optimizare în scopul obținerii unei cantități de informație mai mare de la experimentele analitice.

Așadar, aplicarea teoriei informației în chimia analitică este datorată faptului că aceasta tratează metode de obținere a informației analitice prin intermediul experiențelor fizice și chimice. Fresenius a dat următoarea definiție chimiei analitice:

"Știința achiziționării și interpretării informațiilor despre sisteme de materiale, referitoare la exploatarea și îmbunătățirea metodelor științelor naturale".

Analiza unei probe se poate defini ca un proces de obținere a unor informații despre compoziția sa chimică, care poate fi calitativă și/sau cantitativă. Spre deosebire de alte discipline ale chimiei care utilizează în permanență informații chimice, fizico-chimice sau fizice, chimia analitică stabilește și cantitatea de informații care se folosesc în cadrul unui proces informativ, chiar dacă aceasta nu se face explicit. Procesul informativ în chimia analitică se poate reprezenta ca un sistem cu următoarele elemente structurale:

INPUT ⇒ **BLACK BOX** ⇒ **OUTPUT**
(Proba analitica) (Experiment) (Semnale analitice)

Din această reprezentare se poate observa o similaritate cu reprezentarea generală a procesului de transmitere a informației (sistem de comunicație):

Elementul INPUT (Intrare) în chimia analitică este dat de proba analitică. Spre deosebire de alte probe, probei analitice i se atașează o problemă analitică, deci devine o sursă de cercetare informațională. Problema analitică stabilește înaintea experimentului analitic (a priori experimentului) scopul urmărit prin efectuarea experimentului, adică natura și numărul componentelor care pot face parte din proba analitică, intervalul de concentrație sau cantitate în care analiții se situează. Pe de altă parte, problema analitică stabilește probabilitatea de existență a componentelor probei analitice. Problema stabilirii probabilităților de existență a componentelor probei analitice este în general mai dificilă și poate deveni subiectivă. Există totuși anumite informații anterioare experimentului, care permit stabilirea probabilității sau a unui interval în care aceasta se poate situa astfel încât să putem spune că un compus există sau nu există în proba analitică. Din acest motiv Urbanik consideră că noțiunea de informație este o noțiune primară, iar conceptul de probabilitate derivă din acesta. Dacă nu avem nici o informație cu privire la existența unui component chimic din proba analitică atunci gradul de incertitudine cu privire la acest component este maxim, deci probabilitatea sa devine 1/2. Incertitudinea este minimă cu privire la un component chimic atunci când probabilitatea este 0 (componentul nu există în probă) sau 1 (componentul există în probă). Totuși există aproape întotdeauna înaintea experimentului câteva informații privitoare la proba de analizat care în urma prelucrării și pregătirii sale devine probă analitică:

- natura sa;
- procesul tehnologic din care provine;
- frecvența de apariție a analiților în alte probe similare anterioare;
- asemănarea cu alte probe;
- aspecte exterioare;
- etc.

Elementul BLACK BOX reprezintă experimentul utilizat (fizic, chimic, etc) în analiza probei analitice, experiment afectat de erori întâmplătoare și/sau sistematice. Dintre experimentele utilizate în stabilirea compoziției calitative și/sau cantitative a unei probe cele spectrale sunt de departe cele mai importante.

Elementul OUTPUT este reprezentat de semnalele analitice obținute sau prin rezultatele finale rezultate prin interpretarea semnalelor analitice.

Termenul informație nu are încă o definiție unanim acceptată, deci informația chimică nu poate fi definită ca o consecință a definiției generale. Se poate spune însă că există informație referitoare la un component chimic din probă în măsura în care există certitudine cuprinsă în afirmațiile "Există" sau "Nu există" componentul în probă. Informația spectrală ar putea fi explicată prin rezultatul unui experiment spectral al cărui rezultat va înlătura o parte sau

intreaga incertitudine cuprinsa intr-o problema analitica anterioara experimentului. Rezultatul unui experiment spectral este un semnal analitic spectral; in general, un semnal este definit ca o informatie relativa la schimbarea starii unui fenomen sau ca o manifestare ce se poate propaga printr-un mediu dat. Majoritatea proceselor spectrale de masura aduc informatia analitica sub forma unui semnal electric. Clasificarea semnalelor electrice prin "conceputele domeniilor de date" se face in:

- semnale in domeniul analog care reprezinta variatia amplitudinii semnalului functie de parametri fizici cum ar fi tensiune, intensitate, lungime de unda, etc.
- semnale in domeniul timp in care informatia este codificata in dependenta dintre amplitudine si timp;
- semnale in domeniul digital a caror amplitudine pot varia intre doua nivele numite logice, 0 si 1. In prezent majoritatea instrumentelor analitice de masura spectrala produc informatie analitica spectrala in domeniul digital.

Caracteristicile informatiei analitice in general sunt: a) sa reprezinte o nouate; b) sa existe o relatie emitor-receptor, care sa se subordoneze unui scop; c) informatia este insotita de zgomot.

Calitatile informatiei analitice sunt: cantitatea, timpul de raspuns, pret de cost si fiabilitate. Optimizarea unui proces analitic de masura presupune obtinerea unei cantitati de informatie maxima, intr-un timp de raspuns minim, la un pret de cost cat mai mic. Fiabilitatea informatiei analitice este corelata cu fiabilitatea sistemelor analitice de masura. Prin fiabilitate se intelege calitatea in timp a unui element structural sau a unui sistem de elemente. Parametrii de fiabilitate cei mai utilizati pentru caracterizarea sistemelor de masura sunt:

- coeficientul de siguranta reprezentat prin probabilitatea ca un element structural sau un sistem de elemente sa functioneze la un nivel de calitate constant intr-un interval de timp;
- probabilitatea de functionare la un moment dat;
- gradul de utilizare, reprezentat de proportia de timp in care sistemul este in functione la parametrii de calitate necesari.

Teoria statistica a stabilitatii sistemelor analitice de masura este o parte componenta a teoriei fiabilitatii si cuprinde ansamblul metodelor statistice de evaluare si dirijare a calitatii sistemelor analitice de masura in timp.

O clasificare generala a sistemelor analitice de masura spectrale din punct de vedere al stabilitatii se poate face astfel:

- a) sisteme cu regim stationar de stabilitate pentru care functiile de repartitie a rezultatelor spectrale sau erorile de masura nu se modifica in timp;
- b) sisteme cu regim nestationar de stabilitate caracterizat prin functii de repartitie a rezultatelor spectrale sau a erorilor de masura dependente de timp.

5.2 Entropia informațională

O noțiune foarte importantă în vederea măsurării cantității de informație produsă de un proces analitic de măsură spectrală este noțiunea de entropie informațională. La rândul său aceasta este legată de noțiunea de probabilitate. Câmpul de probabilitate este definit ca mulțimea evenimentelor împreună cu probabilitățile lor și notat cu $\{X_i, p_i, i=1, n\}$. Prin X_i este reprezentat evenimentul câmpului care în cazul unei analize calitative este dat de componenți chimici, în cazul unei analize semicantitative - de intervale de concentrații în care se poate afla componentul analizat, iar în cazul unei analize cantitative - de valori ale concentrației componentului analizat C , situat într-un interval prestabilit $[C_{inf}, C_{sup}]$. Mărimea p_i reprezintă probabilitatea atașată evenimentului X_i , iar n reprezintă numărul de evenimente ale câmpului de probabilitate.

Câmpul de probabilitate de mai sus este caracterizat printr-o nedeterminare sau incertitudine redată prin entropia informațională, noțiune introdusă de Shannon; aceasta este calculată cu ajutorul formulei lui Shannon:

$$H = - \sum p_i \lg_2 p_i \quad (157)$$

Proprietățile entropiei informaționale sunt următoarele:

- a) entropia informațională are o valoare pozitivă;
- b) pentru $p_i = 0$, entropia devine nulă;
- c) entropia are valoare maximă atunci când toate evenimentele X_i sunt egal probabile, având valoarea $p_i = 1/n$:

$$\max H = \lg_2 n \quad (158)$$

- d) evenimentele imposibile (caracterizate prin $p_i = 0$) nu au nici o contribuție în calculul entropiei informaționale.
- e) entropia informațională a două câmpuri de probabilitate independente este suma entropiilor informaționale a fiecărui câmp de probabilitate.

În cadrul procesului analitic de măsură vor exista două câmpuri de probabilitate:

- înainte experimentului (a priori experimentului) care caracterizează proba analitică și se notează cu $\{X_i, p_i, i=1, n\}$, având entropia informațională H_a *priori*.
- după efectuarea experimentului (a posteriori experimentului) care caracterizează rezultatele analitice și se notează cu $\{X_i, q_i, i=1, n\}$, având entropia informațională notată cu H_a *posteriori*. Aici q_i va caracteriza probabilitatea ca evenimentul X_i să existe în probă, după efectuarea experimentului.

Cantitatea de informație obținută din experimentul efectuat este notată cu ΔH și va fi dată de diferența dintre valorile celor două entropii informaționale de mai sus:

$$\Delta H = H_{a \text{ priori}} - H_{a \text{ posteriori}} \quad (159)$$

Unitatea de măsură a entropiei informaționale și a cantității de informație este bitul, reprezentând entropia informațională a unui câmp de probabilitate compus din două evenimente echiprobabile, $p_1 = p_2 = 1/2$, $H = 1$ bit. Aceasta ar putea fi exemplificată printr-un câmp de probabilitate asociat unui singur analit având probabilitatea $p_1 = 1/2$ ca să existe în probă, respectiv $p_2 = 1 - p_1 = 1/2$ ca să nu existe în probă. Câmpul de probabilitate asociat analitului X în acest caz ar putea fi reprezentat și în acest mod:

| | | |
|----|-------------|-------------|
| X: | PREZENT | ABSENT |
| | $p_1 = 1/2$ | $p_2 = 1/2$ |

$$\Delta H = - \sum p_i \lg_2 p_i = 1 \text{ bit}$$

Dacă însă analitul X este caracterizat prin probabilitatea p ca acesta să existe în probă a priori experimentului, iar a posteriori experimentului prin probabilitatea q ca acesta să existe în probă, atunci întreg procesul analitic poate fi reprezentat din punct de vedere al teoriei informației astfel:

| | | | | | | |
|----|---------|---------|---------------------|----|---------|---------|
| | PREZENT | ABSENT | | | PREZENT | ABSENT |
| X: | p | $1 - p$ | <u>Experiment</u> → | X: | q | $1 - q$ |

$$H_{a \text{ priori}} = - p \lg_2 p - (1 - p) \lg_2 (1 - p)$$

$$H_{a \text{ posteriori}} = - q \lg_2 q - (1 - q) \lg_2 (1 - q)$$

$$\Delta H = q \lg_2 q + (1 - q) \lg_2 (1 - q) - p \lg_2 p - (1 - p) \lg_2 (1 - p) \quad (160)$$

Funcție de valorile lui p și q pot fi întâlnite următoarele situații:

1) $p = 0$, $q = 0$ ($\Delta H = 0$); experimentul demonstrează cunoștințele despre component: acesta nu există fără îndoială în probă. Experimentul nu aduce nici un câștig de informație despre analitul discutat.

2) $p = 1, q = 1$ ($\Delta H = 0$); experimentul demonstrează cunoștințele despre component: acesta cu siguranță există în probă. Experimentul nu aduce nici un câștig de informație despre analitul X.

3) $p = 1, q = 0$, (ΔH problematic); problema analitică greșită presupunând înainte de experiment că X este prezent sigur în probă, dar experimentul nu dovedește acest fapt, adică $q = 0$. În acest caz probabilitatea p ar fi trebuit să fie mai mică decât 1.

4) $p = 0, q = 1$ (ΔH problematic); de asemenea, problema analitică este greșită. Probabilitatea p ar fi trebuit să fie $0 < p < 1$.

5) $0 < p = q < 1$ ($\Delta H = 0$); s-a utilizat un experiment analitic inoportun în rezolvarea problemei analitice. Incertitudinea cu privire la component nu se modifică.

6) $0 < p < q < 0,5$ ($\Delta H < 0$); deși a crescut probabilitatea ca X să fie prezent în probă, aceasta s-a apropiat de gradul maxim de incertitudine (0,5), crescând astfel incertitudinea asupra analitului.

Exemplu: $p = 0,25; q = 0,45; \Delta H = -0,181$ biți (pierdere de informație).

7) $0 < q < p < 0,5$ ($\Delta H > 0$); certitudinea ca analitul X să nu fie prezent în probă a crescut. Experimentul produce informație analitică.

Exemplu: $p = 0,45; q = 0,25; \Delta H = +0,181$ biți (câștig de informație).

8) $0,5 < p < q < 1$ ($\Delta H > 0$); a crescut certitudinea ca X să fie prezent în probă. Experimentul produce informație analitică.

Exemplu: $p = 0,65; q = 0,75; \Delta H = +0,123$ biți (câștig de informație).

9) $0,5 < q < p < 1$ ($\Delta H < 0$); a crescut incertitudinea ca X să fie prezent în probă. Experimentul produce dezinformare analitică.

Exemplu: $p = 0,85; q = 0,55; \Delta H = -0,382$ biți (pierdere de informație).

Concluzia principală care rezultă din această descriere probabilistică a unui proces analitic este aceea că procesul este oportun în rezolvarea unei probleme analitice dacă și numai dacă probabilitatea a posteriori q este mai apropiată de valorile 0 sau 1 decât probabilitatea a priori p , ceea ce înseamnă creșterea certitudinii ca analitul X să nu existe în probă, respectiv să existe în probă. Dimpotrivă, atunci când probabilitatea a posteriori se apropie de valoarea 1/2, incertitudinea care există înaintea experimentului a crescut, deci experimentul nu produce informație analitică.

5.3 Cantitatea de informație obținută în analiza calitativă

În cazul analizei calitative probei analitice i se asociază o așa-numită problemă analitică (câmpul de probabilitate a priori experimentului), în care evenimentele problemei sunt constituenții probei. Pentru exemplificarea stabilirii cantității de informație obținută în cazul unei analize calitative se vor considera două exemple elocvente pentru modul de punere a problemei analitice.

Exemplul a. Unui analist i se aduce o probă închisă într-un container, fără a se preciza nici macăr un element informativ asupra sa. Un astfel de exemplu l-ar constitui o probă de sol lunar, marțian, etc. Evident că este o probă total necunoscută, neprecizându-se care sunt componentele sale, care pot fi din următorul șir: elemente chimice, compuși (organici și/sau anorganici), izotopi, ioni (anioni și cationi), radicali, faze, etc. Nedeterminarea problemei în acest caz este maxim posibilă, putându-se lua cu aproximație 2^{104} evenimente (numărul maxim de combinare între cele 104 elemente cunoscute până în prezent). Simpla privire a probei (fără alterarea sa), chiar precizarea faptului că este vorba de o probă cu proveniență cunoscută (sol lunar, marțian), înseamnă un câștig de informație chimică, ca de exemplu: proba fiind solidă sunt eliminate acele posibilități de existență a unor componenți cum ar fi, de exemplu:

- apa nu este în condiții normale un component gazos, deși ea poate exista liber sau legată în hidrați, în probă;
- aerul sau alte componente gazoase pot exista doar în urme și astfel nu constituie componentul major;
- compușii organici lichizi și gazoși pot fi considerați că nu fac parte din componentele majore a probei, dacă aceasta se poate observa din aspectul probei, etc.

Un alt experiment ulterior (măsurarea radioactivității, densității, conductivității, etc) ar însemna un alt câștig de informație și deci un pas înainte spre rezolvarea problemei analitice.

Rezolvarea completă a acestei probleme analitice se poate face prin efectuarea unui număr mare de experimente fizice și chimice, dintre care cele spectrometrice sunt esențiale, producând cea mai mare cantitate de informație analitică.

Exemplul b. Proba primită spre analiză provine de la un anumit proces tehnologic. Ori în acest caz se știe deja că acel proces tehnologic lucrează într-un domeniu restrâns de constituienți, problema analitică fiind în acest caz rezumată la stabilirea existenței sau inexistenței acestora în probă. În acest caz analiza se numește analiză de control, sau detecție analitică.

În continuare vor fi date două exemple cu privire la importanța problemei analitice în stabilirea cantității de informație obținută prin analiză.

Problema 1. O probă conține numai unul dintre ionii bivalenți: Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , fără nici o altă informație în prealabil. Problema analitică ar putea fi reprezentată în acest caz prin următorul tablou:

| | | | |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Fe^{2+} | Zn^{2+} | Cu^{2+} |
| A PRIORI : | $p_1=1/3$ | $p_2=1/3$ | $p_3=1/3$ |

$$H_{a \text{ priori}} = - \sum p_i \lg_2 p_i = 1,57 \text{ biți.}$$

Cantitatea de informație după analiză se poate stabili dacă analiza s-a efectuat cu certitudine. De exemplu, prin analiză s-a stabilit sigur prezența ionului Zn^{2+} . În acest caz, după analiză câmpul de probabilitate va fi reprezentat astfel:

| | | | |
|---------------|-----------|-----------|-----------|
| A POSTERIORI: | Fe^{2+} | Zn^{2+} | Cu^{2+} |
| | $q_1=0$ | $q_2=1$ | $q_3=0$ |

$$H_{a \text{ posteriori}} = - \sum q_i \lg_2 q_i = 0 \text{ biți.}$$

Cantitatea de informație obținută prin analiză va fi:

$$\Delta H = H_{a \text{ priori}} - H_{a \text{ posteriori}} = 1,57 \text{ biți.}$$

Problema 2. Stabilirea compoziției unei probe în care constituenții posibili sunt aceiași ioni bivalenți din problema anterioară, Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , dar nu cunoaștem câți dintre ei pot exista în probă. Problema analitică poate fi reprezentată prin două moduri, având același rezultat final.

A) Fiecărui component i se asociază câte o problemă analitică în parte.

| | | |
|-------------|-----------|-----------|
| Fe^{2+} : | PREZENT | ABSENT |
| | $p_1=1/2$ | $p_2=1/2$ |

$$H_{a \text{ priori } 1} = 1 \text{ bit.}$$

| | | |
|-------------|-----------|-----------|
| Zn^{2+} : | PREZENT | ABSENT |
| | $p_1=1/2$ | $p_2=1/2$ |

$$H_{a \text{ priori } 2} = 1 \text{ bit.}$$

| | | |
|-------------|-----------|-----------|
| Cu^{2+} : | PREZENT | ABSENT |
| | $p_1=1/2$ | $p_2=1/2$ |

$$H_{a \text{ priori } 3} = 1 \text{ bit.}$$

În total entropia informațională a priori, corespunzătoare probei analitice este:

$$H_{a \text{ priori}} = - \sum p_i \lg_2 p_i = 1,57 \text{ biți.}$$

Cantitatea de informație după analiză se poate stabili dacă analiza s-a efectuat cu certitudine. De exemplu, prin analiză s-a stabilit sigur prezența ionului Zn^{2+} . În acest caz, după analiză câmpul de probabilitate va fi reprezentat astfel:

| | | | |
|---------------|-----------|-----------|-----------|
| | Fe^{2+} | Zn^{2+} | Cu^{2+} |
| A POSTERIORI: | $q_1=0$ | $q_2=1$ | $q_3=0$ |

$$H_{a \text{ posteriori}} = - \sum q_i \lg_2 q_i = 0 \text{ biți.}$$

Cantitatea de informație obținută prin analiză va fi:

$$\Delta H = H_{a \text{ priori}} - H_{a \text{ posteriori}} = 1,57 \text{ biți.}$$

Problema 2. Stabilirea compoziției unei probe în care constituenții posibili sunt aceiași ioni bivalenți din problema anterioară, Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , dar nu cunoaștem câți dintre ei pot exista în probă. Problema analitică poate fi reprezentată prin două moduri, având același rezultat final.

A) Fiecărui component i se asociază câte o problemă analitică în parte.

| | | |
|-------------|-----------|-----------|
| | PREZENT | ABSENT |
| Fe^{2+} : | $p_1=1/2$ | $p_2=1/2$ |

$$H_{a \text{ priori } 1} = 1 \text{ bit.}$$

| | | |
|-------------|-----------|-----------|
| | PREZENT | ABSENT |
| Zn^{2+} : | $p_1=1/2$ | $p_2=1/2$ |

$$H_{a \text{ priori } 2} = 1 \text{ bit.}$$

| | | |
|-------------|-----------|-----------|
| | PREZENT | ABSENT |
| Cu^{2+} : | $p_1=1/2$ | $p_2=1/2$ |

$$H_{a \text{ priori } 3} = 1 \text{ bit.}$$

În total entropia informațională a priori, corespunzătoare probei analitice este:

$$H_{a \text{ priori}} = 3 \text{ bi\c{t}i.}$$

Să presupunem că prin efectuarea analizei s-a stabilit sigur următoarea compoziție a probei: Zn^{2+} și Cu^{2+} . Ca urmare, câmpurile de probabilitate a posteriori analizei sunt reprezentate astfel:

| | | |
|-------------|---------|---------|
| Fe^{2+} : | PREZENT | ABSENT |
| | $q_1=0$ | $q_2=1$ |

$$H_{a \text{ posteriori } 1} = 0 \text{ bi\c{t}i.}$$

| | | |
|-------------|---------|---------|
| Zn^{2+} : | PREZENT | ABSENT |
| | $q_1=1$ | $q_2=0$ |

$$H_{a \text{ posteriori } 2} = 0 \text{ bi\c{t}i.}$$

| | | |
|-------------|---------|---------|
| Cu^{2+} : | PREZENT | ABSENT |
| | $q_1=1$ | $q_2=0$ |

$$H_{a \text{ posteriori } 3} = 0 \text{ bi\c{t}i.}$$

In total: $H_{a \text{ posteriori}} = 0 \text{ bi\c{t}i.}$

Cantitatea de informație:

$$\Delta H = H_{a \text{ priori}} - H_{a \text{ posteriori}} = 3 \text{ bi\c{t}i.}$$

B) A doua posibilitate de reprezentare a problemei analitice este redată prin următorul tablou simplificat:

| Nr. | Eveniment | Probabilitate a priori (p_i) | Probabilitate a posteriori (q_i) |
|-----|-----------------------------|-------------------------------------|---|
| 1 | nici un ion | 1/8 | 0 |
| 2 | Fe^{2+} | 1/8 | 0 |
| 3 | Zn^{2+} | 1/8 | 0 |
| 4 | Cu^{2+} | 1/8 | 0 |
| 5 | Fe^{2+}, Zn^{2+} | 1/8 | 0 |
| 6 | Fe^{2+}, Cu^{2+} | 1/8 | 0 |
| 7 | Zn^{2+}, Cu^{2+} | 1/8 | 1 |
| 8 | $Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}$ | 1/8 | 0 |

$$H_{\text{a priori}} = - \sum p_i \lg_2 p_i = 3 \text{ biți}$$

$$H_{\text{a posteriori}} = - \sum q_i \lg_2 q_i = 0 \text{ biți}$$

$$\Delta H = 3 \text{ biți.}$$

Așadar, cea mai importantă sarcină în calcularea cantității de informație este reprezentată de procedura de stabilire a problemei analitice. În cazul în care proba conține unul și numai unul dintre n componenți chimici egal probabili să existe în probă, $p = 1/n$, iar prin analiza calitativă s-a stabilit exact natura componentului de determinat, atunci cantitatea de informație este:

$$\Delta H(\text{calitativ}) = \lg_2 n \quad (161)$$

Cazul limită când nu se cunoaște numărul de componenți ai probei din mulțimea de n componenți egal probabili să existe, atunci cantitatea de informație va fi:

$$\Delta H(\text{calitativ}) = \lg_2 2^n = n \quad (162)$$

Deci, din punct de vedere informatic putem clasifica analiza calitativă în două moduri:

- a) identificarea analitică, dată de cercetarea analitică ce urmărește stabilirea naturii fizice sau chimice, integrale sau parțiale, a unei probe;
- b) detecția analitică, dată de cercetarea analitică ce urmărește stabilirea prezenței sau absenței unuia sau mai multor componenți într-o probă, cu probabilitățile corespunzătoare a posteriori analizei.

Funcție de modul de reprezentare a problemei analitice cu privire la natura calitativă a unei probe analitice, fiecare dintre metodele analitice spectrale expuse în această lucrare poate fi utilizată mai mult sau mai puțin, depinzând de natura informațiilor spectrale pe care le poate da.

5.4 Cantitatea de informație obținută în analiza semicantitativă

Analiza semicantitativă a unei probe constă în stabilirea unor intervale de concentrații, $[C_{\text{inf}}, C_{\text{sup}}]$, între limitele cărora se situează concentrația componentilor chimici din proba analitică. Intervalele de concentrație între care se află valoarea unui anumit analit pot fi reprezentate în modul cel mai practic astfel:

$$\text{Interval 1 : } 100 - 10\%; C_{\text{sup}}^1 = 10C_{\text{inf}}^1$$

$$\begin{aligned} \text{Interval 2 : } & 10 - 1\%; \quad C_{\text{sup}}^2 = 10C_{\text{inf}}^2 \\ \text{Interval 3 : } & 1 - 0,1\%; \quad C_{\text{sup}}^3 = 10C_{\text{inf}}^3 \\ \dots\dots\dots \\ \text{Interval } v : & 10^{3-v} - 10^{2-v} \%; \quad C_{\text{sup}}^v = 10C_{\text{inf}}^v. \end{aligned} \quad (163)$$

Probabilitatea p ca valoarea concentrației unui anumit analit să se situeze într-unul din cele v intervale de concentrații este: $p = 1/v$.

Entropia informațională a priori procesului de analiză va fi:

$$H_{a \text{ priori}} = - \sum p \lg_2 p = \lg_2 v \quad (164)$$

Cum prin analiză presupunem că se stabilește sigur intervalul de concentrație în care se situează concentrația unui analit, înseamnă că $H_{a \text{ posteriori}}$ corespunzătoare acestui analit este 0. De aici rezultă că valoarea cantității de informație obținută pentru un singur analit în cazul analizei semicantitative este:

$$\Delta H = \lg_2 v \quad (165)$$

Bineînțeles, pentru un număr de n analiți, cantitatea de informație totală va fi $n \lg_2 v$ biți.

Aceste aspecte teoretice ale teoriei informației își pot găsi o aplicabilitate practică în cadrul analizei semicantitative prin spectrometria atomică de emisie în arc, scânteie sau plasmă. Spre exemplu, dacă o analiză semicantitativă printr-o tehnică analitică spectrală este efectuată până la nivelul părților per milion pentru un singur analit, deci $v = 6$, atunci valoarea cantității de informație obținută este de 2,57 biți, iar dacă analiza se efectuează semicantitativ până la nivelul părților per bilion, deci $v = 9$, atunci $\Delta H = 3,14$ biți.

5.5 Cantitatea de informație obținută în analiza cantitativă

Si în cazul analizei cantitative, cantitatea de informație obținută se stabilește prin diferența dintre entropia informațională a priori și cea a posteriori. Calculul acestor entropii devine ceva mai dificil în acest caz, literatura de specialitate raportând mai multe puncte de vedere, iar aplicarea acestor formule date de diferiți autori conduc la rezultate uneori contradictorii.

Un exemplu simplu de calcul a entropiei informaționale a priori experimentului este următorul: să considerăm intervalul de concentrație investigat pentru analitul de determinat notat cu $[C_{\text{inf}}, C_{\text{sup}}]$, iar cu ΔC mărimea intervalului de concentrație în limitele căruia variația concentrației nu este luată în considerare (așa-numitul pas de "cuantificare"). În acest fel vor rezulta

$(C_{\text{sup}} - C_{\text{inf}})/\Delta C$ intervale de concentrație având probabilitatea a priori egală cu inversul acestui număr, adică $\Delta C/(C_{\text{sup}} - C_{\text{inf}})$. Entropia informațională a priori se obține:

$$H_{\text{a priori}} = \lg_2 (C_{\text{sup}} - C_{\text{inf}})/\Delta C \quad (166)$$

Dacă valoarea concentrației necunoscute C_x ar fi determinată exact, între limitele intervalului ΔC , atunci expresia de mai sus ar corespunde tocmai cantității de informație ΔH , căci $H_{\text{a posteriori}}$ ar fi nulă.

Dar, de regulă, prin efectuarea unei analize cantitative pentru un analit se stabilește un interval de încredință $C \pm a\sigma$ în interiorul căruia C , valoarea reală a concentrației se găsește, σ reprezentând valoarea deviației standard a valorilor experimentale prin metoda analitică utilizată. Ca urmare, mărimea intervalului de încredință este $2a\sigma$, iar numărul de microintervale, notat cu S_j , în care poate fi divizat un interval j de concentrație, dat de relația (163), este:

$$S_j = (C_{\text{sup}j} - C_{\text{inf}j})/2a_j\sigma_j = 9 \cdot 10^{2-\nu}/2a_j\sigma_j \quad (167)$$

, unde s-a considerat că parametrii a și σ sunt dependenți de intervalul de concentrație, fapt real. Probabilitatea a priori asociată unui astfel de microinterval de concentrație, notată cu p_j este:

$$p_j = 2a_j\sigma_j/9 \cdot 10^{2-\nu}$$

Probabilitatea ca microintervalele de concentrație să reprezinte valoarea concentrației reale, notată cu p_j'' , se calculează astfel:

$$p_j'' = \frac{1}{\sigma_j\sqrt{2\pi}} \int_A^B \exp\left[-\frac{(C_j - C_j)^2}{2\sigma_j^2}\right] dC_j \quad (168)$$

$$(A = C_j - a_j\sigma_j; B = C_j + a_j\sigma_j).$$

Expresia (168) devine:

$$p_j'' = 2\Phi(a_j) \quad (169)$$

, unde $\Phi(a_j)$ este funcția Laplace, care de obicei este tabelată, sau se poate calcula prin integrare numerică.

Probabilitatea de a obține un microinterval de mărime $2a\sigma$, iar ca acest microinterval să reprezinte valoarea concentrației reale C se va obține prin înmulțirea celor două probabilități, p_j și p_j'' , obținându-se:

$$p_j = p_j' p_j'' = 4a_j \sigma_j \Phi(a_j) / 9 \cdot 10^{2-j} \quad (170)$$

Introducând în formula lui Shannon se va obține expresia cantității de informație în cazul unei analize cantitative:

$$\Delta H(\text{cantitativ}) = 2/\nu \sum \Phi(a_j) \lg_2 9 \cdot 10^{2-j} / 4a_j \sigma_j \Phi(a_j) \quad (171)$$

Expresia (171) depinde de trei variabile: a , ν și σ . În raport cu variabila a , funcția (171) este o funcție convexă, astfel încât se poate stabili o valoare a parametrului a încât $\Delta H(\text{cantitativ})$ să fie maximă.

Literatura de specialitate raportează mai multe puncte de vedere asupra posibilității de exprimare a cantității de informație rezultată într-o analiză cantitativă. În principiu, însă, formula de calcul este dependentă de aceiași parametrii statistici și nestatistici ai determinărilor: intervalul de măsură a concentrațiilor, numărul de determinări, deviația standard a determinărilor, sensibilitatea determinării, limita de detecție a metodei utilizate.

5.6 Capacitatea informațională a metodelor spectrale

Capacitatea informațională a unui sistem analitic spectral de măsură este dată de cantitatea maximă de informație care poate fi obținută din acel sistem. Această noțiune a fost introdusă de Kaiser

$$I_d = \max \Delta H \quad (172)$$

Să considerăm un exemplu de calcul al capacității informaționale a unei metode spectrale de emisie în arc electric. Dacă spectrul de emisie studiat este cuprins între 200-300 nm, cu linii spectrale de lățime 0,01 nm, atunci pe domeniul spectral de mai sus pot fi cuprinse maximum 10^4 linii spectrale. Cum fiecare linie spectrală este purtătoare a unei cantități de informație spectrală de 1 bit, rezultă că $I_d = 10^4$ biți. Deci, în acest caz capacitatea informațională este o funcție de domeniul spectral studiat (D) și rezoluția spectrală.

Pentru a calcula capacitatea informațională a unui proces spectral vom porni de la definiția spectrului ca fiind o reprezentare bidimensională a informației analitice, $A = f(\lambda)$, unde mărimea A poate fi absorbanta, intensitate, etc., iar λ este de cele mai multe ori notată lungimea de undă. Pe axa A să notăm

cu $\{A_{\text{inf}}, A_{\text{sup}}\}$ domeniul de măsură, cu deviația standard σ_A , iar pe axa λ cu $[\lambda_{\text{inf}}, \lambda_{\text{sup}}]$ având deviația standard considerată constantă pe tot domeniul, notată cu σ_λ . Fiecare astfel de domenii poate fi divizat la $6\sigma_A$, respectiv la $6\sigma_\lambda$, reprezentând domeniile de confidență cu probabilitate aproape 1 de a reprezenta valorile reale măsurate pentru A și λ . Ca urmare, domeniul absorbanțelor poate fi divizat în $(A_{\text{sup}} - A_{\text{inf}})/6\sigma_A$ microintervale, iar domeniul lungimilor de undă în $(\lambda_{\text{sup}} - \lambda_{\text{inf}})/6\sigma_\lambda$ microintervale. În total se vor obține un număr de microintervale egal cu s:

$$s = \frac{(A_{\text{sup}} - A_{\text{inf}})(\lambda_{\text{sup}} - \lambda_{\text{inf}})}{36\sigma_A\sigma_\lambda} \quad (173)$$

Probabilitatea a priori asociată unui microinterval este egală cu 1/2 de a se obține și tot 1/2 de a nu se obține printr-un experiment spectral. Ca urmare, entropia informațională a priori experimentului, care devine egală chiar cu cantitatea de informație obținută, este:

$$\Delta H = \frac{(A_{\text{sup}} - A_{\text{inf}})(\lambda_{\text{sup}} - \lambda_{\text{inf}})}{36\sigma_A\sigma_\lambda} \quad (174)$$

Fiind maximă relația (174) de mai sus devine chiar I_d . De exemplu, pentru un proces spectral UV-VIZ, cu domeniul spectral [200, 300] nm. $A_{\text{inf}} = 0,000$; $A_{\text{sup}} = 1,000$; $\sigma_\lambda = 0,5$; $\sigma_A = 0,005$, se va obține valoarea lui I_d egală cu 6.666,6 biți.

5.7 Codificarea și decodificarea datelor spectrale

Informația chimico-analitică și procesele de codificare/decodificare sunt inseparabile. În general, prin cod se înțelege un set de semnale sau simboluri elementare, împreună cu o serie de reguli conform cărora se combină (la emitent) și se analizează (la receptor) aceste simboluri, în procesele de exprimare, transmitere, prelucrare și, respectiv, interpretare a informației; codificarea va fi acel proces de stabilire a unui cod. Pe această bază, procesul analitic de măsură poate fi reprezentat astfel:

↑
Perturbații

↓
RECEPTIE

În procesele spectrale analistul nu efectuează codificarea datelor, exceptând operațiile uzuale de numerotare sau indexare a probelor, care nu au nimic de-a face cu procesul de codificare a datelor. Procesul de codificare a datelor spectrale este dat de către proprietățile intrinseci ale probei analitice, de a răspunde la acțiunea unui experiment spectral, adică proba are proprietăți specifice de a absorbi sau emite radiație la una sau mai multe lungimi de undă, pe un domeniu spectral mai mult sau mai puțin întins, dând naștere unor semnale spectrale specifice care ulterior vor fi decodificate. Așadar, procesul de codificare devine în reprezentarea de mai sus total formală.

Prin codificare, fiecărui component de analizat (analit), notat cu X_i , îi corespunde un set de semnale spectrale, notate cu $S_k \in X_i$, indicele k luând valori de la 1 la N_i ; N_i reprezintă numărul de semnale spectrale aparținând analitului X_i și conform teoriei informației acesta redă o noțiune foarte importantă, numită extensia de lungime a codului (spectrului) analitului X_i . Indicele i are valori funcție de numărul componentelor de analizat, numărul său maxim fiind notat cu n . Pe de altă parte, există posibilitatea practică încât semnalele $S_k \in X_i$ să aparțină și altor componente din probă (interferență).

Un spectru obținut este o reprezentare bidimensională a informației analitice produsă de un experiment spectral. Primul pas al decodificării este dat de stabilirea acelor semnale analitice, fie în formă digitală, fie în formă analogă, care se deosebesc de semnalul de bază (engl. background). În general, componentele de bază ale unui semnal analitic spectral pe un domeniu spectral, notat cu D , sunt prezentate mai jos.

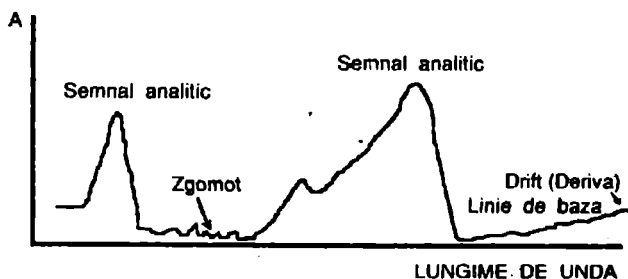


Fig.95 Componentele unui spectru.

Procesul de decodificare se efectuează prin atribuirea semnalelor experimentale componentilor posibili ai probei. Dacă prin δ notăm probabilitatea de existență a unui semnal analitic, probabilitate depinzând de raportul semnal/zgomot, atunci prin procesul de decodificare se poate stabili probabilitatea a posteriori ca un component X_i să existe în probă funcție de probabilitățile de existență în spectrul obținut a semnalelor ce constituie codul (spectrul) componentului X_i :

$$q_i = \delta_1 \delta_2 \dots \delta_{N_i} = \prod_k^{N_i} \delta_k \quad (175)$$

Relația de mai sus arată că este suficient ca doar unul dintre semnalele aparținând componentului X_i să nu se obțină în spectru ($\delta=0$) pentru a trage concluzia că X_i nu există în probă, sau există la limita de detecție a metodei spectrale utilizate. În practică, este necesar a se lua în considerare semnalele intense din spectrul componentului X_i pentru a nu se ajunge la interpretarea eronată a absenței lui X_i prin absența semnalelor spectrale mai puțin intense (așa-numitele semnale redundante).

Următoarea întrebare care se ridică prin interpretarea unui proces spectral din punctul de vedere al teoriei informației se referă la cantitatea de informație conținută în spectrul obținut, căci în fond chiar absența unei benzi spectrale ar putea fi considerată totuși o informație. Totuși, prin prisma celor arătate anterior, informația spectrală este dată de acele semnale care rezultă cu siguranță, astfel încât două spectre conținând un număr diferit de semnale spectrale nu conțin aceeași cantitate de informație spectrală, deși prin decodificare se obține aceeași cantitate de informație chimică. Aceasta se poate exemplifica prin patru probleme analitice redată în tabelul nr.9: determinarea unei probe conținând doi componenți chimici, notați cu A și B, având două semnale diferite în domeniul UV-VIZ, notate cu S(A), respectiv cu S(B). Concluzia care ar rezulta de aici este că cu cât se obține un număr mai mare de semnale spectrale, cu atât mai mare este cantitatea de informație spectrală ce urmează a fi decodificată.

Așadar, din punct de vedere informatic, decodificarea semnalelor spectrale reprezintă procesul de atribuire, de către analist sau de către un sistem de procesare automată a datelor, a semnalelor spectrale (linii, benzi) unor entități chimice (ioni, radicali, molecule, etc), precum și estimarea probabilității corespunzătoare de atribuire.

De importanță majoră este decodificarea informațiilor spectrale produse prin unele tehnici spectrometrice moderne, cum ar fi spectrometria în infraroșu

cu transformata Fourier (FTIR), spectrometria de masă, prin achiziția și procesarea datelor spectrale.

Tabel nr.9

| | Semnale spectrale | ΔH (spectral) (biți) | Concluzie | ΔH (chim) (biți) |
|-----|------------------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| I | S(A)-absent S(B)-absent | 0 | A - absent B - absent | 2 |
| II | S(A)-prezent S(B)-absent | 1 | A - prezent B - absent | 2 |
| III | S(A)-absent S(B)-prezent | 1 | A - absent B - prezent | 2 |
| IV | S(A)-prezent S(B)-prezent | 2 | a - prezent B - prezent | 2 |

Termenul de pattern-recognition a fost introdus pentru a denumi cercetarea analitică efectuată în scopul identificării naturii parțiale sau totale a unei probe analitice printr-o tehnică analitică spectrală modernă, cuplată de cele mai multe ori cu o tehnică de separare. În acest caz, pe lângă spectrometrul propriu-zis, componentul sistemului ce deține un rol important este calculatorul dotat cu o bancă de date cât mai mare și un program de prelucrare a datelor cât mai rapid. Banca de date din memoria calculatorului este dată de mulțimea spectrelor memorate pentru diverse substanțe. Calculatorul va achiziționa informațiile spectrale produse de procesul analitic în lucru și le va procesa cu un program adecvat. Astfel în spectrometria de masă aplicată compușilor organici, importanța prelucrării automate a datelor spectrale este mare. Probabilitatea a posteriori ce va reveni analitului de identificat va fi dată de gradul de suprapunere al spectrului său de masă obținut din proces și spectrul din banca de date (indice de similaritate); practic, cu ajutorul calculatorului se compară spectrul compusului de analizat cu toate spectrele din banca de date, programul utilizat fiind cunoscut sub numele de program "expert" de decodificare a datelor spectrale. Câteva dintre metodele de selectare și comparare a datelor spectrometrice de masă sunt următoarele:

- selectarea după abundența relativă a celor mai intense 5 linii spectrale;
- selectarea după abundența relativă a celor mai intense 6 linii spectrale;
- selectarea numai după raportul masă/sarcină a n linii spectrale intense;
- selectarea după abundența absolută a n linii spectrale într-un domeniu de masă dat;
- selectarea și compararea tuturor liniilor spectrale.

Literatura de specialitate raportează un număr mare de programe de prelucrare a datelor spectrale de masă. De exemplu, programul de interpretare-decodificare Biemann permite calcularea unui număr mare de indici de

similaritate, iar rezultatul afișat de calculator conține 10 compuși cu cei mai buni indici de similaritate față de banca de date.

5.8 Redundanța informațională spectrală

Conform teoriei informației prin redundanță informațională se înțelege existența unui număr mai mare de semnale purtătoare de informație decât sunt strict necesare transmiterii informației utile. De exemplu, în cadrul spectrometriei de emisie atomică în arc, prezența unei specii atomice în proba analitică este codificată prin prezența în spectrul de emisie obținut a mai multor linii spectrale, unele mai intense, altele mai puțin. La fel, în spectrometria de absorbție moleculară în infraroșu, prezența unei grupări de atomi în cadrul moleculei este codificată prin prezența mai multor benzi spectrale. Prezența sau absența a mai multor linii spectrale în spectrul de emisie atomic, sau benzi spectrale de absorbție în IR, decât sunt necesare nu face decât să întărească certitudinea cu privire la prezența sau absența unei specii atomice în probă, respectiv a unor grupări de atomi în structura unui compus organic investigat. Putem spune că formal aceste două tehnici spectrale produc informație analitică redundantă.

Dimpotrivă, în cazul spectrometriei de masă, sau spectrometriei de rezonanță magnetică nucleară ^1H fiecare semnal analitic este strict legat de prezența anumitor atomi, sau grupări de atomi. În aceste cazuri se poate spune că spectrele (MS, sau ^1H -RMN) nu conțin informație redundantă. De aceea, aceste tehnici devin foarte utile în stabilirea structurii moleculare în chimia organică.

În cazul analizei cantitative, noțiunea de redundanță spectrală poate fi exemplificată prin spectrometria de absorbție moleculară în UV-VIZ. În cadrul acestei tehnici dependența lineară dată de legea Bouguer-Lambert-Beer poate fi aplicată la mai multe lungimi de undă, pentru aceeași bandă spectrală sau pentru benzi spectrale diferite, aparținând aceleiași specii moleculare active în UV-VIZ. În afara dependenței $A(\lambda_{\max}) = aC + b$, restul dependențelor $A = f(C)$ pe domeniul spectral de absorbție, notat cu D, din fig.96, în care specia moleculară este activă, sunt considerate redundante.

Descrierea formalistă prin prisma teoriei informației a noțiunii de redundanță informațională spectrală este următoarea: să considerăm setul semnalelor analitice spectrale obținute pe un domeniu spectral cunoscut, notat cu $\{S_k\}, k=1, N$, pentru o probă analitică conținând n atomi, grupări de atomi sau specii moleculare, notate cu $X_i, i=1, n$; N reprezintă numărul total de semnale spectrale obținute, distincte de semnalul zgomotului de bază. Considerăm că fiecărui analit X_i îi putem atribui un semnal spectral specific S_i din mulțimea de mai sus, adică:

$$S_i \in X_i, \quad i=1, n$$

Mulțimea de semnale spectrale $\{S_k\}$, $k=1, N - \{S_i\}$, $i=1, n$ va reprezenta mulțimea semnalelor redundante, conținând o cantitate de informație redundantă, notată cu ΔH_R , care poate fi măsurată. De menționat totuși, că practic, procesul de decodificare a setului de semnale spectrale $\{S_i\}$, $i=1, n$, este completat de mulțimea semnalelor spectrale redundante de mai sus.

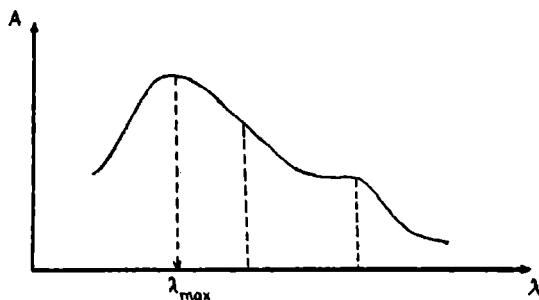


Fig.96

5.9 Perturbații ale semnalelor analitice spectrale

În general, în cadrul unui proces de obținere și transmitere de informații, pe lângă semnalele analitice purtătoare de informație chimică, apar și unele semnale nedorite, numite perturbații (zgomot). Atât semnalele utile, cât și semnalele zgomotului se suprapun pe semnalul fondului, prin care înțelegem semnalul analitic spectral rezultat dintr-un proces analitic spectral în care proba investigată nu conține componentul de analizat. Pentru clasificarea perturbațiilor este necesară introducerea noțiunii de coerență. Două semnale, S_1 și S_2 , se numesc semnale coerente dacă având unele informații privitoare la semnalul S_1 în anumite puncte ale semnalului, numite puncte de eșantionare, se primesc implicit anumite informații și despre semnalul S_2 ; în acest fel cele două semnale sunt cel puțin dependente. Dimpotrivă, dacă între cele două semnale nu există nici o legătură, fiind complet independente, acestea se numesc incoerente. Zgomotul în cadrul metodelor spectrometrice poate fi clasificat astfel:

- ZGOMOT: - Aditiv: - gaussian;
- negaussian;
- Multiplicativ.

De asemenea, zgomotul poate fi constant sau variabil pe un anumit domeniu spectral.

Problema studierii zgomotului care însoțește un semnal analitic în cadrul metodelor spectrometrice devine importantă în special în cazul optimizării capacităților de detecție, mărirea studiată fiind de fapt raportul semnal/zgomot (notat cu S/N , sau S/σ_s). Evident, acest raport poate fi optimizat prin creșterea amplitudinii semnalului S , micșorarea zgomotului, sau simultan în cele două direcții menționate. Posibilitățile practice de creștere a raportului semnal/zgomot sunt legate în primul rând de aspectul tehnic al metodei și în special de procedeul de stocare și procesare a datelor. Implementarea procesoarelor în procesul analitic spectral are printre consecințe posibilitatea achiziției unui număr mare de date spectrale (spre exemplu, spectre) și astfel îmbunătățirea raportului semnal/zgomot. Spre exemplu, relația dintre raportul semnal/zgomot obținut pentru un singur spectru înregistrat, $(S/N)_1$, și același raport obținut pentru un număr de n spectre, $(S/N)_n$, este următoarea:

$$(S/N)_n = (n)^{1/2}(S/N)_1 \quad (176)$$

Deci prin înregistrarea a n spectre raportul semnal/zgomot crește de $(n)^{1/2}$ ori. Aceasta are ca efect creșterea în intensitate a semnalelor slabe, deoarece un semnal analitic are un caracter coerent, în timp ce zgomotul are un caracter aleator. Această proprietate foarte importantă este utilizată în cadrul tehnicilor spectrometrice de transformare.

Din punct de vedere al teoriei informației un proces analitic spectral este caracterizat formal printr-un raport semnal/zgomot a priori procesului analitic, fiind datorat în special neomogenității probei și deci a variabilității conținutului analitului, și printr-un raport semnal/zgomot a posteriori.

$$(S/N)_{a \text{ priori}} \Rightarrow \text{Proces analitic spectral} \Rightarrow (S/N)_{a \text{ posteriori}}$$

↑
ZGOMOT

O măsură a gradului de perturbare a procesului analitic spectral este exprimat prin mărirea numită coeficient de zgomot, notat cu C_{zgomot} definit prin relația:

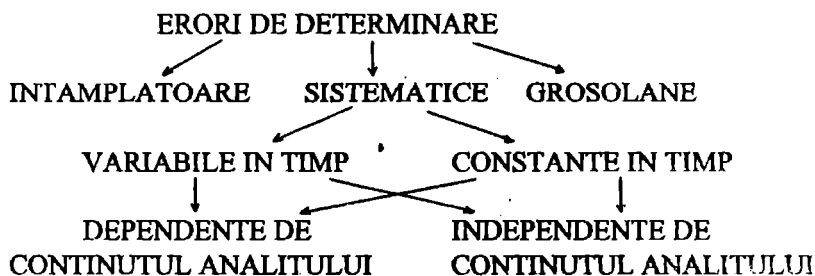
$$C_{zgomot} = 10 \lg_2 \frac{(S/N)_{a \text{ priori}}}{(S/N)_{a \text{ posteriori}}} \quad (177)$$

Un proces analitic spectral este din acest punct de vedere ideal dacă raportul semnal/zgomot se menține constant după efectuarea experimentului ($C_{zgomot} = 0$).

În general, sursele de zgomot se pot regăsi în fiecare dintre elementele structurale ale unui proces analitic spectral, fiind datorat dispozitivele electrice și electronice (zgomot din diode, triode, fotocelule, fotomultiplicatori, alimentare electrică, rezistențe electrice, etc), precum și mediului vecin sistemului (fluctuații de temperatură, umiditate, iluminat, impurificare exterioară, etc)

5.10 Erori de prelucrare a datelor spectrale

Erorile care intervin în prelucrarea datelor spectrale sunt cele care, în general, afectează un proces analitic de măsură și sunt reprezentate schematic mai jos:



Eroarea sistematică este o parte din eroare, care distorsionează rezultatele experimentale într-un singur sens, de obicei, cu o valoare constantă față de valoarea adevărată. Deci exactitatea unei determinări este influențată de eroarea sistematică; dacă considerăm x valoarea medie a unei proprietăți măsurată în urma a n determinări a aceleiași probe și x_r valoarea sa reală, atunci eroarea sistematică va fi:

$$\varepsilon = x_r - x \quad (178)$$

Erorile întâmplătoare influențează precizia unor măsurători spectrale care este dată de diferența dintre rezultate individuale ale determinărilor și valoarea medie a mărimii măsurate, $x - x_i$. Influența erorilor întâmplătoare asupra unei serii de determinări spectrale este aleatoare.

Eroarea grosolană este o eroare întâmplătoare intermitentă, caracterizată printr-o abatere a rezultatelor x_i față de valoarea reală x_r .

Distribuția valorilor spectrale în urma unei serii de determinări fără afectarea de erori sistematice are loc după anumite repartiții dintre care cele mai cunoscute sunt: repartiția Gauss (normală), χ^2 , t (Student), F , binomială, etc.

Funcția de repartiție Gauss a valorilor spectrale este dată de expresia:

$$p(x_i) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x_i - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (179)$$

, unde $p(x_i)$ reprezintă probabilitatea de abatere a unei valori spectrale experimentale x_i de la valoarea medie a întregii populații de valori (\bar{x}), având deviația standard σ .

Exactitatea în cazul unui proces analitic spectral ce urmărește compoziția calitativă a unei probe este determinată de atribuirea (decodificarea) corectă a semnalului spectral componentului din probă responsabil de obținerea semnalului. În acest caz exactitatea este influențată de fenomenul de interferență. Dacă un semnal spectral poate aparține la m componente, atunci probabilitatea ca acest semnal să aparțină unui anumit component este $1/m$, iar probabilitatea de eroare în atribuirea semnalului spectral este $(1 - 1/m)$.

Fenomenul de interferență în procesele analitice spectrale devine important în special în determinările cantitative, atunci când mărimea semnalului spectral este dependent pe lângă conținutul componentului de determinat, și de conținutul altor componente din proba analitică (efect de matrice). Funcție de modul cum este influențată mărimea semnalului de către componentii interferenței se disting:

- interferențe de tip aditiv;
- interferențe de tip multiplicativ.

Sursele de erori în cadrul unui proces analitic spectral afectează toate elementele componente ale procesului utilizat, începând cu proba de investigat și terminând cu procesarea datelor, fiind discutate pe larg în literatura de specialitate.

5.11 Tratarea statistică a datelor spectrale

În general, dacă considerăm o variabilă aleatoare x definită pe un domeniu $[x_{\text{inf}}, x_{\text{sup}}]$, numit populație, atunci aceasta are media generală μ și dispersia σ . Se extrage din populația de mai sus o selecție (parte) având parametri \bar{x} și s (estimata abaterii standard); aceștia la rândul lor sunt variabile aleatoare.

Să considerăm n selecții din populația $[x_{\text{inf}}, x_{\text{sup}}]$:

$i=1$, avem: $x_{11} \quad x_{12} \quad \dots \quad x_{1m_1}$.

$$\bar{x}_1 = \frac{1}{m_1} \sum_{k=1}^{m_1} x_{1k}; \quad s_1^2 = \frac{1}{m_1} \sum_{k=1}^{m_1} (x_{1k} - \bar{x}_1)^2 \quad (180)$$

i=2, avem: $x_{21} \ x_{22} \ \dots \ x_{2m_2}$.

$$\bar{x}_2 = \frac{1}{m_2} \sum_{k=1}^{m_2} x_{2k}; \quad s_2^2 = \frac{1}{m_2} \sum_{k=1}^{m_2} (x_{2k} - \bar{x}_2)^2$$

.....
i=n, avem: $x_{n1} \ x_{n2} \ \dots \ x_{nm_n}$.

$$\bar{x}_n = \frac{1}{m_n} \sum_{k=1}^{m_n} x_{nk}; \quad s_n^2 = \frac{1}{m_n} \sum_{k=1}^{m_n} (x_{nk} - \bar{x}_n)^2$$

m_1, m_2, \dots, m_n se numesc volumele selecțiilor 1, 2, ..., n.

Media celor n selecții va fi:

$$\text{med}(\bar{x}_i) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{m_i} \frac{x_{ik}}{m_i} \quad (181)$$

Presupunem că $m_i = m = \text{constant}$ pentru toate selecțiile. Rezultă:

$$\text{med}(\bar{x}_i) = \frac{1}{nm} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^m x_{ik} \quad (182)$$

Pentru n foarte mare, sau $n \rightarrow \infty$, adică cele n selecții vor acoperi întreaga populație $[x_{\text{inf}}, x_{\text{sup}}]$ vom avea:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \text{med}(\bar{x}_i) = \mu \quad (183)$$

Dispersia de selecție modificată are expresia:

$$(s_i^2)_{md} = \frac{1}{m_i - 1} \sum_{k=1}^{m_i} (x_{ik} - \bar{x}_i)^2 \quad (184)$$

Intre dispersia de selecție s_i^2 și dispersia de selecție modificată, $(s_i^2)_{md}$, există relația următoare:

$$(s_i^2)_{md} = \frac{m_i - 1}{m_i} s_i^2 \quad (185)$$

, iar aceste două mărimi se apropie ca valoare când m_i este foarte mare.

O mărime statistică foarte importantă în prelucrarea datelor spectrale este coeficientul de corelație al datelor, notat cu r^2 . Coeficientul este util în special la trasarea curbei de etalonare în cadrul unei metode spectrale, atunci când este necesară cunoașterea abaterii punctelor experimentale de la cea mai

bună dreaptă de etalonare. Expresia coeficientului de corelație al datelor este :

$$r^2 = \frac{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (186)$$

În vederea aplicării coeficientului de corelație r^2 în cazul legii Lambert-Beer-Bouguer setul de variabile x_i este dat de setul valorilor experimentale ale absorbanței, A_i , $i=1,n$, iar setul y_i este dat de mulțimea valorilor concentrațiilor corespunzătoare absorbanțelor măsurate, notate prin C_i , $i=1,n$. Coeficientul r^2 ia valori pozitive, în intervalul $[0, 1]$ și cu cât este mai apropiat de valoarea 1, cu atât rezultatele experimentale sunt mai puțin afectate de erori întâmplătoare, punctele situându-se mai aproape de dreapta optimă de etalonare $A = f(C)$. Practic, determinările cu $r^2 > 0,990$ sunt considerate ca acceptabile din punct de vedere al afectării lor de erori întâmplătoare, deci din punct de vedere al corelării există o relație funcțională între mărimile studiate.

5.12 Metode de optimizare a datelor spectrale

Cele mai întâlnite situații de optimizare a datelor spectrale se referă la informațiile cantitative. Un prim exemplu, și cel mai simplu din punct de vedere al tratării statistice a datelor, este stabilirea dreptei optime de etalonare dată de legea Lambert-Beer-Bouguer, astunci când avem un set de n determinări experimentale ale absorbanțelor A_i , $i=1,n$ pentru diferite concentrații C_i . Metoda de stabilire a dreptei optime de etalonare este o metodă de regresie lineară și se numește metoda celor mai mici pătrate, care presupune ca dreapta de etalonare optimă pentru determinările $\{C_i, A_i\}$, funcția:

$$A = aC + b \quad (187)$$

Abaterile experimentale pătrate față de valorile date de (187) pentru concentrațiile reale C_i trebuie să fie minime, adică:

$$\sum_{i=1}^n [A_i - (aC_i + b)]^2 = \min \quad (188)$$

Expresia (188) depinzând de parametrii dreptei de regresie, a și b , poate fi derivată pe rând în raport cu A , respectiv B , rezultând ecuațiile:

$$\frac{\partial}{\partial a} \sum_{i=1}^n [A_i - (aC_i + b)]^2 = 0 \quad (189)$$

$$\frac{\partial}{\partial b} \sum_{i=1}^n [A_i - (aC_i + b)]^2 = 0 \quad (190)$$

Din ecuațiile (189) și (190) se obține un sistem de ecuații din care se poate calcula parametrii a și b . Rezultă:

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n A_i C_i - \sum_{i=1}^n A_i \sum_{i=1}^n C_i}{n \sum_{i=1}^n C_i^2 - (\sum_{i=1}^n C_i)^2} \quad (191)$$

$$b = \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n A_i - a \sum_{i=1}^n C_i) \quad (192)$$

În cazul în care avem mai mulți componenți de determinat se utilizează o funcție de regresie multiplă. Considerăm că avem m componenți având concentrațiile date de variabile independente C_j , $j=1, m$, coeficienții dreptei de regresie multiplă vor fi a și b_j , $j=1, m$, iar variabila dependentă de concentrație - absorbanta, notată cu A . În acest caz de regresie, dreapta este exprimată prin funcția:

$$A = a + \sum_{j=1}^m b_j C_j \quad (193)$$

Un exemplu de utilizare a unei astfel de regresii este în cazul spectrometriei în UV-VIZ. Pot fi determinate concentrațiile mai multor componenți dintr-o probă prin măsurarea absorbanțelor la lungimi de undă diferite, $A(\lambda)$. Pentru aceasta trebuie cunoscuți cu mare exactitate coeficienții molari de absorbivitate $\epsilon(\lambda_j)$, iar determinările absorbanțelor trebuie să fie foarte exacte, deoarece dreapta de regresie multiplă utilizată în acest caz ar avea expresia:

$$A(\lambda) = \sum_{j=1}^m \epsilon_j(\lambda) C_j l \quad (194)$$

(l reprezentând grosimea de strat a cuvei de determinare).

Efectuând determinări ale absorbanțelor la n lungimi de undă va rezulta sistemul de ecuații:

$$A(\lambda_i) = \sum_{j=1}^m \varepsilon_j(\lambda_i) C_j I \quad (195)$$

$i=1, n.$

Sistemul (195) poate fi rezolvat dacă și numai dacă $n > m$, fiind puternic afectat de erori sistematice și întâmplătoare. Aplicațiile cele mai întâlnite se referă la determinarea concentrațiilor a două sau trei specii active în UV-VIZ. Dacă $n > m$, de cele mai multe ori soluțiile sistemului $C_j, j=1, m$ sunt dependente de alegerea sistemului de m ecuații. Pentru optimizare se utilizează regresia multiplă. Pentru exemplificare, se va lua cazul determinării concentrațiilor a 3 componenți activi într-un domeniu spectral UV-VIZ pe care se fac n determinări de absorbantă. Condiția care se pune este ca suma diferențelor pătrate dintre valorile experimentale $A(\lambda_j)$ și valorile absorbanțelor calculate pe baza coeficienților molari de absorbivitate, $\varepsilon_j(\lambda_j), j=1, 3$ să fie minimă:

$$\Delta = \sum_{i=1}^n [A(\lambda_i) - \varepsilon_1(\lambda_i) C_1 I - \varepsilon_2(\lambda_i) C_2 I - \varepsilon_3(\lambda_i) C_3 I]^2 = \min \quad (196)$$

Parametrii de optimizat fiind valorile concentrațiilor C_1, C_2, C_3 se va obține sistemul de ecuații rezultat prin derivarea expresiei Δ :

$$\frac{\partial \Delta}{\partial C_1} = 0, \quad \frac{\partial \Delta}{\partial C_2} = 0, \quad \frac{\partial \Delta}{\partial C_3} = 0. \quad (197)$$

În felul acesta se va obține sistemul de 3 ecuații cu necunoscutele C_1, C_2, C_3 :

$$\frac{1}{I} \sum_{i=1}^n A(\lambda_i) \varepsilon_1(\lambda_i) = C_1 \sum_{i=1}^n \varepsilon_1^2(\lambda_i) + C_2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_1(\lambda_i) \varepsilon_2(\lambda_i) + C_3 \sum_{i=1}^n \varepsilon_1(\lambda_i) \varepsilon_3(\lambda_i) \quad (198)$$

$$\frac{1}{I} \sum_{i=1}^n A(\lambda_i) \varepsilon_2(\lambda_i) = C_1 \sum_{i=1}^n \varepsilon_1(\lambda_i) \varepsilon_2(\lambda_i) + C_2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_2^2(\lambda_i) + C_3 \sum_{i=1}^n \varepsilon_2(\lambda_i) \varepsilon_3(\lambda_i) \quad (199)$$

$$\frac{1}{I} \sum_{i=1}^n A(\lambda_i) \varepsilon_3(\lambda_i) = C_1 \sum_{i=1}^n \varepsilon_1(\lambda_i) \varepsilon_3(\lambda_i) + C_2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_2(\lambda_i) \varepsilon_3(\lambda_i) + C_3 \sum_{i=1}^n \varepsilon_3^2(\lambda_i) \quad (200)$$

Sistemul de ecuații de mai sus poate fi rezolvat prin procedeul Gauss de reducere, rezultând valorile optime ale concentrațiilor căutate.

În cazul unei dependențe neliniare, cum este cazul spectrometriei de emisie atomică, dependența poate fi transformată într-o dependență lineară. Astfel, expresia care redă dependența intensității unei linii spectrale funcție de concentrația analitului poate fi transformată prin logaritmare (de exemplu, în baza 10) în relația:

$$\log I_i = n \log C_i + \log m \quad (201)$$

Acestei dependențe i se poate aplica metoda regresiei lineare simple (metoda celor mai mici pătrate), când parametrii a și b din expresia (201) de mai sus sunt înlocuiți prin n , respectiv $\log m$. Vor rezulta:

$$n = a \quad (202)$$

$$m = 10^b \quad (203)$$

Practic, însă, expresia (201) suferă transformări din cauze obiective, cum ar fi posibilitatea determinării pe baza etalonului intern (v. 1.10.2.5).

Literatura de specialitate raportează un număr mare de criterii de optimizare a rezultatelor analitice spectrale cum ar fi: raportul semnal/zgomot, intensitatea semnalului spectral, precizie, exactitate, sensibilitate, limită de detecție, erori, etc. Toate aceste criterii de optimizare au un singur scop analitic: obținerea unei cantități de informație spectrală maxime din procesul analitic spectral utilizat.

5.13 Limita de detecție a proceselor spectrale

Unul dintre cele mai importante aspecte privitoare la prelucrarea informației produse de procesele analitice spectrale se referă la limita de detecție a acestor procese. Tratarea riguroasă, pe baze ale statisticii matematice, a acestei noțiuni este datorată lui Kaiser și Wilson. O contribuție importantă la clasificarea acestei probleme este adusă de Liteanu și Rică, care au introdus noțiunea de conținut minim sigur detectabil prin metoda frecventometrică. Limita de detecție este dependentă de limita de sensibilitate a metodei și abaterea standard σ pentru fluctuațiile semnalelor de fond în timp. Sensibilitatea unei măsurători (S_i) caracterizează o schimbare a răspunsului semnalului de ieșire (output) al instrumentului analitic față de schimbarea concentrației analitului i . Notând cu $Y(\lambda)$ - valoarea medie a semnalului analitului i pentru o anumită concentrație C_i , aceasta este o funcție scrisă formal:

$$Y(\lambda) = f(C_i) \quad (204)$$

Funcția Y este dependentă de un parametru fizic λ (lungime de undă, număr de unde, raport masă/sarcină, etc). Sensibilitatea S_i devine:

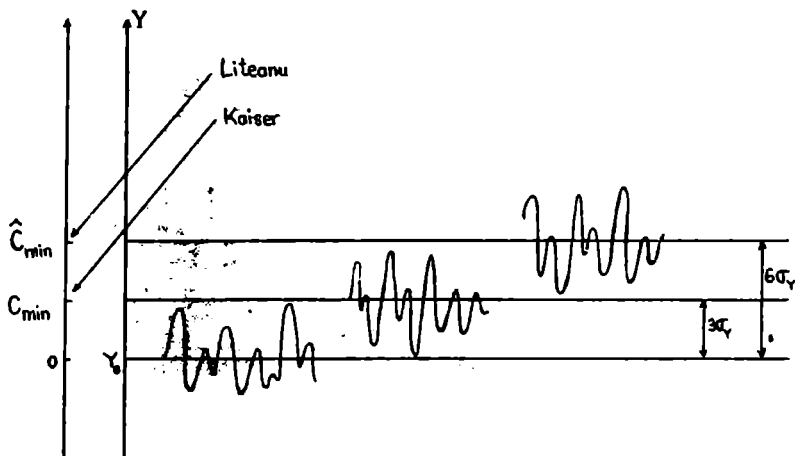
$$S_i = \frac{dY(\lambda)}{dC_i} = \frac{df(C_i)}{dC_i} \quad (205)$$

Specificitatea măsurătorii reprezintă proprietatea instrumentului producător de informație analitică de a i se aplica relația (205) numai și numai unui singur analit i din proba analitică.

Selectivitatea măsurătorii reprezintă proprietatea instrumentului producător de informație analitică pentru care relația (204) se aplică pentru toți componenții probei, însă la valori diferite ale parametrului λ .

Semnificația noțiunilor de limită de detecție (notat cu C_{\min}) și conținut minim sigur detectabil (\hat{C}_{\min}) este redată în fig.97.

Fig. 97 Semnificația limitei de detecție (după Kaiser) și conținutului minim sigur detectabil (după Liteanu).



Așadar după Kaiser limita de detecție este dată de valoarea conținutului analitului (C_{\min}) pentru care valoarea semnalului spectral este:

$$Y_{\min} = Y_0 + 3\sigma_y \quad (206)$$

După Liteanu valoarea conținutului minim sigur detectabil este dată de valoarea conținutului analitului (\hat{C}_{\min}) pentru care valoarea semnalului spectral este:

$$Y_{\min} = Y_0 + 6\sigma_y \quad (207)$$

Probabilitatea ca semnalul fondului să aibă o valoare $Y \leq Y_{\min}$ este de 0,9985. In cazul în care se trece la stabilirea conținutului minim sigur detectabil pentru n măsurători, $(C_{\min})_n$, acesta depinde de valoarea conținutului minim sigur detectabil pentru o măsurătoare astfel:

$$(C_{\text{min}})_n = \frac{C_{\text{min}}}{\sqrt{n}} \quad (208)$$

În felul acesta prin efectuarea de măsurători spectrale multiple limita de detecție în sensul de mai sus coboară către valori mai mici. Relația (208) prezintă o mare importanță practică deoarece prin creșterea numărului de determinări spectrale poate fi îmbunătățită limita de detecție a metodei spectrale.

CAPITOLUL 6

AUTOMATIZAREA METODELOR ANALITICE SPECTRALE

6.1 Conceptul de automatizare

Laboratoarele tuturor ramurilor științelor pure și aplicate au devenit din ce în ce mai mult automatizate. Utilizând același număr de personal ca înainte, un laborator nou, bazat pe automatizare, poate efectua o cantitate de muncă considerabil mai mare și poate rezolva probleme de o mai mare complexitate. Datorită acestui fapt, un mare interes este acordat problemelor legate de automatizarea laboratoarelor analitice, a proceselor de control a calității produselor, a proceselor tehnologice, analizei clinice, controlul calității mediului ambiant, etc. Motivele introducerii analizoarelor automate în locul metodelor manuale sunt multiple și depind în ultimă instanță de caracteristicile de organizare a fiecărui laborator analitic în parte. Cu toate acestea, prețul de cost efectiv reprezintă motivul principal de introducere a analizoarelor automate în laboratoarele analitice.

Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC), prin Comisia sa pentru stabilirea Nomenclaturii în Chimia Analitică a stabilit definiții riguroase pentru terminologia utilizată în analiza automată. Astfel, automatizarea este definită ca *"utilizarea combinațiilor de dispozitive mecanice și instrumentale în scopul înlocuirii, perfecționării sau extinderii efortului uman, a creșterii performanțelor unui proces dat, în care cel puțin operația majoră a procesului este controlată fără intervenția analistului, printr-un mecanism cu conexiune inversă"*. Din acest punct de vedere un proces analitic de măsură, așa cum este reprezentat în fig. 98, este într-o măsură mai mare automatizat cu cât mai multe din etapele sale sunt efectuate în mod automat, deci conform definiției de mai sus. În prezent majoritatea analizoarelor automate, bazate pe un proces spectral de măsură, încep cu proba analitică și se termină cu afișarea rezultatelor analitice. Automatizarea procesului de prelevare și preparare a probelor în vederea obținerii probei analitice (supuse procesului spectral de măsură) este mai greu de realizat, fiindcă în acest caz intervin mulți factori dependenți de natura și compoziția materialului de investigat; aici rolul chimistului analist este major, acesta luând decizii asupra metodologiei necesare pentru a aduce o probă recoltată în probă analitică.

În general, probele analitice în cadrul proceselor analitice spectrale pot fi gazeose, solide și cel mai des lichide. În toate aceste cazuri, analizele

automate pot fi efectuate prin una din cele două posibilități: continuu sau discontinuu, mai rar printr-o combinație a acestora. În cazul metodelor discontinue sau discrete, probele analitice obținute sunt transportate individual printr-un sistem mecanic de la locul de rezervare a probelor la unitatea de măsură a instrumentului analitic. Dacă se aplică o metodă continuă de analiză automată a probelor analitice putem distinge mai multe cazuri. Un prim exemplu ar fi dat de posibilitatea introducerii probelor individuale într-un mediu lichid în curgere continuă cu ajutorul unei pompe peristaltice, iar adăugarea reactivilor s-ar efectua în același mod în mediul lichid utilizat. Un alt exemplu este dat de introducerea continuă a probelor gazoase de analizat într-o celulă de măsurare a absorbției radiației IR, cu ajutorul unei pompe de aspirare a amestecului gazos. Pentru probele lichide numărul de analize efectuate într-o oră reprezintă un parametru important; astfel, de exemplu, analizoarele automate comercializate, bazate pe determinări spectrometrice în vizibil pot efectua un număr de ordinul sutelor de analize în varianta discontinuă, pe când în varianta continuă acest număr este sub o sută de analize. Un alt aspect luat în considerare de către analiști este posibilitatea de contaminare a probelor de analizat, ca sursă a introducerii unor erori sistematice în rezultatele analitice finale.

În domeniul analizei de control (controlul calității produselor, analiza clinică, a mediului, etc) datorită creșterii necesităților de obținere a unor cantități de informație mai mare, într-un interval de timp cât mai mic posibil, problema automatizării metodelor analitice a devenit prioritară. Aceasta se poate vedea în numărul mare de monitoare automate, realizate și brevetate în ultimii 20 de ani.

De exemplu, condițiile pe care trebuie să le îndeplinească un instrument ideal, utilizat în determinarea automată a unor poluanți atmosferici sunt următoarele:

- să aibă o bună selectivitate sau specificitate;
- să aibă o mare sensibilitate astfel încât să se poată determina limitele de concentrații ale noxelor impuse prin norme republicane;
- să prezinte o bună corelație în raport cu metodele existente;
- calibrarea să se facă în mod automat;
- linia de bază a semnalului analitic să fie cât mai stabilă;
- parametrii dați de precizie și exactitate ai metodei utilizate să se mențină într-un interval mic de valori, pe perioade lungi de timp;
- măsurătoarea să se poată efectua fără asistența analistului pentru o perioadă lungă de timp;
- instrumentul să aibă o mare fiabilitate;
- timpul de răspuns să fie rapid, adică instrumentul să răspundă rapid la fluctuațiile bruște ale concentrației analitului din probă;

- prelevarea probei să se facă automat, iar proba de aer să fie reprezentativă pentru atmosfera studiată;
- afișarea directă a rezultatelor sau semnalelor analitice
- transmiterea și prelucrarea automată a datelor;
- protecție împotriva schimbărilor de climă, a caracterului coroziv al unor noxe din aer, precum și protecție față de eventualele acte de vandalism.

O observație destul de importantă cu privire la automatizarea metodelor analitice spectrale este faptul că aceasta nu rezolvă deloc aspectele de sensibilitate și selectivitate, dacă nu au fost luate în considerare și rezolvate ca atare de chimistul analist. Așadar, îmbunătățirea performanțelor unui sistem analitic de măsură automatizat presupune, pe de o parte îmbunătățirea performanțelor tehnice și economice, iar pe de altă parte îmbunătățirea performanțelor informaționale reflectate în sensibilitate și selectivitate.

6.2 Reprezentarea sistemelor analitice de măsură

Sistemul analitic de măsură este sistemul cu care analistul obține o cantitate de informație cu privire la o probă, sau un sistem de probe, în urma unuia sau mai multor experimente. Proba, sau sistemul de probe, provine dintr-un material de investigat (sistem de investigat) și de aceea trebuie să fie reprezentativă pentru materialul cercetat, făcând obiectul teoretic și practic a multor cercetări în chimia analitică. Apoi, proba prelevată parcurge mai multe etape până la obținerea informației analitice, enumerate și reprezentate în fig. 98.

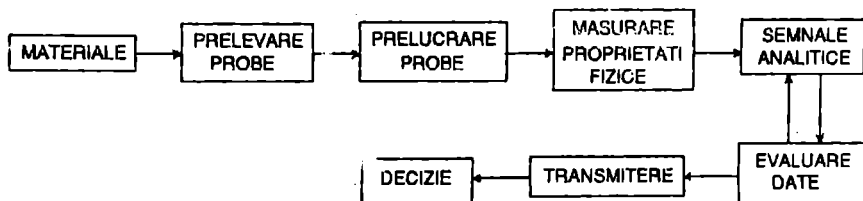


Fig. 98. Reprezentarea schematică a unui proces analitic de măsură.

Procesul analitic de măsură poate fi considerat ca un proces în conexiune inversă (feed-back) față de procesul investigat (în timp și spațiu), căci în general materialul de investigat din punct de vedere analitic aparține unui sistem sau proces ce se dorește a fi cercetat în scopul optimizării. Așadar, un proces analitic de măsură urmărește optimizarea unor procese industriale sau de altă natură (fig. 99). Un exemplu de o astfel de conexiune poate fi dat în cazul obținerii de informații analitice privind concentrațiile la sursele de evacuare a noxelor în atmosferă, informații care se utilizează pentru optimizarea anumitor parametri tehnologici, astfel încât să se asigure protecția mediului în jurul unui combinat chimic.

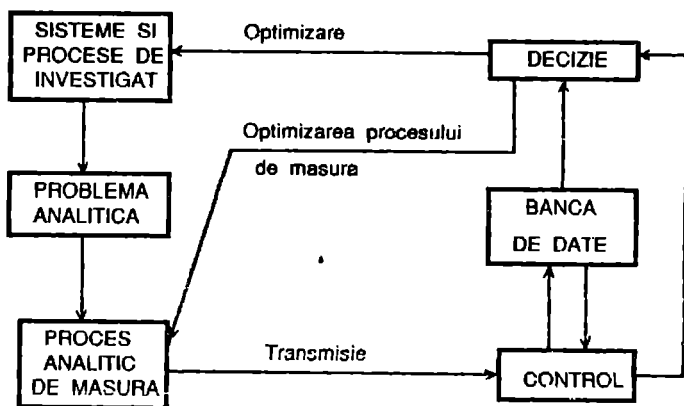


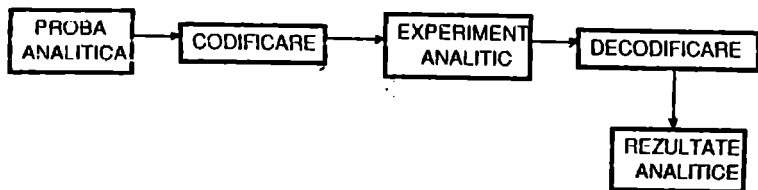
Fig. 99. Sistem cu conexiune inversă bazat pe un proces analitic de măsură.

Din punct de vedere informatic un proces analitic spectral de măsură poate fi reprezentat în două moduri, redate mai jos, funcție de posibilitatea de a lua sau nu în discuție codificarea datelor spectrale.

Fig. 100.a. Reprezentarea procesului analitic de măsură fără codificarea datelor.



b. Reprezentarea procesului analitic de măsură cu codificarea datelor.



Din reprezentările de mai sus rezultă că analistul poate interveni oricând este necesar în una sau mai multe etape ale procesului analitic de măsură în vederea optimizării informației chimico-analitice. Din acest punct de vedere cea mai importantă problemă este alegerea proprietății fizice de măsurat, căci alegerea unei metode spectrometrice alta decât trebuie, nu conduce la informații utile sau acestea sunt neglijabile.

6.3 Tipuri de sisteme automate bazate pe măsurători spectrale

6.3.1 Metode spectrometrice de absorbție automatizate

Un procedeu automatizat de analiză a unui set de probe analitice, de obicei elimină efortul uman și influențează parametrii analitici dați de precizie și exactitate, reduce prețul de cost al unei analize scurtând timpul de analiză și măbind eficiența. Aceste trăsături sunt utilizate în special în cazul metodelor spectrometrice UV-VIZ de analiză, cum ar fi în analiza clinică, analiza de proces sau în cazul studierii poluării mediului ambiant. Mai întâi au fost automatizate, deși cel mai corect termen este "mecanizate", operațiile de preparare a probelor analitice (precum diluarea, adăugarea de reactivi de culoare), transvazarea acestora în cuvele de măsurare, golirea și spălarea cuvelor (fig.101). Apoi au apărut sisteme discontinue complet automatizate, capabile să efectueze mai multe analize simultan. Coordonarea mai multor operații în timpul procesului de analiză au stimulat dezvoltarea mai multor tipuri de tehnici în continuu pentru amestecurile de reacție: analiza în flux continuu segmentat (SCFA) și analiza în flux nesegmentată sau analiza prin injectare în flux ("flow injection analysis", FIA). În cele din urmă, automatizarea a cuprins întreg sistemul analitic de măsură, bazat pe un proces spectral de absorbție, începând cu prepararea probelor analitice și terminându-se cu evaluarea datelor spectrale obținute.

În cadrul tehnicii SCFA ("segmented continuous flow analysis") prelevarea unui volum din proba deanalizată, precum și operațiile de distribuire a reactivilor sunt efectuate cu ajutorul pompelor peristaltice multicanal (până la 32 canale), având parametrii prestabiliți pentru volumele luăte și secvențele de timp. Proba și soluțiile de reactivi sunt aspirate pe rând

din vase într-un container rotativ, static sau lanț cu ajutorul unui dispozitiv conectat la o pompă peristaltică prin intermediul unei tubulaturi din plastic. Prin alegerea unei tubulaturi adecvate, de diferite diametre interioare și unui debit constant a fluidului se pot obține volume sau rapoarte de volume constante de soluții. Simultan este distribuit aer sau un gaz inert care împarte amestecul de reacție într-un set de segmente individuale de soluții (20-30 segmente per probă) despărțite de segmente (bule) de gaz.

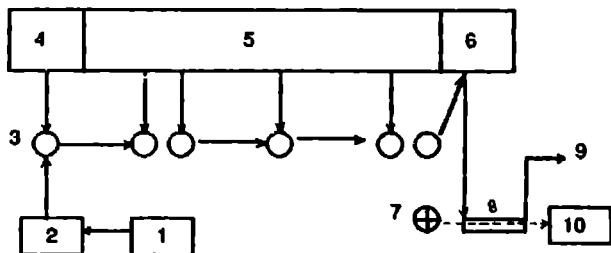


Fig.101 Diagrama-bloc a unui sistem analitic discontinuu:

- 1 - schimbătorul de probe automat; 2 - distribuitor de probe;
- 3 - celula de reacție; 4 - diluție; 5 - distribuitor de reactivi;
- 6 - unitate de transport; 7 - sursa de radiație; 8 - celula de măsură; 9 - spălare; 10 - sistem de evaluare a datelor.

Separarea analiților de unii componenți nedorți, precum compuși macromoleculari, se realizează într-un vas de dializă, încălzit la 20-60°C, constând din două spirale concentrice, situate într-un bloc de teflon sau polipropilenă, despărțite printr-o membrană semipermeabilă din celofan. După această separare urmează reacția de culoare ce se realizează într-o altă spirală încălzită. După terminarea reacției de culoare segmentele gazoase sunt îndepărtate cu ajutorul unui separator, iar fluidul continuu nesegmentat este trecut în volume mici (10-500 μl) prin celula de măsurare continuă a unui spectrometru UV-VIZ cu dublu fascicol (fig.102).

Tehnica SCFA este mult utilizată în analiza de rutină, clinică sau în domeniul mediului ambient. Exemple de instrumente comerciale bazate pe această tehnică sunt Technicon AutoAnalyzer II (pentru analiza a 120 probe pe oră) și III, care este controlat de un calculator. Această tehnică este foarte utilă în laboratoarele în care intervine un mare volum de muncă, iar probele de analizat sunt uniforme. dacă numărul probelor este mic, iar problemele analitice sunt destul de variabile de la probă la probă, atunci

această tehnică necesită mult timp pentru adaptarea procedurii la specificul probei de analizat

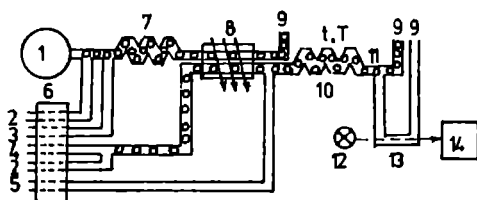


Fig.102 Diagrama-bloc a unui analizor SCFA.

- 1 - probă; 2 - sursa de aer sau un gaz inert; 3-5 amestecuri de reactanți necesari; 6 - pompa peristaltică; 7 - spirală de amestecare; 8 - unitate de dializă; 9 - sistemul de spălare; 10 - spirală de termostatare și amestecare; 11 -separator; 12 - sursa de radiație; 13 - celula de măsurare continuă; 14 - înregistrator.

În cadrul tehnicii FIA, volume foarte exacte (9 - 600 μ l) de soluții probă sunt injectate într-un fluid - electrolit, reactant sau amestec de reactanți în curgere laminară prin tuburi cu diametru interior de 0,2 - 1 mm. Proba astfel injectată ia forma unei zone discrete. Proba poate fi introdusă în fluid și cu ajutorul unei valve clapă (100 - 200 μ l probă), rotativă (50 - 600 μ l), sau cromatografică (5 - 50 μ l). Diagrama - bloc a unui astfel de sistem este redată în fig. 103.

Efectele fenomenelor de convecție și difuzie radială asupra profilelor de concentrație și deci asupra semnalelor înregistrate sunt descrise în fig.104: semnalul 1 corespunde unei dispersii ce are loc predominant prin difuziune; semnalul 2 - unei dispersii datorate fenomenelor de difuzie și convecție; semnalul 3 - predominant prin convecție, iar semnalul 4 este un semnal ideal, fără efecte de convecție și difuzie în fluidul măsurat.

Exemple de instrumente automate tip FIA sunt următoarele: System FIA 5020 (RFG), Breda (Olanda), Fiatron (SUA), Bifok (Suedia), FICS

(Japonia). FIA reprezintă o metodă rapidă, precisă, exactă și foarte versatilă, care nu necesită operații de filtrare, centrifugare sau precipitare în timpul procesului, toate procesele chimice având loc în interiorul tubulării.

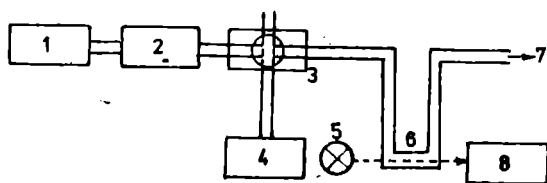


Fig.103 Diagrama-bloc a unui analizor FIA: 1 - pompa; 2 - fluid de reacție; 3 - injector; 4 - probă; 5 - sursa de radiație; 6 - celula de măsură; 7 - unitate de spălare; 8 - unitate de procesare a informației.

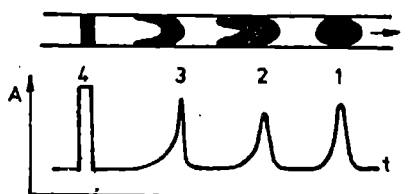


Fig.104 Profile de concentrații și fenomene care au loc în fluid.

O altă tehnică spectrometrică foarte utilizată în laboratoarele de control analitic este spectrometria de absorbție atomică (AAS). Pentru automatizarea completă a acestei tehnici spectrometrice era necesară automatizarea introducerii probei analitice în sistemul de atomizare a unui spectrometru de absorbție atomică cu flacără. S-au realizat până în prezent două moduri automatizate de introducere a probei: metode discontinue, utilizând un distribuitor automat a probelor, și metode continue care

utilizează pompe de aspirare a probei lichide. Dispozitivele de introducere discontinuă a probelor în AAS sunt destul de asemănătoare cu cele utilizate în spectrometria UV-VIZ.

Spectrometria de absorbție moleculară în infraroșu a făcut obiectul automatizării în special pentru probele gazoase. Astfel, s-au realizat analizoare automate în infraroșu de tip nedispersiv în vederea determinării continue a unor poluanți anorganici din atmosferă (v.2.4.5).

O problemă destul de des întâlnită în cadrul analizatoarelor în flux continuu este dată de variația semnalului în timp, numit drift ce afectează exactitatea determinărilor analitice. Acesta este datorat mai multor cauze, în special legate de fiabilitatea diverselor părți componente ale analizorului. Driftul se manifestă în două moduri: driftul liniei de bază ("baseline drift") și driftul măsurării semnalului analitic ("peak-reading drift"), acesta din urmă având drept cauză modificarea în timp a sensibilității măsurătorii proprietății fizice. Driftul liniei de bază poate fi observat vizual, în timp ce driftul măsurării semnalului analitic poate fi stabilit prin intercalarea unor soluții de calibrare la intervale regulate de timp între probele de analizat. Acesta din urmă poate fi luat ca o eroare sistematică, pe baza căruia valorile determinărilor pot fi corectate.

6.3.2 Metode spectrometrice de emisie automatizate

Automatizarea metodelor spectrometrice de emisie moleculară s-a dezvoltat oarecum paralel cu automatizarea metodelor spectrometrice de absorbție moleculară, în special cele UV-VIZ. Așadar, acesta a cunoscut principalele etape ale procesului analitic: luarea probei, tratamentul chimic al acesteia, introducerea mecanizată a probelor în celula de măsură, prelucrarea și prezentarea datelor analitice. Dintre metodele spectrometrice de emisie moleculară cele de emisie de fluorescență au cele mai largi aplicații analitice, caracterizându-se printr-o sensibilitate și selectivitate mare. Aceste caracteristici sunt avantajoase în domeniul de analiză a unor volume mici de probă, cum este analiza clinică. De exemplu, Ambrose a realizat o metodă fluorimetrică automatizată pentru determinarea fenilalaninei din sânge, bazată pe o reacție cu ninhidrina, ce necesită un volum de doar 20 μ l sânge. Analizoarele clinice automate, bazate pe măsurarea intensității de fluorescență, utilizează cel mai des sistemul AutoAnalyzer de introducere continuă a probelor analitice.

Prima aplicație de determinare directă printr-o metodă de emisie de fluorescență automatizată a unui poluant anorganic din aerul ambiant sau de la surse de poluare este datorată lui Okabe și se referă la determinarea SO₂

(fig.105). Analizorul realizat de Okabe permite determinarea continuă a SO_2 din atmosferă în intervalul de concentrații 0,5 - 5.000 ppm.

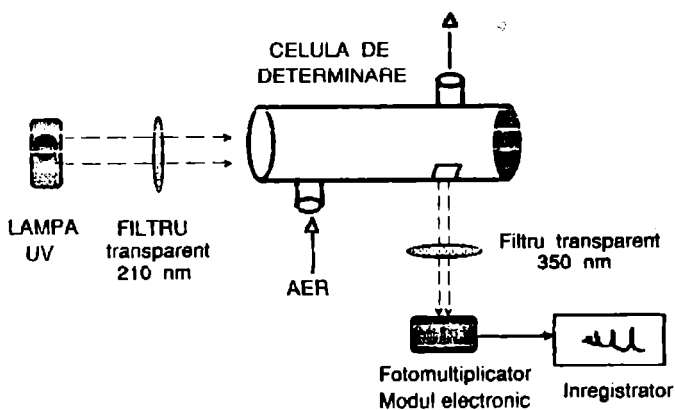


Fig.105 Analizor automat de SO_2 din aer, bazat pe emisia moleculară de fluorescență.

Asemănătoare din punct de vedere instrumental cu absorbția atomică în flacără, metodele spectrometrice de emisie atomică în flacără sunt caracterizate de aceleași tipuri de automatizări în ceea ce privește introducerea probei analitice în sistemul de atomizare. Cerințele practice cu privire la această tehnică spectrometrică (cum este domeniul analizei clinice) se referă la posibilitatea determinării automate a două sau mai multe elemente din proba analitică. În acest caz importantă este modalitatea de măsurare la mai multe lungimi de undă, analiza necesitând un timp de analiză și un volum de probă mai mare. Măsurarea și alegerea lungimilor de undă se pot efectua automat, asistate de un microprocesor.

În cadrul spectrometriei de emisie atomică în arc și scânteie, partea de automatizare reprezintă de fapt etapa de interpretare a spectrelor cu ajutorul calculatorului și a unui program-expert adecvat. Importante sunt în acest caz banca de date a calculatorului, capacitatea acestuia și valoarea programului - expert de interpretare/decodificare a spectrelor obținute. Un program-expert devine mai util cu cât timpul de decizie asupra naturii probei analizate este mai mic.

6.4 Prelucrarea automată a datelor spectrale

6.4.1 Rolul calculatorului în cadrul unui sistem analitic de măsură.

Cea mai semnificativă dezvoltare în automatizarea laboratoarelor o prezintă utilizarea calculatorului digital, programabil, care acumulează informații, le analizează, iar rezultatele obținute sunt utilizate de calculator pentru controlul experimentelor din laborator. În fig. 106 se prezintă o schemă a structurii unui sistem analitic de măsură aflat în conexiune cu un utilaj.

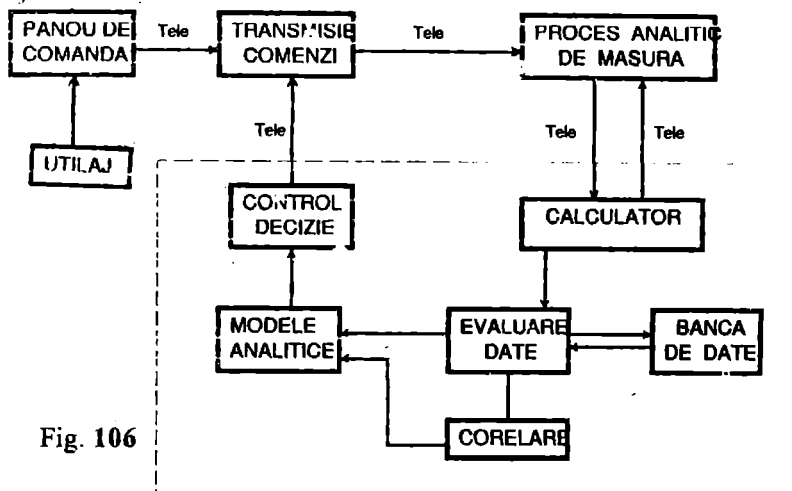


Fig. 106

Automatizarea prin calculator poate avea trei direcții (v.6.4.2):

- achiziția de date și prelucrare *off-line*;
- achiziția de date și prelucrare *on-line*;
- achiziția de date *on-line* și prelucrare cupplată cu control (*in-line*).

Cu un program adecvat, utilizarea datelor prelucrate prin calculator conduce la cea mai bună precizie și versatilitate, precizia fiind limitată doar de instrumentația analitică și digitizarea ulterioară a semnalelor. Prin *versatilitate* se înțelege stocarea, prelucrarea și transmiterea de informații provenite de la diverse procese analitice de măsură. Dintre procesele analitice spectrale care furnizează informații complexe necesitând procesare automată pot fi menționate spectrometria de masă și spectrometria în infraroșu.

Partea cea mai importantă a unui calculator o reprezintă memoria. Aceasta este echipamentul sau subsistemul de calcul având rolul de a păstra informația. În funcție de locul ocupat într-un sistem de calcul distingem memoria principală (numită și centrală, internă sau operativă) și memoria externă (secundară, auxiliară). Memoria principală păstrează programele pe

durata executării lor de către unitatea centrală și informațiile folosite de acesta (date, rezultate). Memoria externă are rolul de a păstra cantități mari de informație și programe folosite frecvent pentru a fi aduse într-un interval mic de timp în memoria internă în vederea prelucrării.

Caracteristicile mai importante ale memoriei sunt: capacitatea, timpul de acces, durata ciclului, viteza de transfer a informației, costul, modul de acces la informație.

Capacitatea memoriei se exprimă în K unități de informație (cuvinte sau caractere), iar unitatea de informație este cuvântul (1 byte), format din 8 biți, un bit fiind așadar unitatea fundamentală de informație. 1 K este egal cu 1024 byte.

Timpul de acces exprimă durata intervalului în care poate fi obținută informația adresabilă din memorie; durata ciclului reprezintă intervalul minim la care se pot succeda două operațiuni oarecare.

Viteza de transfer reprezintă numărul de unități de informație transferate de memorie în unitatea de timp.

Costul se exprimă de obicei per bit memorat și se determină prin raportarea prețului de cost al memoriei la capacitatea acesteia exprimată în biți.

Unitatea centrală de prelucrare (CPU) este subsistemul unui calculator care efectuează operațiile esențiale de prelucrare și controlează activitatea celorlalte echipamente din sistem. Din punct de vedere funcțional unitatea centrală de prelucrare este caracterizată prin repertoriul de instrucțiuni, formatul instrucțiunilor și al datelor folosite ca operanzi, modul de adresare, viteza de prelucrare, timpul necesar comutării de la o sarcină la alta, etc. CPU este alcătuită din unitatea de comandă și unitatea aritmetico-logică.

Alegerea unui sistem de calcul pentru automatizare în laborator se bazează pe următoarele principii generale:

- stabilirea acelor metode care se pretează automatizării;
- definirea mediului înconjurător din laborator;
- evaluarea instrumentației;
- stabilirea necesarului de programe;
- evaluarea potențialului de dezvoltare;
- alegerea căii de automatizare;
- precizări de instalare a sistemului de calcul;
- stabilirea unui plan bugetar;
- prospectarea pieții.

Una dintre cele mai utilizate metode fizice de analiză în laboratoarele de control analitic și, totodată, studiată în scopul automatizării complete este instrumentația de absorbție în ultraviolet și vizibil. În fig.107 se prezintă schema unui cuplaj dintre un spectrometru UV-VIZ, tip GCA-

Mc Pherson-EU-721 și un calculator digital Altair 8800. Prin intermediul interfeței, calculatorul are acces direct la informațiile privind:

- lungimea de undă, timp și intensitatea radiației;
- proba căreia i se înregistrează spectrul de absorbție față de un martor;
- poate întrerupe mai multe etape în obținerea spectrului sau poate opri dispozitivele de pornire/oprire, controlează tensiunea fotomultiplicatorului, puterea sursei de radiație, precum și dispozitivele de ieșire a rezultatelor.

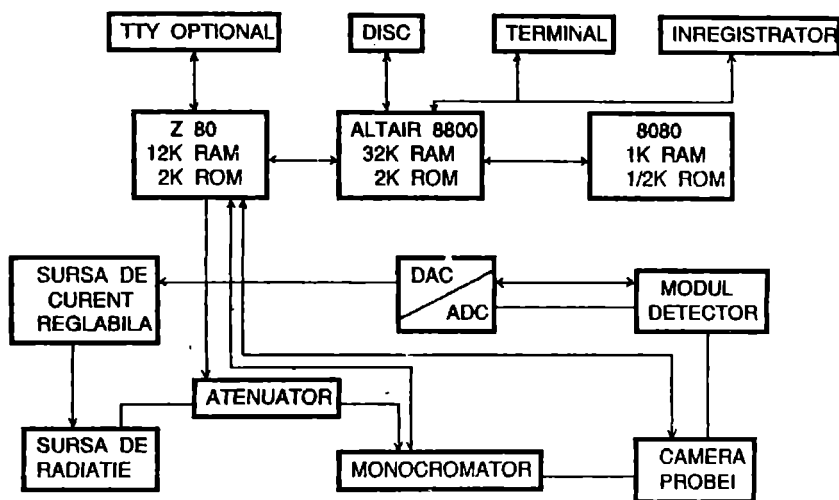


Fig.107 Spectrometru automat în ultraviolet-vizibil.

În fig.107 ROM (read-only memory) reprezintă memoria utilizată numai pentru citire sau oricare memorie care nu poate fi rescrisă, necesitând o operație de mascare a sa în timpul compilării. RAM (random acces memory) este oricare tip de memorie care are însușirea de scriere și citire.

6.4.2 Tipuri de conexiuni ale calculatorului într-un sistem analitic de măsură

Rolul calculatorului în cadrul unui laborator analitic este de neconceput în zilele noastre, cu atât mai mult acesta este esențial în cadrul proceselor de prelucrare a informațiilor spectrale. Metodele spectrometrice cu transformată (Fourier, Hadamard) sunt posibile în prezent datorită posibilității de procesare rapidă a datelor. În funcție de complexitatea datelor analitice și de cantitatea lor, calculatoarele pot fi cuplate: la un instrument analitic spectral, la un complex de instrumente analitice de

aceiași fel sau diferite (la un laborator) și unități centrale de calcul, locale sau regionale, la care se cuplează mai multe laboratoare. În fig.108 se prezintă o schemă de implementare a calculatoarelor în procesele analitice de măsură. În funcție de corelația *analist - calculator - instrument analitic de măsură* se pot da patru moduri de utilizare a calculatoarelor în laboratoarele analitice.

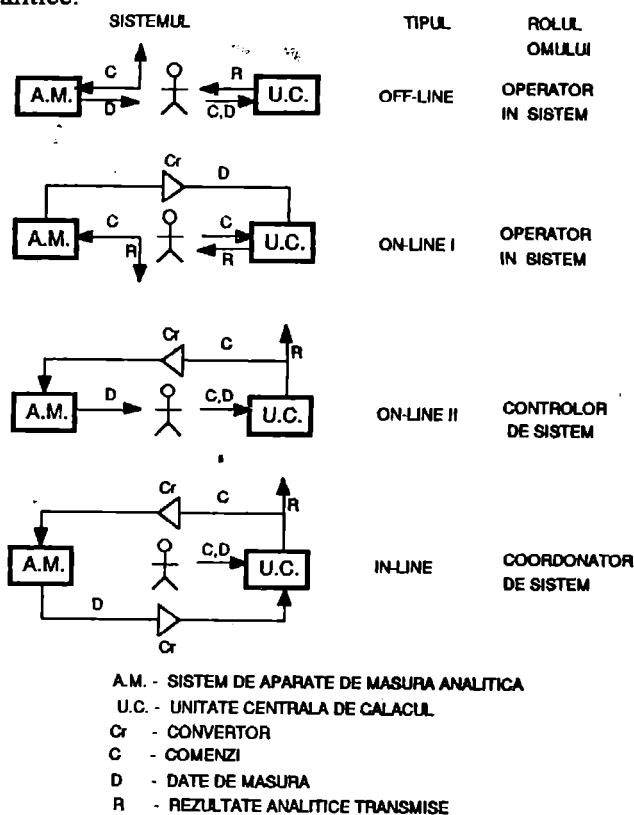


Fig.108 Tipuri de corelări analist-calculator-instrument analitic.

Forma primară de obținere a informației chimico-analitice este aceea de semnal analitic. Majoritatea instrumentelor analitice de măsură produc informație sub forma unui semnal electric, care este prelucrat conducând la informațiile analitice utile. Semnalele electrice se pot clasifica în trei grupe: grupul semnalelor *analogice*, grupul semnalelor *de timp* și grupul semnalelor *digitale*. Procesul de trecere a unui semnal dintr-un grup în altul se numește conversie de semnal; aceasta se realizează cu ajutorul unor interfețe electronice (convertori). Cele mai utilizate sunt interfețele: analog/digital (CAD) și digital/analog (CDA). Convertorul analog/digital

este un circuit electronic care transformă un semnal analogic, aplicat la intrare, într-o succesiune de numere binare, corespunzătoare valorilor amplitudinii semnalelor la momente definite de timp. Convertorul numeric/analogic este un circuit electronic care, în general, transformă un număr aplicat la intrare într-un semnal analogic cu amplitudinea corespunzătoare numărului respectiv.

6.4.3 Banca de date ca parte componentă în cercetarea spectrală

Din punct de vedere informatic, banca de date este definită ca o mulțime de date organizată în scopul optimizării procesului de inserare, eliminare, căutare și modificare a datelor sau a relațiilor între acestea, independent de o anumită aplicație. Un exemplu de bancă de date este stocarea organizată a benzilor spectrale în infraroșu a unei mulțimi suficient de mare de compuși organici. În prezent analiza automată prin spectrometria de masă (independentă sau cuplată cu tehnica cromatografică de gaze, GC - MS) a unui compus organic este de neconceput fără apelarea la o bancă de date. Spre exemplu, sistemul de calcul (HP 486s/20 Vectra) a unui sistem tandem automatizat, gaz-cromatograf cu un spectrometru de masă cu quadrupol, tip Hewlett-Packard 5890, seria II, conține în memoria sa o bancă de date spectrale Wiley, dată de spectrele de masă pentru 120.000 compuși organici, iar pentru fiecare compus existând câte 3 spectre de masă diferite, după referințe bibliografice diferite. Apelarea la o astfel de bancă de date se poate face automat în cadrul procesării automate a datelor unei probe necunoscute, sau la dorința analistului, după unul dintre următoarele criterii: formulă moleculară, masă moleculară, denumirea compusului, unii parametri fizici ai compusului (punct de topire, fierbere, indice de refracție), sau ordinea de stocare în memoria calculatorului. În cadrul procesării automate a datelor spectrale a unei probe analizate programul (software) de interpretare efectuează operații de comparare a spectrului de interpretat a probei analizate cu toate spectrele de masă din banca de date. De aici rezultă faptul că procesarea automată a datelor spectrale nu permite stabilirea structurii unor compuși de analizat, alții decât cei stocați în banca de date; în caz contrar, stabilirea structurii unui nou compus se face de către analist prin interpretarea spectrului obținut. Algoritmul utilizat în compararea unui spectru de masă experimental cu spectrele de masă din banca de date se bazează pe calcularea *indicii de corelație* sau *indice de similaritate (S.I.)* dat de relația de mai jos:

$$S.I. = \frac{\sum_{m=1}^{1000} A_m a_m}{\left(\sum_{m=1}^{1000} A_m^2 \sum_{m=1}^{1000} a_m^2 \right)^{1/2}} \quad (209)$$

, unde: A_m este abundența ionului de masă m din spectrul de masă experimental, iar a_m - abundența ionului de masă m din spectrul de masă din banca de date. Pentru creșterea vitezei de comparare a spectrului experimental cu spectrele din banca de date și pentru a optimiza capacitatea de memorare a băncii de date, în general toate spectrele de masă sunt reduse la 10 semnale spectrale, în intervalul de masă 1 - 1000. Afișarea rezultatelor se face sub forma unei liste a substanțelor din banca de date având cele mai mari valori ale indicelui de similaritate. În fig. 109 sunt redate spectrele de masă a doi componenți organici: 1-limonen și linalool separați dintr-un ulei natural de citrice printr-o tehnică cromatografică de gaze cu coloană capilară, după care au fost detectați printr-o tehnică de masă cu quadrupol (MSD); în același figură sunt redate și spectrele de masă ale acelorași compuși organici din banca de date a calculatorului ce controlează întreg sistemul (CGC - MSD), achiziționează și procesează informațiile spectrale obținute (sistem on-line). De asemenea, în figură sunt redate și valorile indicelui de similaritate calculați prin metoda de mai sus.

Procesul de comparare (cercetare) a datelor spectrale experimentale cu cele din banca de date devine mai complicat și subiectiv în cazul spectrelor de benzi, cum este cazul spectrometriei de absorbție moleculară în IR. Cercetarea spectrului unei probe, care de cel mai multe ori este dat de un singur compus, utilizând o bancă de date necesită câteva condiții esențiale pentru corectitudinea informației finale privitoare la proba analizată. Una dintre condiții este ca spectrul probei să fie înregistrat în condiții identice cu spectrele obținute și stocate în banca de date. O altă condiție cere ca în cazul prezenței unor contaminanți sau concentrații mici de alți componenți în proba studiată pe lângă componentul principal, benzile spectrale ale acestora să fie ignorate din spectrul experimental. Există posibilitatea ca în cazul prezenței în proba analizată a doi componenți, dintre care unul cunoscut ca posibil să existe, să se efectueze scăderea spectrului componentului cunoscut din spectrul suprapus și cercetat. În fig.110 este redat un exemplu de cercetare a spectrului unui amestec de doi produși farmaceutici, dintre care paracetamolul era plauzibil să existe, utilizând un spectrometru în infraroșu Pye Unicam 9500.

Fig.109.a. Spectrul de masă al LINALOOLULUI dintr-un ulei de mango comparativ cu cel din banca de date.

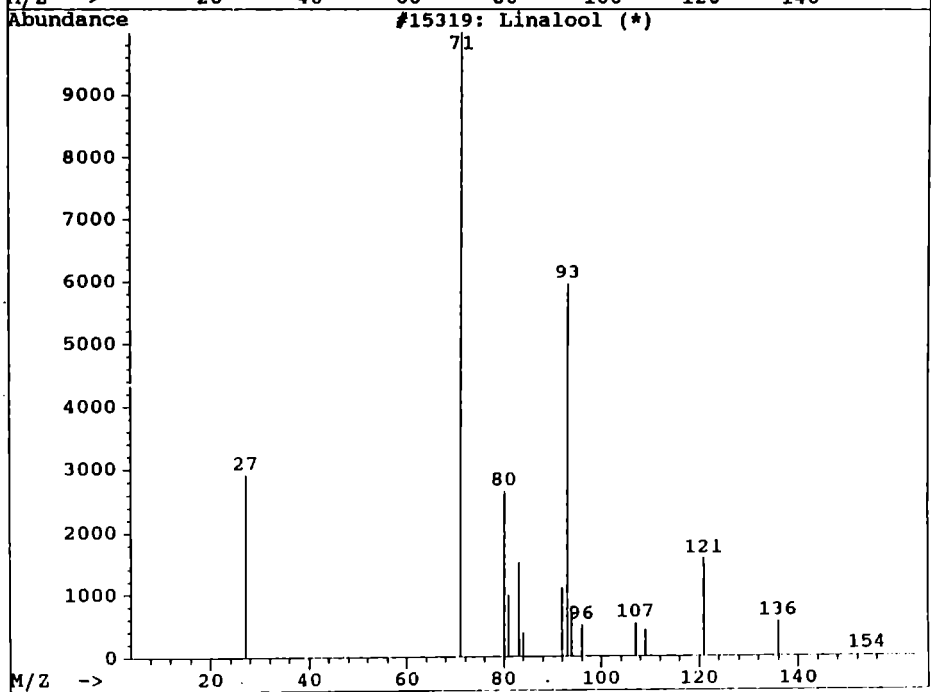
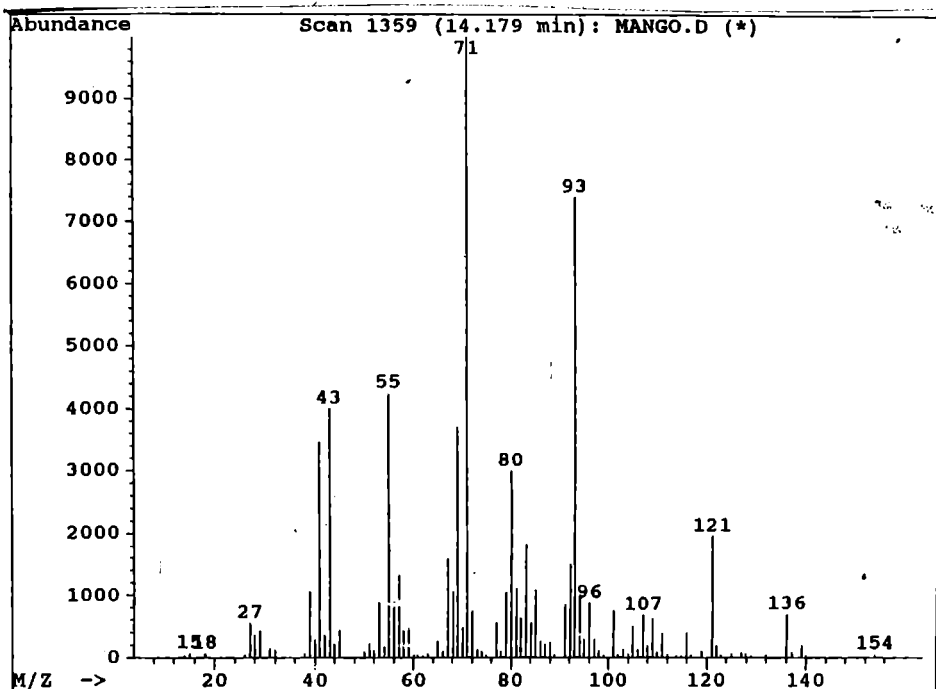


Fig.109.b. Spectrul de masă al compusului 1-LIMONEN dintr-un ulei de mango comparativ cu cel din banca de date.

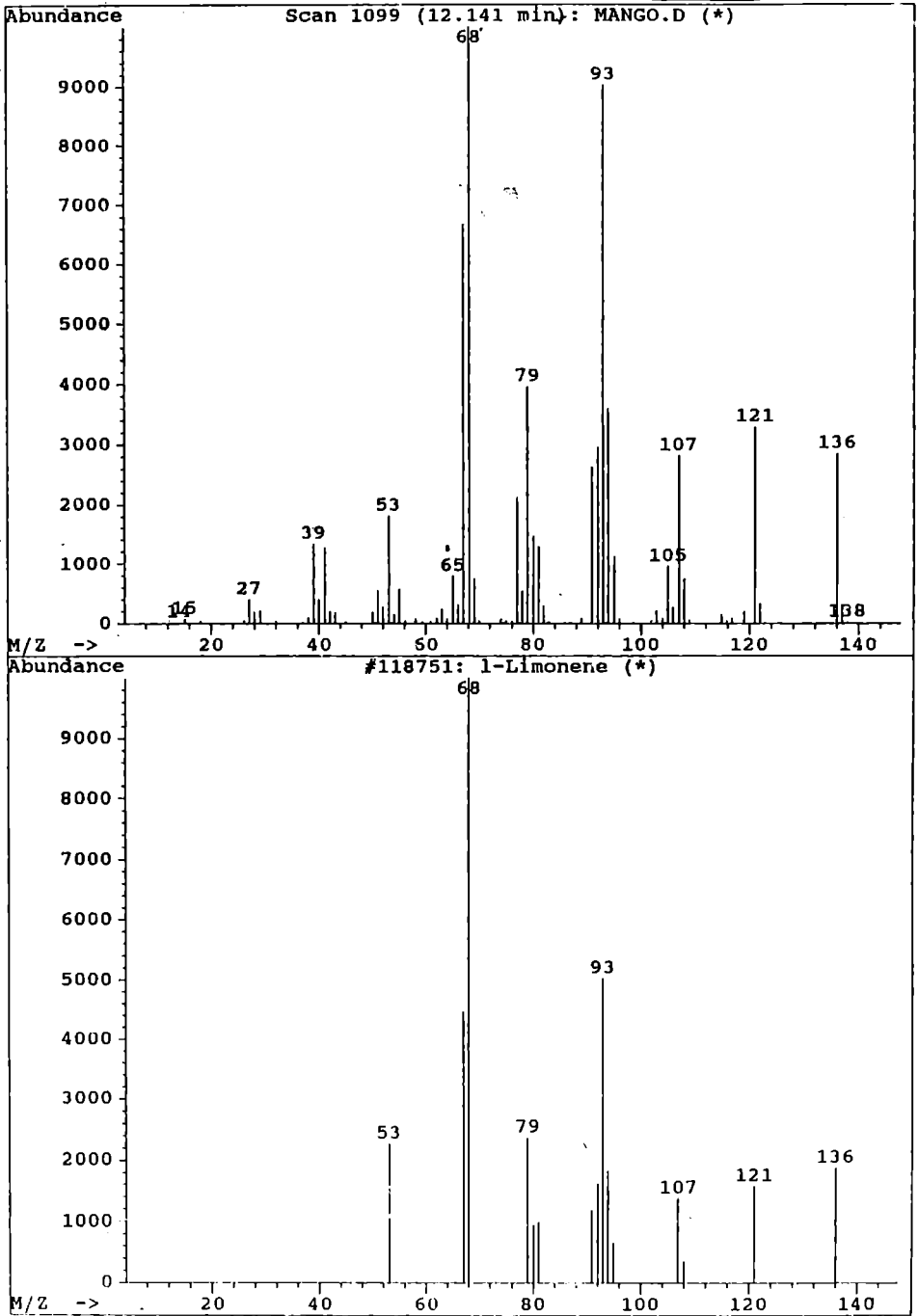
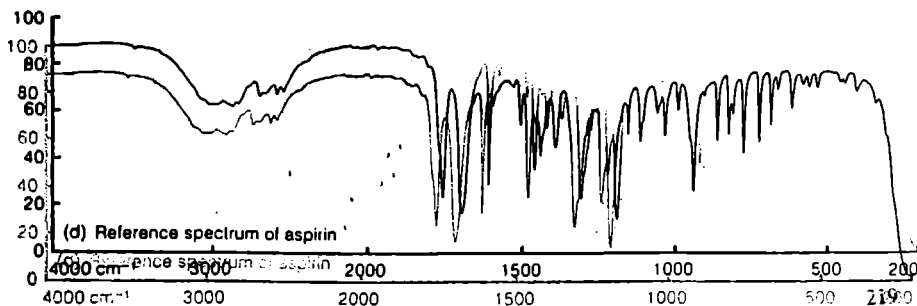
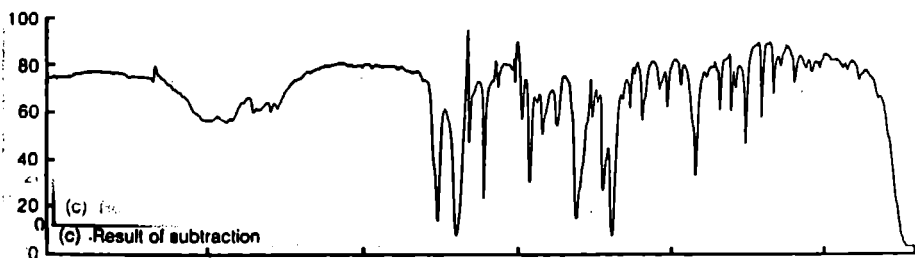
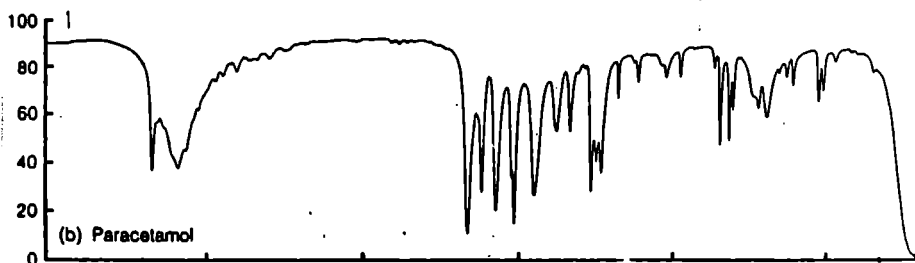
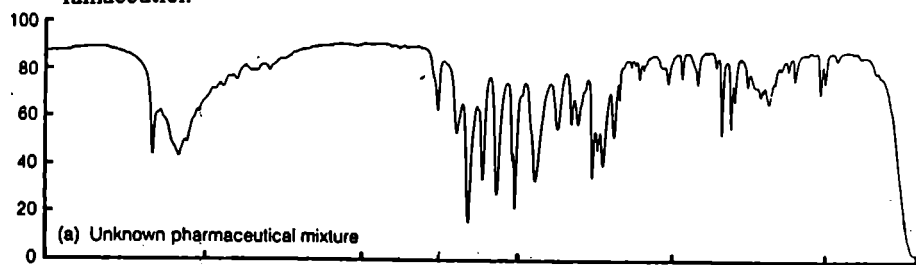


Fig. 110. Interpretarea unui spectru IR a unui amestec de doi compuși farmaceutici.



6.5 Sisteme analitice spectrale bazate pe transmitia datelor la distanță

Introducerea automatizării în chimia analitică este rezultatul colaborării interdisciplinare dintre mai multe domenii ale științei și tehnicii: fizica, chimia-fizică, automatica, informatica și, în cele din urmă, telecomunicațiile. *Teleanaliza* este termenul care desemnează analiza automată a unui sistem de probe de analizat aflat la distanță de analist și transmiterea informației analitice obținute la un centru de comandă. Această tehnică devine din ce în ce mai mult aplicată în special în domeniul controlului poluanților atmosferici, teleanaliza însemnând instalarea unor sisteme analitice automate de sesizare și măsură în diferite puncte de control, de unde se urmărește obținerea de informații analitice și transmiterea la distanță a acestor informații, la un centru de prelucrare, stocare de date și decizie.

Teleanaliza ca proces automat de obținere și transmitere de informații chimico-analitice presupune realizarea următoarelor patru procese de automatizare:

- automatizarea prelevării și preparării probei;
- automatizarea obținerii semnalelor analitice;
- automatizarea prelucrării semnalelor analitice;
- automatizarea transmiterii informației chimico-analitice obținute.

Două observații importante trebuie menționate cu privire la introducerea celui de-al patrulea proces de automatizare într-un astfel de proces analitic:

a) oricare proces suplimentar introduce cu sine o nouă sursă de erori, în acest caz fiind datorate erorilor ce afectează canalul de comunicație dintre sistemul analitic și centrul de achiziție a datelor;

b) introducerea acestui proces de automatizare nu rezolvă de loc îmbunătățirea calității informației analitice obținute, aceasta fiind exclusiv datorată modului de recoltare a probei de investigat, modului de pregătire a probei analitice și metodei fizice de analiză utilizată.

Relațiile de transmitere a datelor în cadrul procesului de teleanaliză sunt prezentate schematic în fig. 111. Transmitia de date la distanță, prin una dintre modalitățile existente, cunoaște trei căi:

1. Transmitia de comenzi către aparatura de investigație aflată la distanță față de centrul de control.

2. Transmitia de informații sau comenzi către panoul de comandă al procesului tehnologic (procesul de controlat).

3. Transmitia de semnale analitice măsurate, de la instrumentul analitic către unitatea centrală de calcul, unde sunt prelucrate, și apoi către centrul de control unde se iau deciziile și se dau comenzile (telecomenzi).

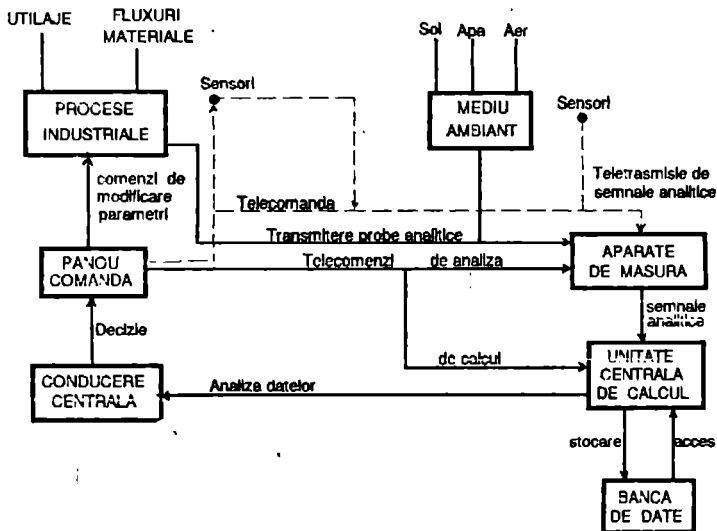


Fig.111 Relații de transmitere a informațiilor într-un proces teleanalitic.

În cadrul unei transmisiuni de informație sub formă de semnale electrice, se disting două moduri de transmisiuni:

1. Transmitere de succesiuni asincrone de date, sau de tip asincron, care este o transmitere de date la momente aleatoare de timp. Linia de transmitere este menținută într-o stare de repaos, de exemplu, în starea corespunzătoare valorii binare "1", transmiterea unor succesiuni de date efectuându-se prin trecerea imediată a semnalului la valoarea binară "0" (numit și bit de control), urmând transmiterea de semnale binare într-o succesiune sincronă.

2. Transmiterea de succesiuni sincrone de date, care este utilizată pentru transmisiuni cu viteze ridicate. În cadrul acestei transmisiuni, caracterelor emise de un terminal li se asociază continuu un semnal de tact (sau al bazei de timp), care asigură descompunerea caracterelor transmise în intervale elementare egale.

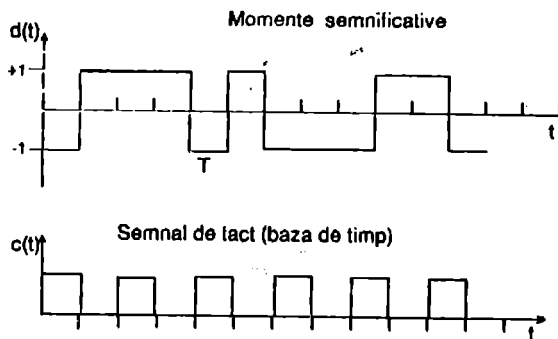


Fig.112 Succesiune asincronă de date.

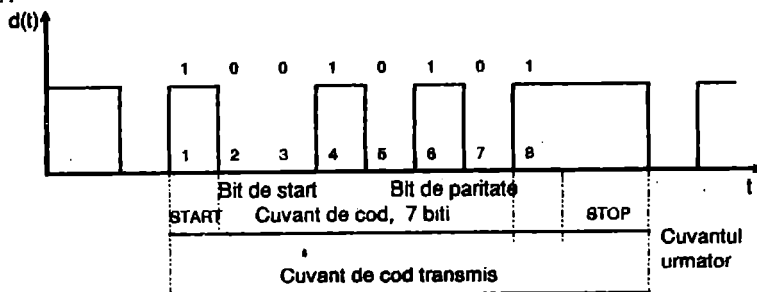


Fig.113 Succesiune sincronă de date.

Mărimile care caracterizează transmisia de date sunt: debitul binar de informație pentru transmisiuni sincrone de date și viteza de modulație pentru cele asincrone.

În funcție de sensul de transmitere a informației între două terminale aflate la distanță, se disting trei tipuri de comunicații:

I. Comunicație duplex, prin care transferul de date se efectuează simultan în ambele sensuri. Acesta este tipul de comunicație cel mai utilizat pentru transferul de date între două sisteme de calcul.

II. Comunicație semiduplex, prin care transferul de date se efectuează în ambele sensuri, dar simultan (de exemplu, calculator - banca de date).

III. Comunicație simplex, prin care transferul de date se efectuează numai într-un singur sens.

Principalele elemente componente ale unui sistem de transmitere a datelor la distanță sunt prezentate schematic în fig. 114.

Codificarea datelor asigură o protecție mai mare împotriva erorilor și zgomotului și este efectuată de către codificator. Modemul emițător este un modul electronic care transformă datele binare primite de la terminalul emițător în semnale compatibile de transmisiune. Modulația se poate obține

prin variația unei unde sinusoidale, de tipul $A\sin(2\pi vt - \varphi)$, de unde și posibilitatea de modulație în amplitudine, de fază sau de frecvență.

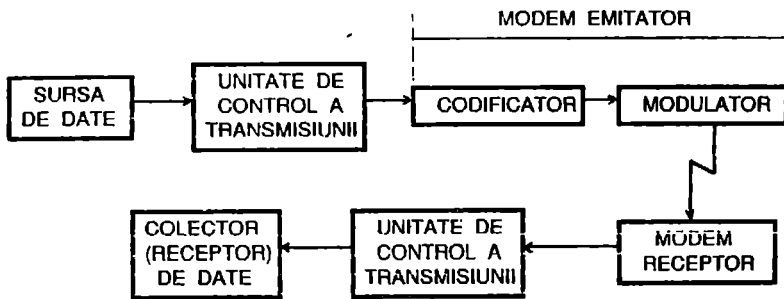


Fig. 114. Elemente funcționale ale unui sistem de transmitere a datelor la distanță.

Modemul receptor funcționează în mod diferit, în raport cu tipul semnalelor recepționate (sincrone sau asincrone).

Mijloacele de transmitere a datelor la distanță sunt:

- mijloace primitive (semne, voci, semnale luminoase);
- mijloace clasice de transport (poșta);
- poșta pneumatică;
- circuitele pneumatice;
- cablul electric (formând sistemul telefonic), fibre optice;
- unde electromagnetice (în special pentru transmiterea datelor la/din sateliți, nave, unde se află, printre altele, și instrumentație analitică).

Majoritatea sistemelor spectrale bazate pe transmiterea datelor la distanță sunt aplicabile în domeniul studierii poluării mediului ambiant. Astfel, încă din 1978 la Lyon (Franța) s-a realizat o rețea de determinare a unor poluanți atmosferici de natură anorganică, având la bază determinări spectrometrice UV-VIZ. În Danemarca s-a realizat o rețea de monitorizare pentru determinarea continuă a SO_2 și oxizilor de azot din aer, situate în 6 centre urbane. Încă din anul 1985 în Budapesta poluarea atmosferică cu noxe chimice importante este urmărită automat cu ajutorul unor stații automate on-line, bazate pe transmisia datelor.

Analiza spectrală a corpurilor cerești (planete, sateliți, stele) cu instrumentație amplasată pe sateliți artificiali și transmiterea prin unde electromagnetice a datelor spectrale la un centru de comandă și achiziție este un exemplu din cele mai sofisticate până în prezent procese analitice spectrale, automate și bazate pe transmiterea datelor la distanțe foarte mari.

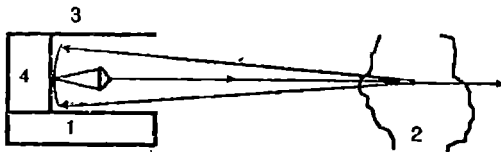
6.6 Procese analitice de teledetecție

Teledetecția este termenul care corespunde acelor metode analitice de determinare de la distanță a unei probe, termen întâlnit în special în domeniul studiului analitic al poluării mediului. În cadrul acestor metode analitice principalul instrument îl reprezintă sursa de radiație care este dat de un sistem laser. Introducerea laserilor în studiile de poluare atmosferică nu numai că reprezintă o noutate științifică în acest domeniu, dar prezintă o serie de avantaje față de metodele clasice de determinare a concentrațiilor de poluanți la punct fix, printre care stabilirea unor hărți de poluare pe suprafețe foarte întinse, de ordinul sutelor sau chiar miilor de km², sau se pot stabili nivele de concentrații de poluanți pe verticală. Această posibilitate a determinat amplasarea unor laseri pe sateliți artificiali ai Pământului și stabilirea unor hărți de poluare pe suprafețe întinse. Dificultățile întâlnite în cadrul acestor metode sunt date de interferențele atât ale componentilor normali, cât și a unor poluanți atmosferici, în determinarea unui poluant atmosferic antropogen (produs de activitatea omului).

Există mai multe tipuri de laseri utilizați în studiul poluării atmosferice: laseri pe bază de diode semiconductoare, laserii cu gaz și laserii pe bază de compuși organici colorați. Aceștia din urmă acoperă un domeniu spectral larg, de la domeniul ultraviolet apropiat până la domeniul infraroșu de 1 μm. Mecanismul acestora are la bază excitarea prin pompaj optic a stărilor energetice fundamentale la starea electronică excitată de singlet de nivel energetic înalt de rotație și vibrație, după care au loc tranziții neradiative de la nivele energetice înalte de rotație și vibrație a stării energetice electronice excitate. Inversia de populație fiind realizată, urmează emisia stimulată de radiație datorată tranzițiilor dintre nivelele joase ale stărilor energetice de vibrație-rotatie a stării electronice excitate și nivele înalte ale stărilor energetice de vibrație-rotatie a stării electronice fundamentale. Astfel, s-au realizat laseri pe bază de coloranți din: oxazol, xanten, antracen, cumarină, acridină, ftalocianină, etc.

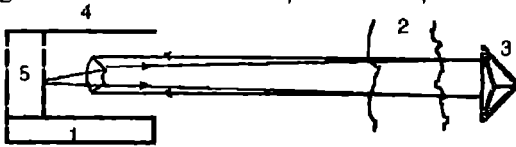
Tehnicile de teledetecție bazate pe utilizarea laserilor (numite sisteme LIDAR) se împart în două categorii: tehnici bazate pe împrăștierea sau difuzia radiației laser, reprezentate schematic în fig. 115 și tehnici bazate pe absorbția radiației emise care necesită sisteme fixe de reflectare a radiației laser către un detector (fig. 116).

Fig. 115. Tehnica de detecție la distanță prin împrăștierea radiației.



1. sistemul laser
2. regiune poluată
3. telescop
4. detector

Fig. 116. Tehnica de detecție la distanță bazată pe absorbția radiației.



1. sistemul laser
2. regiune poluată
3. retroreflector
4. telescop
5. detector

Baumgartner și colaboratorii au realizat un sistem bazat pe principiul împrăștierei Reyleigh a radiației emise de o sursă laser în domeniul vizibil (450 nm) pentru determinarea NO_2 din atmosferă. Diagrama-bloc a acestui sistem este prezentată în fig. 117. Laserul utilizat pentru producerea de radiație luminoasă este un laser cu colorant. Radiația împrăștiată este recepționată de un telescop tip Newton de diametru 51 cm și concentrată cu ajutorul unui sistem de lentile. Lungimile de undă necesare determinării NO_2 se aleg cu ajutorul unui sistem cu rezoluție înaltă. Semnalul de ieșire al fotomultiplicatorului este transformat într-un semnal digital și transmis unui minicalculator pentru înregistrarea imediată pe bandă magnetică și prelucrarea sa ulterioară. Viteza de digitizare este de 10 biți la intervale de 100 nsec. Durata de măsurare este de la 1 la 2 minute. Cu ajutorul acestui sistem s-au efectuat măsurători de NO_2 , la distanțe de 1 km de sistemul Lidar și 300 m altitudine, găsindu-se valori de 79,19 ppb.

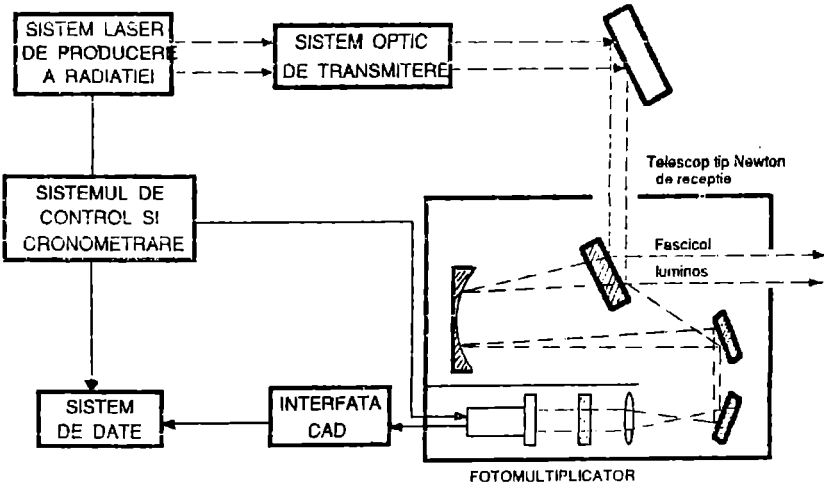


Fig. 117. Sistem Lidar pentru determinarea NO_2 .

Tehnicile laser de determinare de poluanți atmosferici bazate pe procese de absorbție a radiației oferă un grad mai ridicat de versatilitate comparativ cu tehnicile laser discutate anterior. De exemplu: această tehnică poate fi utilizată pentru calibrarea altor instrumente de determinare a poluanților, sau pot fi utilizate pentru analiza de probe de aer care se aduc la presiuni joase pentru rezolvarea unor probleme de interferență. Această tehnică este cel mai des utilizată pentru determinări de concentrații de poluanți la sursa de emisie, prin transmiterea unui fascicol de radiație laser prin amestecul gazos emis de o sursă greu accesibilă determinărilor clasice (temperaturi ridicate), substanțe puternic corozive, coș foarte înalt, etc.

Tehnica de inducere a proceselor de fluorescență de către speciile atmosferice cu ajutorul laserului poate fi utilizată în determinări de la distanță de concentrații ale unor componenți sau poluanți atmosferici. Pot fi realizate procese de fluorescență la nivelurile corespunzătoare mișcărilor de vibrație ale moleculelor, care necesită laseri emițând radiație în infraroșu, sau se pot utiliza procesele de fluorescență corespunzătoare tranzițiilor între nivelele energetice electronice, folosind radiația laser din domeniul vizibil sau ultraviolet. Astfel, poluanții atmosferici precum SO_2 , O_3 , NO , NO_2 , NH_3 , CH_2O și C_6H_6 pot produce prin inducere radiație de fluorescență electronică, însă dezavantajul major al acestei tehnici îl reprezintă selectivitatea scăzută. În schimb, tranzițiile electronice ar putea fi utilizate pentru determinări de vapori metalici precum As , Be , Cu , Zn , Na sau Hg . De exemplu, Na metalic a fost determinat prin această metodă la amplitudini de până la 90 km, în concentrații de ordinul a 10^4 atomi/cm³, utilizând radiația corespunzătoare liniei sale D, produsă de un laser.

Tehnica Lidar de determinare a concentrațiilor de poluanți atmosferici bazată pe utilizarea laserilor este cea mai utilizată în cazul studiilor efectuate prin intermediul sateliților artificiali. Sistemul Lidar amplasat pe satelit efectuează determinări prin transmiterea unui fascicol de intensitate înaltă în ultraviolet, vizibil sau infraroșu. După împrăștierea acestuia de către molecule sau particule mici, o parte a luminii împrăștiată este recepționată de către un telescop, de unde este trimisă într-un detector. Datele sunt apoi prelucrate și transmise prin unde radio la o stație de recepție a datelor de la sol.

Astfel, în septembrie 1977, cu ajutorul sateliților s-a efectuat un studiu de către cercetători de la NASA care a cuprins următoarele aspecte:

- determinarea nivelelor concentrațiilor de vapori de apă pe suprafețe întinse ale zonelor marine;
- determinări de O_3 , NH_3 , CCl_4 , C_2H_4 , CO_2 , CO , CH_4 , N_2O , HCl și CH_2FCl ;

- hărți ale distribuțiilor verticale de concentrații de ozon;
- determinări ale concentrațiilor de radicali HO., implicați în ciclurile atmosferice de descompunere ale ozonului.

Prin satelit s-a stabilit că norul de praf rezultat din erupția de la 4 aprilie 1982 a vulcanului El Chichon din sudul Mexicului a efectuat o înconjurare completă a globului pământesc în 3 săptămâni. Imaginile din satelit, obținute cu ajutorul sistemului Lidar, s-au efectuat zilnic și sunt cele mai complete imagini din satelit obținute până în prezent în domeniul poluanților atmosferici.

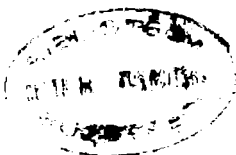
BIBLIOGRAFIE

1. G.W Ewing, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York (1960).
2. H.A.Liebhauffsky, H.G.Pfeiffer, E.H.Winslow, P.D.Zemany, *X-Ray Absorbtion and Emission in Analytical Chemistry*, J.Wiley, New York (1960).
3. I.M.Kolthoff, P.J.Elving, *Treatise on analytical Chemistry*, A Comprehensive Account in Three Parts, Interscience Publishers, New York-London, (1961-1980).
4. G.Charlot, *Colorimetric Determination of Elements*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam London - New York (1964).
5. H.Willard, H.Merritt, L.Lynne, J.A.Dean, *Instrumental Methods of Analysis*, 4-th ed., D.Van Nostrad Company (1965).
6. E.W.Nuffield, *X-Ray Diffraction methods*, J.Wiley, London (1966).
7. F.J.Welcher, *Standard Methods of Chemical Analysis*, Vol. III - Instrumental Methods, partea A, D.Van Nostrad Company, New York (1966).
8. L.Kekedy, *Analiza Fizico-Chimică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București (1969).
9. I.Rubeska, B.Moldan, *Atomic Absorbtion Spectrophotometry*, Hiffe Books Ltd., London (1969).
10. Z.J.A. Dean, T.C.Rains, *Flame Emission and Atomic Absorbtion Spectrometry*, Marcel Dekker, New York (1969).
11. G.E.Baiulescu coordonator - Colectiv de autori, *Metode Fizice de Analiză în Chimia Analitică*, Vol. I, III, Centrul de Documentare al Industriei Chimice și Petrochimice, București (1970).
12. E.P.Bertin, *Principle and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, Plenum Press, New York (1970).
13. M.Pinta, *Spectrometrie d'absorbtion Atomique*, Masson et Editeurs, Paris (1971).
14. A.K.Babko, A.T.Philipenko, *Photometric Analysis*, Ed. MIR, Moscova (1971).
15. I.Pogany, M.Banciu, *Metode Fizice în Chimia Organică*, Ed. Stiințifică, București (1972).
16. R.O.Miller, *Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence*, Plenum Press, New York (1972).

17. G.E.Baiulescu, T.Nascuțiu, *Metode Fizice de Analiză a Urmelor*, Ed. Tehnică, București (1974).
18. I.Oprean, *Spectrometria de Masă a Compușilor Organici*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca (1974).
19. V.Mercea, P.Ardeleanu, D.Ianovicu, A.Pamula, D.Ursu, *Introducere în Spectrometria de Masă*, Ed. Tehnică, București (1978).
20. D.D.Beaty, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorbtion Spectrophotometry*, Perkin Elmer Corporation (1978).
21. L.Slavici, *Aparate de Analiză Fizico-Chimică*, Ed. Tehnică, București (1979).
22. C.Luca, Al.Duca, I.Crișan, *Chimie Analitică și Analiză Instrumentală*, Ed. Didacticăși Pedagogică, București (1983).
23. A.T.Balaban, M.Banciu, I.Pogany, *Aplicațiile Metodelor Fizice în Chimia Organică*, Ed. Stiințifică și Enciclopedică, București (1983).
24. A.Butucelea, *Tehnici Noi în Spectrometrie*, Ed. Stiințifică și Enciclopedică, București (1984).
25. E.Cordoș, C.Manoliu, *Spectrometrie de Absorbție și Fluorescență Atomică*, Ed. Academiei, București (1984).
26. I.Lupu, F.Grigorescu, L.Lupu, *Analiză Instrumentală în Metalurgie și Construcții de Mașini*, Ed. Tehnică, București (1986).
27. V.I.Kosmy, V.H.Garb, *Atomic Absorbtion Spectrometry of Trace Element Analysis*, J.Scientific and Industrial Research, 45, p.294-314 (1986).
28. E.R.Levin, *Principles of X-Ray Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy* (1986).
29. D.A.Harris, L.C.Bashford, *Spectrophotometry and Spectrofluorimetry. A Practical Approach*, IRL Press, Oxford, Washington D.C. (1987).
30. D.J.Pietrzyk, C.W.Frank, *Chimie Analitică*, Ed. Tehnică, București (1989).
31. L.Sommer, *Analytical Absorbtion Spectrophotometry in the Visible and Ultraviolet. The Principles*, Akademiai Kiado, Budapest (1989).
32. C.E.Shannon, *A Mathematical Theory of Communication*, *Bell Systems Technical Journal*, 27, p.379, 623 (1948).
33. S.Guiașu, R.Theodorescu, *Matematica și Informatica*, Ed.Stiințifică, București (1965).
34. K.Eckschlager, V.Stepanek, *Information Theory as Applied to Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, New York (1979).

35. C.Liteanu, I.Rîcă, *Teoria și Metodologia Statistică a Analizei Urmelor*, Ed.Scrisul Românesc, Craiova (1979).
36. C.Liteanu, I.Rîcă, *Optimizarea Proceselor Analitice*, Ed.Academiei RSR,București (1985).
37. W.Fresenius, *Reviews on Analytical Chemistry*, Akad.Kiado, Budapesta, p.11 (1977).
38. K.Urbanik, *Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.Math.Astr. et Phys.*, **20**, p.887 (1972).
39. V.David, *Revista de Chimie*, **40**, p.428 (1989).
40. E.Cordoș, I.Marian, *Electronică pentru Chimisti*, Ed.Stiințifică și Enciclopedică, București (1978).
41. V.David, *Revue Roumaine de Chimie*, **32**, p.539 (1987).
42. W.McFadden, *Techniques of Combined Gas Chromatography - Mass Spectrometry: Applications in Organic Analysis*, John Wiley & Sons, New York (1973).
43. V.David, D.Ciomârțan, *Revista de Chimie*, **36**, p.954 (1985).
44. J.K.Foreman, P.B.Stockwell, *Automatic Chemical Analysis*, Ellis Horwood Lim., New York (1975).
45. D.Ionescu, *Codificarea și Coduri*, Ed.Tehnică, București (1981).
46. R.A.Baumgartner, L.D.Fletcher, I.G.Hawley, *J.Air Pollut.Contr.Assoc.*, **29**, p.1162 (1979).

VERIFICAT
2017



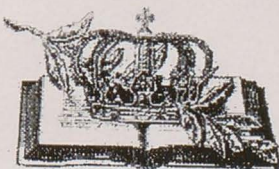
VERIFICAT
2007

**Tiparul s-a efectuat sub c-da nr. 168/1995
la Tipografia Editurii Universității București**

DATA RESTITUIRII

| | |
|---------------|---------------------------------|
| 12. FEB. 2002 | 8 MAR. 2005 |
| 14. FEB. 2002 | 8 MAI 2005 |
| 1 MAR. 2002 | 20. IAN. 2006 |
| 1 MAR. 2002 | 17 MAR. 2006 |
| 6 MAR. 2002 | 2 APR. 2009 |
| 9 MAR. 2002 | fuu Lolo |
| 9 MAR. 2002 | |
| | 21 OCT. 2016 |
| 13. MAR. 2002 | 21 OCT. 2016 |
| 19. MAR. 2002 | |
| 22. MAR. 2002 | |
| 11. NOV. 2002 | |
| 11. NOV. 2003 | |

BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA „CAROL I”



DE SPIRITU ET ANIMA

ISBN 973-575-024-4

Lei 3660