

Milan Tomljanović

INSTRUMENTALNE KEMIJSKE METODE

I DIO

Zenica, 2000.

Izdavač:
U. G. HIJATUS

Za izdavača:
Prof. dr Željko Škuljević

Recenzenti:
Prof. dr Mihael Horgas
Prof. dr Mustafa Omanović

Lektor i korektor:
Prof. dr Milan Tomljanović

Naslovna strana:
Laboratory digest – A Centcom Publication
PERKIN ELMER, Edition 1989.

Kompjuterska obrada:
Mahmud Rizvanović
Slavica Čatović

Štampa:
Studio FLaŠ – Zenica

CIP- Katalogizacija u publikaciji
Nacionalna i univerzitetska biblioteka Bosne i Hercegovine, Sarajevo

543.4/.5 (075.8)

TOMLJANOVIĆ, Milan

Instrumentalne kemijske metode/Milan Tomljanović. – Zenica :
Hijatus, 2000. – Knj. <1> : graf. prikazi ; 24 cm

Dosadašnji sadržaj: Dio 1. – 227, XXV str. – Bibliografija: str. [229 – 231].
– Sadrži i: Pojmovi i definicije korišteni u ovoj knjizi: str II – XXV

ISBN 9958 – 716 – 03 – 8

COBISS/BiH – ID 7993862

Federalno ministarstvo obrazovanja, nauke, kulture i sporta na osnovu člana 19. tačka 13. Zakona o porezu na promet proizvoda i usluga (br. 04 – 15 – 3379/00 od 04.07.2000. godine) oslobađa ovo izdanje plaćanja poreza na promet proizvoda i usluga.

*Imaj vremena za rad,
to je cijena uspjeha*

*Imaj vremena za igru,
to je tajna mladosti*

*Imaj vremena za razmišljanje,
to je izvor moći*

*Imaj vremena za čitanje,
to je osnova mudrosti*

*Imaj vremena da voliš i budeš voljen
to je privilegija bogova*

Irska pjesma

Ocu i sinu Marijanu

SADRŽAJ

UVOD.....	15
1. OPĆI ZAHTJEVI U IZBORU SUVREMENIH INSTRUMENTALNIH METODA ISPITIVANJA	17
1.1. Optimalni faktori primjene metode - izbor instrumenata	17
1.2. Organizacija ispitivanja i mjerenja.....	18
2. PODJELA INSTRUMENTALNIH METODA PO OSNOVNIM PRINCIPIMA I UPOREDNE KARAKTERISTIKE.....	21
2.1. Greške u kvantitativnoj analizi	26
2.1.1. Definicije nekih osnovnih pojmova.....	26
2.1.1.1. Aritmetička srednja vrijednost i mediana	26
2.1.1.2. Greška, točnost, preciznost	27
2.1.1.3. Podjela grešaka.....	30
2.1.1.4. Određene ili sistematske greške	31
2.1.1.5. Neodređene ili slučajne greške.....	33
2.1.1.6. Standardna devijacija i varijacija.....	36
2.1.1.7. Greške uzorkovanja.....	38
2.1.1.8. Osjetljivost ispitivanja (granica detekcije, analitička osjetljivost, tragovi određivanja).....	38
3. OPTIČKA SPEKTROMETRIJA	41
3.1. Spektar	42
3.2. Optička spektrometrijska analiza.....	44
3.2.1. Emisijska optička analiza	45
3.2.2. Izvori zračenja (pobuđivanja)	47
3.2.2.1. Plamen.....	47
3.2.2.2. Električni luk	49
3.2.2.2.1. Luk istosmjerne struje.....	49
3.2.2.2.2. Luk izmjenične struje.....	50
3.2.2.2.3. Električna iskra kao izvor pobuđivanja.....	50
3.2.2.2.4. Ostali izvori zračenja	51
4. SPEKTRALNI APARATI, OPTIČKI SISTEMI.....	53
4.1. Osnovni elementi aparata	53
4.1.1. Disperzija	54
4.1.2. Moć razlaganja.....	55
4.2. Prizma	56

4.3. Optička rešetka - difrakcijska rešetka.....	57
4.4. Razrez (pukotina, slit).....	58
4.5. Podjela instrumenata i metoda u EOSA.....	58
4.5.1. Spektroskopi, spektrometri, stiloskopi, stilometri.....	59
4.5.2. Spektrograf.....	59
4.5.3. Kvantometri - emisijski optički spektralni uređaji sa direktnom registracijom.....	62
4.6. Spektrometrijska analiza.....	64
4.6.1. Kvalitativna analiza.....	64
4.6.2. Tehnika rada.....	65
4.6.2.1. Metali.....	65
4.6.2.2. Čvrste supstance (neprovodnici).....	65
4.6.2.3. Tečnosti.....	66
4.6.2.4. Plinovi.....	66
4.6.2.5. Granica detekcije metode.....	66
4.6.2.6. Određivanje valnih duljina.....	67
4.6.2.7. Određivanje intenziteta.....	69
4.6.3. Semikvantitativna analiza.....	69
4.6.3.1. Metoda pojave osjetljivih linija.....	69
4.6.3.2. Harvey-eva metoda.....	70
4.6.4. Kvantitativna analiza.....	71
4.6.4.1. Principi kvantitativnog određivanja.....	71
4.6.4.2. Analitička krivulja.....	73
4.6.4.3. Kratki pregled primjene emisijske spektrometrijske analize.....	73
5. SPEKTROMETRIJA PLAMENA.....	75
5.1. Fizikalno kemijski procesi u plamenu pri uvođenju supstanci.....	75
5.2. Emisija i apsorpcija spektralnih linija u plamenu.....	77
5.3. Aparatura.....	77
5.3.1. Raspršivači.....	77
5.3.2. Plamenici.....	78
5.3.3. Vrste plamenika.....	79
6. INSTRUMENTI ZA AAS.....	83
6.1. Opća shema atomsko apsorpcijskog spektrometra.....	83
6.2. Funkcioniranje atomsko apsorpcijskog spektrofotometra.....	84
6.3. Izvori zračenja.....	85
6.3.1. Princip lampe sa šupljom katodom.....	86
6.3.2. Metode za povećanje osjetljivosti.....	87
6.3.2.1. Grafitna kiveta, atomski rezervoar, tehnika ladice.....	87
6.3.2.2. Induktivno spregnuta (sparena) plazma - ICP.....	90

6.3.2.3. Hidridna tehnika	92
6.4. Analitička tehnika	94
6.4.1. Postavljanje postupka.....	94
6.4.2. Mjerenje pomoću analitičke krivulje	95
6.4.2.1. Redoslijed mjerenja	95
6.4.2.2. Kalibracija.....	96
6.4.2.3. Tipovi kalibracijskih i radnih krivulja.....	96
6.4.2.4. Metode ograničavajućih koncentracija	97
6.4.2.5. Korekcija na pozadinsku emisiju (background)	98
6.4.2.6. Specijalni slučajevi radnih krivulja.....	99
6.5. Ograničenja i smetnje kod emisijske i apsorpcijske tehnike.....	105
6.5.1. Utjecaj na efikasnost raspršivača.....	105
6.5.2. Smetnje uslijed nepotpunog isparavanja	105
6.5.3. Utjecaj aniona	106
6.5.4. Ionizacija	106
6.5.5. Spektralne smetnje.....	106
6.5.6. Postupci za uklanjanje smetnji	106
7. RENDGENSKA SPEKTROMETRIJA	109
7.1. Osnove rendgenske spektrometrije	109
7.1.1. Porijeklo rendgenskog zračenja	109
7.1.2. Spektar rendgenskih zraka.....	114
7.1.2.1. Kontinuirani emisijski spektar.....	114
7.1.2.2. Karakteristični emisijski spektar (linijski spektar).....	116
7.1.2.3. Moseley zakon	118
7.1.2.4. Nastanak rendgenskog zračenja.....	119
7.1.2.5. Elektronsko ili primarno pobuđivanje.....	120
7.1.2.6. Apsorpcija rendgenskog zračenja	121
7.1.3. Disperzija rendgenskog zračenja	123
7.1.3.1. Difrakcija rendgenskih zraka	124
7.1.3.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na kristalu - Bargg-ov zakon	125
7.1.4. Detekcija rendgenskog zračenja.....	126
7.1.4.1. Luminiscentni materijali	126
7.1.4.2. Fotoemulzije	126
7.1.4.3. Detektori na principu ionizacije plinova	127
7.1.4.4. Scintilacijski brojač.....	129
7.1.4.5. Area detektori - detektori s površinskom osjetljivošću.....	129
7.1.4.6. Karakteristike brojača.....	129
7.1.5. Mjerenje rendgenskog zračenja	130
7.1.5.1. Karakteristike i prijenos električnog impulsa	130
7.1.5.2. Osnovni elektronski instrumenti za analizu i	

registriranje električnih impulsa	130
8. RENDGENSKA SPEKTROMETRIJA SA SEKUNDARNIM	
POBUĐIVANJEM	135
8.1. Rendgenski spektrometri.....	135
8.1.1. Rendgenski spektrometar za disperziju valnih duljina (rendgenski spektrometar).....	135
8.1.2. Energetski disperzivni spektrometar	138
8.2. Kvalitativna rendgenska fluorescentna analiza – RFA	138
8.2.1. Priprema uzoraka za RFA	139
8.3. Kvantitativna rendgenska fluorescentna analiza – RFA	140
8.4. Primjena RFA	141
8.4.1. Analogija optičke i rendgenske spektrometrije.....	141
8.4.2. Glavne karakteristike koje mora zadovoljiti aparat za RFA ...	142
9. RENDGENSKA SPEKTROMETRIJA SA ELEKTRONSKOM	
MIKROSKOPIJOM	143
9.1. Princip elektronske mikrosonde	143
9.2. Međusobno djelovanje elektronskog snopa i mete.....	143
9.3. Mjerni signali za analitička određivanja.....	147
9.3.1. Karakteristično rendgensko zračenje	148
9.3.2. Kossel-ova difrakcija.....	148
9.3.3. Katodoluminiscencija	148
9.3.4. Sekundarni elektroni.....	148
9.3.5. Povratni elektroni	149
9.3.6. Apsorbirani elektroni - struja uzorka	149
9.3.7. Propušteni elektroni	149
9.3.8. Auger-ovi elektroni	149
9.4. Kvalitativna i kvantitativna analiza	149
9.5. Priprema uzorka za elektronsku mikroskopiju.....	151
9.6. Primjena elektronske mikroanalize	151
10. DIFRAKCIJSKE METODE ODREĐIVANJA KRISTALNIH	
STRUKTURA-RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA-RSA.....	153
10.1. Kristalno stanje.....	157
10.2. Prostorna kristalna rešetka ili mreža.....	158
10.3. Klasifikacija kristalnih sistema.....	159
10.4. Metode za ispitivanje strukture kristala.....	159
10.4.1. Bragg-ova metoda	160
10.4.2. Ostale metode za ispitivanje strukture.....	162
10.4.2.1. Difrakcijske tehnike	163
10.4.2.2. Metode registriranja raspršenog zračenja	164
10.4.2.3. Filmske metode	165

10.4.2.4. Brojačke metode (difraktometri).....	166
10.4.3. Metode interpretacije rendgenograma	167
10.4.3.1. Metoda praha.....	168
10.4.3.2. Kvalitativna analiza (identifikacija spoja)	169
10.4.3.3. Kvantitativna analiza (određivanje koncentracije primjesa u smjesi)	172
10.5. Sigurnost pri radu s rendgenskim zračenjem.....	173
10.5.1. Biološko djelovanje rendgenskih zraka.....	173
10.5.2. Toksičnost berilija.....	174
11. MASENA SPEKTROMETRIJA.....	175
11.1. Instrumenti	176
11.1.1. Ionski izvori	178
11.1.2. Maseni analizatori.....	179
11.1.2.1. Magnetni analizatori	180
11.1.2.2. Analizatori sa dvostrukim fokusiranjem	181
11.1.2.3. Kvadrupolni maseni analizator	181
11.1.2.4. Maseni analizatori na bazi vremena prelijetanja ..	182
11.1.3. Detektori iona i mjerenje ionskih struja	183
11.1.4. Sistem za uvođenje uzorka.....	184
11.1.5. Osnovne karakteristike masenog spektrometra	185
11.1.5.1. Moć razlaganja.....	186
11.1.5.2. Osjetljivost	187
11.1.6. Ionizacija i maseni spektri organskih molekula	188
11.1.6.1. Vrste iona u masenim spektrima.....	188
11.1.7. Maseni spektar.....	190
11.1.8. Određivanje mase iona	192
11.1.9. Kombinacija plinski kromatograf – maseni spektrometar (GC-MS)	193
11.1.9.1. Plinski kromatograf (Gas Chromatograph – GC).....	194
11.1.9.2. Međufaza (interface).....	195
11.1.10. Kombinacija tečni kromatograf - maseni spektrometar (LC-MS)	197
11.1.11. Specifični problemi u vezi s primjenom masenog spektrometra u GC-MS i LC-MS kombinacijama.....	197
11.1.12. Sistemi za automatsko prikupljanje i obradu podataka u masenoj spektrometriji.....	198
11.1.13. Primjena masene spektrometrije	201
11.1.13.1. Kvantitativna analiza.....	201
11.1.13.2. Primjena u medicini.....	201
11.1.13.3. Primjena u farmakologiji.....	201

11.1.13.4. Primjena u sudskoj medicini i kriminalistici	202
11.1.13.5. Primjena u kontroli štetnih materija u okolišu ...	202
11.1.14. Analiza organskih materijala	202
11.1.14.1. Analiza plinova	202
11.1.14.2. Analiza čvrstih uzoraka	203
12. KROMATOGRAFIJA	207
12.1. Plinska kromatografija	208
12.1.1. Plin nosač	210
12.1.2. Izbor kolone	211
12.1.3. Punilo za kolone	211
12.1.4. Nepokretna tečna faza	212
12.1.5. Teorija platoa (tavana)	213
12.1.6. Sistemi za unošenje uzorka	215
12.1.7. Registracija signala - plinski kromatogram	216
12.1.8. Detektori	217
12.1.8.1. Detektor toplinske provodljivosti	217
12.1.8.2. Plamenoionizacijski detektor	219
12.1.8.3. Elektron - privlačeći detektor	219
12.1.8.4. Plamenofotometrijski detektor	219
12.1.9. Kvalitativna analiza	220
12.1.9.1. Volumen zadržavanja	220
12.1.9.2. Priređivanje derivata	224
12.1.9.3. Hidroliza	224
12.1.10. Kvantitativna analiza	224
12.1.11. Preparativna kromatografija	226
Literatura	229
Dodatak	I-XXIII

PREDGOVOR

Važnost rezultata kemijske analize nalaže studentima kemije, metalurgije, farmacije i drugih fakulteta potrebu razumijevanja metoda i rezultata koji se dobivaju raznim fizikalno-kemijskim tehnikama. Bilo bi nerazumno očekivati da svi oni koji se budu služili ovom knjigom postanu i eksperti u nekom od specijaliziranih područja instrumentalnih tehnika koje su u knjizi obrađene. Namjera je, dakle, ove knjige da se problematika nekih instrumentalnih tehnika i metoda tretira na takav način da se omogući razumijevanje osnovnih pojmova određenih metoda i tehnika.

U svijetu je na raznim jezicima napisano mnogo knjiga o instrumentalnoj kemijskoj analizi. Među njima ima kako udžbenika pisanih za različite nivoe studija, tako i usko specijaliziranih knjiga. Namjera autora je da olakša studentima razumijevanje kompleksne materije s kojom se prvi puta susreću. Matematički algoritmi i opiti računskih procedura svedeni su na minimum ili čak namjerno ispušteni, pa su mnogi detalji obrađeni samo informativno. Ponekad su, međutim, neke važne činjenice navedene zbog važnosti i lakšeg globalnog poimanja cijele opisane materije, ali su ostale neobjašnjene da bi se izbjeglo preduboko poniranje u usko specijaliziranu temu. U takvim slučajevima navedena je literatura koju zainteresirani čitatelj može naći.

Instrumentalne tehnike kemijske analize imaju veliku primjenu u kemiji, metalurgiji, geologiji, mineralogiji, inženjerstvu, biologiji, medicini, te u znanostima koje proučavaju funkcije živih organizama. Mora se biti svjestan činjenice da se godišnje više desetaka tisuća novih spojeva sintetizira i strukturno riješi i da oni ulaze u sve baze podataka. Fizikalna i kemijska svojstva tvari, kao i njihova biološka aktivnost ovise o strukturi tvari, pa se znanja skupljena u takvim bazama podataka koriste u razvoju novih kemijskih spojeva dizajniranih za sasvim posebne i ciljane namjere. To su npr. lijekovi, biodegradibilni enzimi, nova tehnologija poluvodiča i supervodiča, tehnoloških bakterija, novih legura i čistih metala. Rezultati se, dakle, koriste u fundamentalnoj znanosti, ali također i u profitabilnoj industriji, te na razvoju patenata.

U nadi da će ova knjiga, ipak, nekome biti od koristi, utvrđuje me iskustvo skupljeno u 35-godišnjem radu na instrumentalnim kemijskim tehnikama.

Izražavam veliku zahvalnost recenzentima knjige profesorima dr Mihaelu Horgasu i dr Mustafi Omanoviću, kao i prof. dr Željku Škuljeviću na svesrdnoj pomoći i podršci, te kolegicama i kolegama Fakulteta za metalurgiju i materijale u Zenici.

UVOD

Suvremene fizikalno-kemijske metode koje služe za određivanje sastava, mikrostrukture i površinske strukture trebaju odgovarati na sve složenije zahtjeve ispitivanja materijala kako bi zadovoljile sve strožije tehničke uvjete prijema i ispitivanja pojedinih parametara. Ranije je bilo dovoljno dati podatke za nekoliko osnovnih parametara koji predstavljaju neku fizikalnu osobinu, ili kemijski sastav, pri čemu se nije insistiralo na brzini i točnosti ispitivanja. U suvremenoj tehnologiji zahtjevi su prošireni na znatno veći broj parametara, na “nečistoće”, na elemente u tragovima, na komponente mikro legiranja, na lokalnu analizu, na strukturnu i faznu analizu.

Tehnologija stalno postavlja sve rigoroznije zahtjeve za praćenje kako ulaznih sirovina i gotovih proizvoda tako i kontrolu međustadija proizvodnje što uvjetuje da se ispune slijedeći zahtjevi:

- točnost određivanja
- osjetljivost analize; određivanje niskih koncentracije - tragova
- vrijeme trajanja analize, brzina određivanja
- mogućnost simultanog određivanja većeg broja elemenata pod istim eksperimentalnim uvjetima
- mogućnosti određivanja ne samo ukupnog kvantitativnog sastava nego i određivanja oblika i forme u kojima se elementi pojavljuju
- mogućnost određivanja strukture spojeva i stanja materijala
- homogenost raspodjele pojedinih konstituenata
- ispitivanje na malim lokacijama (ispod 1 mikrona) - mikro analiza
- mogućnost automatizacije i kompjuterizacije ispitivanja
- ostali nedefinirani zahtjevi

Sigurno je da ne postoji metoda, niti instrument koji može zadovoljiti sve navedene zahtjeve. Potrebna je primjena više različitih instrumenata koji rade na različitim fizikalnim i kemijskim principima da bi se udovoljilo svim nabrojanim zahtjevima.

Najvažnije skupine metoda koje mogu zadovoljiti najveći broj zahtjeva kada je riječ o kompleksnoj identifikaciji su slijedeće četiri skupine:

- opće fizikalno-kemijske metode
- elektrokemijske metode
- optičko kemijske i spektrokemijske metode i
- termometrijske metode

Međutim, izvjesna prednost daje se spektrometrijskim metodama koje su prema literaturnim podacima, u oblasti geologije, rudarstva, industrije nemetala metalurgije i metaloprerađivačke zastupljene sa preko 80 % svih primjenjenih metoda, a posebno u metalurgiji. Razlozi za to su slijedeći:

- prije svega spektrometrijske metode zadovoljavaju najveći broj zahtjeva za kompleksnu identifikaciju materijala. Emisijska i asporpcijska spektrometrijska atomska analiza imaju visoku osjetljivost određivanja za većinu metala u različitim matriksima. Osim toga, donja granica detektibilnosti ovih metoda je za većinu elemenata ispod 1 ppm, a za neke i 1 ppb. Spektrografija, "kvantometrija" - direktna emisijska spektrometrija i rendgenska fluorescentna analiza mogu se koristiti kao metode simultanog određivanja. Sve su ove metode dovoljno točne, sa visokim stupnjem reproduktivnosti rezultata.

Rendgenska difrakcijska analiza je strukturna analiza i daje odgovor na pitanje u kojim su oblicima elementi vezani (npr. koliko je mangana vezano u formi karbida, u formi oksida ili sulfida u čeliku).

Elektronska mikro sonda kao jedna od metoda spektrometrijskih ispitivanja je metoda kompleksnih ispitivanja i koristi se za ispitivanja sastava i strukture materijala na veoma malim lokacijama (reda veličine jednog mikrona).

Termometrijske metode, su također, veoma značajne za ispitivanje rada i proizvoda obogaćivanja, kao i zbog činjenice da se povoljnim izborom uvjeta (temperaturno područje, izbor atmosfere i sl.) mogu koristiti i za simuliranje odgovarajućih uvjeta u pojedinim agregatima (dobivanje sintera, visokopećni procesi i sl.).

Kao alternativna skupina metoda, diferencijalno termička analiza i termogravimetrijska analiza mogu biti dopuna ispitivanjima dobijenim rendgeno-strukturnom analizom.

1. OPĆI ZAHTJEVI U IZBORU SUVREMENIH INSTRUMENTALNIH METODA ISPITIVANJA

1.1. Optimalni faktori primjene metode - izbor instrumenata

Izbor instrumenata i aparata za ispitivanje sastava i stanja materijala zavisi od niza zahtjeva koji se postavljaju pred organizatore laboratorija. Ove zahtjeve diktira potreba određene tehnologije ili industrije za vrstom i brojem ispitivanja, vrstom materijala koji se ispituje itd. Ovdje će biti nabrojani najvažniji zahtjevi koji se postavljaju pred laboratorijsku službu:

- 1. Oblik u kom uzorak treba analizirati** (metali, legure, ruda, disocirane otopine, ostale tečnosti, plinovi itd.)
- 2. Približan sadržaj koji treba analizirati** (komponente osnove, matriks, pratitelji, rezidualni elementi)
- 3. Cilj analize** (kvalitativni sastav, semikvantitativna analiza, ispitivanje glavne komponente, ispitivanje legirajućih elementa, određivanje niskih koncentracija...)
- 4. Potrebna točnost**
- 5. Brzina određivanja**
- 6. Da li uzorak treba sačuvati ili se može oštetiti i uništiti**
- 7. Izgled, složenost, cijena aparata - instrumenta za analizu**
- 8. Lični afinitet prema određenoj analitičkoj instrumentaciji**
- 9. Ostali nespecifični faktori**

Faktor pod 8 nebi trebao bitno utjecati, mada se mora sa žaljenjem konstatirati da je taj faktor, iako subjektivan, često puta odlučujući.

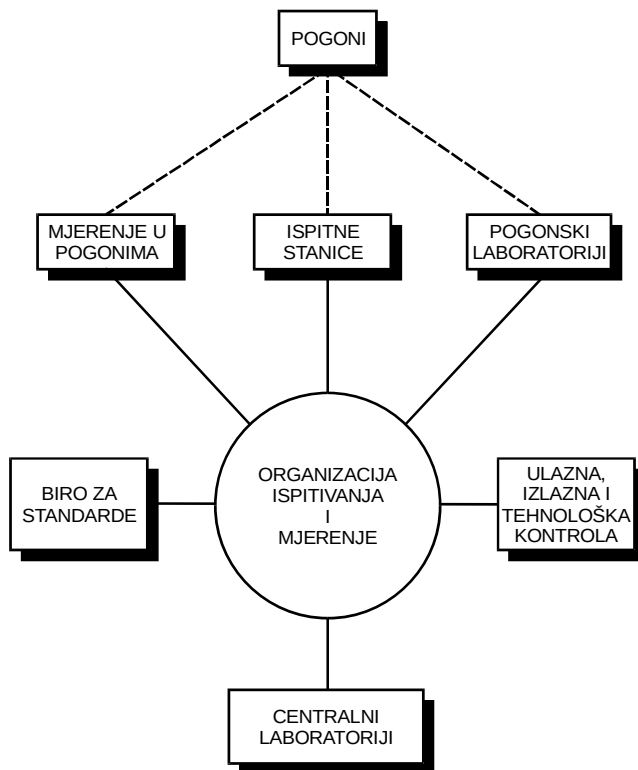
Sigurno je da ne postoji niti jedna metoda koja može zadovoljiti u potpunosti sve ono što se imperativno postavlja pred jedan laboratorij. Za svaki određeni tehnološki proces kojeg treba pratiti treba izvršiti ocjenu tehnoloških parametara prema zahtjevima tehnologa. Na osnovi tih zahtjeva kao i poznavanja mogućnosti instrumentalne tehnike mogu se izvršiti potrebne procjene koje će dovesti do optimalnog projekta laboratorija.

1.2. Organizacija ispitivanja i mjerenja

U složenim radnim organizacijama sa višefaznom povezanom tehnologijom ispitivanja se provode u centralnom laboratoriju, pogonskim laboratorijima, ispitnim i mjernim stanicama i na mjernim mjestima. Sistem i veze u ovakvoj organizaciji ispitivanja i mjerenja prikazana su na slici 1.1.

Ovdje postoji više varijanti i mogućih slučajeva:

- a. tehnička kontrola je nositelj organizacije ispitivanja i mjerenja što se provodi u pogonskim i centralnom laboratoriju i na svim ispitnim stanicama i na mjernim mjestima pod uvjetom da postoji integralna tehnička kontrola.
- b. ispitivanja u cilju atestacije vrše se u centralnom laboratoriju, tehnološka u pogonskim laboratorijima koje organizacijski pripadaju tehničkoj kontroli, a ostala ispitivanja i mjerenja vrše se na ispitnim stanicama i pogonskim mjernim punktovima koji pripadaju pogonima za koje se ispitivanja i mjerenja vrše.
- c. centralni laboratorij vrši samo ispitivanja u cilju atestacije, zatim kalibraciju i baždarenje instrumenata i aparata, koji su dislocirani u pogonskim laboratorijima i na ispitnim stanicama i mjernim mjestima. Ako nema pogonskih laboratorija, centralni laboratorij preuzima i sve zadatke pogonskih laboratorija.



Slika 1.1. Shema organizacije ispitivanja u industriji

Na primjeru jednog laboratorija Visokih peći vidljivo je koje se komponente na raznim materijalima ispituju, kao i broj i frekvencija uzoraka za 24 sata.

Tablica 1.1. Vrste materijala i komponente koje se određuju u laboratoriju Visokih peći

<i>Vrsta materijala</i>	<i>Komponente</i>
Željezna ruda	Fe, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO, As, Sb, S, Pb, Cu, Zn
Koks	vлага, volatili, pepel, S, fizikalne osobine, mehaničke osobine
Mazut	C, H, O, S, H ₂ O, pepel
Sirovo željezo	S, P, Si, Mn, C _{ukupni} , C _{grafitni} , As, Sb, Cu
Visokopećni plin	CO, H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , O ₂

Tablica 1.2.. Broj i frekvencija uzoraka za 24 sata u pogonu Visokih peći

<i>Vrsta materijala</i>	<i>Broj uzoraka (m)</i>	<i>Broj određivanja n/24 h</i>	<i>Frekvencija uzorkovanja</i>
Željezna ruda	96	480	4/h
Koks	24	80	1/h
Sirovo željezo	120	600	5/h
Visokopećni plin	24	120	1/h
Troska	24	120	1/h
Mazut	4	24	16/h
Ostali materijali	20	80-100	1/h

Iz navedenih podataka u tablicama 1.1. i 1.2. jasno je dosta toga što kao parametri određuju opredjeljenje za izbor vrste i broja instrumenata. Zahtjev za točnošću zavisi kako od komponenata koje se određuju u pojedinim materijalima, tako i od tipa informacije koju tehnolog traži.

Može se reći da je faktor brzina određivanja ovisna od frekvencije uzorkovanja i od vremena dojave rezultata u direktnoj vezi sa dozvoljenim tolerancijama odstupanja. Naime, izbor metoda je time diktiran i to najčešće tako da brzi postupak obično dozvoljava šire tolerancije, ali zato pravovremene informacije. U kontroli tehnološkog postupka obično su važni kompromisi na relaciji točnost - brzina određivanja.

2. PODJELA INSTRUMENTALNIH METODA PO OSNOVNIM PRINCIPIMA I UPOREDNE KARAKTERISTIKE

Da bi shvatili osnovne principe i podjelu instrumentalnih metoda moraju se poznavati fizika, kemija, matematika i koneksne grane. S druge strane, da bi mogli primijeniti instrumentalnu tehniku u određenoj industrijskoj grani ili oblasti nauke i tehnike moramo biti, također, dobro upoznati sa principima i problemima oblasti primjene. Samo pod takvim uvjetima može se optimalno iskoristi odgovarajuća instrumentalna tehnika. S obzirom na različite zahtjeve za svaku oblast primjene posebno, u ovom poglavlju je prikazan pregled metoda po osnovnim principima podjele. Dati su primjeri koji se odnose na zajedničke karakteristike kojima se izražavaju prednosti i nedostaci pojedinih metoda: osjetljivost, granica detekcije, točnost, brzina, ekonomičnost itd.

Primjeni etalona i standarda dato je posebno mjesto.

Osnova za jednu kemijsku metodu može biti praktično bilo koja fizikalna osobina karakteristična za atome, ione ili kemijska jedinjenja. Tako npr.: masa, zapremina, apsorpcija svjetlosti, provodljivost otopine elektrolita, ionizacija plinova i mnoge druge su osnove veoma korištenih metoda instrumentalnih analiza.

Fizikalne, kemijske i fizikalno-kemijske osobine na kojima se zasnivaju instrumentalne metode su slijedeće:

A. Ekstenzivne veličine:

- masa,
- zapremina (tekućina ili plinova, rjeđe čvrstih supstanci)

B. Mehaničke osobine:

- specifična težina (ili gustoća)
- površinski napon,
- viskozitet,
- brzina prostiranja zvuka

C. Električne osobine:

- električna provodljivost (konduktometrija)
- karakteristike struja - napon, polarografija, potenciometrijska “stripping” analiza - PSA
- potencijali polućelija, potenciometrija
- dielektrična konstanta

D. Termičke osobine

- termička provodljivost (konduktometrija)
- toplota kemijske reakcije (termometrijske titracije)
- toplotni efekti faznih prijelaza (diferencijalno-termička analiza - DTA i termogravimetrijska analiza - TGA)

E. Nuklearne osobine:

- radioaktivnost
- apsorpcija nuklearnog zračenja
- masa izotopa (markiranje odgovarajućim izotopom)

F. Osobine koje uključuju interakciju materije i zračenja:

- emisija zračenja
- apsorpcija zračenja
- rasipanje zračenja
- Ramanov efekt
- indeks loma i refrakcija (disperzija)
- rotacija polariziranog zračenja
- fluorescencija i fosforescencija
- pojava difrakcije svjetlosti
- nuklearna i elektronska magnetna rezonanca
- ostale osobine

Zadatak koji neki instrument treba da ispuni je da kemijsku, fizikalnu ili fizikalno-kemijsku informaciju prevede u oblik koji se može mjeriti. To čini pomoću konvertora-dijela instrumenta sposobnog da jedan oblik energije prevede u drugi oblik energije (najčešće električni). U tom procesu elektronika instrumenta stvara električni signal (izolira ga, pojačava - multiplicira, funkcionalno ga modificira) pogodan za posmatranje i registraciju preko mjernog instrumenta, automatskog pisaa - printera ili kompjutera.

Karakteristika suvremenih analitičkih instrumenata je da su napravljeni tako da budu što osjetljiviji, jer moraju registrirati i najslabije signale. Gotovo se uvijek primarni signali moraju pojačavati, a taj dio posla obavlja elektronika. Kod mnogih metoda je neophodno primjeniti neku vrstu stimulansa na kemijski sustav (npr. snop svjetlosnih zraka), a taj stimulans je najčešće izrađen, mjeran i reguliran elektronskim uređajima.

Osnova kvalitativne instrumentalne kemijske analize je veza između nekog od navedenih fenomena i prisutne materije u uzorku koji se ispituje. Tako npr. u spektrometrijskim (spektrografija) mjerenjima obično se rade tabele valnih duljina (atlas) prema kojima se upoređuju spektrogrami dva uzorka i jednog standardnog uzorka sa snimljenim 40-50 elemenata i uzorka u kome se treba odrediti kvalitativni sastav. Zavisno od toga da li su neki elementi prisutni ili ne u nepoznatom uzorku pojavit će se linije elemenata ili pak odgovarajući signali. Sigurno je da će pojava nekog signala biti u vezi sa osjetljivošću određivanja toga elementa (prema donjoj granici detekcije).

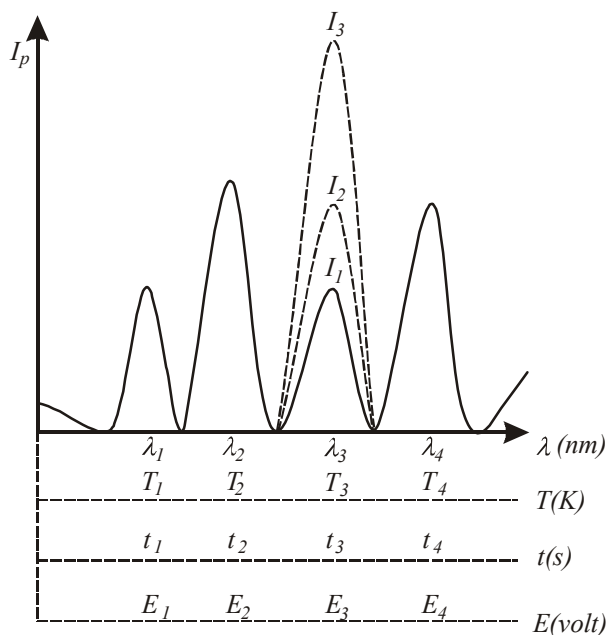
Kod elektrokemijskih metoda identifikacija na prisustvo nekog elementa (iona) u uzorku vrši se različito, a što zavisi od konkretne metode. Kod nekih metoda je to potencijal depolarizacije, kod drugih je veličina struje.

Kod termokemijskih metoda obično je to temperatura fazne promjene.

Prema tome pojava nekog fenomena (zračenje, provodljivost, skala potencijala, temperatura fazne promjene itd.) su osnova **kvalitativnog** ispitivanja materijala. S druge strane, **intenzitet pojave je u funkciji koncentracije**. Prema tome što je neka pojava intenzivnija, što je intenzitet pojave veći to znači da je koncentracija prisutnog elementa koji se ispituje u uzorku veći - **to je osnova kvantitativnog ispitivanja materijala**.

Na slici 2.1. prikazana su karakteristična mjesta $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots$ koja se odnose na kvalitativnu spektralnu analizu, odnosno mjesta $T_1, T_2, T_3 \dots$ koja se odnose na točke faznih prijelaza, odnosno $E_1, E_2, E_3 \dots$, točke koje predstavljaju

potencijale depolarizacije u polarografskoj analizi. Veličina vrha (pika) predstavlja najviši (najveći) intenzitet.



*Slika 2.1. Osnove instrumentalne analize - točke identifikacije
(Osnove kvalitativne analize)*

U većini slučajeva intenzitet pojave (I_p) direktno je proporcionalan koncentraciji prisutnog elementa (kompleksa, spoja) tako da se matematički može postaviti relacija

$$I_p = K \cdot C \quad (1)$$

gdje je:

I_p - intenzitet pojave

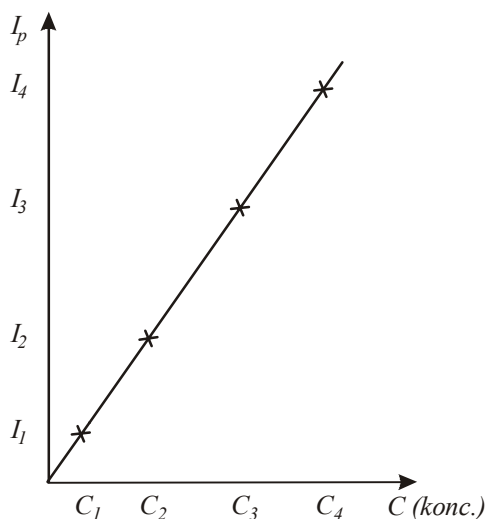
C - koncentracija

K - faktor proporcionalnosti

Ova pojednostavljena formula dobija svoju egzaktnu transformaciju u svakoj metodi zasebno. Nekada je odnos između intenziteta pojave upravo srazmjeran (direktno proporcionalan), nekad obrnuto srazmjeran, nekad predstavljen kao

eksponencijalna funkcija. Ponekad se vrše određene transformacije kao u slučaju Beer-ova zakona ili u emisijskoj spektrografskoj analizi (tzv. H i D transformacija - karakteristična krivulja fotografske emulzije. Ova krivulja se još naziva krivulja Hurter-a i Driffeld-a, a prikazuje kako se mijenja denzitet izazvanog lika sa intenzitetom svjetlosti kada su vrijeme ekspozicije i uvjeti izazivanja konstantni).

Na slici 2.1. dat je u točki λ_3 , odnosno T_3 , odnosno t_3 , odnosno E_3 , primjer veze između intenziteta pojava za četiri snimljena uzorka sa koncentracijama C_1 , C_2 , C_3 i C_4 kojima odgovaraju srazmjerno četiri intenziteta I_1 , I_2 , I_3 i I_4 . Za navedeni primjer izrađena je baždarna radna krivulja predstavljena na slici 2.2.



Slika 2.2. Odnos između intenziteta pojave (I_p) i koncentracije (C)

U ovom dijelu bit će obrađeni slijedeći zajednički parametri instrumentalnih metoda:

- točnost određivanja i izvori grešaka (sa primjerima)
- osjetljivost: apsolutna i analitička i donja granica određivanja
- mogućnost simultanog određivanja
- primjena računara, procesora i mogućnost automatizacije
- brzina određivanja

Navedeni parametri definiraju sposobnost i mogućnost određene metode u odgovarajućoj oblasti primjene.

2.1. Greške u kvantitativnoj analizi

I pri najpažljivijem izvođenju neke analize dobijeni rezultati će se u izvjesnom stupnju razlikovati od prave vrijednosti, jer je svako fizikalno mjerenje, pa prema tome i analitičko (eksperimentalno) određivanje, vezano s izvjesnom greškom. Zbog toga u praksi moramo postupati tako da se što više približimo pravoj vrijednosti, izbjegavati suvišne greške i odrediti pouzdanost dobijenih rezultata. Jer ako ne postoje nikakvi podaci o točnosti ili ispravnosti rezultata, onda ni sami rezultati ne vrijede mnogo. Zato upoznavanje prirode grešaka koje se pojavljuju u kvantitativnoj analizi i način obrade eksperimentalnih rezultata predstavlja neophodni dio obuke svakog eksperimentatora.

2.1.1. Definicije nekih osnovnih pojmova

2.1.1.1. Aritmetička srednja vrijednost i mediana

Pri izvođenju analize nekog materijala, obično se izvode dva do pet paralelnih određivanja. Rezultati ovih pojedinačnih određivanja, rijetko su potpuno isti, već se međusobno u manjem ili većem stupnju razlikuju. Zbog toga postaje neophodno izabrati neku vrijednost koja će najbolje pokazivati **“centralnu tendenciju”** dobivenog niza rezultata i koja će biti iskazana kao konačni rezultat. Intuitivno se može osjetiti, a metodama matematičke statistike i dokazati, da će centralna vrijednost jednog niza rezultata biti puzdanija nego bilo koji pojedinačni rezultat. Kao centralna vrijednost najčešće služe aritmetička srednja vrijednost ili (rjeđe) mediana.

Aritmetička srednja vrijednost ($\bar{X}$) predstavlja numeričku vrijednost koja se dobija kada se zbir svih izmjerenih vrijednosti iste mjerene veličine podjeli brojem mjerenja n

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (2)$$

Tako će srednja vrijednost za 4 dobivena rezultata 24,98 mg; 24,96 mg; 25,01 mg i 24,95 mg biti:

$$\bar{X} = \frac{24,98\text{mg} + 24,96\text{mg} + 25,01\text{mg} + 24,95\text{mg}}{4} = 24,98\text{mg}$$

Mediana ($\bar{x}$) jednog niza rezultata jeste onaj rezultat oko koga su svi drugi rezultati jednako raspodijeljeni, pri čemu je polovina rezultata veća, a polovina manja od mediane. Za određivanje mediane rezultati se poredaju po veličinu u red $x_1 < x_2 < \dots x_n$ i ako je broj mjerenja u redu neparan, mediana je jednaka srednjoj vrijednosti, a ako je broj mjerenja paran, mediana je jednaka srednjoj vrijednosti centralnog para. Tako npr. za prethodno dati niz rezultata mediana će biti:

$$\bar{x} = \frac{24,96\text{mg} + 25,01\text{mg}}{2} = 24,99\text{mg}$$

Mediana je naročito pogodna kod malog broja mjerenja koja se međusobno znatno razlikuju. Ona se brzo nalazi i manje je osjetljiva od srednje vrijednosti prema krajnjim mjerenjima (koja se oštro izdvajaju). Kod većeg broja mjerenja ($n > 10$) mediana daje lošu ocjenu centralne vrijednosti zato što uzima u obzir samo jedno ili dva mjerenja iz cijele serije.

2.1.1.2. Greška, točnost, preciznost

Mada nema sumnje da postoji prava ili točna vrijednost μ neke veličine, kod kvantitativnih određivanja (kao i kod svih drugih određivanja) nikada se ne dobiva potpuno točna vrijednost μ , nego se dobija neka vrijednost x_i , opterećena greškom $x_i - \mu$. Ovako iskazana greška koja predstavlja razliku između dobivene vrijednosti i prave vrijednosti jeste **apsolutna greška**, dok je **relativna greška** (u postocima) jednaka $(x_i - \mu) \cdot 100/\mu$. Veličina greške određuje **točnost** ili **ispravnost dobivenog rezultata**. Što je numerička vrijednost rezultata x_i bliža pravoj vrijednosti μ , rezultat je točniji i obrnuto.

Kod višestruko ponovljene analize, kao što je rečeno, dobiva se jedan niz rezultata x_i ($i = 1$ do n) koji se razlikuje od prave vrijednosti i koji su, prema tome, opterećeni raznim veličinama greške. Srednja vrijednost ovih rezultata imat će grešku $(\bar{x} - \mu)$, odnosno $(\bar{x} - \mu) \cdot 100/\mu$ koja određuje točnost analize.

Možemo, prema tome, reći da točnost nekog rezultata označava blizinu tog rezultata njegovoj pravoj vrijednosti i da se opisuje kao apsolutna ili relativna greška. Pošto prava vrijednost nikada nije poznata, niti može biti poznata sa apsolutnom sigurnošću, očigledno je da ni točnost, odnosno greška neke mjerene veličine ne mogu biti poznati. Jedino je moguće kao pravu vrijednost **prihvatiti** neku najvjerojatniju vrijednost. To može npr. biti srednja vrijednost najboljih rezultata dobivenih od iskusnih eksperimentatora u više laboratorija uz

korištenje različitih metoda (npr. kod pripreme standardnih uzoraka), ili to može biti srednja vrijednost pažljivo izvedenog većeg broja analiza nekog nepoznatog uzorka. U svakom slučaju, to je najbolja vrijednost koja nam za datu svrhu stoji na raspolaganju, ali i ta vrijednost može u sebi nositi znatnu nesigurnost.

Preciznost se koristi za opisivanje reproduktivnosti rezultata i može se definirati kao slaganje između numeričkih vrijednosti dva ili više mjerenja izvedenih na **identičan način**. Za istraživanje preciznosti najčešće se koriste **devijacija (odstupanje) od srednje vrijednosti** ili od **mediane**, zatim **područje variranja**, **standardna devijacija** i **varijacija**.

Devijacija jednog mjerenja od srednje vrijednosti predstavlja numeričku razliku između vrijednosti tog mjerenja i srednje vrijednosti niza rezultata uključujući i posmatrano mjerenje, tj.:

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (3)$$

Prosječna devijacija od srednje vrijednosti predstavlja aritmetičku sredinu devijacija svih pojedinačnih rezultata od srednje vrijednosti, bez obzira na njihov predznak

$$\bar{d} = \frac{|x_1 - \bar{x}| + |x_2 - \bar{x}| + \dots + |x_n - \bar{x}|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} \quad (4)$$

Na potpuno identičan način se nalazi i devijacija od mediane, samo se umjesto srednje vrijednosti x uzima mediana $\bar{x}$.

Osim u apsolutnom obliku, preciznost se može izraziti i u relativnom obliku kao postotna devijacija u odnosu na srednju vrijednost ili medianu.

Područje variranja jednog niza rezultata jeste numerička razlika između najvišeg i najnižeg rezultata u nizu tj.

$$R = x_{max} - x_{min} \quad (5)$$

Način nalaženja devijacije od srednje vrijednosti i od mediane, kao i način nalaženja područja variranja, prikazani su u tablici 2.1., dok će o standardnoj devijaciji i varijaciji biti govora malo kasnije.

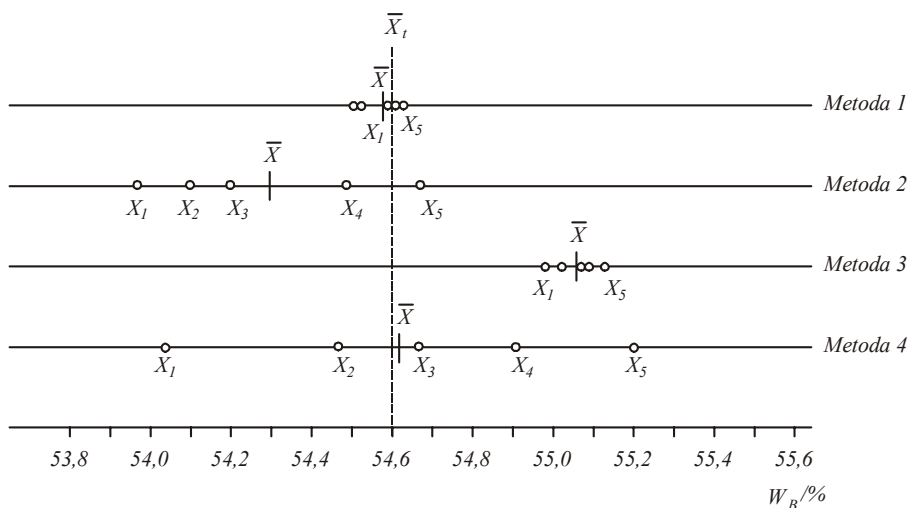
Tablica 2.1. Način nalaženja devijacije od srednje vrijednosti i područja variranja

Određivanje n	Mjerena veličina x_i/mg	Devijacija od srednje vrijednosti $(x_i - \bar{x})/\text{mg}$	Devijacija od mediane $(x_i - \bar{x})/\text{mg}$
1	10,74	– 0,04	– 0,03
2	10,81	+ 0,03	+ 0,04
3	10,77	– 0,01	0,00
4	10,86	+ 0,08	+ 0,09
5	<u>10,73</u>	<u>– 0,05</u>	<u>– 0,04</u>
Sred.vr. $\bar{x} = 10,78 \text{ mg}$		$\bar{d} = 0,04$	$\bar{d} = 0,04$
Mediana $\bar{x} = 10,77 \text{ mg}$			
Područje variranja $= x_{\max} - x_{\min} = 10,86 \text{ mg} - 10,73 \text{ mg} = 0,13$			

Točnost i preciznost eksperimentalnih rezultata

Potrebno je uočiti fundamentalnu razliku između točnosti i preciznosti. **Točnost podrazumijeva upoređivanje jednog rezultata ili srednje vrijednosti s pravom vrijednošću ili eventualno jednom prihvaćenom pravom vrijednošću, dok preciznost podrazumijeva upoređivanje jednog rezultata s drugim mjerenjima učinjenim na isti način.** Za razliku od točnosti koja se ne može izraziti sa potpunom sigurnošću, jer za to je potrebno poznavati pravu vrijednost, preciznost se može lako izraziti ako se napravi jedan niz mjerenja iste mjerene veličine na identičan način. Upravo zbog toga se postizanje dobre preciznosti koristi kao izvjestan kriterij točnosti, što može, ali i ne mora, biti ispravno kako se vidi sa slike 2.3. na kojoj su prikazani rezultati 5 paralelnih određivanja jedne komponente (B) u uzorku po 4 različite metode.

Sa slike vidimo da metoda 1 ima visoku preciznost i visoku točnost u odnosu na jednu prihvaćenu pravu vrijednost, dok nasuprot njoj metoda 2 ima malu preciznost i malu točnost. Metodu 3 karakterizira dobra preciznost, ali mala točnost, jer numerička srednja vrijednost nosi značajnu grešku, dok metoda 4 ima malu preciznost, ali je srednja vrijednost dobivenih rezultata sasvim blizu prihvaćene prave vrijednosti.



Slika 2.3. Rezultati analize nekog uzorka dobiveni po 4 različite metode.

Prihvaćena točna vrijednost označena je sa $\bar{X}_t$, dobiveni rezultati sa X_1 do X_5 , a srednja vrijednost rezultata za svaku metodu $\bar{X}$.

Na osnovi rezultata prikazanih na sl. 2.3. očigledno je da na eksperimentalna mjerenja utječe više različitih vrsta nesigurnosti i da je ovako različita raspodijeljenost dobivenih rezultata posljedica različitog izvora grešaka.

2.1.1.3. Podjela grešaka

Prema njihovom karakteru, greške koje se pojavljuju u kvantitativnoj analizi možemo podijeliti u dvije osnovne skupine.

Određene ili sistematske greške su one koje se mogu objasniti određenim uzrocima, pa se prema tome njihova pojava u mnogim slučajevima može predvidjeti, a njihova veličina (u principu, ako ne uvijek i u praksi) mjeriti i uzeti u obzir uvođenjem odgovarajuće korekcije. Određene greške imaju obično jedan određen smjer, tj. one su samo pozitivne ili samo negativne.

Neodređene ili slučajne greške su one čiji uzroci nisu točno poznati, koje fluktuiraju na jedan slučajan način (jednako vjerojatno su pozitivne kao i negativne) i koje se ne mogu isključiti uvođenjem korekcije, ali su obično male i pokoravaju se zakonu vjerojatnoće.

Rasipanje pojedinačnih rezultata oko srednje vrijednosti na slici 2.3. direktna je posljedica utjecaja neodređenih grešaka, dok su razlike između srednje vrijednosti i prave (prihvaćene) vrijednosti kod metoda 2 i 3 vjerojatnije posljedica postojanja određenih grešaka. Jasno je da nije uvijek moguće neku grešku strogo svrstati u jednu ili drugu od ovih kategorija, jer se one u izvjesnoj mjeri prekrivaju. Štoviše, poboljšanjem naše sposobnosti da ustanovimo grešku nekog mjerenja često nalazimo da je ono što je nekad pripisivano slučajnoj greški po svom karakteru, zapravo, sistematska greška. Striktno govoreći, sve greške su, u stvari, određene, jer kad bi naša znanja bila sveobuhvatna, mogli bismo predvidjeti i izračunati veličinu i predznak svake greške. To se, međutim, ne može ostvariti zbog nemogućnosti poznavanja svih unutarnjih i vanjskih faktora sustava. Utjecaj nekih faktora je dobro poznat i greške koje nastaju njihovim djelovanjem mogu se izračunati ili unutar određenih granica kontrolirati. Taj dio grešaka jesu određene greške, dok preostali dio grešaka koje se nikako ne mogu kontrolirati niti izbjeći jesu neodređene greške.

2.1.1.4. Određene ili sistematske greške

Nemoguće je nabrojati sve vrste određenih grešaka, ali se kao najvažnije mogu navesti ***greške aparatura i reagenasa, lične greške eksperimentatora i greške metode.***

U ***greške aparatura i reagenasa*** spadaju npr. greške uslijed netočno kalibriranih tegova ili volumetrijskog suđa, greške uslijed nagrizanja stakla i porculana pri izvođenju analize, greške zbog nedovoljno čistih kemikalija i sl.

U ***lične greške eksperimentatora*** spadaju u prvom redu greške nastale uslijed nepažljivog rada (prskanje supstance pri isparavanju, upadanje stranih supstanci u analizirani uzorak, nepažljivo očitavanje mjernih instrumenata i sl.). Tu se ubrajaju i tzv. “greške predrasude” do kojih dolazi kod serijskih određivanja kada eksperimentator često i nesavjesno podliježe težnji da mu se sukcesivna mjerenja potpuno slažu, što nije mnogo vjerojatno. U lične greške spadaju i one koje potječu od ograničene sposobnosti eksperimentatora da vrši opažanja (npr. nesposobnost razlikovanja boja).

Greške metode su najozbiljnije. Takve su npr. greške koje potječu od nedovoljne kvantitativnosti kemijske reakcije, od koprecipitacije (sutaloženje - onečišćavanje taloga u toku njegovog nastajanja) ili postprecipitacije (naknadno taloženje - poslije izdvajanja taloga), od isparljivosti supstanci ili njihove higroskopnosti (upijanje vlage iz zraka - sulfatna kiselina, kalcijev klorid, glicerol itd.), od sporednih reakcija, pogrešnog indiciranja ekvivalentne točke itd. Ove greške ostaju i pri najpažljivijem radu ukoliko se metoda ne promijeni.

Utjecaj određenih grešaka na rezultate analize

Po svom utjecaju na rezultate analize, određene greške mogu biti ***konstantne ili proporcionalne***.

Konstantne greške su po svojoj apsolutnoj vrijednosti neovisne od veličine analiziranog uzorka. Takve su npr. greške nastale uslijed potrošnje reagensa od strane indikatora kod titracija. Pošto je relativna vrijednost ove greške manja što je uzorak veći, jedan od načina da se utjecaj konstantnih grešaka smanji jeste da se veličina uzorka poveća onoliko koliko to primijenjena metoda dozvoljava.

Proporcionalne greške po svojoj apsolutnoj vrijednosti ovise od veličine analiziranog uzorka pa se povećavaju ili smanjuju proporcionalno s veličinom uzorka. Takve su npr. greške koje nastaju ako analizirani uzorak sadrži neki sastojak koji smeta određivanju.

Otkrivanje određenih greški

Mada su određene greške često dosta velike, njihovo otkrivanje nije uvijek tako jednostavno kako na prvi pogled izgleda, jer dobiveni rezultat može biti opterećen sa više ovakvih grešaka (pored uvijek prisutnih neodređenih grešaka).

Greške aparatura i reagenasa se otkrivaju i eliminiraju provjeravanjem i kalibriranjem korištenih instrumenata i prečišćavanjem reagenasa. Lične greške se pažljivim radom, također, mogu i moraju svesti na minimum. Greške metode su, međutim, zbog poteškoća u otkrivanju mnogo ozbiljnije, a za njihovo identificiranje može se primijeniti neki od slijedećih postupaka (kojima se istovremeno kontroliraju i greške aparatura i reagenasa kao i lične greške).

Analiza standardnih uzoraka

Provjera metode može se izvršiti na tzv. ***standardnim uzorcima, tj. uzorcima čiji je sastav točno poznat i blizak sastavu materijala koji se ispituje***. Standardni uzorci se moraju pripremiti veoma pažljivo, jer sadržaj pojedinih sastojaka u njima mora biti poznat sa vrlo visokim stupnjem točnosti. Za veliki broj raznovrsnih materijala standardni uzorci se mogu i komercijalno nabaviti. Ako se uporabom standardnog uzorka konstatira prisustvo sistematske greške, njeno eliminiranje se može izvesti modificiranjem postupaka, ili se može, što je manje povoljno, primijeniti odgovarajuća korekcija rezultata.

Nezavisne analize

Kvalitet metode može se ispitati i izradom paralelne analize po jednoj drugoj pouzdanoj metodi koja je nezavisna od metode koja se ispituje. Ovaj način provjere je od naročite vrijednosti tamo gdje se ne može doći do potrebnih standardnih uzoraka.

Slijepe probe

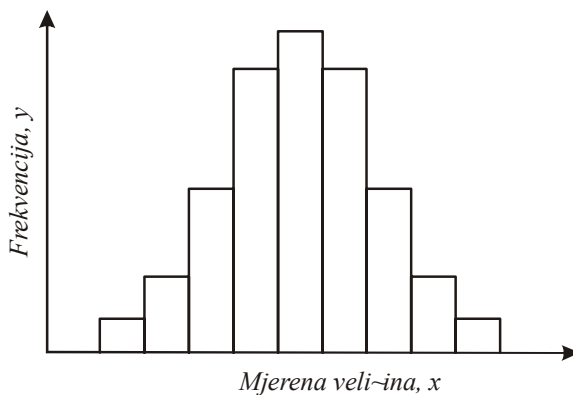
Konstantne greške se nekad mogu ocijeniti pomoću tzv. slijepih proba ili slijepih određivanja, koja se sastoje u izvođenju svih stupnjeva analize bez prisustva uzorka, a dobijeni rezultati služe kao korekcija za stvarna mjerenja.

2.1.1.5. Neodređene ili slučajne greške

Utjecaj neodređenih grešaka je lako uočljiv na primjeru svakog eksperimentalnog mjerenja. Tako su npr. kod kalibriranja jedne pipete od 25 cm^3 (mjerenjem mase vode odmjerene pipetom) za zapreminu pipete dobiveni slijedeći rezultati: $24,98 \text{ cm}^3$, $24,96 \text{ cm}^3$, $25,01 \text{ cm}^3$ i $24,95 \text{ cm}^3$. Rasipanje rezultata se u ovom slučaju može pripisati utjecaju, neodređenih grešaka, a njihov izvor je u nizu ocjenjivanja koja kod kalibracije treba izvršiti, kao što su npr. ocjenjivanje nivoa do kog treba pipetu svaki put napuniti, ocjenjivanje vremena isticanja i slijevanje vode sa zidova pipete koje treba svaki put da bude isto, ocjenjivanje posljednje decimale kod vaganja vode, ocjenjivanje i kontroliranje temperature koja treba da je točno ista u svim ogledima itd., itd. Sigurno je da osim ovih postoje još i niz drugih nekontroliranih varijabli, tako da svi ti faktori doprinose nesigurnosti dobivenog rezultata. Njihov efekat na rezultat ne može se predvidjeti ni po pravcu, ni po veličini.

Krivulja normalne raspodjele

Ako se neko mjerenje ponovi veliki broj puta, a dobiveni rezultati ili opservacije svrstaju u skupine bliskih vrijednosti, i ako se broj opservacija u svakoj skupini (y) nanose na ordinatu, a mjerene vrijednosti skupina (x) na apscisu, dobiva se tzv. **histogram**. Jedan histogram u nešto idealiziranom obliku prikazan je na slici 2.4.



Slika 2.4. Histogram

Ukupan broj svih mjerenja naziva se populacijom. Ako bi broj izvršenih mjerenja bio beskonačno veliki, a rezultati svrstani u beskonačno uske (po vrijednosti x) skupine, dobiveni rezultati bi se raspodijelili prema krivulji na slici 2.5. (apscisa a) poznatoj kao **krivulja normalne raspodjele ili Gauss-ova krivulja**, koja se može prikazati i tako da se na apscisu nanose odstupanja

mjerenih vrijednosti x od srednje vrijednosti μ (apscisa b slika 2.5). Raspodjela rezultata na slici 2.5. numerički se može opisati pomoću tri parametra kako se vidi iz jednadžbe

$$y = \frac{e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (6)$$

gdje je :

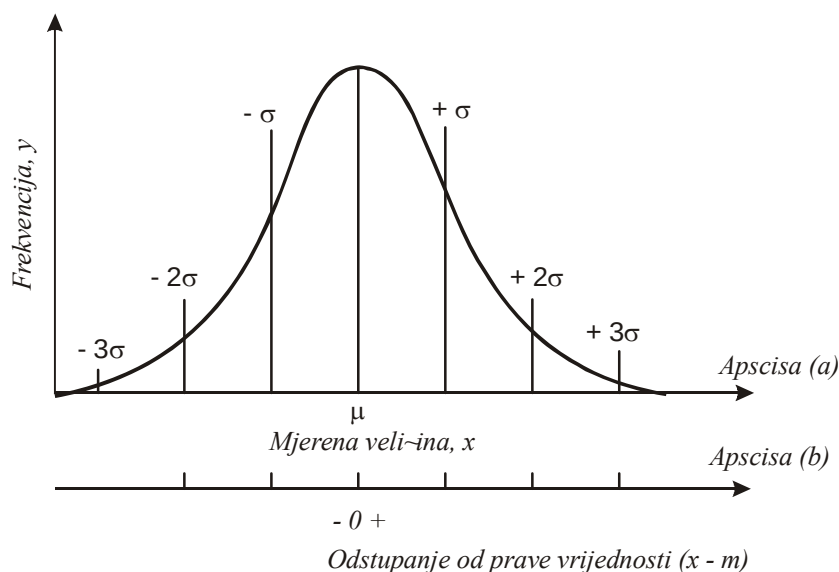
y = frekvencija pojavljivanja pojedinih vrijednosti mjerenja

x = vrijednost individualnih mjerenja

μ = aritmetička sredina beskonačno velikog broja mjerenja

$x - \mu$ = odstupanje mjerenja x od srednje vrijednosti

σ = standardna devijacija, konstanta karakteristična za svaki pojedini niz beskonačno velikog broja mjerenja

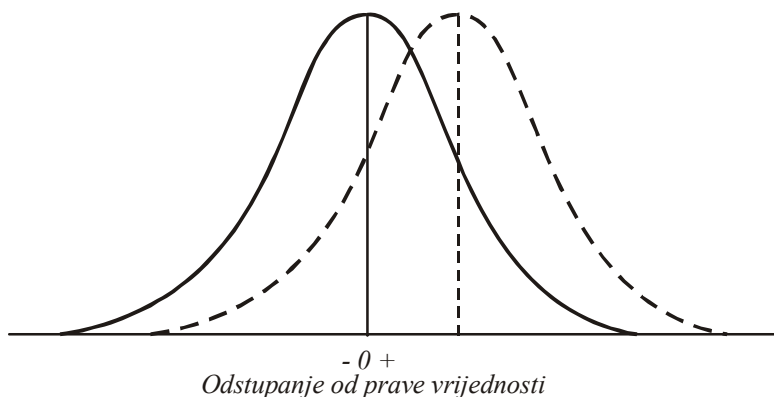


Slika 2.5. Krivulja normalne raspodjele

Većina eksperimentalnih rezultata u kemijskoj analizi slijedi normalnu raspodjelu, jer se kod njih promjenjiva veličina može kontinuirano mijenjati.

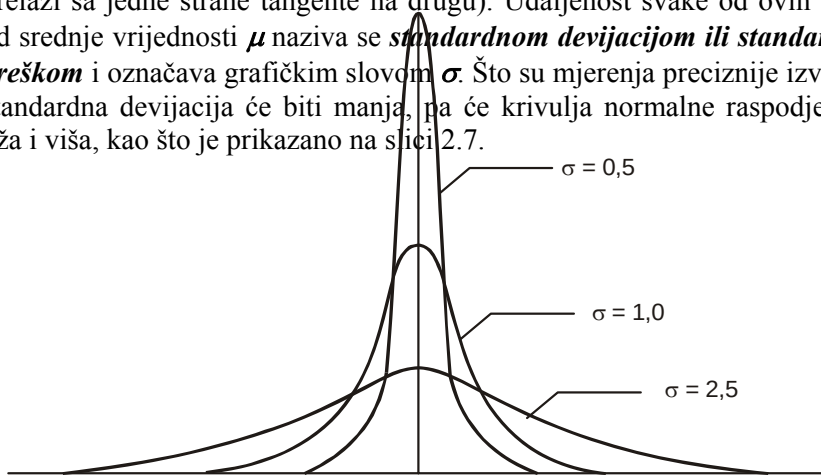
Analizirajući krivulju na slici 2.5. može se izvesti nekoliko zaključaka:

1. Krivulja je simetrična oko srednje vrijednosti (μ) beskonačno velikog broja mjerenja. Dobiveni rezultati su, prema tome, s podjednakom vjerojatnošću i visoki i niski, što ujedno znači da je srednja vrijednost u nekom nizu mjerenja pouzdanija nego ma koje individualno mjerenje u tom nizu. Pod uvjetom da ne postoji sistematska greška, srednja vrijednost μ je, u stvari, jednaka pravoj vrijednosti. Ako dobiveni rezultati, međutim, pored neodređenih nose u sebi i određenu grešku, krivulja normalne raspodjele ne mijenja svoj oblik, ali se pomjera za određeni iznos duž apscisne ose nalijevo ili nadesno, zavisno od veličine i pravca određene greške (slika 2.6.). Iako oblik krivulje ostaje isti, srednja vrijednost ni u kom slučaju ne može tada biti identična s pravom vrijednošću.
2. Broj mjerenja sa manjim odstupanjem od srednje vrijednosti je veći od broja s većim odstupanjem. Vrlo je mala vjerojatnoća, dakle, da će slučajne greške dovesti do nekog rezultata koji će znatnije odstupati od srednje vrijednosti.



Slika 2.6. Uticaj određene greške na krivulju normalne raspodjele

3. Krivulja ima dvije točke infleksije. (Svojstvo krivulje da u nekoj svojoj točki prelazi sa jedne strane tangente na drugu). Udaljenost svake od ovih točaka od srednje vrijednosti μ naziva se **standardnom devijacijom ili standardnom greškom** i označava grafičkim slovom σ . Što su mjerenja preciznije izvedena, standardna devijacija će biti manja, pa će krivulja normalne raspodjele biti uža i viša, kao što je prikazano na slici 2.7.



Slika 2.7. Krivulja normalne raspodjele s različitim standardnim devijacijama

Površina ograničena Gauss-ovom krivuljom i osom x predstavlja 100% svih dobijenih rezultata. Matematički se može pokazati da će se 68,3 % svih rezultata nalaziti u intervalu $\mu \pm 1\sigma$ (površina ispod krivulje u granicama $+1\sigma$ i -1σ predstavlja 68,3 % ukupne površine), 95,5 % svih rezultata u intervalu $\mu \pm 2\sigma$ (područje ispod krivulje u tim granicama predstavlja 95,5 % ukupne površine), 99,7 % rezultata će se nalaziti u intervalu $\mu \pm 3\sigma$, a 99,99 % rezultata u intervalu $\mu \pm 4\sigma$.

2.1.1.6. Standardna devijacija i varijacija

Standardna devijacija (σ) je najbolje mjerilo preciznosti dobivenih rezultata, odnosno preciznosti metode. Ona ima teorijsku osnovu i može se podvrgnuti statističkoj interpretaciji, što nije slučaj s prosječnom devijacijom.

Standardna devijacija se izračunava prema jednadžbi

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (7)$$

Ova jednadžba je striktno primjenljiva samo u slučaju da se radi o beskonačno velikom broju mjerenja iste veličine čija je srednja vrijednost μ . U praksi se, međutim, redovito vrši ograničen broj mjerenja, a srednja vrijednost tog ograničenog broja mjerenja je $\bar{X}$, i ne postoji garancija da će μ i $\bar{X}$ biti identični. Zato, se za razliku od σ , kod ograničenog broja eksperimentalnih mjerenja za standardnu devijaciju takovog niza mjerenja uvodi drugi znak - s , i ona se izračunava pomoću jednadžbe

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (8)$$

Veličina $(n-1)$ u nazivniku ove jednadžbe naziva se **brojem stupnjeva slobode**. Za brže izračunavanje standardne devijacije mogu se primjenjivati i slijedeći potpuno ekvivalentni izrazi

$$s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - n\bar{x}^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n-1}} \quad (9)$$

od kojih prvi odgovara za slučaj kada je srednja vrijednost $\bar{x}$ poznata, a drugi kada srednja vrijednost $\bar{x}$ nije poznata.

Standardna devijacija s je, prema tome, samo ocjena prave standardne devijacije σ , kao što je i srednja vrijednost $\bar{x}$ ocjena prave vrijednosti μ . Povećanjem broja izvršenih mjerenja, $s \rightarrow \sigma$, a $\bar{x} \rightarrow \mu$. Kada je broj određivanja veći od 25-30, izračunata s je izvrsna aproksimacija za σ .

Relativna standardna devijacija koja se nekad naziva i **koficijentom varijacije**

često se primjenjuje za izražavanje preciznosti i data je izrazom $\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$.

U statistici se za opisivanje preciznosti vrlo široko koristi i kvadrat standardne devijacije - s^2 , poznat kao **varijacija**.

Nalaženje standardne devijacije i varijacije rezultata prikazano je na primjeru u tablici 2.2.

Tablica 2.2. Primjer određivanja standardne devijacije i varijacije

n	x_i/mg	$d_i = (x_i - \bar{x})/\text{mg}$	$d_i^2 = (x_i - \bar{x})^2/\text{mg}^2$	x_i^2/mg^2
1	10,8	+ 0,02	0,0004	116,64
2	10,7	- 0,08	0,0064	114,49
3	10,8	+ 0,02	0,0004	116,64
4	10,7	- 0,08	0,0064	114,48
5	10,9	+ 0,12	0,0144	118,81
$n = 5$	$\bar{x} = 10,78 \text{ mg}$ $\sum x_i = 53,9 \text{ mg}$	$\bar{d} = 0,06 \text{ mg}$	$\sum d^2 = 0,0280 \text{ mg}^2$	$\sum x_i^2 = 581,07 \text{ mg}^2$

2.1.1.7. Greške uzorkovanja

Uzimanje reprezentativnih uzoraka, obrada i priprema primarnog uzorka i redukcija do analitičkog uzorka je jedan od najvažnijih zadataka koji prethodi ispitivanju. Praktično moramo se zadovoljiti sa vrlo malom količinom uzorka,

koja ne iznosi više od 0,1-2 ‰ (promila) u primarnoj fazi odnosno 0,001 ‰ u sekundarnoj fazi (analitički uzorak). Koliki je značaj uzimanja reprezentativnih uzoraka može najbolje ilustrirati slijedeći primjer: ako uzmemo iz SM (Siemens-Martin-ove) peći uzorak iz mase 10^5 kg u količini koja predstavlja predprobu, to je količina uzorka od oko 0,3-0,5 kg. Poslije brušenja ili struganja uzima se količina koja odgovara masi od 10^{-2} kg. Od te količine laborant uzima 1 g za određivanje karbona i nakon par minuta javlja podatke o sadržaju karbona u analizi. Znači uzorak na osnovu kojeg je napravljena analiza iznosi 10^{-8} dijelova mase koju predstavlja ($10^{-3}/10^5$).

Greške koje potječu od uzorkovanja su: zamjena uzorka, uzorak koji ne odgovara isporučenoj robi, primaran uzorak nije reprezentativan.

2.1.1.8. Osjetljivost ispitivanja (granica detekcije, analitička osjetljivost, tragovi određivanja)

Pod pojmom ***osjetljivosti metode*** (reakcije) podrazumijeva se, najmanji signal neke fizikalne pojave vezane za prisustvo minimalne koncentracije elementa koji se u uzorku određuje ili najmanja količina reagencije koja je potrebna za izazivanje potrebne reakcije.

Metoda je to osjetljivija što je manji signal potreban za pobuđivanje minimuma koncentracije komponente koja su određuje instrumentalnim metodama, odnosno, reakcija je to osjetljivija čim je manji otkriveni minimum supstance u “klasičnim” mokrim analitičkim postupcima. U instrumentalnim metodama osjetljivost varira od elementa do elementa, od metode do metode, od postupka do postupka, od instrumenta do instrumenta. Općenito, može se reći da osjetljivost ispitivanja postaje sve veća, odnosno da se u trendovima razvoja novih analitičkih postupaka posebno mjesto posvećuje osjetljivosti metode i postupaka analize.

Osjetljivost istog elementa istom metodom i postupkom znatno varira, zavisno od osnove (matriksa) u kome se osnovni element određuje. Rendgenskom fluorescentnom analizom npr. za različite elemente i matrikse varijacije donje granice detekcije kreću se od

- 0,1 ‰ - za vrlo lake elemente u teškom matriksu do
- 0,00001 - za teške elemente u lakom matriksu.

Isti element, npr. fosfor rendgenskom fluorescentnom analizom u ulju ima granicu detekcije 4 ppm, odnosno u najlonu 16 ppm.

Obično se granica detekcije definira kao dvostruki ili trostruki signal pozadine (ili dvostruki ili trostruki vrh pozadine). Ako se u prvom slučaju (dvostruki signal) prihvatiti kao moguća definicija, tada statističkim terminom rečeno, koncentracija elementa na granici detekcije može se odrediti sa koeficijentom varijacije od 50 %.

Granica detekcije C_L izračunava se iz intenziteta pozadine (fona) većim brojem mjerenja fona sa dobrom reproduktivnošću (najmanje 10 mjerenja)

$$D_g = C_L = 3\sqrt{\sigma_0} \quad (10)$$

gdje je:

D_g = donja granica

σ_0 = srednja vrijednost većeg broja mjerenja pozadine

Međutim, u spektrofotometrijskoj analizi kao i kod metoda rada iz otopina uz slijepu probu često puta se za granicu detekcija uzima obrazac

$$D_g = C_L = 3\sqrt{\sigma_0} + \bar{X}_B \quad (11)$$

gdje je:

$D_g = C_L$ = granica detekcije

σ_0 = standardna devijacija slijepe probe

$\bar{X}_B$ = srednja vrijednost slijepe probe.

Kod ocjenjivanja osjetljivosti metode postoje slijedeći kriteriji:

- apsolutna i relativna osjetljivost i
- minimalna i maksimalna granica

Pod **apsolutnom osjetljivošću** podrazumijeva se minimalna količina elementa koja je neophodna za registraciju analitičkog signala koji potvrđuje prisustvo tog elementa. Veličina apsolutne osjetljivosti odnosi se na određivanje čistog elementa (bez prisustva drugih elemenata) i izražava u težinskim (grami, mikrogrami) ili rjeđe u molarnim jedinicama (broj molova).

Pod **relativnom osjetljivošću** podrazumijeva se minimalna koncentracija elemenata u uzorku koja obezbjeđuje analitički signal dovoljan za registraciju. Količina jedinjenja pri tome nije ograničena. Relativna osjetljivost izražava se u

težinskim procentima ili u ppm (part pro million). Koncentracija jednaka ppm odgovara 10^{-4} %.

U tablici 2.3. dati su neki primjeri granica detekcije metodom ICP (inducirana kuplirana plazma).

Tablica 2.3. Pregled granica detekcije (ppm) za vodene otopine pomoću ICP

<i>Element</i>	<i>Granica detekcije</i>		<i>Element</i>	<i>Granica detekcije</i>	
	<i>ppm</i>	<i>%</i>		<i>ppm</i>	<i>%</i>
Al	0,01	10^{-6}	Fe	0,005	$5 \cdot 10^{-7}$
As	0,2	$2 \cdot 10^{-5}$	Mg	0,001	10^{-7}
Bi	0,1	10^{-5}	Mn	0,002	$2 \cdot 10^{-7}$
Cd	0,01	10^{-6}	Si	0,03	$3 \cdot 10^{-6}$
Cu	0,001	10^{-7}	W	0,02	$2 \cdot 10^{-5}$
Ge	0,25	$25 \cdot 10^{-4}$	V	0,02	$2 \cdot 10^{-5}$
Au	0,1	10^{-5}	Zn	0,025	$25 \cdot 10^{-4}$

Prema navedenim podacima u tablici 2.3. najnižu osjetljivost ima germanij (0,25 ppm), a najvišu osjetljivost (najnižu granicu detekcije) imaju bakar i magnezij 0,001 ppm odnosno 10^{-7} %.

3. OPTIČKA SPEKTROMETRIJA

U brojnoj grupi instrumentalnih metoda ispitivanja posebno mjesto pripada metodama koje počivaju na osobinama interakcije materije i zračenja i koje jednim imenom nazivamo spektrometrijskim metodama. Veoma je široko područje koje obuhvataju ove metode i veliki je broj metoda do sada razvijen. Može se slobodno reći da se one danas najšire primjenjuju, kako u industrijskoj

kontroli kvaliteta, tako i u znanstvenim istraživanjima posebno u identificiranju novih sintetskih spojeva, ili u ispitivanju svemirskih prostranstava.

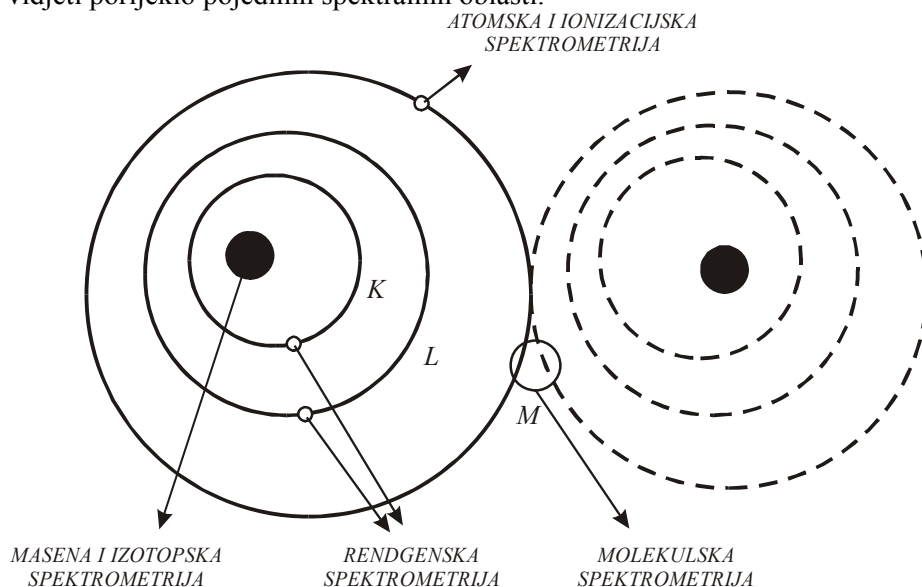
Niz energetskih promjena koje se dešavaju na atomu, ili molekuli neke materije kao što su emisija ili apsorpcija zračenja, mogu se registrirati. Na osnovi emitiranog ili apsorbiranog zračenja koje je karakteristika materije može se izvršiti identifikacija. Intenzitet emitiranog, odnosno apsorbiranog zračenja je mjera količine (koncentracije) materije.

Spektrokemijska analiza obuhvata sve metode koje određivanje kemijske prirode supstanci zasnivaju na ispitivanju spektralnog sastava emitiranog, apsorbiranog ili rasutog zračenja. U zavisnosti od tipa spektra, spektrokemijska analiza se dijeli na emisijsku, apsorpcijsku, ramansku itd.

Osnova za primjenu spektara u analitičke svrhe je njihova zavisnost od prirode supstance. Frekvencija emitiranog zračenja služi za identifikaciju atomske vrste od koje potječe, dok je intenzitet zračenja srazmjeran njenoj količini.

Ove dvije osobine čine osnovu kvalitativne i kvantitativne spektrokemijske analize.

Na slici 3.1. prikazan je model atoma, odnosno molekule iz kojeg se jasno može vidjeti porijeklo pojedinih spektralnih oblasti.

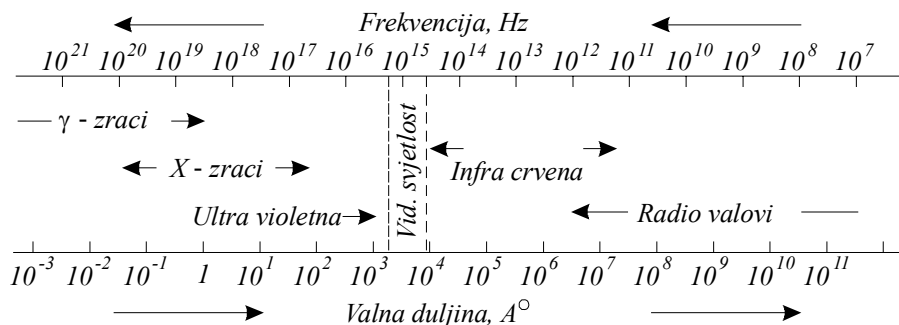


Slika 3.1. Podjela spektrometrijskih metoda po porijeklu zračenja.

Energija prijelaza koja se karakterizira kvantnom energijom ($h \cdot \nu$) je najveća iz nuklearnih reakcija (najveći kvant - najveća frekvencija (učestalost) i najmanja valna duljina - gama zraci), a najmanja energija pripada zvučnim valovima.

3.1. Spektar

Spektar je niz zračenja uređen prema valnim duljinama. Utvrđeno je da elektromagnetna zračenja obuhvataju valne duljine svih vrijednosti u intervalu od hiljadu kilometara do bilionitih dijelova (10^{-12}) jednog milimetra. Potpuni elektromagnetni spektar trebao bi obuhvatiti sva ova zračenja, poredana u nizu od najdužih do najkraćih valova. Međutim, ne postoji ni jedan instrument koji bi bio u stanju da razloži u spektar cjelokupno zračenje, koje sadrži sve valne duljine. Zbog toga se elektromagnetni spektar dijeli u razne “oblasti” prema tipovima instrumenata koji mogu proizvesti i otkrivati valove različitih duljina. Elektromagnetski spektar (odnosno oblasti) je prikazan na slici 3.2.



Slika 3.2. Elektromagnetski spektar

U pogledu spektrometrijskih metoda, koje će biti ovdje razmatrane posebno mjesto bit će posvećeno optičkom dijelu spektra (ultraljubičasti, vidljivi i infra crveni dio) od 100 do 2000 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), kao i rendgenskom dijelu spektra zračenja od 0.01 do 2 nm.

Ispitivanjem osobina energije zračenja potvrđena je njena dvostruka priroda. Energija zračenja predstavlja skup elementarnih čestica kvanata energije ili fotona, a osim toga ima i valnu prirodu.

Energija zračenja se prostire u obliku valova. Jedan elektromagnetni val se sastoji od oscilirajućeg električnog polja i sličnog magnetnog polja koja su tako povezana da njihovo postojanje zavisi jedno od drugog.

S obzirom da je energija zračenja predstavljena slijedećim obrascem

$$E = h \cdot \nu \quad (12)$$

a veza između frekvencije, brzine svjetlosti i valne duljine data odnosom

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (13)$$

gdje su:

E = energija kvanta

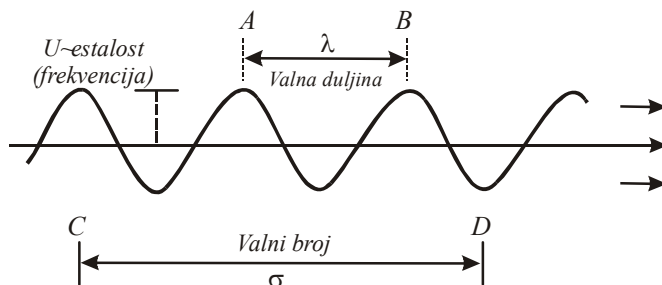
h = Planck-ova konstanta = $6,63 \cdot 10^{-34}$ Js

c = brzina svjetlosti u vakuumu = $3,0 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$ ($299792458 \text{ ms}^{-1}$)

ν = frekvencija - predstavlja broj oscilacija u sekundi koju ima elektromagnetni val; izražava se u hercima ($1\text{Herz} = 1\text{Hz} = 1\text{cikl/s}$). Frekvencija je vezana sa λ jednačbom $\lambda \cdot \nu = c$. Međutim, frekvencije imaju, u vidljivoj oblasti vrlo velike brojne vrijednosti (4 do $7,5 \cdot 10^{14}$) i zbog toga je mnogo zgodnije upotrebljavati izvjesni manji broj tzv. **valni broj σ** .

λ = valna duljina = rastojanje između uzastopnih maksimuma na valnoj funkciji koja predstavlja elektromagnetni val. Valna duljina λ je obrnuto proporcionalna frekvenciji zračenja. Valna duljina izražava se u nanometrima (10^{-9} m). Ranije, do stupanja SI sistema jedinica, valna duljina se izražavala kao angstrom ($1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm}$).

Na slici 3.3. predstavljen je odnos između frekvencije, valne duljine i valnog broja.



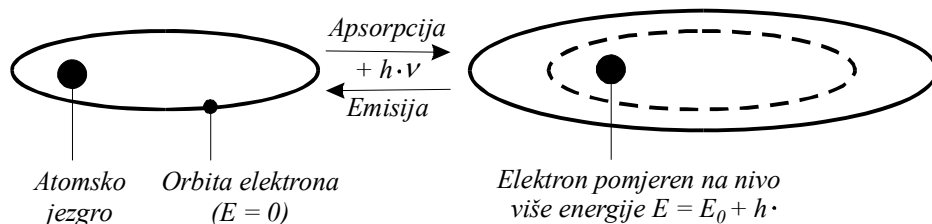
Slika 3.3. Odnos valna duljina, frekvencija i valni broj

Valni broj σ (sigma) upotrebljava se ponekad umjesto valne duljine, a predstavlja broj valova po centimetru putanje u vakuumu. λ i σ su vezani jednadžbom $\lambda \cdot \sigma = 10^8$; (λ izražena u Å ili nm, a σ u recipročnim centimetrima, cm^{-1}).

3.2. Optička spektrometrijska analiza

Dio elektromagnetskog spektra koji obuhvata ultraljubičastu, vidljivu i infracrvenu oblast nazivamo **optičkom spektrometrijom** jer se razlaganje polikromatskog i dobivanje monokromatskog zračenja izvodi pomoću prizmi i rešetki napravljenih od stakla, kvarca itd. Po svom porijeklu, u ovaj dio elektromagnetskog zračenja spadaju atomski, ionizacijski i molekulski spektar. Po vrsti može biti **emisijski i apsorpcijski optički** spektar.

Ako pobudimo atom nekog elementa dovođenjem odgovarajućeg kvanta energije, on će iz stacionarnog stanja (E_0) preći u pobuđeno stanje ($E = E_0 + h\nu$). Prilikom emisije, atom će emitirati taj isti kvant koji je karakterističan za element koji apsorbira. Dakle, ovdje već imamo vezu između atomske emisije (AE) i atomske apsorpcije (AA). Ta veza prikazana je na slici 3.4.



Slika 3.4. Prijelaz između dva energetska stanja

Dakle, atom u nepobuđenom stanju plus foton uzet ekscitiranom atomu je osnov emisijske spektroskopije (ES), suprotan proces je osnova atomsko-apsorpcijske spektrofotometrije (AAS). Dio dobivene ν energije je upotrebljen na pobuđivanje atoma, koji vraća energiju u obliku energije zračenja na karakterističnoj valnoj duljini za svaki element. Ova energija zračenja se transmitira u svim pravcima, ali spektrometar “opaža” samo jedan dio transmitiranog svjetla koji ulazi kroz pukotinu duž optičke osi.

O detaljima emisijskih i apsorpcijskih karakteristika optičkog zračenja bit će više riječi kod opisa tih spektrokemijskih metoda određivanja.

Dalje podjele spektrokemijskih metoda određivanja, posebno emisijskih optičkih metoda idu na dva načina:

- na osnovi izvora pobuđivanja (plamen fotometrija, induktivno spregnuta plazma - ICP)
- na osnovi receptora i detektora zračenja (oko u spektroskopiji, fotoemulzija u spektrografiji; fotočelija u “kvantometriji”).

3.2.1. Emisijska optička analiza

Emisijska optička spektrometrijska analiza je najraširenija skupina metoda za ispitivanja materija i supstanci anorganskog porijekla, kao i primjesa u organskim supstancama.

Spektroskop je jedan od najstarijih instrumenata primjenjen prije 140 godina, a spektroskopiji kao metodi treba zahvaliti otkriće nekoliko elemenata.

Spektroskopija je bila prva metoda koja nam je dala podatke o spektrima nebeskih tijela (Sunce, Venera, Mars). I danas u kontroli tehnoloških procesa u industriji, spektralne optičke emisijske metode u analizama su veoma široko primijenjene. U metalurškim i metaloprerađivačkim poduzećima u svijetu, ova skupina metoda ispitivanja zajedno sa rendgeno fluorescentnom analizom predstavlja 60 - 80 % ukupnog broja određivanja.

Koji su razlozi utjecali da ovaj vid kemijske analize dobije ovako značajno mjesto u kontroli tehnoloških procesa proizvodnje i obrade metala?

Na ovakvo brzo prihvatanje metoda emisijske spektralne analize utjecali su slijedeći faktori:

- dobivanje točnijih podataka za niske koncentracije legirajućih elemenata i nečistoća, u poređenju sa rezultatima “klasičnih” analitičkih kemijskih postupaka,
- minimalna količina uzorka koja je potrebna za analizu (pod specijalnim uvjetima 0,1 mg),
- mogućnost lokalne analize,
- vrijeme trajanja analize,
- simultanost određivanja (određivanje većeg broja elemenata pod istim uvjetima ekscitacije i registracije),
- cijena koštanja spektralne analize je znatno niža, u odnosu na mnoge druge važne analize.

Zajednička blok shema emisijskih spektralnih uređaja sa modalitetima obuhvata slijedeće komponente:

1. Kao **izvor ekscitacije** (pobuđivanja) u emisijskoj optičkoj spektralnoj analizi (EOSA) koristi se: plamen, luk, iskra, plazma, laser. Svaki od ovih izvora ima niz varijanti sa dosta promjenljivih parametara. Međutim, u analizi se koriste uvijek konstantni uvjeti pobuđivanja.
2. **Komponente za fokusiranje** predstavljaju sisteme leća i sočiva koji, sa ulaznim razrezom (slitom) do disperzijske komponente, čine primarni optički sistem. Pukotine ili razrezi predstavljaju otvore koji propuštaju polikromatsku svjetlost na rešetku ili prizmu, odnosno monokromatsku svjetlost na fotočeliju.
3. Veoma važna komponenta spektralnih uređaja je **prizma ili rešetka** čiji je zadatak da polikromatsku (bijelu) svjetlost razloži na seriju linijskih monokromatskih spektara.
4. **Prijemnik** je oko, fotografska emulzija i fotočelija (fotomultiplikator).
5. Posljednja zajednička komponenta u blok shemi spektralnih emisijskih optičkih uređaja je **registracija zračenja**. Ako se oko koristi kao receptor (400-700 nm), tada se registracija zračenja cijeni vizualno. Ako je zračenje snimljeno na fotografsku emulziju tada se fotometrijski mjeri gustina zacrtnjenja. Ako je zračenje primljeno na fotočeliju, tada se registracija na pisaču izvodi pomoću fotoelektrične struje.

3.2.2. Izvori zračenja (pobuđivanja)

Izvori zračenja koji se koriste u spektroskopiji služe za prevodjenje uzoraka iz kondenzirane faze u plinovitu, i za ekscitiranje spektra plinske faze. U nekim slučajevima (npr. pri analizi plinova) prva operacija je isključena, a ponekad se ona vrši nezavisno od izvora. Energija neophodna za isparavanje uzorka i za ekscitaciju spektra dobiva se ili električnim pražnjenjem između elektroda (luk, iskra) ili se oslobađa pri sagorijevanju (plamen). Svaki od ovih izvora ima posebna svojstva, što ga čini pogodnim za rješavanje određenih spektrokemijskih problema.

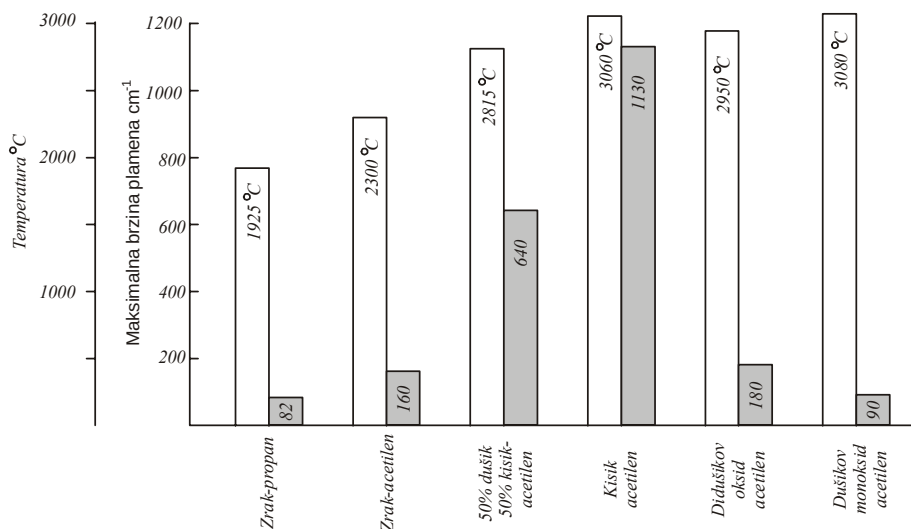
3.2.2.1. Plamen

Plamen je bio prvi izvor svjetlosti u spektrokemijskoj analizi. Zbog dobrih osobina, u koje spadaju stabilnost, mogućnost promjene temperature u relativno širokim granicama, kao i jednostavne tehnike rada, plamen se i danas vrlo široko koristi. Uža oblast spektrokemije koja koristi plamen za ekscitaciju, naziva se spektrometrija plamena.

Temperatura i plinski sastav su osnovne karakteristike plamena i one opredjeljuju disocijaciju uvedenih ili u plamenu nastalih jedinjenja. Obje te karakteristike zavise od odnosa gorivo- oksidans i količine utrošene otopine (količine utrošenog otopljenog uzorka).

Radi razjašnjenja osobina plamena kao izvora za ekscitaciju spektra elemenata razmotrimo podrobnije strukturu i uvjete njegovog formiranja. Razlikuju se dvije vrste plamenova: plamen plinova pomiješanih sa zrakom i kisikom i difuzijski plamen, kod kojeg gorivi plin ne sadrži kisik pa se gorenje vrši uslijed difuzije kisika iz okolne atmosfere. Za analitičke svrhe se obično koristi plamen prve vrste.

Na slici 3.5. date su temperature i maksimalne brzine protoka plina za različite tipove plamena.



Slika 3.5. Temperature i maksimalne brzine protoka plina za različite tipove plamena.

Dakle, plamenovi koji se koriste u spektrokemijskoj analizi imaju temperaturu od 1000°C do 3100°C. Najčešće se koriste acetilen-zrak (2150°-2400° C) i acetilen-kisik (3100°C).

Spektar plamena je siromašan linijama, jer se pojavljuju samo linije sa potencijalom ekscitacije do oko 5 eV, a najintenzivnije su linije do 3,5 eV. Plamen se koristi za ekscitaciju velikog broja elemenata, ali najčešće alkali i zemnoalkalnih metala. Pored linija u plamenu se ekscitiraju i intenzivne molekulske trake molekula i radikala OH, CH, C₂ i nekih oksida metala. Detaljnije o osobinama plamena i njegove primjene bit će više riječi u poglavlju 5 - Spektrometrija plamena.

3.2.2.2. Električni luk

U spektrokemijskoj analizi lučno pražnjenje je jedan od najvažnijih ekscitacijskih izvora. Koristi se za analizu različitog materijala u čvrstom i tečnom stanju. Najširu primjenu ima u analizi geoloških materijala.

3.2.2.2.1. Luk istosmjerne struje

Luk se dobiva prolaskom struje jačine nekoliko ampera između elektroda s razlikom potencijala od nekoliko desetina volti. Pobuđivanje atoma, ili molekula, može se smatrati čistim termičkim izvorom s ekvivalentom srednjeg reda temperature između 3500-8000 K.

S obzirom na ovako visoku temperaturu, spektar luka, slično spektru plamena, sastavljen je iz atomskih i molekulskih spektara, ali znatno je bogatiji od spektra plamena s obzirom na veći broj novih prijelaza. No, spektar luka, pored linija neutralnih molekula i atoma ima i izvjestan broj ionizacijskih spektara. Ovo se dešava u oblastima bliskim elektrodama, gdje nema ravnoteže između temperature plina i temperature elektrona (elektronskog oblaka), pa je stupanj pobuđivanja viši, što rezultira ionizacijskim spektrima.

Paljenje luka vrši se dodiranjem elektroda ili propuštanjem visokofrekventnog pražnjenja između elektroda iz jednog pomoćnog izvora.

Luk se formira između elektroda napravljenih od ispitivanog materijala, ili se neprovodna supstanca stavlja u krater ugljenih i metalnih elektroda. Luk između ugljenih elektroda osigurava isparavanje supstanci najrazličitije vrste uvođenjem ovih u krater, obično pozitivne elektrode. Pogodni uvjeti ekscitacije i intenzivno isparavanje materijala u međuelektrodni prostor osiguravaju nisku granicu detekcije određivanja pomoću luka. Izvor je pogodan za ekscitaciju atomskih linija većine metala i ionskih linija nekih elemenata s niskim ionizacijskim potencijalom. Izuzetak su elementi s visokim potencijalom ionizacije, kao što su karbon, sumpor i plinovi. U spektru luka, kao što smo rekli, pojavljuju se molekulski spektri-trake, od kojih su najintenzivnije one koje daju molekule sa stabilnim vezama. Često se javljaju i trake stabilnih oksida.

Ponekad se radi sa lukom u atmosferi dušika, vodika, argona ili helija. U većini slučajeva, luk u ovim atmosferama daje višu temperaturu, pa prema tome i viši stupanj pobuđivanja. Pri sniženom tlaku, luk daje viši stupanj pobuđivanja nego u zraku.

Kao izvor ekscitacije za spektralne svrhe, luk ima niz prednosti: jeftiniji je, jednostavniji po konstrukciji i može raditi sa elektrodama iz bilo kakvog provodnika. U čistim elektrodama lako se spektrokemijski određuju male količine primjesa.

Rijetki materijali, ili soli koje ne provode struju, mogu se smjestiti u dubinu elektroda; otopine mogu biti osušene na grafitnim ili bakarnim elektrodama. Ali za radove kod kojih je važno imati isti relativni intenzitet spektralnih linija, posebno u kvantitativnoj spektrokemijskoj analizi, luk sa stabilnom strujom ne daje konstantne i reproduktivne rezultate kao neki drugi izvori. Pomjeranje i

fluktuacija gorenja luka utječe na promjenu brzine volatilizacije (isparavanja) materijala elektrode.

Ako su u elektrodi prisutni različiti elementi, njihove relativne brzine volatilizacije će se mijenjati u odnosu na temperaturu isparavanja tih elemenata. Druge posljedice fluktuacije luka javljaju se sa promjenom u volumenu i površini lučnog pražnjenja, koji zajedno sa temperaturnim fluktuacijama vode do samoapsorpcije linija eksitiranih u luku. Ipak, pri uvjetima pravilnog izbora oblika elektrode i odgovarajućih uvjeta gorenja luka, luk istosmjerne struje koristi se sa uspjehom u spektrokemijskoj analizi.

3.2.2.2.2. Luk izmjenične struje

Neki nedostaci istosmjernog luka mogu se izbjeći ako se koristi visokovatni luk izmjenične struje, koji su prvi predložili Duffendach i Thompson za kvantitativnu spektrokemijsku analizu. Glavna prednost u odnosu na luk istosmjerne struje je u tome što ne dolazi do pregrijavanja elektroda - efekt koji je od posebnog značaja kod analiza metala i legura koje se tope na nižim temperaturama.

Ovaj luk je komplikovaniji od luka istosmjerne struje, ali je stabilniji, zbog čega su i rezultati dovoljno reproduktivni, pa se veoma široko primjenjuje za kvantitativnu spektralnu analizu.

3.2.2.3. Električna iskra kao izvor pobuđivanja

Izvor koji u praksi emisijske spektralne analize daje više energije ekscitacije nego luk, je bez sumnje električna iskra sa nizom različitih modifikacija. U svim shemama električne iskre koje se danas primjenjuju u spektralnoj analizi osnovna komponenta je sekundarni visokonaponski transformator (10.000 - 50.000 V) s uzorcima za analizu u obliku elektroda koji su pričvršćeni, i izolirani na držačima elektroda - stativima. Visoki gradijent potencije koji nastaje pri visokom naponu i analitičkom otvoru iskre, izaziva hladnu emisiju elektrona sa negativne elektrode, gdje u osnovi i počinje pražnjenje iskre. Energija zahvaljujući vlastitom kapacitetu kola održava slabu iskru male svjetlosne jačine, pri čemu se izlučuju uglavnom atomi plina iz okolne atmosfere, a ne materijal elektroda. Zato se ovdje mora priključiti kondenzator koji znatno povećava struju pražnjenja koja potiče pri pražnjenju - proboju iskre. Poslije toga u kolu iskre dolazi do naizmjeničnog pražnjenja.

Spektar koji se dobiva pri ovoj vrsti pražnjenja pripada neutralnim i ioniziranim atomima elektrodnog materijala.

Za analizu čvrstog provodnog materijala elektrode se prave od samog materijala. Spektar neprovodnika ili otopina može se dobiti unošenjem ovih supstanci u razmak između elektroda. Jedna od elektroda može biti i sama provodna otopina.

U poređenju sa iskrom, luk u većini slučajeva daje veću osjetljivost, izgara veću količinu uzorka, zahtjeva jednostavniju električnu shemu nego iskra, i ne radi se sa opasno visokim naponima. Iskra zahtjeva nešto manju kontrolu nego luk, može se raditi sa manjom količinom uzorka, a da se pri tom ne traži naročito velika osjetljivost. Pri dokazivanju različitih elemenata svi dijelovi luka ili iskre ne pružaju podjednaku osjetljivost. Do ovoga dolazi uslijed različitog sastava luka i iskre: molekule se lako disociraju, najviše se javljaju u vanjskim slojevima, neionizirani atomi se nalaze uglavnom u blizini elektroda, a ionizirani atomi u blizini negativne elektrode.

3.2.2.2.4. Ostali izvori zračenja

Za spektralnu analizu plinskih smjesa, plinova u metalima, kao i ekscitaciju elemenata s visokim potencijalom ekscitacije koriste se plinska pražnjenja pri tlaku od 13,3 - 1333 Pa (odnosno 0,1 - 10 mm Hg). Za to se koriste ***cijevi sa tinjajućim pražnjenjem***.

U relativno nove ekscitacijske izvore u spektrokemijskoj analizi spadaju i tzv. **stabilizacijski lukovi**, čija se primjena zasniva na posebnim ekscitacijskim svojstvima stabilnog pražnjenja u atmosferi argona puferiranog alkalnim metalima. Izvori ovog tipa kombiniraju u sebi pored mogućnosti direktnog uvođenja otopina u pražnjenje, stabilnost plamena i dobre osobine luka. Luk se uspješno koristi za analizu otopina jer osigurava bolju reproduktivnost pri kvantitativnom određivanju i nižu granicu detekcije za veliki broj elemenata u poređenju sa običnim lučnim izvorima.

U novije vrijeme kao izvori u spektroskopiji koriste se **laseri**. Zahvaljujući osnovnim karakteristikama lasera: monokromatičnosti, usmjerenosti i velikoj snazi zračenja ova vrsta izvora koristi se za lokalnu analizu najrazličitijih čvrstih supstanci. Za ove svrhe koriste se čvrsti laseri, obično rubinski, koji emitiraju zračenje u crvenom dijelu spektra. Kada laserski snop udari u površinu, on se apsorbira i pretvara u toplotnu energiju. Dolazi do snažnog lokalnog zagrijavanja, isparavanja uzorka i formiranja tzv. mikroplazme. Mikroplazma se u analizi koristi na dva načina: u jednom slučaju ona služi kao svjetlosni izvor, a u drugom, koji se mnogo češće koristi, samo za isparavanje supstance, a ekscitacija se vrši u luku ili iskri.

4. SPEKTRALNI APARATI, OPTIČKI SISTEMI

Spektralni aparati omogućavaju razlaganje prema valnim duljinama, zračenja koje emitira izvor i koje pada na pukotinu (razrez, slit). Primjenjuju se tri tipa spektralnog razlaganja:

- prelamanje svjetlosti kod aparata s prizmom
- difrakcija svjetlosti kod aparata s difrakcijskom rešetkom i
- interferencija svjetlosti kod aparata velike moći razlaganja Fabri-Perotov etalon (Fabry--Perot) i Lumer-Gerkekova ploča (Lummer-Gehrcke)

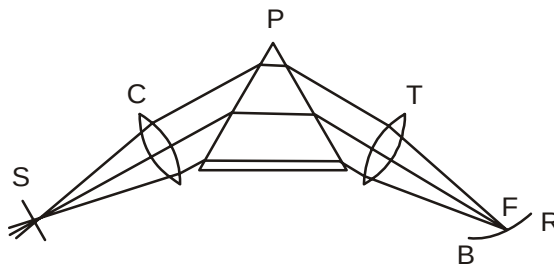
U spektrokemijskoj analizi najčešće se koriste prva dva tipa. Bez obzira na razliku u principu razlaganja, spektralni aparati imaju neke zajedničke elemente.

4.1. Osnovni elementi aparata

Svaki spektralni aparat ima tri osnovna dijela:

- kolimatorski dio s uskom pukotinom postavljenom u žiži objektiva klimatora
- disperzijski element (prizma ili rešetka) koji razlaže svjetlosni snop u niz zraka različite valne duljine
- kamerno sočivo (leća) koje u svojoj žižnoj ravni skuplja monokromatske zrake, dajući monokromatske slike ulazne pukotine.

Sveukupnost ovih slika (diskretna ili kontinuirana u zavisnosti od vrste zračenja) naziva se **spektar**. U žižnoj ravnini može se postaviti foto-ploča, kod fotografske registracije spektra, okular kod vizualnog posmatranja. Na slici 4.1. prikazan je optički sistem jednostavnog spektroskopa:



Slika 4.1. Optički sistem spektroskopa, S - pukotina; C - kolimatorsko sočivo; P - prizma; T - kamerno sočivo; F - krivulja duž koje su različite valne duljine spektra u žiži; B - plavi ili kratkovalni dio; R - crveni ili dugovalni dio spektra.

U današnje vrijeme spektroskopi se izrađuju vrlo različitih tipova i izvjesna sloboda izbora moguća je čak ako je potreban i univerzalni instrument. Pri izboru odgovarajućeg tipa aparata od prvorazrednog značaja su njegove slijedeće karakteristike:

- oblast valnih duljina u kojoj se on može koristiti
- veličina njegove disperzije
- promjena disperzije sa valnom duljinom
- moć razlaganja i
- jasnost spektra koju on daje

Karakteristike drugorazrednog značaja su:

- odsutnost rasute svjetlosti i lažnih linija
- poseban oblik i veličina dobivenih spektralnih linija
- lakoća rukovanja aparatom

4.1.1. Disperzija

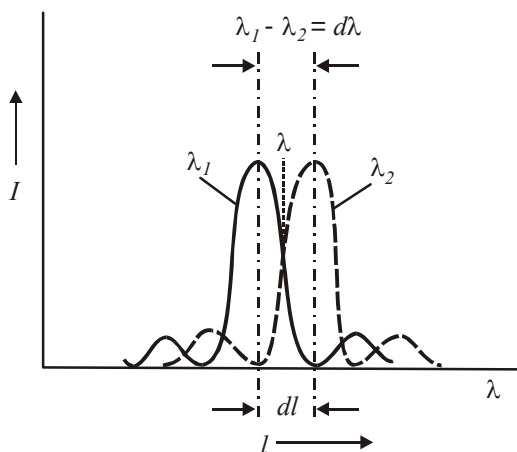
Disperzija spektroskopa pokazuje u kojoj mjeri dotični aparat razlaže svjetlost u prostoru prema valnim duljinama. Tako npr. ako imamo podatak 30 Å/mm znači da je disperzija mala, dok 1 Å/mm odgovara relativno velikoj disperziji. Kod instrumenata sa prizmom disperzija se znatno mijenja sa valnom duljinom i kao posljedica toga svaki pojedini instrument može se upotrebljavati samo u relativno ograničenoj oblasti valnih duljina. Aparati sa prizmom primjenjuju se

uglavnom za dobivanje jednostavnih emisijskih i apsorpcijskih spektara. Spektroskopi sa difrakcijskom rešetkom imaju mnogo ujednačeniju disperziju nego aparati sa prizmom, a jedna jedina rešetka može se upotrijebiti da obuhvati vrlo široku spektralnu oblast.

Glavni nedostatak većine instrumenata sa difrakcijskom rešetkom je u tome što oni pokazuju astigmatizam.

4.1.2. Moć razlaganja

Za dvije spektralne linije, jednakog intenziteta smatra se da su razložene kada difrakcijski maksimum jedne pada na prvi difrakcijski minimum druge, slika 4.2.



Slika 4.2. Raspodjela intenziteta na difrakcijskim slikama dviju spektralnih linija valnih duljina λ_1 i λ_2 koje su upravo razložene kao funkcija linearnog položaja l na spektru. (Moć razlaganja je $\lambda/d\lambda$, a linearna disperzija je $dl/d\lambda$)

Disperzija i moć razlaganja često se zamjenjuju. Disperzija određuje približno mjesto u spektru na koje će pasti svjetlost date valne duljine. Moć razlaganja određuje u kojoj će mjeri ova svjetlost biti razdvojena od svjetlosti drugih valnih duljina, koje padaju blizu nje.

Spektralni aparati mogu se klasificirati prema disperzijskom elementu (aparati s prizmom i aparati s difrakcijskom rešetkom) i prema registraciji spektara:

- vizualna registracija - spektroskopi
- fotografska registracija - spektrografi
- fotoelektrična registracija - monokromatori i polikromatori

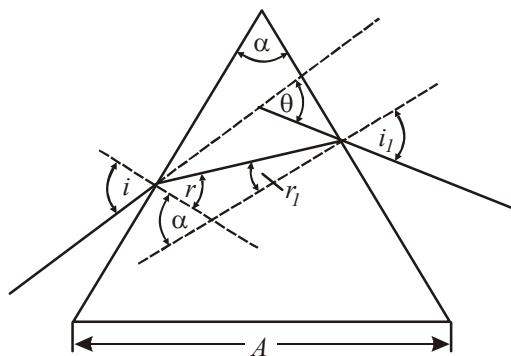
Spektroskopi i spektrografi omogućavaju jednovremeno posmatranje ili registriranje spektra u širokoj spektralnoj oblasti; monokromatori i polikromatori izdvajaju jednu ili više spektralnih linija.

Monokromatori, snabdjeveni uređajem za “skaniranje spektra” fotoelektričnom detekcijom i pisačem, tzv. spektrometri, omogućavaju registraciju širokog spektralnog područja.

4.2. *Prizma*

Izbor materijala za izradu prizmi i drugih optičkih detalja zavisi od njegovih optičkih svojstava i spektralne oblasti za koju je instrument namijenjen. Za rad u vidljivoj oblasti spektra koriste se prizme izrađene od raznih vrsta stakla (kron, flint, kalcij - fluorid, kamena sol, silvin). Stakla apsorbiraju zračenja kraća od 360 nm, te se za rad u ultravioletnoj oblasti (do oko 190 nm) koriste prizme izrađene od kristalnog kvarca.

Prizma razlaže svjetlost na zrake različite valne duljine. Pri prolasku svjetlosti kroz prizmu zraka mijenja svoj pravac kao što se vidi na slici 4.3. Kut između prvobitnog pravca i pravca zrake poslije prolaska kroz prizmu naziva se **kut skretanja**. Njegova veličina zavisi od prelomnog kuta α koji zaklapaju prelomne strane, indeksa prelamanja materijala prizme i upadnog kuta - i .



Slika 4.3. Prolaz zrake kroz trostranu prizmu

Najčešću primjenu nalaze trostrane prizme s prelomnim kutom od 60° . Staklene prizme se izrađuju iz jednog komada, a kvarcne iz dva (prizma Cornu) da bi se kompenziralo dvojno prelamanje. Kod autokolimacijskih aparata upotrebljavaju se prizme **Litrov** (Litrow) s prelomnim kutom od 30° , kod kojih jedna grana

(veća kateta) služi kao ogledalo. Kod ručnih spektroskopa upotrebljava se *Amičijeva* (Amici) prizma koju čini komplet od 3 - 5 staklenih prizmi koje imaju različite disperzije. Prizme su izabrane tako da srednji dio spektra prolazi kroz njih bez znatnijeg skretanja.

4.3. Optička rešetka - difrakcijska rešetka

Difrakcijska rešetka upotrebljava se već više od 100 godina. Međutim, sve njene mogućnosti nisu dugo bile iskorištene zbog teškoća pri izradi i reprodukciji većeg broja visokokvalitetnih rešetki. Danas pak, mnoge rešetke u mnogo čemu imaju prednosti nad prizmama. Difrakcijska rešetka se sastoji u suštini od velikog broja blisko poredanih ureza, ili difrakcijskih linija. Što je veći broj - N ovih ureza, teoretski je veća i moć razlaganja rešetke. Ukoliko su difrakcijske linije bliže jedna drugoj, utoliko je veća i disperzija rešetke.

Kod malih spektrometara i spektroskopa sa rešetkom obično se upotrebljavaju *transparentne rešetke*. One se sastoje od providnih pločica na kojima se nalaze hiljade difraktirajućih linija. Na vrlo grubim rešetkama može biti samo 200 linija po centimetru, dok fine, visokodisperzijske rešetke mogu imati i do 1200 ureza po centimetru.

Kod velikih spektrografa obično se primjenjuju *refleksijske rešetke*. Prve rešetke ovog tipa bile su narezivane na dobro uglačanim ravnim ili konkavnim ogledalima, od stakla, prevučenog aluminijem, ili na ogledalima od drugih materijala. Na taj način bilo je moguće izraditi rešetke sa konkavnim ogledalima prečnika 18 centimetara sa 180.000 ureza. Narezivanje velike difrakcijske rešetke predstavlja znatnu teškoću, pošto linije koje se narezuju oštirim dijamantom na uglačanu površinu moraju biti ravne, paralelne i podjednako udaljene jedna od druge. Standardni brojevi ureza na rešetki su približno 2000, 3000, 4000, 6000, 10000 i 12000 ureza po centimetru. Narezivanje velike rešetke može trajati dvije nedjelje i više, a za to vrijeme mašina koja narezuje mora stalno raditi ravnomjerno i pri konstantnoj temperaturi.

Narezana površina rešetke ima pravokutni oblik, pri čemu dužina ureza površine obično ne prelazi 5 cm, kod konkavnih rešetki i 10 cm kod ravnih rešetki.

Glavni nedostatak konkavnih rešetki je *astigmatizam* (iskrivljenost slike). U suvremenim spektralnim aparatima, umjesto originalnih rešetki, koriste se kopije tzv. "replike" koje se po kvalitetu ne razlikuju od originala, ali su znatno jeftinije.

Rešetke za ultravioletnu, vidljivu i blisku infracrvenu oblast spektra imaju obično 300, 600, 1200 ili 2400 ureza po centimetru.

4.4. Razrez (pukotina, slit)

Pošto je spektralna linija u stvari monokromatska slika razreza (pukotine) razrez je jedan od najvažnijih dijelova spektroskopa. Točnost sa kojom je on napravljen i sa kojom se može podešavati, određuje svojstva spektralnih linija. Zbog toga razrez može znatno utjecati na razlaganje. Potrebno je da se širina razreza može mijenjati. Kod finih instrumenata širina se može podešavati između 1 mm i 0,005 mm. Čeljusti razreza se obično rastavljaju pomoću kalibriranog zavrtnja koji radi nasuprot opruzi koja teži da sastavi čeljusti.

Da bi razmak između čeljusti davao linije pravilnog oblika, neophodno je da ivice čeljusti budu strogo pravolinijske, potpuno paralelne i da prednje površine čeljusti leže u istoj ravnini. Ivice čeljusti su tako zaoštrene da svjetlost koja se od njih odbija ne ulazi u spektroskop, a zaoštrena strana je okrenuta nasuprot snopu svjetlosti koji ulazi.

Najbolji razrezi su oni koji su tako napravljeni da se zatvaraju samo do dodira ivice, tako da se ivice njihovih čeljusti ne mogu oštetiti pri nepažljivom zatvaranju. Čeljusti trebaju biti napravljene od tvrdog i postojanog materijala, kao što je stielit ili visokokvalitetni nehrđajući čelik, koji se može dobro oštriti i glačati.

4.5. Podjela instrumenata i metoda u EOSA (emisijaska optička spektralna analiza)

Na početku izlaganja o spektrometrijskim metodama navedeni su princip i podjela instrumenata u EOSA. Po toj podjeli važe dva osnovna principa. Prvi princip podjela prema receptoru i registratoru; tu spadaju:

- spektroskopi
- spektrografi i
- kvantometri

i drugi princip podjela prema izvoru pobuđivanja gdje spadaju:

- plamen fotometri i
- plazma spektrometri

Pored navedenih instrumenata ovdje će biti obrađeni (pomenuti) i spektrometri sa “tape” uređajima i primjena lasera u analizi.

4.5.1. Spektroskopi, spektrometri , stilometri

Najstariji i najjednostavniji instrument s mogućnošću posmatranja spektra direktno okom nazivamo **spektroskopom**. Ako je uz okular ugrađena i skala obično ga nazivamo **spektrometrom**.

Odgovarajući instrument s određenom namjenom za ispitivanje legura nazivamo **stiloskop** odnosno **stilometar**.

Zajedničke komponente svih spektroskopa, kako ćemo ih u daljem tekstu nazivati, su:

- izvor ekscitacije (luk, iskra)
- sistem za disperziju svjetlosti (prizma ili rešetka)
- optički sistem (objektiv, okular)
- ulazne i izlazne pukotine (razrezi)

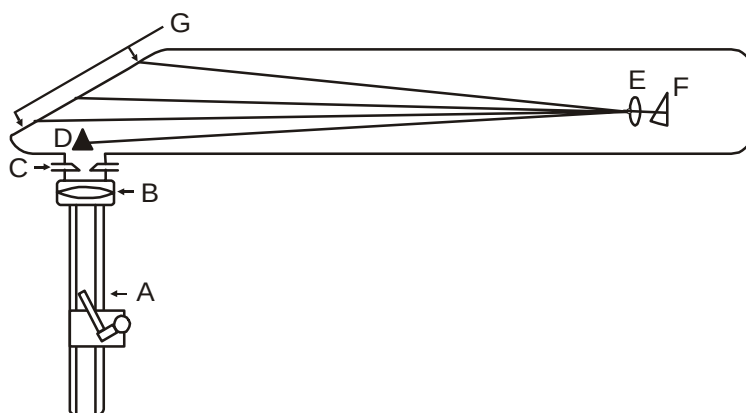
Prednost ovih instrumenata je u činjenici da na terenu vrlo brzo mogu dati orijentacijske podatke o kvaliteti materijala. Zbog toga se najčešće koriste kod sortiranja legura (npr. starog željeza), zatim ocjeni kvaliteta materijala koji je pogrešno klasificiran (zamjena materijala u skladištima ili pogonu). Uzorci mogu biti šipke, cijevi, poluge ili neki drugi oblik.

4.5.2. Spektrografi

U daljoj evoluciji instrumenata spektralne analize, obzirom da je u međuvremenu ispitivana mogućnost korištenja svojstava fotoemulzije, došlo je do konstrukcije novih tipova instrumenata sa registracijom na fotoemulziji. Ovaj razvoj omogućio je da se na mjesto okulara postavi kamera sa fotografskom pločom, a kasnije i filmom i da se odgovarajući dio spektra snimi. Ovaj tip instrumenata naziva se **spektrograf**, snimljeni spektar **spektrogram**, a metoda **spektrografija**. Obzirom na osjetljivost fotografske emulzije mogućnosti ispitivanja znatno su proširene

Spektrografi omogućavaju snimanje spektra u oblasti 100 - 1000 nm. Pored ove prednosti koja je izrazita u odnosu na primjenu spektroskopa, dalje prednosti su u činjenici da se rezultati mogu trajno pohraniti i da se po želji uvijek ponovo izvrši kontrola (ovo je prednost u odnosu na sve poznate metode kemijske kvalitativne i kvantitativne analize).

Nadalje, subjektivna ocjena očitavanja na okularu zamjenjena je objektivom, posmatranje spektra na projektoru i poređenje sa odgovarajućim tablicama znatno smanjuje greške kvalitativne analize, dok mjerenje gustine zacrnenja fotografske emulzije omogućava i egzaktnu kvantitativnu analizu sa relativnom greškom 1 - 10 % u odnosu na koncentraciju elementa u uzorku. Važno je napomenuti da je točnost ove analize to veća što je koncentracija elemenata koji se određuju manja, u poređenju sa “mokrim” klasičnim metodama kemijske analize. Postoji nekoliko različitih spektrografskih uređaja sa različitim optičkim rasporedom. Na slici 4.4. shematski je prikazan veliki kvarcni Hilger-ov spektrograf.



Slika 4.4. Shematski prikaz velikog Hilger-ovog kvarcnog spektrografa

Od izvora svjetla gdje je uzorak smještem u kućištu (A) svjetlost prolazi odgovarajući sistem sočiva za fokusiranje (B) koja fokusiraju svjetlost na pukotinu (razrez) (C). Svjetlost sa pukotine (C) pada na prizmu (D) koja ima zadatak da reflektira svjetlost preko leće kolimatora (E) koji svjetlost usmjerava na prizmu (F). Svjetlost se na prizmi disperzira u monokromatske svjetlosti, a pošto je stranica prizme prevučena tankim slojem aluminijske folije ona služi kao ogledalo koje reflektira disperzijsku svjetlost na fotografsku ploču u kaseti (G). Valno područje se odabire preko posebnog navrtanja, jer ovaj spektrograf ima mogućnost da spektar od 100 - 1000 nm snimi na tri fotografske ploče.

Za odabiranje spektrografa važno je znati koji problem kemijske analize želimo pomoću njega rješavati. Naime, za analizu legura sa osnovom bakra, aluminijske ili cinka, može se sasvim uspješno koristiti spektrograf male i srednje disperzije;

za složene spektre željeza, mangana i kroma potrebni su spektrografi velike disperzije.

Spektrografija kao metoda određivanja ima vrlo široku primjenu, naročito kod određivanja velikog broja elemenata, posebno kod kvalitativne analize ili kod kvantitativnih određivanja većeg broja elemenata u geologiji, metalurgiji, metaloprerađivačkoj industriji itd.

Posebnu prednost nad ostalim metodama spektrografija pruža prilikom analize nepoznatih uzoraka kada se kvalitativnom ili semikvantivnom analizom mogu odrediti približne količine svih prisutnih elemenata, što onda omogućava opredjeljenja za neke druge metode koje su eventualno, točnije, brže i jeftinije.

Oko 70 elemenata može se odrediti metodama emisijske spektrografske analize. Osjetljivost analize mijenja se u širokom području koncentracije od 10^{-8} % za elemente sa niskim atomskim brojem do 10^{-3} % za prelazne elemente i polumetale.

Da bi se osigurala visoka reproduktivnost i točnost rezultata u spektrografskoj analizi treba osigurati slijedeće uvjete:

- visok stupanj homogenizacije uzorka za analizu
- stabilnost izabranih uvjeta ekscitacije
- izbor fotografske emulzije (ploča, film) i kontrola temperature kod obrade iste; pogodan izbor standardnih uzoraka za područje koncentracija koje se očekuje
- pogodan izbor analitičkih linija, što opet zahtijeva vrhunsku obučenosť lica koje vodi ovu analizu.

Zbog svoje jednostavnosti, osjetljivosti u smislu određivanja niskih sadržaja i mogućnosti simultanog određivanja spektrografija je sigurno najpogodnija za kvalitativnu analizu nepoznatog materijala različitog matriksa i oblika.

4.5.3. Kvantometri - emisijski optički spektralni uređaji sa direktnom registracijom

Kvantometri ili spektrometri s direktnim očitavanjem su spektralni aparati sa fotoelektričnom registracijom spektra. Dok je kod fotografske registracije spektra potreban poseban postupak mjerenja i vrednovanja zacrñjenja emulzije, kod kvantometra se direktno mjeri intenzitet spektralnih linija. Prednost takvog mjerenja su:

- brzo izvođenje kemijske analize
- veća točnost
- veća preciznost kod viših sadržaja (više koncentracije)
- linearna zavisnost između koncentracije i intenziteta u širokom području koncentracija
- mogućnost upoređivanja udaljenih spektralnih linija i
- mogućnost automatizacije.

Kvantometri se koriste prvenstveno za kontrolu tehnoloških procesa u slučajevima kada su analitički programi unaprijed definirani, a traži se velika točnost, brzina i ekonomičnost. Manje su pogodni za određivanje nečistoća i tragova elementata pošto je granica detekcije ograničena veličinom odnosa signal/pozadina.

Kvantometri su obično kompaktne jedinice sastavljene od:

- izvora za ekscitaciju
- sistema za razlaganje svjetlosti i
- sistema za registraciju spektra

Centralni dio instrumenta je sistem za razlaganje svjetlosti zajedno sa ulaznom pukotinom (razrezom), izlaznom pukotinom i detektorima. U njima se svjetlosni signal koji emitira izvor pretvara u električni.

Izvor za ekscitaciju može biti bilo koji od izvora koji se primjenjuju za ekscitaciju spektra u emisijskoj spektroskopiji i njegov izbor zavisi od analitičkog problema.

Spektrometri se mogu klasificirati na više načina. S obzirom na sistem za razlaganje oni mogu biti instrumenti s prizmom ili rešetkom, s kvarcnom optikom ili za daleko ultravioletno područje s optikom od fluorita (CaF_2 - kalcijev fluorid)

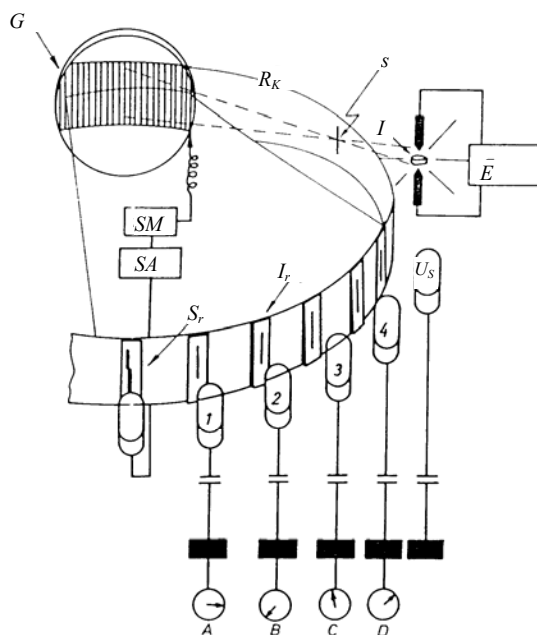
Instrumenti mogu biti *obični* ili *vakuumski*, za mjerenje valnih duljina kraćih od 200 nm.

Po načinu detekcije zračenja šireg spektralnog područja instrumenti se dijele na tzv. *skanirajuće* i *aparate sa fiksnim izlaznim pukotinama*.

Skansirajući instrumenti snabdijeveni su sa jednom izlaznom pukotinom i jednim fotomultiplikatorom. Intenziteti mjerenih analitičkih linija dobivaju se na taj način što se fotomultiplikator kreće duž žižne ravnine sistema za razlaganje i automatski se zaustavlja na mjestima odabranih linija. Kod druge vrste skansirajućih uređaja mjerene linije dobivaju se rotacijom sistema za razlaganje (prizma ili rešetka)

Kod kvantometra sa stalnom izlaznom pukotinom disperzijski element je najčešće konkavna rešetka, a rjeđe se koristi kombinacija konkavnog ogledala i ravne refleksijske rešetke.

Shema principa rada kvantometra data je na slici 4.5.



- E* – ekscitacijski izvor;
- I* – pražnjenje u međuelektrodnom prostoru;
- S* – pukotina; *R_K* – Rowland-ov krug; *G* – konkavna rešetka;
- SM* – servo motor;
- SA* – servo amplifikator;
- S_r* – specijalna balansna izlazna pukotina; *I_r* – izlazna pukotina,
- 1* – *4* fotomultiplikatori za kanale određenih elemenata;
- U_s* – fotomultiplikator za kanal referentnog elementa;
- A*, *B*, *C*, *D* – brojači

Slika 4.5. Shema principa rada kvantometra

Emisijski optički kvantometri i pored niza prednosti o kojima je bilo govora imaju i određene nedostatke. Prije svega, brzo opadanje točnosti sa porastom koncentracije legirajućih elemenata, vrlo slabu reproduktivnost za praškaste materijale i nemogućnost analize otopina.

Usavršavanjem novih izvora pobuđivanja kao što su inducirana spregnuta plazma (ICP) i laser omogućeno je i određivanje niskih koncentracija, rad iz otopina i lokalna mikro analiza.

Što se tiče serijske rutinske analize praškastih materijala, razvijena je “tape” metoda - mašina koja preko posebne trake unosi u međuelektrodni prostor praškasti uzorak; sam uređaj je tako konstruiran da može ući u kućište kvantometra. Metoda je jako pogodna za serijska ispitivanja geoloških uzoraka, uzoraka ruda ili produkata njihovog obogaćivanja, sintera, aglomerata, koncentrata, pa se obično, ovakve mašine, instaliraju u laboratorije uz aglomeraciju, flotaciju, separaciju itd.

4.6. Spektrokemijska analiza

4.6.1. Kvalitativna analiza

Izvođenje kvalitativne spektrokemijske analize povezano je sa dvije osnovne operacije:

- dobivanje spektra i
- identifikacija registriranih ili promatranih linija

Uzorak materijala koji se analizira stavlja se u izvor za ekscitaciju (plamen, luk, iskra ...) gdje isparava, disocira na atome, a atomi se pobuđuju i zrače svjetlost. Ova svjetlost prolazi kroz spektralni aparat koji razdvaja različite valne duljine i registrira spektralne linije.

Zadatak kvalitativne kemijske analize je određivanje prisustva pojedinih komponenata (elemenata) u uzorku koji se ispituje. Obično se klasičnim kemijskim metodama teško dolazi do ovih podataka. Prije svega zato što je mali broj elemenata koji imaju specifične reakcije, na osnovu kojih se može izvršiti identifikacija elemenata, zatim što se u većini slučajeva traži kompletna kvalitativna kemijska analiza, a da bi došli do tih podataka, klasičnim postupcima, treba puno vremena. Pored toga, osjetljivost tih metoda (misli se na apsolutnu osjetljivost) je relativno niska. Obično se za veliki broj elemenata kaže: nisu prisutni, ili se kaže: ima ih u “tragovima”, s tim, da se ne daju podaci o osjetljivosti analize, što dovodi do zabune sve one koji koriste te podatke.

4.6.2. Tehnika rada

Tok jedne spektrografske analize obuhvata slijedeće operacije:

- priprema uzorka za analizu
- izbor izvora za ekscitaciju (luk, iskra, plamen)
- isparavanje uzorka i snimanje spektra
- razvijanje foto-ploče (filma) i
- ispitivanje spektrograma.

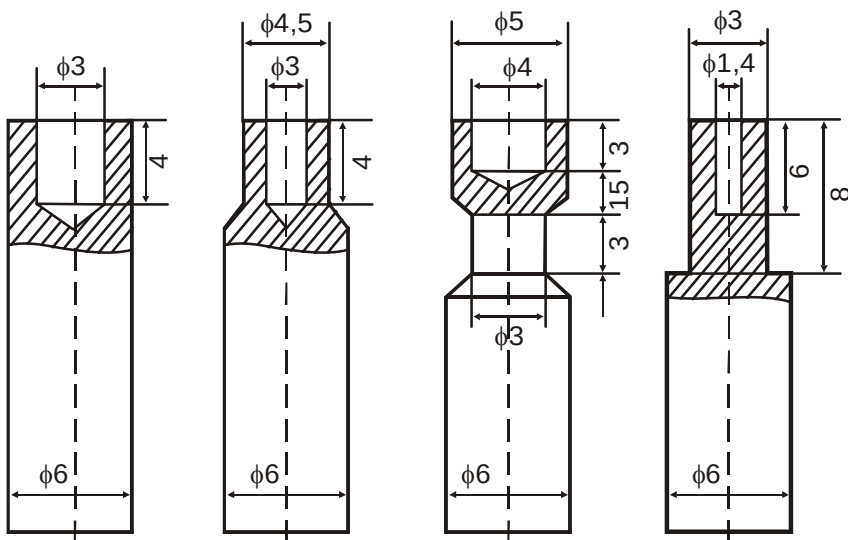
4.6.2.1. Metali

Ako je ispitivani uzorak metal ili legure stabilan pri zagrijavanju u zračnoj atmosferi, tada se od njega prave elektrode za električni luk ili iskru.

Elektrode su obično u obliku štapića dužine 8 - 10 cm i prečnika 6 - 8 mm ili kružnih pločica Ø 20 - 30 mm. Može se koristiti luk istosmjerne ili izmjenične struje. Za analizu vrlo malih uzoraka ili gotovih predmeta, koje ne bi smjeli oštetiti prilikom analiziranja, koriste se iskre različitog tipa. Ako na raspolaganju stoji samo jedan uzorak, to se kao druga, suprotna elektroda, koristi grafit ili metal koji ne ulazi u sastav uzorka.

4.6.2.2. Čvrste supstance (neprovodnici)

Uzorke ruda, minerala, oksida, silikata i sličnih materijala treba prije analize prevesti u prah, koji se zatim stavlja u krater donje elektrode izrađene od grafita. Za određivanje elemenata koji teško isparavaju uzorak treba stavljati u elektrodu koja će predstavljati pozitivan pol (anodu). Neki od tipova grafitnih ili ugljenih elektroda koje se koriste za analizu prikazane su na slici 4.6., a njihov oblik zavisi od prirode i količine supstance.



Slika 4.6. Oblik elektroda za analizu praškastih uzoraka u luku

Čvrste supstance organskog porijekla treba spaljivanjem ili žarenjem (do 550°C) prevesti u pepel, pa ih onda tretirati kao uzorak praha. Za rad se koristi od 10 do 50 mg uzorka.

4.6.2.3. Tečnosti

Za analizu tečnih uzoraka u luku ispari se nekoliko kapi uzorka na ravnu ili blago izdubljenu grafitnu ili metalnu elektrodu (Cu, Al). Spektar ovih elektroda sa suhim ostatkom na površini snima se na isti način kao i čvrste supstance.

4.6.2.4. Plinovi

Za analizu plinova postoje specijalni dodaci - cijevi za pražnjenje u koje se uvode uzorci plina za analizu. Prethodno je cijev za pražnjenje dobro evakuirana. Pobuđivanje plinova ima specifičan karakter i intenzitet linija vrlo mnogo zavisi od sastava analizirane smjese.

4.6.2.5. Granica detekcije metode

Kada je rezultat analize negativan, tj. nije dokazano prisustvo elemenata koji nas interesira, to samo znači da je koncentracija ispitivanog elementa u uzorku niža od granice detekcije koja se može postići upotrebom metode.

U tablici 4.1. date su granice detekcije pri određivanju elemenata u luku istosmjerne struje.

Tablica 4.1. Granice detekcije pojedinih elemenata u istosmjernom luku

Elementi	Granica detekcije, %
Ag, Cu, Na	$5 \cdot 10^{-5}$
Tl, Cr, In, Li, Rb	$1 \cdot 10^{-4}$
Ca, Sc, Al, Ga, Zn, Mg, Cs, K	$2 - 3 \cdot 10^{-4}$
Ba, Fe, Ge, Mo, Pb, Sr, V, Au, B, Be, Co, Dy, La, Mn, Sn, Ta, Ti, I, Zr, Pb, Rw	$1 \cdot 10^{-4}$
Bi, Nb, Sb, Si, W	$2 - 3 \cdot 10^{-4}$
Ir, Pt, Os	$5 \cdot 10^{-3}$
As, F, Hf, Hg, P, Re, Th, U	$1 \cdot 10^{-2}$
Cd, Ce, Te, Gd, Sn	$2 - 3 \cdot 10^{-2}$

4.6.2.6. Određivanje valnih duljina

Svaka spektralna linija zauzima u žižnoj ravnini spektralnog aparata određeni položaj u zavisnosti od valne duljine. Znajući točno parametre spektralnog aparata i određivši položaj linije u žižnoj ravnini, može se izračunati valna duljina.

Jedinica za mjerenje optičkih valnih duljina posebno u spektrokemijskoj oblasti (200-1000 nm) je nanometar (nm). Međutim, valne duljine u mnogim atlasima za spektrokemijsku analizu date su u angstromima ($\text{\AA}$) ($1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{cm}$). Odnos između ove dvije veličine jednak je $10 \text{\AA} = 1 \text{ nm}$.

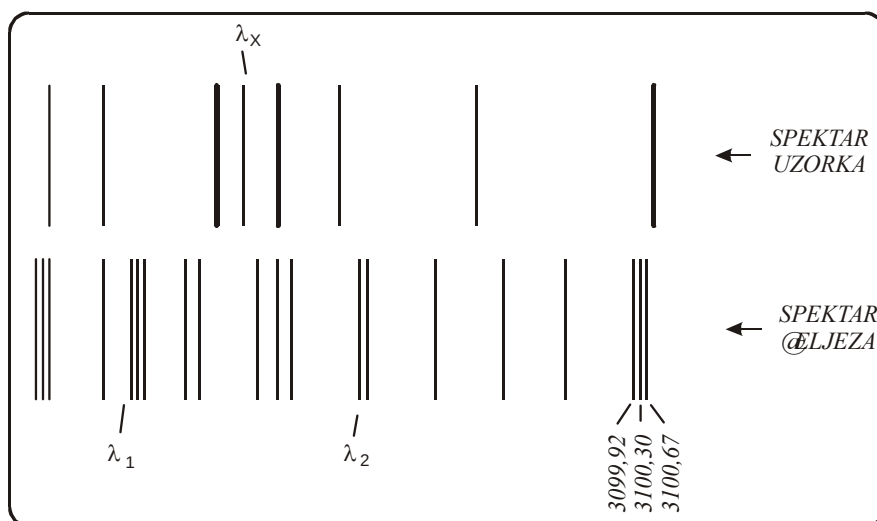
U spektrokemijskoj praksi valne duljine određuju se korištenjem referentnih ili komparacijskih spektara čije su vrijednosti date u brojnim tablicama. Kao standardi koriste se spektri elemenata koji daju veći broj linija približno ravnomjerno raspoređenih u ispitivanoj oblasti.

Ovdje ćemo razmotriti dvije metode za određivanje valnih duljina.

Jednostavan i brz način je poređenje sa skalom valnih duljina kojima su snabdjeveni neki spektralni aparati. Ovo može služiti samo za približno određivanje, jer uslijed vanjskih utjecaja skala može odsupati od vrijednosti dobijenih pri kalibraciji. Provjera i korekcija skale vrši se snimanjem

komparacijskog spektra željeza ili žive. Obično je za ovo dovoljno nekoliko odabranih linija.

Druga, točnija metoda, koja se redovito koristi u spektrokemijskoj praksi, zasniva se na neposrednom korištenju referentnog spektra, tj. linija s poznatim valnim duljinama. Točno određivanje valnih duljina može se izvršiti ako se referentni spektar snimi pored spektra analiziranog uzorka pomoću **Hartman-ove** dijafragme. Otvori na dijafragmi postavljeni su tako da se spektri dobivaju jedan ispod drugog, ili se djelomično prekrivaju. U svakom slučaju između spektra ne smije biti veći razmak, jer to otežava mjerenje i može biti izvor greške. Za određivanje valne duljine nepoznate linije λ_x (slika 4.7.) odaberu se dvije uske linije u komparacijskom spektru željeza, tako da se nepoznate linije nalaze između njih ($\lambda_1 < \lambda_x < \lambda_2$). Ako su ove dvije linije dovoljno blizu, može se smatrati da je u tom intervalu disperzija konstantna, tako da se za izračunavanje nepoznate valne duljine može koristiti linearna interpolacija. Ako



Slika 4.7. Mjerenje valne duljine

su d_2 i d_1 položaji linija λ_2 i λ_1 a d_x položaj linije λ_x tada je valna duljina nepoznate linije jednaka

$$\lambda_x = \lambda_1 + D \cdot d \quad (14)$$

gdje je:

$$D = \left(\frac{\lambda_2 \lambda_1}{d_2 - d_1} \right)$$

4.6.2.7. Određivanje intenziteta

Važna karakteristika opisa spektralne linije je njen relativni intenzitet u odnosu na druge linije u istom spektru. Dobro vizualno procjenjivanje intenziteta često daje bolje rezultate nego precizno određivanje, zato što stvarni intenzitet spektralnih linija zavisi od mnogo faktora kao što su:

- tip spektrografa
- upotrebljena fotografska emulzija
- metoda ekscitacije itd.

Relativni intenziteti za linije oko 70 elemenata date su u tablicama raznih proizvođača, a koje se uglavnom zasnivaju na podacima **“MIT - Tablica”** (G.R. Harrison-Massachusetts Institute of Technology-Wavelength Tables, M.I.T. Press, London 1969 - Tablice sadrže preko 100.000 linija svih elemenata u oblasti od 200 - 1000 nm).

4.6.3. Semikvantitativna analiza

U analitičkoj praksi često nije dovoljno da se samo utvrdi da je neki element prisutan u uzorku, nego je potrebno dati približne podatke o njegovom sadržaju. Spektrokemijske metode su vrlo pogodne za dobivanje ovih semikvantitativnih podataka. Postoje različite tehnike da se odredi koncentracijski interval jednog elementa u uzorku i da se dobiju semikvantitativni podaci (reproduktivnost 30-50 %). Najjednostavnije metode omogućavaju da se odrede glavne komponente, ili da se odredi da li su pojedini elementi prisutni u uzorku iznad ili ispod neke određene koncentracije. Ova tehnika osigurava veliki broj informacija iz jednog spektrograma, te se često koristi za ispitivanja koja prethode preciznijim kvantitativnim određivanjima.

4.6.3.1. Metoda pojave osjetljivih linija

Za korištenje ove metode potrebno je prvo snimiti spektre standardnih uzoraka s koncentracijama određivanih elemenata koji se pravilno povećavaju od standarda do standarda. Standardni uzorci se tako pripreme da koncentracije određivanih elemenata sačinjavaju geometrijsku progresiju sa faktorom 3 ili 10.

Zatim se utvrđuje pri kakvim se koncentracijama pojavljuju linije. Sastavlja se odgovarajuća tablica koja se koristi za sve kasnije analize. Kao primjer data je tablica 4.2.

Na primjer, u spektru analiziranog uzorka pojavljuje se linija Al 308,22 nm. Na osnovi toga zaključujemo da uzorak sadrži više od 0,001 % Al, a ako se linija Al 265,25 nm ne pojavljuje, možemo tvrditi da Al ima manje od 0,01 %, odnosno može se kazati da se Al nalazi u intervalu od 0,001 % do 0,01 %.

Tablica 4.2. Faktori za semikvantitativno određivanje

<i>Element</i>	<i>λ, nm</i>	<i>Granica detekcije, %</i>
Al	396,15	0,0001
Al	308,22	0,001
Al	265,25	0,01
Sb	259,81	0,001
Sb	287,79	0,01
As	228,01	0,0001
As	278,02	0,01
As	286,04	0,01
Ba	455,40	0,0001
Ba	307,16	0,01
Be	234,86	0,0001
Be	313,04	0,0001
Be	332,13	0,001
Bi	306,77	0,0001
Bi	289,80	0,01

4.6.3.2. Harvey-eva metoda

Kod ove metode intenziteti spektralnih linija upoređuju se sa intenzitetom pozadine u neposrednoj blizini spektralne linije.

Da bi se ova metoda primjenila, potrebno je imati podatke o tome kako zavisi odnos intenziteta linije i pozadine od koncentracije elementa u uzorku. Do tih podataka može se doći eksperimentalnim snimanjem standardnih uzoraka, ali se mogu koristiti i podaci iz literature, uz, naravno, odgovarajuću korekciju za disperziju spektrografa.

4.6.4. Kvantitativna analiza

4.6.4.1. Principi kvantitativnog određivanja

Mogućnost kvantitativne spektralne emisijske analize različitih materijala leži u činjenici da između intenziteta spektralnih linija svakog elementa i njegove koncentracije u uzorku postoji upravna (direktna) proporcionalnost.

Teorijsko izračunavanje veze između intenziteta I i koncentracije c praktički je nemoguće, jer ova veza zavisi od velikog broja nekontroliranih faktora. Ovo se, u prvom redu, odnosi na procese pobuđivanja atoma u izvoru i procesu transporta uzorka u plamenu. Zbog toga se sve metode zasnivaju na mjerenju relativnih intenziteta.

Matematički izraz zavisnosti intenziteta spektralnih linija elementa i njegove koncentracije u uzorku dao je **Lomakin** poznatom empirijskom formulom:

$$I = a \cdot c^b \quad (15)$$

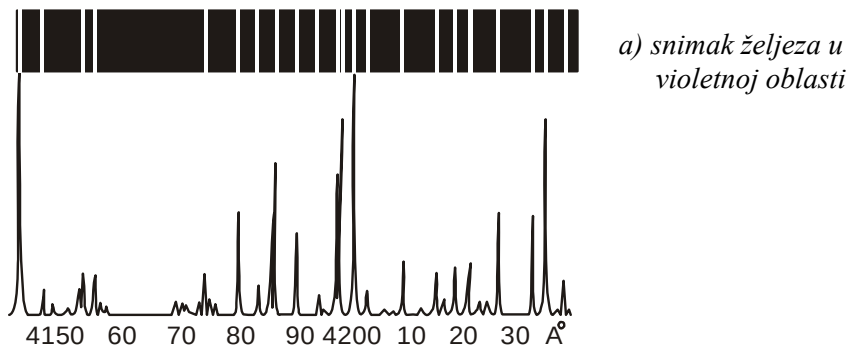
gdje je:

- I = intenzitet spektralne linije
- c = koncentracija elementa u uzorku
- a, b = konstante koje karakteriziraju isparavanje i dovođenje volatilnog oblika između elektroda, uslove pobuđivanja, reapsorpcije itd.

Ta formula poslije zamjene veličina koje ulaze u nju, te njihovim logaritmiranjem koristi se za konstruiranje baždarnih krivulja koje se koriste pri analizi. Ako se na osnovi standardnih uzoraka sa poznatom koncentracijom elemenata konstruira krivulja, onda se vrlo lako u uzorcima sa nepoznatim sadržajem može odrediti koncentracija elementa koji se analizira. Zavisnost data u jednadžbi veže međusobno dvije krajnje veličine:

- koncentraciju komponente u uzorku i
- intenzitet spektralnih linija (ili gustinu njihovog zacrnjenja)

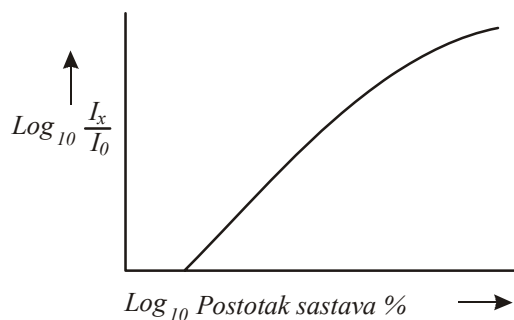
Na slici 4.8. prikazani su spektri željeza i njihova kvantitativna interpretacija, slika 4.9.



*b) fotoelektrični snimak
istog spektra*

Slika 4.8. Fotografski i foto-električni registrogrami je-dnog istog spektra,

Da bi se koncentracije mogle određivati što točnije posebno treba voditi računa prilikom odabira linija kako bi njihove radne krivulje imale pravolinijski oblik u oblasti koncentracija koje nas interesiraju. Na slici 4.9. prikazana je tipična radna krivulja; po apscisi su prenijete logaritamske vrijednosti postotne koncentracije analiziranog elementa, a po ordinati - logaritmi odnosa intenziteta jedne spektralne linije tog elementa prema intenzitetu jedne linije nekog elementa iz osnove.



*Slika 4.9. Radna krivulja : I_0 - intenzitet spektralne linije - osnove
 I_x - intenzitet linije analiziranog elementa*

Pri vrlo niskim koncentracijama intenzitet svih spektralnih linija linearno zavisi od broja prisutnih atoma. Ako se ova zavisnost prikaže logaritamski, dobiva se prava linija sa nagibom od 45° .

4.6.4.2. Analitička krivulja

Analitička krivulja je grafički predstavljena zavisnost između odnosa intenziteta analitičke linije i linije referentnog elemenata i koncentracije analiziranog elementa iz serije standarda.

Za crtanje analitičke krivulje koristi se nekoliko metoda:

- metoda tri standarda
- metoda permanentnog grafika
- metoda dodatka

4.6.4.3. Kratki pregled primjene emisijske spektrokemijske analize

Emisijske spektroskopske metode imaju široku primjenu u znanosti i tehnici. Rasprostranjenost ovih metoda zasniva se na poznatim osobinama, kao što su:

- velika osjetljivost za većinu elemenata
- dobra točnost za male koncentracije određivanih elemenata
- brzina određivanja i
- univerzalnost

U ovom kratkom pregledu ukazuje se samo na neke od oblasti gdje se emisijska spektrokemijska analiza najšire primjenjuje.

Za analizu čistih materijala, metala, legura i neprovodnika metode emisijske spektroskopije uspješno se koriste. Velika osjetljivost koja je kod analize ovih materijala vrlo značajna, osigurava se kod direktinih metoda racionalnim izborom izvora ekscitacije spektralnih aparata i registracije. Da bi se povećala osjetljivost često se koristi prethodno koncentriranje primjesa, primjenom različitih kemijskih, fizikalno-kemijskih i fizikalnih metoda.

U metalurgiji željeza, čelika i obojenih metala, metode emisijske spektroskopije, posebno kvantometrije, postale su nezamjenljive u procesu kontrole proizvodnje. One se koriste za kontrolu ulaznih sirovina, praćenja procesa dobivanja metala i analizu troske, kao i za kontrolu gotovih proizvoda. U metaloprerađivačkoj i mašinskoj industriji spektralne metode služe za kontrolu gotovih proizvoda, sortiranje metala na skladištima itd.

Spektrokemijske metode koriste se za rješavanje različitih geoloških i geokemijskih problema. Za geokemijska istraživanja važno je istovremeno određivanje velikog broja elemenata i njihov kvantitativni odnos u raznim zonama ispitivane teritorije. Ovo zahtijeva veliki broj analiza, od kojih jedan dio s preciznošću koju daju semikvantitativne spektrokemijske metode, koje su se i razvile na ovim istraživanjima. Mogućnost brzog određivanja velikog broja elemenata, uz zadovoljavajuću točnost i malu cijenu, doprinijela je da

spektrokemijske metode predstavljaju osnovne analitičke metode u geologiji i geokemiji.

Proizvodnja nafte i petrokemijska industrija su oblasti gdje se spektrokemijske metode s uspjehom primjenjuju. Naročito su značajna određivanja tragova elemenata, koji mogu utjecati na svojstva katalizatora koji se koriste u procesu krekinga.

Ulja za podmazivanje u eksploataciji redovito se kontroliraju spektroskopski na sadržaj metala i na taj način prati stupanj istrošenosti dijelova mašina i motora.

Spektrokemijske metode za analizu voda na tragove elemenata široko se koriste za određivanje kakvoće vode. Analiza podzemnih voda koristi se za praćenje tokova ovih voda.

5. SPEKTROMETRIJA PLAMENA

Pod nazivom spektrometrija plamena obuhvaćene su tri varijante korištenja plamena u analitičke svrhe za koje su usvojeni nazivi:

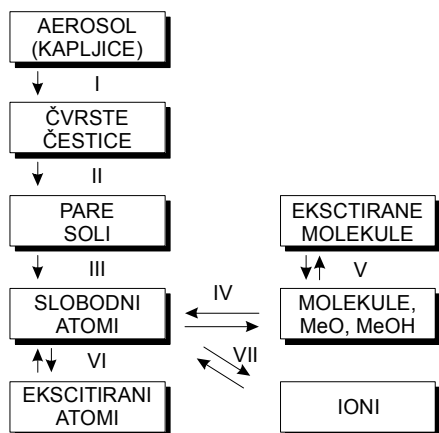
- fotometrija plamena
- atomska apsorpcija i
- atomska fluorescencija

U fotometriji plamena plamen se koristi za termičko ekscitiranje elemenata i njihovo određivanje na osnovi emisijskih spektara; dok kod atomske apsorpcije i atomske fluorescencije plamen služi kao rezervoar slobodnih atoma. U ovom poglavlju za ove tri varijante koristit će se i alternativni nazivi: emisijska, apsorpcijska i fluorescentna metoda.

Iako smo o plamenu već govorili (3.2.2.1.) ovdje ćemo neke stvari detaljnije objasniti.

5.1. Fizikalno-kemijski procesi u plamenu pri uvođenju supstanci

Pri uvođenju aerosola analizirane otopine u plamen u relativno kratkom vremenu odigrava se niz procesa s krajnjim rezultatom: stvaranje slobodnih atoma u plamenu i emisija atomskih linija i molekulskih traka.



Slika 5.1. Uprošteni shematski prikaz procesa u plamenu pri uvođenju aerosola otopine metalnih soli: agregacije i kemijske supstance označene su pravokutnicima, a procesi prikazani strijelicama koje su numerirane od I do VII

Pojednostavljeni prikaz procesa u plamenu na slici 5.1. pokazuje da najprije dolazi do isparavanja otpala u kapljicama aerosola i stvaranja čvrstih čestica (proces I). Ako su upotrijebljeni **indirektni raspršivači**, uslijed malih kapljica aerosola isparavanje otapala je potpuno već u najnižim dijelovima plamena. Međutim, to ne mora biti sličaj sa **direktnim raspršivačima** koji u plamen transportiraju kapljice različitih veličina, pa i veoma velikih. Čestice bivaju nošene strujom plinova plinske smjese - naviše, zagrijavaju se i isparavaju stvarajući pare soli (II) ili direktno slobodne atome. Uslijed polidisperznosti aerosola, ovaj proces odvija se na različitim visinama plamena, a u slučaju velikih čestica, odnosno visokih koncentracija u raspršivanoj otopini može se desiti da se proces ne odigrava potpuno. Uslijed visoke temperature dolazi do disocijacije molekula u plinskoj fazi i do stvaranja slobodnih atoma (III). Slobodni atomi mogu reagirati sa drugim atomima i radikalima koji su prisutni u plamenu (IV). Ovdje najznačajniju ulogu imaju radikali O i H čije prisustvo potiče od samih plinova koji stvaraju plamen. Stvaranje molekula u plamenu potčinjava se zakonu o djelovanju mase:

$$K_{dis} = \frac{[Me] \cdot [X]}{[MeX]} \quad (16)$$

gdje je:

Me – koncentracija atoma metala

X – koncentracija radikala

MeX – koncentracija molekula

Jedan dio stvorenih molekula prelazi u pobuđeno stanje, proces (V) što dovodi do emisije molekulskog spektra koji se ponekad koristi u emisijskoj

spektrometriji (npr. za određivanje fosfora na osnovi emisije PO ili HPO traka). I na kraju, uslijed visoke temperature plamena, dolazi do termičke ekscitacije (VI) i termičke ionizacije (VII) prisutnih atoma i molekula. Jedan dio ekscitiranih atoma vraća se u osnovno stanje uz emisiju spektralne linije, a drugi dio predaje svoju energiju ekscitacije sudarima druge vrste.

5.2. Emisija i apsorpcija spektralnih linija u plamenu

Emisija i apsorpcija spektralnih linija povezana je s prelaskom atoma iz jednog stacionarnog stanja u drugo. Za slučaj dva stacionarna stanja m i n s energijama E_m i E_n , pri čemu je $E_n > E_m$, prelaz $n \rightarrow m$ rezultira u emisiji spektralne linije frekvencije:

$$\nu = \frac{E_n - E_m}{h} \quad (17)$$

gdje je:

ν - frekvencija

h = Planck-ova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)

Intenzitet spektralne linije I_{nm} proporcionalan je koncentraciji atoma u pobuđenom stanju N_n

$$I_{nm} = h \cdot \nu_{nm} \cdot A_{nm} \cdot N_n \quad (18)$$

gdje je:

A_{nm} = konstanta proporcionalnosti - još se naziv vjerojatnoća prijelaza

Prelazak atoma iz stanja sa višom energijom u stanje s nižom energijom može se odigrati i preko sudara druge vrste, pri čemu se energija pobuđenog atoma predaje drugoj čestici ili se pretvara u kinetičku energiju sudarajućih čestica. Energetski prijelazi u sudarima druge vrste nisu praćeni emisijom ili apsorpcijom svjetlosti.

5.3. Aparatura

5.3.1. Raspršivači

U cilju uvođenja uzorka za analizu u plamen predložene su veoma različite metode. Najširu primjenu, međutim, našle su metode kod kojih se analizirana otopina prevodi u aerosol i ovaj uvodi u plamen. Kod komercijalnih aparata skoro isključivo se primjenjuju **pneumatički raspršivači**. Posljednjih godina naročito kod atomske apsorpcije, našle su izvjesnu primjenu i neke druge

metode za dobivanje apsorpcijskog sloja koje ne koriste raspršivače, a ponekad ni plamen. No, o ovom kasnije.

Pneumatički raspršivač se sastoji iz dvije kapilarne cijevi koje mogu biti uzajamno postavljene na dva načina:

- pod kutom od 90° ili
- koncentrično

Kroz jednu kapilaru prolazi plin koji služi kao oksidacijsko sredstvo (zrak, O₂, N₂O), koji na vrhu druge kapilare stvara sniženje tlaka, usljed čega dolazi do usisavanja otopine i njenog raspršivanja u sitne kapljice.

Aerosol se može direktno raspršivati u plamen što je slučaj kod direktnih raspršivača ili kombiniranih plamenika-raspršivača, gdje raspršivač i plamenik čine jednu funkcionalnu cjelinu, ili se dobiveni aerosol najprije uvodi u raspršivačku komoru.

5.3.2. Plamenici

Jedan od najvažnijih dijelova atomske apsorpcijske spektrofotometra je **sistem za sagorijevanje-plamenik**, koji je jedan od limitirajućih faktora AAS (atomske apsorpcijske spektrofotometrije). Zahtjevi koji se postavljaju pred ovaj dio instrumenata bili bi:

- stabilnost
- osjetljivost
- miran rad
- sposobnost analiziranja koncentriranih otopina
- nepostojanje "efekta memorije"
- linearnost
- univerzalnost
- brzina odgovora
- minimalna emisija

Kao gorivo u atomskoj apsorpciji upotrebljavaju se sljedeći plinovi:

- svijetleći plin
- propan
- butan
- vodik
- acetilen

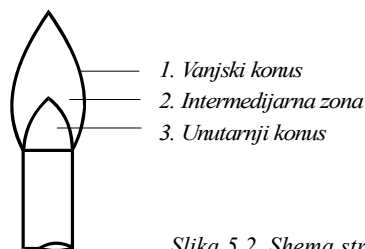
- dician (cijan, - CN, atomska skupina koja je u slobodnom stanju poznata kao dician (CN)₂, bezbojan i vrlo otrovan plin).

Kao oksidansi služe:

- zrak
- kisik
- dušikov oksid - N₂O

Većina atoma atomske pare (oblaka) su u osnovnom stanju, tj. elektroni atoma su u njihovim najnižim energetske stanjima. Isparavanje većine kapljica vrši se u bazi plamena. U unutarnji konus (sl. 5.2.) plamena ulaze čvrste čestice. Tu se vrši atomiziranje i počinje ekstrakcija i apsorpcija. Iznad te zone plamena je reakcijska zona, gdje mogu nastati oksidi, koji prelaze u vanjsku zonu plamena. Oblast u kojoj dolazi do maksimuma emisije ili apsorpcije zavisi od veličine kapi, tipa plamena, odnosa oksidansa i goriva i tendencije čestica da grade okside. Formiranje oksida može dovesti do opadanja apsorpcije zato što čestice oksida ne apsorbiraju na primjenjenim valnim duljinama.

Da bi se dobila maksimalna osjetljivost, visina na kojoj zraka iz šuplje katode (o tome kasnije) prolazi kroz plamen podešava se empirijski.



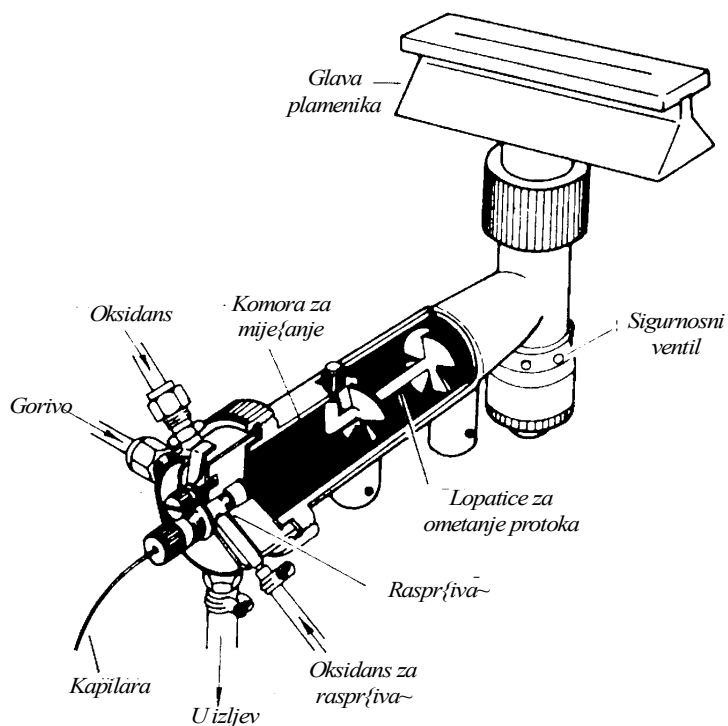
Slika 5.2. Shema strukture plamena

5.3.3. Vrste plamenika

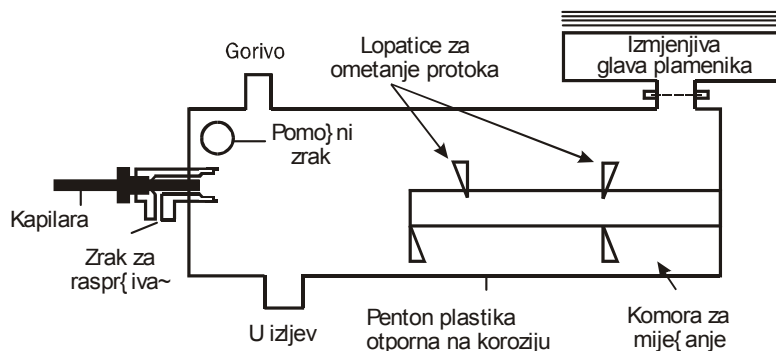
Eksperimenti na različitim vrstama goriva i oksidanasa doveli su do razvoja mnogih tipova plamenika, ali se danas praktički najviše koriste dva tipa:

- difuzijski plamenik sa potpunim sagorijevanjem i
- plamenik sa predmiješanjem

Plamenik sa predmiješanjem ima određene prednosti, tako da je ovaj tip danas uglavnom dominirajući. Kod plamenika sa predmiješanjem gorivo, oksidans i otopina uzorka, te dodatna količina oksidansa, čime je povećan protok otopine, miješaju se u komori za predmiješanje prije nego što ulaze u plamen. Veće kapljice otopine uzorka odlaze u izljev, a fine kapljice (aerosol) odlaze u plamen. Izgled i shema plamenika sa predmiješanjem dati su na slikama 5.3. i 5.4. Komora ovog plamenika je prevučena tzv. "penton" plastikom koja je otporna na sva korodivna sredstva. Uzorci sa visokim koncentracijama nekog elementa mogu usloviti "efekt memorije". Glava plamenika, koja je izmjenjiva, napravljena je od titana, čime se postigla maksimalna termička i kemijska inertnost.



Slika 5.3. Izgled plamenika sa predmiješanjem



Slika 5.4. Shema plamenika sa predmiješanjem

Glave plamenika su različite za različite vrste plamena. Za određivanje kalcija, kroma i molibdena **Boling** je konstruirao glavu plamenika sa tri proreza (tri-šlic plamenik) koji se mnogo lakše podešava prema optičkoj osi nego standardni plamenik. Ovaj plamenik je za oko 20 % osjetljiviji nego standardni plamenik za određivanje kalcija, kroma, molibdena.

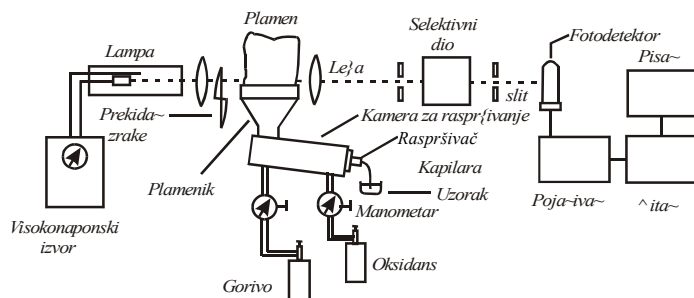
6. INSTRUMENTI ZA AAS

6.1. Opća shema atomsko-apsorpcijskog spektrofotometra

U svakom fotometru koji je namijenjen za atomsku apsorpciju moraju biti zastupljeni slijedeći instrumentalni sistemi:

- emisijski
- apsorpcijski
- selekcijski
- fotometrijski

koji su prikazani na slici 6.1.



Slika 6.1.. Opća shema atomsko-apsorpcijskog spektrofotometra

Emisijski sistem - šuplja katodna lampa sastoji se iz izvora emisijskog zračenja koje se takođe nalazi i u spektru analizirane otopine . Tu spada jedinica za napajanje šuplje katodne lampe i “čoper” (sjekač) zraka svjetlosti koja dolazi iz

šuplje katodne lampe, a čija je funkcija da modulira svjetlost lampe u određenim periodima.

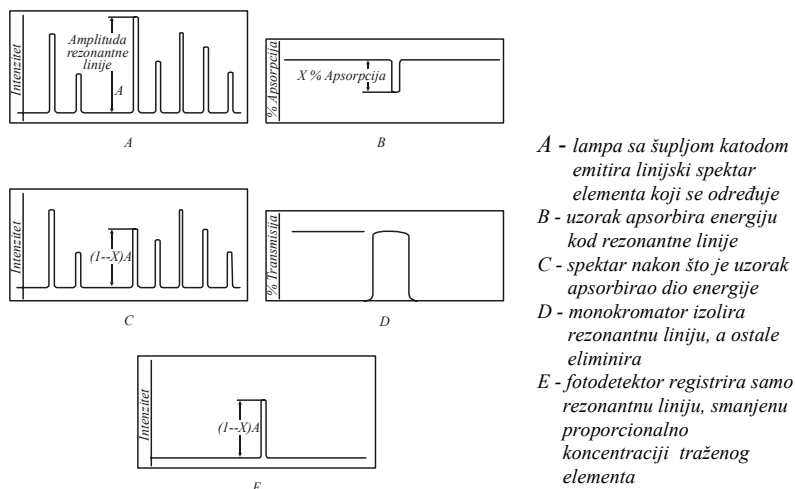
Apsorpcijski sistem. Najvažnija komponenta ovog sistema je atomska para čiji je zadatak apsorpcija zračenja iz emisijskog izvora. Apsorpcijski sistem odatle praktički “uključuje” sve instrumente i dodatke atomskog apsorbera. U ovom dijelu su i ostali veoma važni dodaci za plamen: injekcijski sistem, regulator protoka i tlaka plinova, plamenik i sl.

Selekcijski sistem. Ovaj sistem uključuje optičke uređaje za spektralnu selekciju (filteri, mnokromatori) i mehaničke dodatke (puktina, dinamički mehanički dijelovi).

Fotometrijski sistem uključuje sistem za foto-detekciju i mjerenje. Tu je elektronika, foto-pojačivači, direktno očitavanje rezultata i sl.

6.2. Funkcioniranje atomske apsorpcijskog spektrofotometra

Shematski prikaz toka atomske apsorpcijskog procesa dat je na slici 6.2.



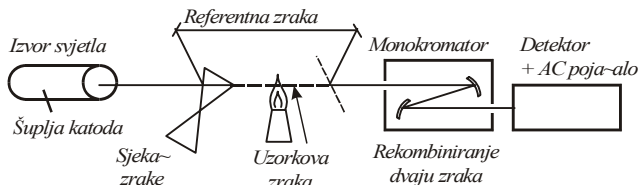
Slika 6.2. Tok atomske apsorpcijskog procesa

Svjetlost lampe sa šupljom katodom prolazi kroz plamen gdje se usisava otopina uzorka i atomi ispitivanog elementa apsorbiraju dio svjetlosne energije. Nakon toga se rezonantna linija pomoću monokromatora ili filtera izdvoji i registrira

odgovarajućim fotodetektorom. Nastali elektronski signal se pojačava u elektronskom pojačalu, a rezultat se može očitati na digitalnom displeju, štampaču ili pisaču.

Do sada su poznata uglavnom tri osnovna tipa AA spektrofotometara:

- istosmjerni sistem sa jednom zrakom (najjednostavniji sistem)
- izmjenični sistem sa jednom zrakom
- izmjenični sistem sa dvije zrake (danas najviše u upotrebi) slika 6.3.



Slika 6.3. Shematski prikaz izmjeničnog sistema sa dvije zrake
(Double beam AC system)

Za prekidanje svjetlosti iz šuplje katodne lampe postavljen je rotirajući zrcalni "čoper" (sjekač-prekidač zrake) koji svjetlost izmjenično šalje ili kroz plamen (zraka uzorka) ili pored plamena (referentna zraka). Zraka uzorka i referentna zraka se kasnije rekombiniraju pomoću specijalnog polupropusnog zrcala i zajednički prolaze kroz preostali dio instrumenta. Elektronika stalno registrira odnos intenziteta ovih dvaju zraka. Vrijednost koja se dobije na čitaču je, prema tome, vrijednost razlomka u kojem je zraka uzorka u brojniku, a referentna zraka u nazivniku. Promjene koje nastaju u intenzitetu emisije lampe, osjetljivosti detektora i elektronskom pojačalu pojavljuju se i u brojniku i u nazivniku, pa se zbog toga poništavaju. Ovaj sistem, također, ne može eliminirati nestabilnost i šum nastale u plamenu. Konstrukcijom bešumnog plamenika sa konstantnom brzinom usisavanja uzorka taj problem je uklonjen.

6.3. Izvori zračenja

Kao emiteri zračenja danas se praktički koriste samo **lampe sa šupljom katodom** i **lampe sa bezelektrodnim pražnjenjem** (Electrodeless Discharge Lamps - EDL). Najvažnije karakteristike koje se postavljaju pred izvor svjetlosti za AAS analizu su:

- vrijeme trajanja lampe

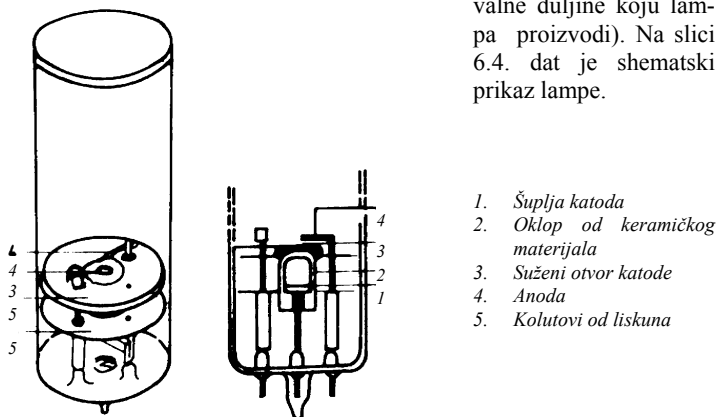
- intenzitet zračenja
- širina linije
- odnos korisnog signala prema šumu
- stabilnost zračenja

6.3.1. Princip rada lampe sa šupljom katodom

Aktivne komponente lampe su:

- katoda, koja je načinjena ili prevučena određenim elementom i izvedena u obliku cilindra, koji je na jednom kraju zatvoren i
- anoda, koja je u stvari metalna žica

Promjer katode je približno 1 cm, a toliko iznosi i njena visina. Lampa je punjena neonom ili argonom pod tlakom od nekoliko milimetara stupa žive. Prozor lampe kroz koju izlazi svjetlost napravljen je od kvarca ili posebne vrste stakla (u zavisnosti od valne duljine koju lampa proizvodi). Na slici 6.4. dat je shematski prikaz lampe.



Slika 6.4. Shematski prikaz lampe sa šupljom katodom

Kada poteče struja, atomi metala iz katode bivaju izbačeni u prostor oko katode. Zbog sudara sa ionima neona ili argona dio atoma se pobuđuje i oni emitiraju svoj karakterističan linijski spektar. Cilindrični oblik katode uslovljava da nastalo zračenje ide u pravcu prozora. Optimalna struja napajanja lampe se kreće od 5 - 100 mA i 100 - 300 V. Vrijednost struje koju propisuje proizvođač

predstavlja kompromis između intenziteta emisije i osjetljivosti. Vrijeme trajanja lampe je različito; kreće se od 300 - 500 sati.

Glavni problem pri proizvodnji lampi je uklanjanje vodika koji je često inkorporiran u metalu od kojeg je napravljena katoda. Vodik daje jak emisijski kontinuum u UV dijelu spektra i dijelom u vidljivoj oblasti što uslovljava smanjenje intenziteta rezonantne linije.

Konstruirane su i tzv. multi element lampe čije su katode napravljene od legure međumetalnih spojeva i smjese sinter praška. Međutim, njihovu vrijednost ne treba precijeniti, s obzirom na teškoće koje se javljaju prilikom spravljanja raznih legura i mogućnosti spektralnih interferencija. Istina, neke od njih mogu zadovoljiti kao i neke singl lampe.

6.3.2. Metode za povećanje osjetljivosti

Iako je plamen poznat kao jedan od najstarijih i najstabilnijih izvora zračenja, ipak tehnika sa plamenom u AAS ima niz nedostataka. Proces atomizacije u plamenu je veoma neefikasan. Efekt raspršivača rijetko je veći od 15 %. Primarne i sekundarne zone plamena zbog kemiluminiscencije daju znatnu emisiju. Elementi koji stvaraju termostabilne okside (Al, Be, Zr, itd.) određuju se u plamenu $C_2H_2 - N_2O$, ali je ovaj plamen još uvijek nedovoljno efikasan. To je sve izazvalo da se razviju nove tehnike rada u AAS kao što su tehnike:

- grafitne kivete (Heated graphite Atomizer - HGA)
- ladice (Samplig boat)
- atomski rezervoar i sl.

6.3.2.1. Grafitna kiveta, atomski rezervoar, tehnika ladice

Sistem raspršivač /gorionik je često ograničavajući faktor u AAS, jer se tim sistemom mogu praktično analizirati samo otopine. Prednost besplamenih tehnika (grafitna kiveta, atomski rezervoar) nad plamenom tehnikom je u boljim granicama detekcije, maloj količini uzorka, direktnoj analizi čvrstih uzoraka, dok je kod plamena bolja točnost i reproduktivnost.

Ruski naučnik **Ljvov B.V.** je razvio posebnu komoru koja se sastoji od električnim putem zagrijavane grafitne cjevčice obložene folijom tantala, kroz koju prolazi svjetlost iz lampe sa šupljom katodom. Komora se ispunjava inertnim plinom. Uzorci u količinama od 1 μ l otopine ili 1 μ g neke čvrste supstance dovode se u grafitnu cijevčicu. Uzorak se isparava u električnom luku velike struje. Ljvov je uspio za oko 40 elemenata dati apsolutnu osjetljivost u

prosječku 10^{-12} - 10^{-14} g, što se u plamenu ne može postići. Primjećeno je da kod grafitne kivete ne postoji nikakva interferencija aniona prilikom određivanja zemnoalkalnih i drugih metala.

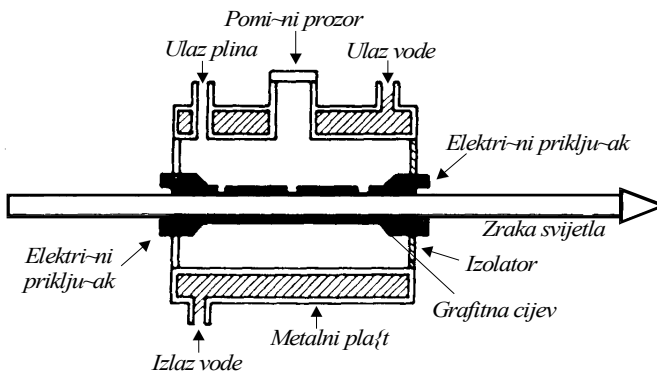
Massmann H. je izradio pojednostavljenu apsorpcijsku kivetu koja se također sastoji od grafitne cijevi koja se zagrijava strujom (500 A). Temperatura zagrijavanja kivete može se po želji podešavati, čime se stvaraju optimalni uvjeti za atomiziranje svakog pojedinog elementa. Kiveta za razliku od kivete Ljvova na obe strane je otvorena i kontinuirano se ispire strujom inertnog plina da bi se spriječilo prodiranje atmosferskog zraka. Uzorak se dodaje pomoću mikropipete kroz otvor u grafitnoj cjevčici. Temperatura se može podešavati po želji do 2700 °C. Granice detekcije postignute ovom tehnikom date su u tablici 6.1.

Tablica 6.1. Detekcijske granice, (u $\mu\text{g/L}$) za tehniku HGA i tehniku plamena

Element	Granica detekcije, $\mu\text{g/L}$	
	HGA	Plamen
Ag	0,005	1,0
Al	0,01	30,0
Cd	0,003	0,5
Cu	0,02	1,0
Fe	0,02	5,0
Mg	0,004	0,1
Mn	0,01	1,0
Pb	0,05	10,0

Uzrok visoke apsolutne osjetljivosti grafitne kivete je u načinu dobivanja apsorbirajućeg oblaka. U takvim uvjetima praktično svih 100 % atoma elementa koji se određuje učestvuje u apsorpciji. Osim veoma teško topljivih jedinjenja (kao ZrO_2) praktično se svi metali mogu određivati. Glavni nedostatak grafitne kivete je velika potrošnja električne energije.

Shematski prikaz grafitne kivete dat je na slici 6.5 To je tip grafitne peći izrađene u **Perkin-- Elmer-u** (SAD).



Slika 6.5. Shematski prikaz grafitne kivete P-E

West T. je predložio jednostavniju i vrlo efikasnu verziju atomskog rezervoara. Ugljena nit promjera 1-2 mm i dužine 4 cm nalazi se između dvije elektrode u staklenom cilindru kroz koju protiče argon. Uzorak (1-5 μl) se pomoću mikropipete postavlja na ugljenu nit, koja se u roku od 5 sec. zagrije na cca 2500°C. Analiza traje 5-10 sec., a nakon dvije minute može se postaviti slijedeći uzorak.

Osjetljivost i detekcijske granice koje se postižu ovom tehnikom praktički su iste kao kod grafitne kivete. Međutim, jednostavnost atomskog rezervoara preferira ga grafitnoj kiveti.

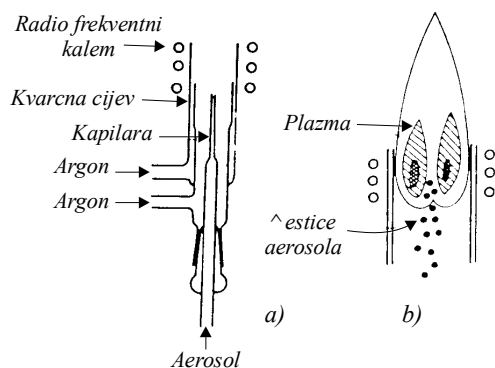
Znatni uspjesi postignuti su veoma jednostavnom metodom atomiziranja, tzv. **“boat-tehnikom”** (tehnika ladice). Mala količina uzorka (maksimalno 1 ml) postavi se u ladicu od tantala, otopina se ispari, tako da se ladica primakne plamenu atomskog apsorbera, a onda se ladica prinese u plamen. Pri tome se uzorak koji se nalazi u ladici brzo i kvantitativno atomizira. Ovaj postupak se primjenjuje za lako atomizirajuće elemente i daje detekcijske granice 20-50 puta veće nego tehnika plamena.

Ova metoda našla je veliku primjenu u medicinskim laboratorijima za određivanje metala u krvi ili urinu.

6.3.2.2. Induktivno spregnuta (sparena) plazma – (Inductively Coupled Plasma- ICP)

Za svrhe pobuđivanja aerosola otopina na spektralnu emisiju može se uspješno koristiti plazma dobijena pomoću električnog plinskog pražnjenja. Od različitih

tipova pražnjenja, u posljednje vrijeme, induktivno spregnuta plazma je našla najširu primjenu u analitičkim laboratorijima. Crtež jednog takvog uređaja prikazan je na slici 6.6.



Slika 6.6. Induktivno-spregnuti plazmeni plamenik
a - plamenik, b - izgled plazme

Visokofrekventno magnetno polje stvara se pomoću kalema (zavojnice) koji se sastoji od samo nekoliko navoja, koji predstavljaju primarni kalem transformatora, a plazma koja nastaje električnim pražnjenjem predstavlja sekundarni kalem od jednog navoja. Unutar induksijskog kalema postavljene su tri koncentrične cijevi od kvarca. Između vanjske i srednje cijevi uvodi se plin koji hladi vanjsku kvarcnu cijev i održava plazmu u određenoj zapremini. Kroz srednju cijev uvodi se plin, najčešće argon, koji omogućava održavanje električnog pražnjenja. I najzad kroz centralnu cijev uvodi se aerosol otopine koja se analizira.

Pri pogodno izabranom prečniku centralne cijevi i odgovarajućem protoku aerosola i ostalih plinova stvara se toroidalna konfiguracija plazme koja omogućava uspješno uvođenje čestica aerosola u plazmu i efikasno ekscitiranje probe.

Uslijed visoke temperature plazme, pobuđuje se veliki broj atomskih i ionskih linija uvedenih elemenata. Naročito su intenzivne ionske linije što se objašnjava postojanjem supertermalne ionizacije. Pored toga u spektru se pojavljuju i intenzivne OH trake. Za izdvajanje analitičkih spektralnih linija neophodan je

monokromator veće moći razlaganja. Monokromatori koji se npr. ugrađuju u atomske spektrofotometre obično nisu pogodni jer nemaju zadovoljavajuću moć razlaganja. Granice detekcije su po pravilu jednake ili niže od onih dobijenih plamenom atomskom apsorpcijom. Granice detekcije za neke elemente date su uporedno za granice detekcije emisije, AAS, HGA i ICP na tablicama 6.2., 6.3. i 6.4.

Tablica 6.2. Granica detekcije emisijske fotometrije plamena i AA

Element	Granica detekcije, ng*/cm ³	
	emisija	apsorpcija
Ag	20	5
Al	5	100
Ca	0,1	2
Cd	2000	5
Co	50	5
Cu	10	5
Mg	5	0,3
Ni	30	5
V	10	20
Zn	3000	5000

* 1 ng = 10⁻⁹ g

Tablica 6.3. Granice detekcije dobivene korištenjem HGA

Element	Granica detekcije	
	apsolutna pg*	relativna ng/cm ³ **
Ag	0,4	0,004
Al	3	0,03
B	500	5,00
Cu	2	0,02
Cr	0,3	0,003
Mn	0,2	0,002
Ni	6	0,06
Pb	2	0,02
V	2	0,02

* 1 pg (pikogram) = 10⁻¹² g

** u zapremini od 0,1 ml

Tablica 6.4. Granice detekcije dobivene s plazmenim izvorima

Element	Granica detekcije, ng*/cm ³		
	ICP	plazmeni luk	stabilizirani luk

Al	1	5	1,3
B	0,4	5	2
Ca	3	5	0,1
Cr	2	10	0,6
Mg	0,2	2	1
Pb	20	200	15
Ti	0,3	50	13
Zn	0,3	5	10

Različite vrste smetnji, uključujući i ionizacijske smetnje, kod induktivno spregnute plazme pri pogodno izabranim radnim parametrima, znatno manje su izražene nego kod metoda konvencionalne spektrometrije plamena. Oblast koncentracije, gdje je analitička krivulja približno prava linija, izuzetno je velika i kreće se, zavisno od linije od 4 do 5 potencija. Zbog pomenutih osobina, induktivno spregnuta plazma predstavlja ekscitacijski izvor koji je izuzetno pogodan za **simultano određivanje** više elemenata u nekom uzorku.

U literaturi su opisani različiti modeli stabiliziranog istosmjernog luka za pobuđivanje aerosola. U tablici 6.4. navedene su granice detekcije dobivene pomoću horizontalnog stabiliziranog luka i komercijalno raspoloživog plazmenog luka.

6.3.2.3. Hidridna tehnika

Pri kvalitativnom i kvantitativnom određivanju arsena i drugih lako hlapivih elemenata (Bi, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Hg) postupak prevođenja u hidride-poznat pod nazivom **Marshova** (Marš) **proba** - koristi se već više od sto godina. U novije vrijeme tehnika prevođenja u hidride u kombinaciji s atomskom apsorpcijom uspješno se primjenjuje za određivanje ultra tragova As, Se i nekih drugih elemenata pri rješavanju analitičkih problema, a posebno kod ekoloških analiza.

Tehnika prevođenja u hidride primjenjiva je na one elemente koji grade isparljive hidride. Tablica 6.5. sadrži takve elemente i točke ključanja njihovih hidrida. Hidridi pokazuju različiti stupanj nestabilnosti i razlažu se do metala na relativno niskim temperaturama

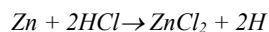
Tablica 6.5. Elementi koji grade isparljive hidride

<i>Element</i>	<i>Isparljivi hidrid</i>	<i>Temperatura ključanja, K</i>
As	AsH ₃	218

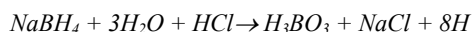
Bi	BiH ₃	251
Pb	PbH ₄	-
Sb	SbH ₃	256
Se	H ₂ Se	231
Sn	SnH ₄	221
Te	H ₂ Te	269

Za dobivanje hidrida za analitičke svrhe najčešće se koriste dvije različite reakcije:

a) reakcija cinka sa HCl koja se može prikazati jednadžbom:



b) reakcija natrij-borhidrida u kiseloj sredini prema slijedećoj jednadžbi:



Prva reakcija je relativno spora i nije pogodna kada se koristi atomska apsorpcija za detekciju. Za ove svrhe znatno je pogodnija reakcija sa natrij-borhidridom, pa se ova reakcija najčešće i koristi u analitičkoj praksi. Reakcija se izvodi u zatvorenoj posudi, a plinoviti produkti reakcije pomoću struje dušika se prenose u kvarcnu apsorpcijsku ćeliju koja se zagrijava pomoću plamena zraka - C₂H₂. Temperatura unutar cijevi iznosi oko 1100 K, što je znatno više od temperature razlaganja hidrida. Apsorpcija monokromatskog zračenja šuplje katode unutar kvarcne cijevi mjeri se na isti način kao i kod AAS, ili grafitne kivete.

Slična tehnika koristi se za određivanje žive u veoma malim koncentracijama. Apsorpcijski sloj, atomske pare može se dobiti na običnoj temperaturi, pa se zagrijavanje ćelije izostavlja. U zakiseljenu otopinu koja sadrži živu u anorganskom obliku dodaje se otopina 20 % stano-klorida koja reducira živu do metala. Napon pare metalne žive je dovoljan da se ova može pomoću struje plina transportirati u apsorpcijsku ćeliju i tamo detektirati pomoću apsorpcije (ili fluorescencije) rezonantnog zračenja. Za razliku od ćelije za elemente koji se određuju preko hidrida, apsorpcijska ćelija za živu zatvorena je prozorima koji propuštaju ultravioletno zračenje.

6.4. Analitička tehnika

6.4.1. Postavljanje postupka

Rutinskoj primjeni neke metode, po pravilu mora prethoditi ispitivanje osnovnih analitičkih mogućnosti. Evo nekih ispitivanja koja je neophodno izvršiti u toku postavljanja analitičkog postupka:

- u prvom redu treba odrediti radni interval koncentracija, odnosno najnižu i najvišu koncentraciju koja se može kvantitativno odrediti. Ove koncentracije zavise od tipa plamenika, ukupnog sastava otopine i drugih pojedinosti eksperimenta. Npr. podaci u tablici 6.2. su dobiveni na osnovu statističkih mjerenja s otopinama bez elemenata koji smetaju. Ovo su literaturni podaci i navedene vrijednosti mogu biti samo orijentacijske. Najniža koncentracija koja se može kvantitativno određivati obično je, zavisno od točnosti koja se zahtjeva, 5 do 10 puta veća od granice detekcije.

Treba znati da su emisijska fotometrija plamena i atomska apsorpcija dijelom komplementarne, a dijelom ravnomjerne analitičke metode. Emisijskoj metodi treba dati prednost za određivanje alkalnih i zemnoalkalnih metala, kao i drugih elemenata koji imaju analitičke linije u dugovalnom dijelu spektra. Apsorpcijska metoda ima bolju moć detekcije za elemente s linijama u kratkovalnom dijelu spektra kao što su Cd, Hg, Zn i drugi. Za niz elemenata obje metode daju približno iste granice detekcije (tablica 6.2.).

- za pripremanje standardnih otopina (koje po svojim sadržajima odgovaraju uzorcima koji se analiziraju) potrebno je poznavanje ukupnog sastava analiziranog uzorka, uključujući i katione i anione.
- procjenjuju se greške koje prate analitički postupak. Slučajne greške određuju se ponavljanjem određivanja s jednom istom otopinom. Greške nastale u toku pripreme ili uslijed nehomogenosti uzorka po pravilu se mogu lako otkriti i dobro planiranim analitičkim postupkom svesti na dozvoljenu mjeru. Sistematske greške mogu se otkriti poređenjem rezultata s nekom drugom pouzdanom metodom.

6.4.2. Mjerenje pomoću analitičke krivulje

Da bi se postigla eksperimentalna mjerenja koja su reprezentativna za koncentraciju uzorka, neophodno je sve promjenljive održavati konstantnim, ili sa minimalnim promjenama unutar veoma uskih intervala promjene. Neke promjenljive se mogu unaprijed odrediti (priroda plinova, valna duljina itd.) dok se druge moraju proučiti prije eksperimentalnih mjerenja da bi se dobile njihove

optimalne vrijednosti (tlak i protok gorivog plina, selekcijska zona plamena, kut rotacije glave plamenika, struja lampe itd.).

6.4.2.1. Redoslijed mjerenja

Postoje dva aspekta redoslijeda mjerenja:

- ***kada se koristi serija standarda*** raspodjeljenih duž izvjesnog intervala koncentracija, i kada se dobri rezultati dobivaju mjerenjem na slijedeći način:

- slijepa proba (nulta otopina) ako je instrument nullovan “otapalom”
- serija standarda
- serija otopina uzoraka
- slijepa proba
- serija standarda
- serija otopina uzoraka
- slijepa proba
- serija standarda

Na ovaj način su svi standardi i slijepe probe zastupljeni sa tri mjerenja, a prosjek očitavanja od ta tri mjerenja služi za postavljanje kalibracijske radne krivulje. Najbolje je početi sa onim otopinama koje sadrže najniže koncentracije analita, tako da se greške zagađenja i memorije svedu na minimum. Intermedijatno ispiranje vodenog ili čistog otapala može se zamijeniti s jednim ili nekoliko ispiranja otopinom koja se mjeri.

- ***kada se koristi jedan standard*** u slučaju da taj jedan standard zadovoljava u čitavom intervalu koncentracija, ako se sve promjenljive drže konstantnim i ako se mjerenje standarda često ponavlja.

Najbolji redoslijed mjerenja je:

- slijepa proba
- otopina uzorka
- standard
- slijepa proba
- otopina uzorka
- standard, itd.

Potrebna su najmanje tri mjerenja da bi se dobila srednja vrijednost.

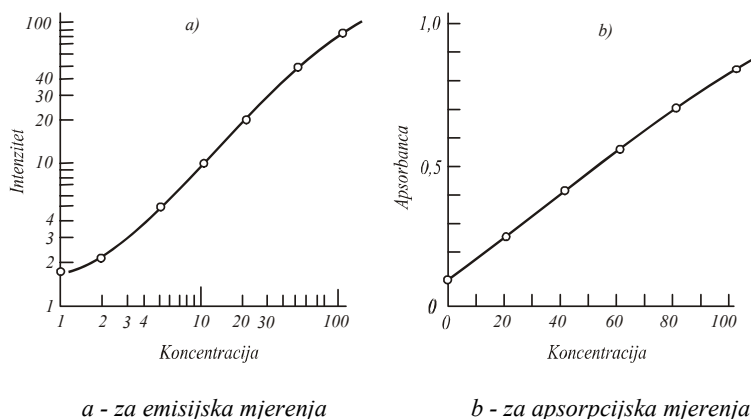
6.4.2.2. Kalibracija

Proces kalibracije, u ograničenom smislu analitičke kalibracije, vodi ka pripremi kalibracijske krivulje koja je, u stvari, grafičko predstavljanje varijacija eksperimentalnih mjerenja (mjerenja kvantitativne promjenjive analitičkog sistema kao funkcije koncentracije analita u otopini). Početak kalibracijske krivulje - nula koncentracija, određuje se "nulovanjem" instrumenta sa otapalom ili slijepom probom, a kraj kalibracijske krivulje će se odrediti pomoću najkoncentriranijeg standarda, koji je upotrebljen, mada se ova granica ne mora postići ako se zapaža jaka zakrivljenost na kraju krivulje.

6.4.2.3. Tipovi kalibracijskih i radnih krivulja

Kod emisijske metode otopine nepoznatih koncentracija porede se sa standardnim otopinama. Najprije se podesi nula instrumenta pri raspršivanju otapala, zatim uvodi standard najviše koncentracije i osjetljivost tako podesi da se dobije maksimalno (ili neko drugo prethodno određeno) pokazivanje mjernog instrumenta. Ova dva podešavanja ponove se nekoliko puta - uzastopno. Zatim se pristupi uvođenju standarda i uzoraka, a vrijednosti sa instrumenta zabilježe. Analitička krivulja dobiva se prenošenjem pokazivanja na instrumentu na - ordinatu, a koncentracije na - apscisu. Pri tome se može koristiti linearna ili logaritamska podjela. Kada je veći koncentracijski interval u pitanju, pogodnija je logaritamska podjela. Ako se koristi logaritamska podjela, koncentracije standardnih otopina trebaju rasti približno po geometrijskoj progresiji na pr.: 1, 2, 5, 10, 20, 50 i 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. Koncentracija elemenata očitava se sa analitičke krivulje (slika 6.7. a).

Kod apsorpcijske metode postupak je sličan kao kod emisijske. Kod zaklonjene šuplje katode, tj. kada svjetlost od šuplje katode ne pada na detektor, podesi se da instrument pokazuje beskonačno veliku apsorbanciju, pa se zatim pri otvorenom prolazu svjetlosti podesi apsorbancija ravna nula. Ovo podešavanje ponovi se nekoliko puta i izvodi se pri upaljenom plamenu i raspršivanju otapala. Analitička krivulja se dobiva prenošenjem apsorbancije ($A = \log \frac{I_0}{I}$) gdje je: I_0 - pokazivanje instrumenta pri raspršivanju otapala; I - pokazivanje instrumenta pri uvođenju otopine koja sadrži određivani element) na ordinatu, a koncentracije na apscisu. Obje ose su sa linearnom podjelom, a koncentracija u standardnim otopinama treba rasti po aritmetičkoj progresiji npr.: 0, 20, 40, 60, 80, 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. Primjer jedne takve tipične krivulje dat je na slici 6.7. b .



Slika 6.7. Analitička krivulja

Ove krivulje su najprikladnije, pošto zadržavaju linearan odns $A = m \cdot C$ (gdje je A = apsorbanca; m = nagib kalibracijske krivulje; C = koncentracija) duž znatnog interвала, ili jasno pokazuju kod kojih vrijednosti apsorbanca ili koncentracije dolazi do pojave zakrivljenosti. Dogovoreno je da apsorpciji od 1 % odgovara apsorbanca $A = 0,0044$. Kada je relativna procentualna granica koncentracije jednaka 1 ppm slijedi da je $m = 0,0044$.

Postoje i drugi načini postavljanja baždarnih krivulja kao npr.:

- krivulja apsorbanca - koncentracija
- krivulja % apsorpcije - koncentracija

6.4.2.4. Metode ograničavajućih koncentracija

Kada koncentracija elementa zbog prirode uzorka leži u relativno uskoj koncentracijskoj oblasti, svrsishodna je primjena metode **odgovarajućih koncentracija**. Po ovom postupku izmjeri se uzorak (proba) i dva standarda, jedan s većom i drugi sa manjom koncentracijom od koncentracije uzorka. Da bi se isključile i eventualne nestabilnosti prikazivanja instrumenta mjerenja se mogu ponoviti i obrnutim redoslijedom i uzeti srednja vrijednost tih mjerenja.

Sadržaj elementa (koncentracija) se izračunava grafičkom interpolacijom ili prema formuli

$$X = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)}{Y_2 - Y_1}(Y - Y_1) \quad (19)$$

gdje je:

X = nepoznata koncentracija

Y = vrijednost na instrumentu za nepoznatu koncentraciju

C_1 = koncentracija za otopinu niže koncentracije

Y_1 = vrijednost na instrumentu za otopinu niže koncentracije

C_2 = koncentracija za standardnu otopinu veće koncentracije

Y_2 = vrijednost na instrumentu za otopinu veće koncentracije

Da bi se dobili točni rezultati po ovom postupku, neophodno je da analitička krivulja na ovom dijelu bude prava linija. Pri primjeni ove metode se obično pripremi cio niz standardnih otopina, a zatim se prema vrijednostima na instrumentu izaberu dvije standardne otopine između kojih se nalazi koncentracija određivanog elementa.

6.4.2.5. Korekcija na pozadinsku emisiju (background)

Kod emisijske fotometrije plamena, pri radu sa malim koncentracijama, pozadinska emisija plamena i rasuta svjetlost u unutrašnjosti monokromatora mogu predstavljati znatan doprinos ukupnoj emisiji na valnoj duljini analitičke linije.

Pozadinska emisija može se uzeti u obzir na više načina:

a) pozadinska emisija može se zanemariti pri crtanju analitičke krivulje

Comment [11]:

b) pozadinska emisija može se izmjeriti ako se u plamen uvodi otopina koja sadrži sve sastojke kao i analizirana otopina, osim samog analiziranog elementa (slijepa proba). Pozadina se oduzima od intenziteta linije ili kompenzira električnim putem (nuliranje)

c) kod određivanja niskih koncentracija u blizini granice detekcije postaje neophodno skeniranje spektra u neposrednoj blizini analitičke linije uz istovremeno registriranje intenziteta emisije.

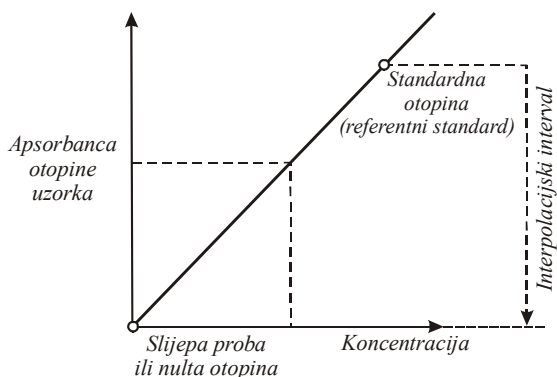
Kod atomske apsorpcije također dolazi do pozadinske ili nespecifične apsorpcije, koja najvjerojatnije nastaje uslijed molekulske apsorpcije i rasipanja svjetlosti. Udio pozadinske apsorpcije je znatno manji nego kod emisijskih mjerenja uslijed vrlo male efektivne spektralne propusne širine apsorpcijskog sistema.

6.4.2.6. Specijalni slučajevi radnih krivulja

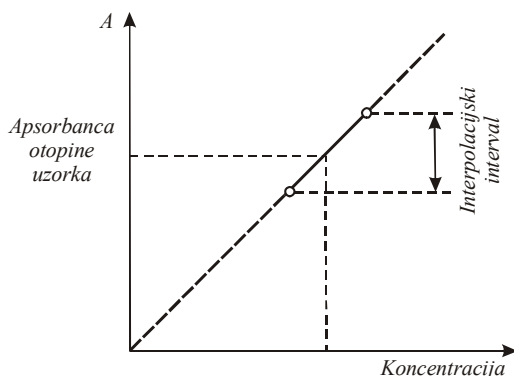
Ovdje će biti obrađeni specijalni slučajevi radnih krivulja izvedenih na osnovi upotrebe ograničenog broja standardnih otopina.

Korištenje jednog standarda

Ovo je slučaj u kojem operator upotrebljava samo jednu otopinu (voda, otapalo, slijepa proba) i jedan odgovarajući standard (vidi 6.4.2.1.). Radna krivulja je prikazana na slici 6.8.



Slika 6.8. Metoda sa jednim standardom

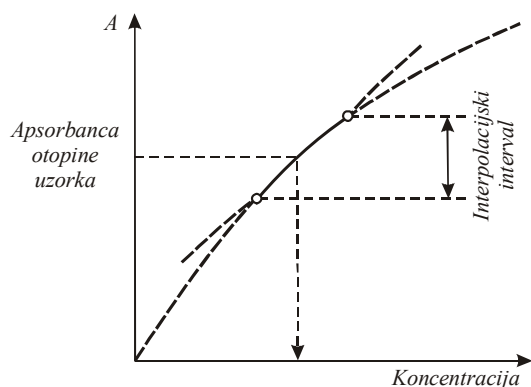


Korištenje dva standarda

Koriste se dva bliska standarda. Ako je krivulja

linearna rezultati mjerenja otopine uzorka mogu se interpretirati kako je to prikazano na slici 6.9., ali se može primjeniti i ako krivulja nije linearna, tako da se pretpostavi da je interval koji se nalazi između bliskih standarda linearan i ako je poznato da otopina uzorka ima koncentraciju između koncentracija standarda. Tada se koncentracija može naći kao što je prikazano na slici 6.10.

Slika 6.9. Metoda sa dva standarda (linearni sistemi)



Slika 6.10. Metoda sa dva standarda (zakrivljeni sistemi)

Metoda dodatka

Metoda dodatka je jednostavan način da se dobiju eksperimentalne vrijednosti koncentracije koje odgovaraju nepoznatim koncentracijama iz uzorka. Umjesto serije standarda, poznate količine analita se dodaju alikvotu otopine uzorka, pa se ove otopine mjere na instrumentu.

Ova metoda popularna je i kod emisijske i kod apsorpcijske fotometrije, naročito zbog linearnog odziva koji se u većini slučajeva lako postiže. Postoje mnogi

nazivi za ovu metodu, kao npr.: metoda mješavine, metoda dodavanja standarda, dopunsko dodavanje, autostandardizacija, metoda adicije. Ipak najviše se koristi izraz metoda dodatka.

Razlozi zbog kojih je metoda dodatka prihvaćena i često primjenjivana su uglavnom slijedeći:

- ova metoda nudi veoma efikasno sredstvo kompenziranja varijacija koje su izazvane fizikalnim i kemijskim interferencijama
- može se upotrijebiti kod svakog linearnog analitičkog sistema
- većina slučajeva se može riješiti grafičkim proračunom ili veoma jednostavnim numeričkim računom
- nema potrebe da se priprema poseban niz specifičnih standarda.

Metoda se sastoji od dodavanja poznate količine analita (ili nekoliko rastućih količina) jednom alikvotu (ili nekoliko alikvota) otopine uzorka, zatim se sve pripremljene otopine (sa i bez dodatka) mjere na instrumentu, a konačna koncentracija nepoznate otopine uzorka se izračuna.

Kod primjene metode dodatka neki kriteriji se moraju imati u vidu:

- linearni odnos
- jednak efekt djelovanja komponenata koje interferiraju na analit u samoj otopini uzorka i na konačnu koncentraciju analita nakon dodavanja poznate količine
- prikladan odnos između koncentracije analita u otopini uzorka i dodatne koncentracije

Metoda dodatka dozvoljava određivanje bez prethodnog odvajanja makrokomponenta uzorka.

Ako se pretpostavi linearni odnos (vidi slike 6.11 i 6.12.), tada je

$$\frac{A_T}{A_S} = \frac{C_S + C_A}{C_S} \quad C_S = C_A \cdot \frac{A_S}{A_T - A_S} \quad (20)$$

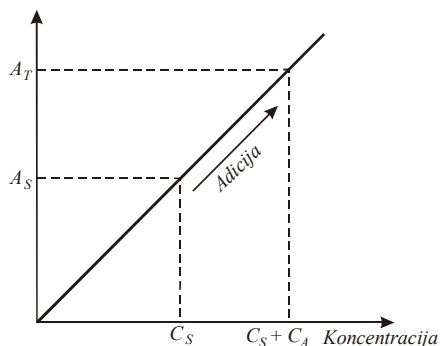
gdje je:

A_T = apsorbancija (očitanje) otopine mješavine (otopina uzorka + dodatak)

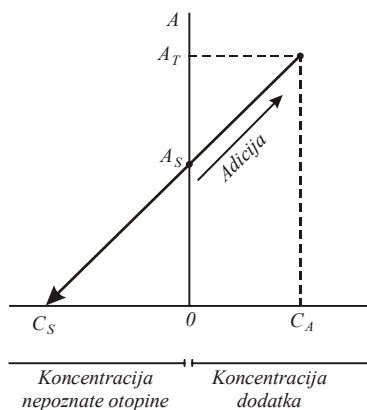
A_S = apsorbancija (očitanje) otopine uzorka

C_A = koncentracija dodatka

C_S = koncentracija otopine uzorka (nepoznata koncentracija)



Slika 6.11. Metoda dodatka



Slika 6.12. Metoda dodatka
(grafička interpolacija)

Da bi se izbjegle korekcije volumena, potrebne alikvote, otopine uzorka i alikvota plus dodaci, treba razblažiti do odgovarajućeg konstantnog volumena. Tada C_S i C_A predstavljaju koncentracije prije razblaženja.

Može se upotrijebiti samo jedan dodatak. Međutim, nekoliko dodataka pomaže da se povuku bolje krivulje, čime se dobiva i veća točnost.

Ako se alikvot otopine uzorka miješa sa alikvotom otopine poznate koncentracije analita, a ne vrši se razblaženje, te ako se otopina uzorka mjeri bez bilo kakvog prethodnog razblaženja treba koristiti slijedeće jednačbe:

$$C_T = \frac{C_S V_S + C_A V_A}{V_T} \quad (21)$$

gdje je:

C_S i C_A = predstavljaju ranije navedene vrijednosti (jednadžba 20)

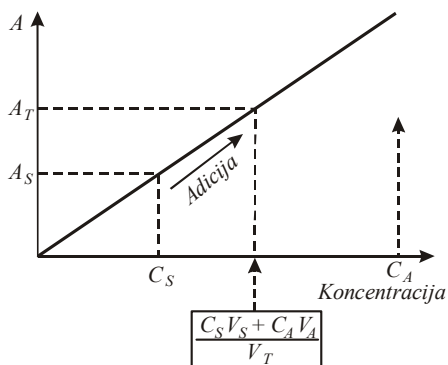
C_T = koncentracija otopine koja se dobije mješanjem oba alikvota

V_T = ukupni volumen sa ukupnom koncentracijom C_T

V_S = volumen alikvota otopine uzorka

V_A = volumen alikvota otopine poznatog analita

zatim (vidi sliku 6.13.), jednadžba (22)



Slika 6.13. Metoda dodatka sa promjenom volumana

$$\frac{A_T}{A_S} = \frac{(C_S V_S + C_A V_A) / V_T}{C_S} \quad (22)$$

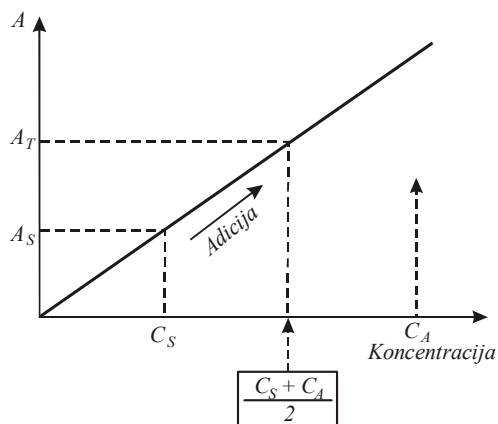
i konačno

$$C_S = C_A \cdot \frac{A_S}{A_T V_T / V_A - A_S V_S / V_A} \quad (23)$$

Ako je $V_T = 2V_S = 2V_A$ (tj. $V_S = V_A$ jednaki volumenski alikvoti), tada je

$$C_S = C_A \cdot \frac{A_S}{2A_T - A_S} \quad (24)$$

Ovaj posljednji slučaj dat je na slici 6.14. - metoda dodatka miješanjem jednakih volumena



Slika 6.14. Metoda dodatka miješanjem jednakih volumena

Posebna pažnja se mora posvetiti u pogledu veličina koncentracija koje se dodaju. One ne smiju biti ni veoma niske, niti visoke. Dodaci trebaju biti unutar određenih koncentracija da bi se postigao odnos $C_S/(C_S + C_A)$ jednak 1/2, 1/3 ili 1/4.

6.5. Ograničenja i smetnje kod emisijske i apsorpcijske fotometrije

Elementi koji se mogu odrediti i osjetljivosti koje se mogu postići su dvije dimenzije koje definiraju područja ovih (emisijskih i apsorpcijskih) dviju metoda. I jedna i druga metoda podložne su mnogim utjecajima - smetnjama, kao što su npr:

- utjecaj na efikasnost raspršivača
- smetnje uslijed nepotpunog isparavanja
- utjecaj aniona
- ionizacija

- spektralne smetnje

6.5.1. Utjecaj na efikasnost raspršivača

Efikasnost raspršivača zavisi od površinskog napona i viskoznosti tečnosti. Ovi faktori zavise od temperature i od prisustva različitih organskih supstanci u analiziranoj otopini. Šećer, bjelančevine, glicerol povećavaju viskoznost otopine, pri čemu se smanjuje brzina uvođenja otopine, a što dovodi do smanjenja emisije, odnosno apsorpcije plamena.

S druge strane organska otapala, kao alkohol, aceton i drugi povećavaju emisiju ili apsorpciju za cca 4 - 10 puta.

6.5.2. Smetnje uslijed nepotpunog isparavanja

Temperatura plamena je niža od točke ključanja većine oksida i drugih jedinjenja koja se stvaraju isparavanjem otapala iz kapljica aerosola. Uzimajući u obzir i vrijeme boravka čestica u plamenu, koje se obično kreće oko 1 ms, postaje jasno da isparavanje nekih teško isparljivih jedinjenja (odnosno metala) može biti nepotpuno. Prilikom nastajanja čvrste čestice aerosola, analizirani element biva kaptiran u unutrašnjost čestice. Na primjer, ako otopina sadrži, pored elementa koji se određuje i veće količine aluminija, onda se pri isparavanju otopine analizirani element raspoređuje u unutrašnjost čestice Al_2O_3 , pa njegovo isparavanje postaje otežano.

Ponekad se stvaraju teško topiva jedinjenja koja još više usporavaju proces isparavanja.

6.5.3. Utjecaj aniona

Prisustvo aniona u raspršenoj otopini obično snižava intenzitet emisije ili apsorpcije u plamenu.

Na alkalne metale najmanje utječe dušična, pa zatim sulfatna, dok klorovodična kiselina izaziva smetnje pri većoj koncentraciji od $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Utjecaj kiseline na emisiju ili apsorpciju ostalih elemenata uglavnom je sličan utjecaju na alkalne metale, a razlika se jedino sastoji u veličini efekta za pojedine kiseline.

Inače efekat aniona je složen, a sastoji se od:

- ometanja isparavanja metala iz čestica aerosola
- reakcija koje se odigravaju u plamenu.

6.5.4. Ionizacija

Uvođenje lako ionizirajućih atoma u plamen povećava koncentraciju slobodnih elektrona, dok, nasuprot tome, temperatura plamena ostaje praktički nepromijenjena. Kada su u plamenu prisutna dva lako ionizirajuća elementa, uslijed povećanja koncentracije slobodnih elektrona dolazi do smanjivanja stupnja ionizacije svakog elementa pojedinačno u odnosu na stupanj ionizacije kad bi dotični element bio sam prisutan.

6.5.5. Spektralne smetnje

Ove smetnje nastaju uslijed preklapanja bliskih analitičkih linija ili molekulskih traka. Kao primjer mogu se navesti smetnje izazvane emisijom Ca(OH)_2 traka s maksimumom kod 554 nm pri određivanju barija preko atomske linije kod 553,5 nm.

Spektralne smetnje su znatno rjeđe kod atomske apsorpcije uslijed veoma male širine apsorpcijskih linija u plamenu. Međutim, treba imati u vidu da su takve smetnje ipak moguće i kod atomske apsorpcije.

6.5.6. Postupci za uklanjanje smetnji

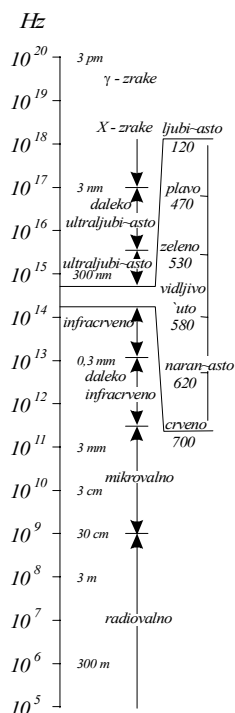
Greške koje nastaju uslijed različitog sastava uzoraka i standarda mogu se svesti na tolerantnu veličinu na više načina. Jedan od postupaka sastoji se u primjeni metode standardnog dodatka. Ovdje ćemo navesti još neki od postupaka koji se najčešće koriste u analitičkoj praksi:

- odvajanje kemijskim putem elemenata koji smetaju. Ali to već u startu smanjuje osnovnu prednost spektrometrije plamena, a to je mogućnost određivanja bez prethodnog odvajanja
- korištenje pufera-soli različitih elemenata, koji se dodaju u nekoj određenoj količini, tako da male varijacije u sastavu uzorka ne utječu primjetno na rezultate. Pufer se dodaje u jednakim koncentracijama i uzorku i standardu
- dodatak nekih specijalnih reagenasa u otopinu koja se raspršuje može otkloniti neke specifične smetnje. Npr. višak nekog kationa može zamijeniti

određivani element u nekom stabilnom jedinjenju (oslobađajući agensi).
Npr. prilikom određivanja kalcija u prisustvu fosfora dodaju se u suvišku soli stroncija ili lantana

- jedan od efikasnih načina za otklanjanje smetnji izazvanih nepotpunim isparavanjem čestica aerosola je povećanje temperature plamena i disperznosti aerosola. Za ove svrhe cjelishodno je koristiti plamen $C_2H_2 - N_2O$ (acetilen-didušikov oksid).

7. RENDGENSKA SPEKTROMETRIJA



Slika 7.1. Područje valnih duljina elektromagnetskih valova

7.1. Osnovi rendgenske spektrometrije

7.1.1. Porijeklo rendgenskog zračenja

Rendgenske zrake, su transversalni elektromagnetski valovi vrlo malih valnih duljina, slično, odnosno kao i vidljivo svjetlo, ali mnogo kraćih valnih duljina.

Elektromagnetski spektar, s nazivima svojih različitih područja, prikazan je na slici 7.1.

Područje valnih duljina rendgenskih zraka nije oštro definirano budući da se prostire od ultraljubičastog do gama područja i djelimično se s njima preklapa.

Eksperimentirajući s katodnim zrakama otkrio je 1895. **W.C. Röntgen** novu vrstu zraka i nazvao ih X-zrakama, jer mu je njihova priroda bila potpuno nepoznata. Njemu u čast te zrake su kasnije nazvane **rendgenske zrake**. Mnoga kvalitativna svojstva novih zraka Röntgen je sam proučio i opisao. Odmah je uočio mnoge sličnosti s vidljivom svjetlošću. X-zrake se šire u pravcima, bacaju oštre sjene, djeluju na fotografsku ploču i u nekim tvarima izazivaju fluorescenciju. No, po nekim svojstvima činilo se da se razlikuju od svjetlosti. Zapazio je njihovu izvanrednu prodornost, nije ih mogao

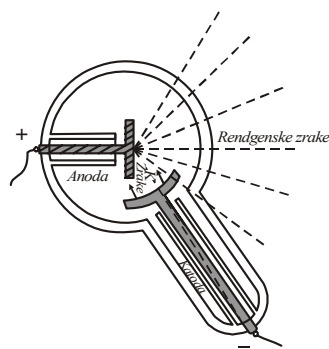
koncentrirati lećom, a pokusi s refleksijom i refrakcijom (lomljenje) novih zraka nisu mu uspjeli. Tek kada je 1912. **M. Laue** dokazao da se rendgenske zrake mogu ogibati, postalo je jasno da su rendgenske zrake transverzalni elektromagnetski valovi kao i vidljiva svjetlost, od koje se razlikuju mnogo kraćim valnim duljinama. Najkraće valne duljine rendgenskih zraka zalaze u područje γ - zraka, dok se najdulje prekrivaju sa valnim duljinama ultravioletnog (ultraljubičastog) područja elektromagnetskog spektra. Obuhvaćaju, dakle, vrlo široko područje valnih duljina (otprilike od $0,0001 \text{ \AA}$ do $1000 \text{ \AA}$) ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$).

Od drugih zraka elektromagnetskog spektra iste valne duljine (γ -zraka) razlikuju se načinom postanka:

- rendgenske zrake nastaju prijelazima u elektronskom plaštu ili kočenjem brzih elektrona; dok γ - zrake nastaju kvantnim prijelazima unutar jezgre. Rendgenske zrake u rendgenskoj cijevi (slika 7.2.) nastaju sudarom katodnih zraka, tj. elektrona vrlo velikih brzina, sa čvrstim tijelom. Uređaj za dobivanje rendgenskih zraka (rendgenska cijev) mora s toga sadržavati:

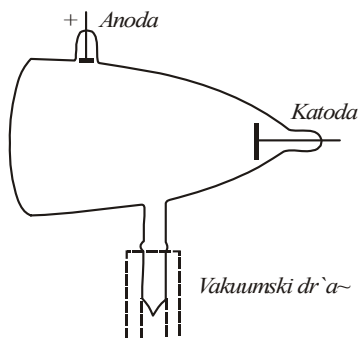
1. izvor elektrona ili katodu
2. metu u koju elektroni udaraju, a koja se obično naziva antikatoda ili anoda
3. uređaj za uspostavljanje visokog napona, koji ubrzava elektrone tako da oni dovoljno velikom brzinom udaraju u metu.

Za dobivanje rendgenskih zraka u praksi najčešće se upotrebljavaju dvije vrste rendgenskih cijevi. Stariji tip predstavlja cijev punjena plinom s hladnom



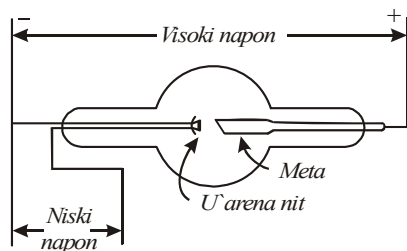
katodom u kojoj je pritisak 10^{-3} mm Hg , (slika 7.3.), još se naziva i **ionska rendgenska cijev**. Struja elektrona dobije se tako da se zrak u cijevi ionizira zbog visokonaponskog pražnjenja. Dobiveni pozitivni ioni usmjeravaju se na katodu iz koje izbijaju elektrone. Izbijeni elektroni ubrzavaju se naponom 10-15 kV i na antikatodi generiraju rendgenske zrake. Dobra strana ovakve cijevi je jednostavna izvedba i mogućnost promjene vrste metala koji služi kao anoda (antikatoda ili meta). Loša strana je nepouzdan rad, jer se teško održava pravilan i ujednačen vakuum.

Slika 7.2. Rendgenska cijev



Slika 7.3. Rendgenska cijev s hladnom katodom s kakvom su otkrivene X-zrake

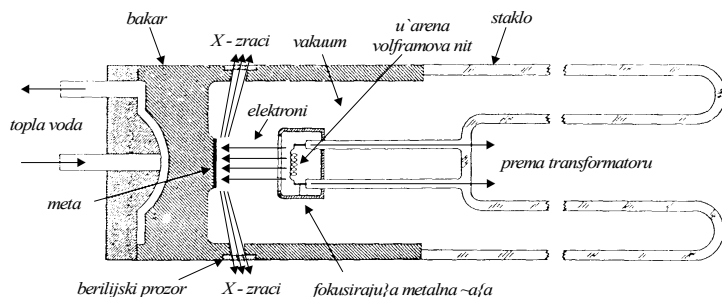
Coolidgeova cijev. U suvremnoj tzv. Coolidgevoj cijevi katoda u obliku niti grije se pomoću električne struje (slika 7.4.). Elektroni koje emitira užarena katoda ubrzavaju se gradijentom potencijala k anodi koja fizički služi kao meta ili antikatoda. Cijev je načinjena od metala i stakla i trajno je evakuirana; tlak u cijevi je oko 10^{-8} mm Hg. Dobra strana takve rendgenske cijevi je stabilan rad i dugovječnost - oko 5000 do 10000 sati. Nepovoljno je ograničenje na jednu vrstu mete (antikatore, anode) budući da je cijev zabrtvljena. Postoje, međutim, cijevi s užarenom katodom u kojima se antikatoda može mijenjati, ali se i vakuum mora održavati pumpama. Druga loša karakteristika Coolidgeove cijevi je da nakon nekog vremena cijev počne emitirati parazitne valne duljine. To dolazi s toga što metal užarene katode ima relativno visok tlak para pa se atomi ispareni na katodi, talože na anodi. Tako zagađena anoda emitira zračenje s primjesama karakterističnog spektra elementa od kojeg je načinjena katoda.



Slika 7.4. Shematski prikaz rendgenske cijevi s užarenom katodom

Kod suvremenih Coolidgeovih cijevi (slika 7.5.) kakve se upotrebljavaju u kristalografskim laboratorijima rendgenske zrake izlaze iz cijevi kroz četiri prozora. Prozori su načinjeni od tankih pločica berilija. Njegova je dobra karakteristika da vrlo malo apsorbira rendgenske zrake, a dovoljno je čvrst da može izdržati razliku tlaka (vanjskog i unutarnjeg). Loša strana berilija je njegova velika otrovnost.

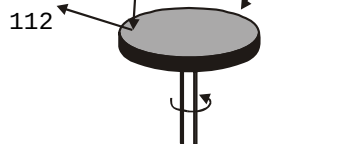
Prilikom proizvodnje cijevi vakuum se postiže u dva stupnja. U prvom se pomoću pumpe dobije vakuum od oko 10^{-3} mm Hg i cijev se zatvara. Taj vakuum nije dovoljan jer bi katoda pregorila pri žarenju. U drugom se stupnju užari pomoću spirale oko koje se nalazi malo barija koji izgori i pri tome pokupi sav zaostali kisik, a oksidi se natalože na staklo i djelimično ga ozrcale.



Slika 7.5. Suvremena Coolidgeova cijev

Zaslon i prerez oko užarene katode rendgenske cijevi konstruirani su tako da se dobije tanak, a širok snop elektrona. Ubrzani elektroni udaraju na anodu na površinu koja obično ima dimenzije 0,8 x 12 mm. Ta se površina zove **fokus rendgenske cijevi** i iz te površine, odnosno fokusa, izlaze rendgenske zrake. Od ukupnog rendgenskog zračenja koriste se samo četiri uska snopa koji izlaze pod kutem $4 - 10^\circ$ u odnosu na ravninu anode. Dva su berilijska prozora postavljena tako da se gledano pod kutem 6° u odnosu na ravninu anode fokus vidi kao mali kvadratić, odnosno točkasti izvor. Kroz druga dva prozora fokus rendgenske cijevi vidi se kao uska vrpca, pa se kaže da je to linijski ili široki snop.

Najsuvremenije rendgenske cijevi izvide se s **rotirajućom anodom** (slika 7.6.). Budući da se u rendgenskoj cijevi manje od 1 % energije iskoristi za proizvodnju rendgenskog zračenja, potrebno je utrošiti veliku količinu energije da bi se dobio dovoljno intenzivan snop rendgenskih zraka. Zbog visoke



energije snopa elektrona, anodu se mora dobro hladiti da se ne bi rastalila. Unatoč tome, toplinski otpor anode ograničava maksimalnu snagu cijevi.

Slika 7.6. Shematski prikaz dviju vrsta rotirajućih elektroda

Da bi se povećala snaga cijevi i da bi se istodobno spriječilo oštećenje anode, anoda rotira tako da fokus, u koji udara snop elektrona, opisuje prsten. Zbog rotiranja, toplina se raspoređuje po velikoj površini anode. Anoda treba rotirati vrlo brzo i pri tome biti hlađena vodom, pa je brtvljenje osovine za vrijeme rotacije predstavljalo veliki tehnički problem. Iz fokusa od 1 mm^2 u rendgenskoj cijevi s rotirajućom anodom dobije se snop rendgenskih zraka 8 puta većeg intenziteta nego li sa standardnom elektrodom. To se, dakako, odražava na smanjenje potrebnog vremena ekspozicije ispitivanog uzorka, što je naročito važno kod analize bjelančevina čiji su kristali veoma osjetljivi.

Izvori rendgenskih zraka za razne namjene. Konstrukcija rendgenskih cijevi se bitno razlikuje u ovisnosti o namjeni: za difrakcijsku analizu, za industrijsku dijagnostiku, za medicinsku i dentalnu dijagnostiku, za površinsku ili za dubinsku medicinsku terapiju itd. Razlikuje se, također, i ubrzavajući napon koji se koristi u području od 6 kV do 5 MW. Cijevi za medicinsku dijagnostiku proizvode također zrake koje ne izazivaju trenutne opekotine, ali izazivaju štetnu ionizaciju tkiva ukoliko izlaganje traje duže vremena (štetnost zračenja se akumulira).

Sinkrotonsko rendgensko zračenje je od 70-tih godina dobilo veliku primjenu u kristalnoj strukturnoj analizi makromolekula zbog visokog intenziteta u širokom području valnih duljina. **Sinkroton** je u načelu akcelerator promjera više kilometara u kojemu se elektroni ili pozitroni mogu ubrzati do brzine koja je bliska brzini svjetlosti. Zračenje visokih energija koje se dobije od ovako ubrzanih nabijenih čestica, ima danas veliku primjenu u fizici, kemiji, biologiji.

Izotopi kao izvor rendgenskog zračenja (K - zahvat). Kao izvori rendgenskih zraka služe, dakle, rendgenske cijevi i sinkrotroni, uređaji načinjeni ljudskom rukom. Kao izvor, međutim, može poslužiti npr. radioaktivni izotop ^{55}Fe koji zahvata elektron iz K ljuske i time proizvodi K **vakanciju** (praznina, koja ostane

u ljusci koju popuni elektron iz više ljuske). Ona se popunjava elektronom iz viših orbita i pri tome se zrači kvant rendgenske zrake. Ovakvi izvori rendgenskog zračenja nisu u kristalografiji zanimljivi.

7.1.2. Spektar rendgenskih zraka

Za razliku od gama zraka koje nastaju kao rezultat energijskih prijelaza u jezgri, rendgenske zrake nastaju kao rezultat energijskih prijelaza elektrona. Dva su mehanizma poznata:

- kočenje brzih elektrona i
- popunjavanje vakancija u nižim elektronskim orbitalama skokom elektrona sa više na nižu orbitalu.

7.1.2.1. Kontinuirani emisijski spektar

Iz klasične elektrodinamike je poznato da akcelirani naboji zrače elektromagnetske valove. Da bi se generirale rendgenske zrake, elektroni se ubrzavaju u elektromagnetskom polju i usmjere se na metalnu metu (antikatodu) koja ih u višestrukim sudarima snažno zakoči. Budući da se energije upadnih elektrona međusobno razlikuju, i da se pod uobičajenim okolnostima većina elektrona ne zaustavi potpuno u samo jednom sudaru, emitira se kontinuirano zračenje. Elektroni koji se zakoče u samo jednom sudaru, a takvih je malo, emitiraju fotone maksimalne energije, tj. rendgenske zrake najkraće valne duljine. Kontinuirani rendgen - spektar, kontinuum ili kočni spektar nastaje, dakle, postepenim usporavanjem ubrzanih elektrona pod utjecajem elektrostatičkog polja jezgra atoma, a isto tako u drugim procesima međusobnog djelovanja elektrona i zračenja u materijalu. Osnovne karakteristike kontinuiranog spektra su:

- kontinuirano područje svih valnih duljina od $\lambda_{\min}$ do λ_{α}
- oštra granica na strani minimalne valne duljine $\lambda_{\min}$
- maksimalan intenzitet zračenja na valnoj duljini $\lambda_{\max}$ iznosi 1,5 $\lambda_{\min}$
- postepeni pad intenziteta ka najvećim valnim duljinama

Najčešći izvori kontinuiranog spektra su rendgenske cijevi. Ako je električni potencijal rendgenske cijevi U (volta), i pod uvjetom da se sva energija jednog elektrona usporavanjem pretvara u rendgen-kvant tj.

$$E_x = h \cdot c / \lambda_x \quad (25)$$

gdje je:

$\lambda_x = \lambda_{min}$ kontinuiranog spektra

Pošto je $E_x = e \cdot V$, gdje je elementarno naelektrisanje ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C), h - Planck-ova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js), a c brzina svjetlosti ($2,9979 \cdot 10^8$ ms⁻¹) slijedi:

$$\lambda_{min} = h \cdot c / eU(V) \quad (26)$$

odnosno

$$\lambda_{min}(nm) = 1240/U(V) \quad (27)$$

Posljednja jednadžba (27) predstavlja **Duane-Huntov (Duan-Hant) zakon** koji glasi:

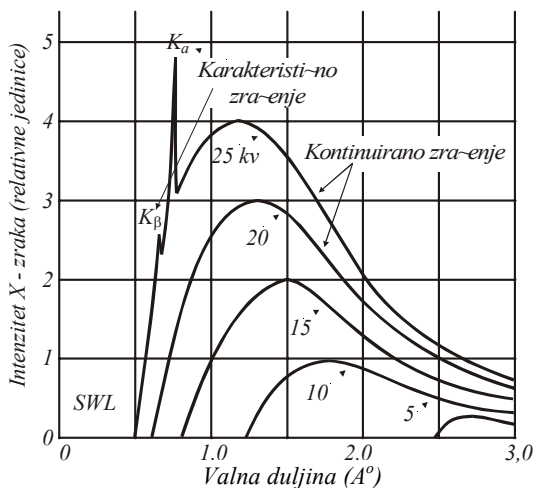
λ_{min} kontinuiranog spektra obrnuto je proporcionalna elektrostatičkom potencijalu rendgenske cijevi.

Oblik kontinuiranog spektra rendgenske cijevi zavisi od tri glavna faktora :

- fluksa ubrzanih elektrona I_e (to praktično predstavlja struju “i” “rendgenske cijevi)
- energije elektrona eU (U = električni napon rendgenske cijevi) i
- rednog broja Z anode

Ovo je poznato kao efekt struje, napona i anode rendgenske cijevi.

Slika 7.7. pokazuje odnos intenziteta i valne duljine rendgenskih zraka koje se dobivaju pri različitim ubrzavajućim naponima. Intenzitet je nula do neke granične λ_{min} , brzo raste do maksimalne vrijednosti, a zatim opada bez oštre granice za velike valne duljine. Porastom napona intenziteti svih valnih duljina se povećavaju, a granični λ_{min} i položaj maksimalnih intenziteta pomiče se ka kraćim valnim duljinama. Kod cijevi sa molibdenskom anodom, do napona od 20 kV pokazuje se samo kontinuirani spektar.



Slika 7.7. Rendgenski spektar molibdena kao funkcija radnog napona cijevi za 5 do 25 kV. Točka SWL kod 25 kV ukazuje na $\lambda_{\min}$ kod 0,495 Å a $\lambda_{\max}$ za istu krivulju nalazi se na približno 1,1 Å

Spektar koji uključuje kontinuirani niz valnih duljina naziva se **bijelo zračenje** (po analogiji s bijelim svjetlom vidljivog zračenja), a intenzitet pojedine boje (tj. pojedine valne duljine) ovisi o ubrzavajućem naponu.

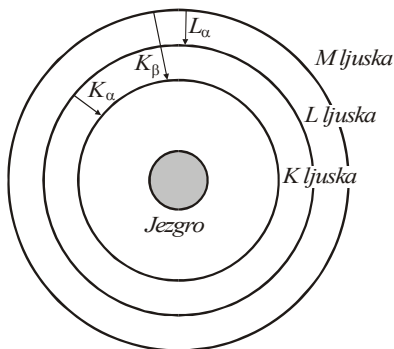
7.1.2.2. Karakteristični emisijski spektar (linijski spektar)

Karakteristični linijski rendgen emisijski spektri nastaju prijelazom elektrona s energetski viših ljusaka na praznine (vakancije) nižih nivoa, pri čemu nastaje emisija kvanta rendgen-zračenja, čija energija predstavlja razliku energija ova dva nivoa.

Spektralne linije su grupirane u serije K, L, M itd. već prema tome koju “prazninu” glavne elektronske ljuske popunjavaju elektroni s viših nivoa. Tako, npr. svi elektronski prijelazi s viših nivoa koji popunjavaju “praznine” K-orbitale pripadaju K-seriji.

Ako prijelazi nastaju s prve slijedeće orbitale, onda sve linije dobivaju, pored oznake serije, i grčko slovo α (alfa), a zatim s druge slijedeće ljuske β (beta) itd. To znači da linije koje nastaju prijelazom s L - ljuske na K imaju oznaku K_{α} , sa M - ljuske na K imaju oznake K_{β} itd. Isto važi za linije drugih serija, pa će biti L_{α} , L_{β} , L_{γ} , odnosno M_{α} , M_{β} itd.

Dakle, ako neki od elektrona koji bombardiraju metu imaju dovoljnu kinetičku energiju, on može izbaci elektron iz K ljuske i ostaviti atom u pobuđenom, visokoenergetskom stanju. Prazninu (vakanciju) u K- ljusci popunit će elektron iz više ljuske. Pad potencijalne energije za vrijeme prijelaza iz više u nižu ljusku manifestira se kao zračenje. Zbog toga se u spektru pojavljuju dvije karakteristične linije koje označavamo K_α i K_β .



Linija K_α , dakle, potiče od skoka elektrona iz L - ljuske na K - ljusku, a linija K_β odgovara skoku elektrona iz M - ljuske na K - ljusku, kao što to shematski prikazuje slika 7.8.

Slika 7.8. Shematski prikaz elektronskih prijelaza. Emisijski procesi naznačeni su strijelicama.

U stvari linija K_α je dublet sastavljen od K_{α_1} i K_{α_2} linije. Valne duljine linija u takvom dubletu su bliske, jer se prijelazi događaju sa dvije moguće elektronske konfiguracije koje se malo razlikuju u energiji. Približan omjer njihovih intenziteta je $\alpha_1 : \alpha_2 = 2 : 1$. K_β je, također, dublet ali je β_2 zanemariva po intenzitetu u odnosu prema β_1 komponenti. Budući da su energije ljusaka vrlo dobro definirane svaki prijelaz daje gotovo monokromatsku liniju (oštar pik). Budući da je razlika potencijala energije između L i K ljuske manja nego li između M i K, proizvedena zraka K_α nosi manje energije nego li K_β , pa K_α ima veću valnu duljinu.

Kako se atomski broj mete Z povećava, karakteristična linija se pomiče prema kraćim valnim duljinama. Grubo uzevši moguće je za svaku valnu duljinu naći element koji bi baš na izabranoj valnoj duljini dao jaku i ostru karakterističnu liniju. U praksi, međutim, ograničeni smo na metale sa $Z = 21$ do 30 i 39 do 48 koji daju dobre karakteristične linije upotrebljive u rendgenskoj strukturnoj analizi. Karakteristični (linijski) emisijski spektar rendgenskog zračenja otkrio je **W.H.Braag**, a sistematizirao ga je **H.G.Moseley** (Mozli).

7.1.2.3. Moseley-jev zakon

Osnovna funkcija vrijednosti valnih duljina, za neku seriju linijskih rendgen emisijskih spektara je atomski broj elementa od koga zavisi, kako konfiguracija elektrona u ljuskama, tako i energetska razlika elektronskih nivoa.

Eksperimentalno je utvrđeno da za određenu spektralnu liniju, na primjer, $K\alpha_1$ valna duljina se smanjuje sa povećanjem atomskog broja. Međutim, veza koja postoji između bilo koje linije i odgovarajuće serije rendgen emisijskog spektra i atomskog broja data je Moseley-jevim (Mozli) zakonom, predstavljenim slijedećom jednačinom:

$$\sqrt{\nu} = (c/\lambda)^{1/2} = k_1(Z - k_2) \quad (28)$$

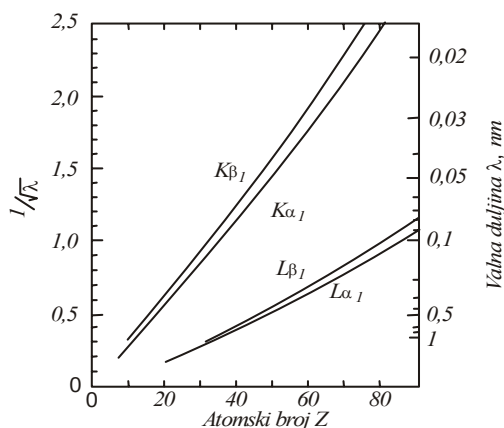
gdje su:

ν = frekvencija (učestalost)

λ = valna duljina

Z = atomski broj

k_1 i k_2 = konstante za odgovarajuću liniju spektra



Grafički prikaz Moseley-jevog zakona dat je na slici 7.9. Kao što se iz dijagrama na slici 7.9. vidi, s povećanjem atomskog broja smanjuje se vrijednost valne duljine linije jedne te iste serije.

Slika 7.9. Dijagram Moseley-jevog zakona izabranih rendgen spektralnih linija

Isto tako, s povećanjem atomskog broja smanjuje se razlika valnih duljina različitih linija jedne te iste serije, a isto tako i razlika valnih duljina različitih serija. To je u suštini direktna posljedica promjene položaja elektronskih ljusaka

u odnosu na jezgro atoma, odnosno posljedica promjene položaja elektronskih ljusaka i relativno jedna prema drugoj u atomu.

Iz dijagrama se također može zaključiti da se na istom mjestu u spektru mogu naći dvije ili više linija vrlo bliskih valnih duljina. Ova pojava superpozicije linija jedan je od važnih problema pri dešifriranju spektrograma i mjerenju intenziteta linija.

Moseley-jev zakon važi za spektre atoma bez obzira na agregatno stanje i kemijski oblik. Međutim, kada je u pitanju mekana (od 0,5 do 1,5 nm) i ultramekana oblast (od 15 do 10 nm) rendgen emisijskih spektara, tj spektara koji nastaju s tzv. valentnih nivoa, onda valentno stanje, koordinacijski broj i kristalni oblik imaju presudan značaj za vrijednost valne duljine, relativni intenzitet i profil linije. Tada se više ne govori o linijskim spektrima, već, po analogiji na optičke spektre, o tzv. trakastim spektrima.

7.1.2.4. Nastanak rendgenskog zračenja

Emisija karakterističnog rendgenskog zračenja može nastati samo onda ako na nekom od nivoa nastane vakancija (praznina) kao posljedica međusobnog djelovanja korpuskularnog ili elektromagnetskog zračenja s orbitalnim elektronima u atomu. Procesi koji mogu izazvati ove pojave su:

- a) bombardiranje supstance elektronima ili ionima velikih energija
- b) ozračavanje supstance elektromagnetskom radijacijom velike energije, tj. fotonima rendgen ili γ - zračenja
- c) unutarnjom konverzijom β ili - γ zračenja,
- d) zahvat orbitalnih elektrona

S obzirom na značaj primjene rendgenske spektrometrije, za nas je interesantno proučavanje slijedećih procesa:

- a) pobuđivanje karakterističnih spektara rendgen - zracima
- b) pobuđivanje elektronima velikih energija
- c) pobuđivanje protonima velikih energija

Comment [11]:

*Da bi nastala vakancija na nekim od elektronskih nivoa, osnovni uvjet je da energija upadne radijacije (čestica ili foton) ima energiju veću od energije veze elektrona na tom nivou, tj. da bi atom došao u pobuđeno stanje, odnosno da bi se izvršila ionizacija atoma. Minimalna energija upadne radijacije koja dovodi do pobuđenog stanja atoma naziva se **energija ionizacije** ili **prag pobuđivanja**. Međutim, od položaja elektronskog nivoa u atomu koji se ionizira zavisi i*

veličina energije ionizacije. Razumljivo je da ukoliko je elektronski nivo bliže jezgri atoma utoliko je prag pobuđivanja veći.

U slučaju pobuđivanja atoma ozračivanjem elektromagnetskom radijacijom, maksimalna valna duljina upadnog fotona, koja može stvoriti vakanciju na određenom elektronskom nivou, tj. da izbací elektron iz atoma, naziva se **apsorpcija brida (ivica)** za datu liniju rendgen-spektra. Ukoliko je energija upadnog fotona bliža energiji apsorpcijske linije, utoliko je veća vjerojatnoća za emisiju te linije.

Sa povećanjem energije upadnog fotona, opada vjerojatnoća za emisiju te linije sve dotle dok njena vrijednost ne dosegne prag ionizacije slijedeće energetske više linije.

Prema tome, ako se kontinuirano povećava energija upadnih radijacija, nastat će emisija linija redoslijedom njihovih potencijala ionizacije ili praga pobuđivanja.

Očigledno je da su pragovi pobuđivanja i apsorpcijski bridovi (ivice) analogne veličine, koje predstavljaju minimalnu energiju upadne radijacije da bi nastala emisija određene linije. Primjenjujući Duane-Huntov (Duan-Hant) zakon može se izračunati valna duljina, odnosno energija upadne radijacije za pobuđivanje određenih linija karakterističnog rendgen-spektra.

Ako se sa $W_{K\alpha_1}$ obilježi apsorpcijski brid (ivica) K_{α_1} linije spektra, onda je

$$W_{K\alpha_1} = \frac{1240}{\lambda K_{\alpha_1}} \quad (29)$$

Vrijednost apsorpcijskog brida (ivice) u keV, a λK_{α_1} valna duljina K_{α_1} linije u nm.

7.1.2.5. Elektronsko ili primarno pobuđivanje

Elektronsko ili primarno pobuđivanje podrazumijeva nastanak rendgen-zračenja u rendgenskoj cijevi, koje je u suštini identično s pobuđivanjem spektra pri elektronskoj mikroanalizi. Naziv ***primarno pobuđivanje*** dat je da bi se učinila razlika između dobivanja rendgen-zračenja iz rendgenske cijevi i tzv. sekundarnog pobuđivanja koje nastaje kao posljedica ozračivanja neke mete rendgen zracima proizvedenim rendgenskom cijevi.

Niži napon rendgenske cijevi od 20 kV proizvodi samo kontinuirani rendgenski spektar. Tek s naponom većim od 20 kV postiže se jasno odvajanje linijskog spektra od kontinuiranog. Za napone veće od 20 kV rendgenski spektar predstavlja, u stvari, superpoziciju kontinuiranog i linijskog spektra.

Uvjeti da se linijski spektar može jasno razlikovati od kontinuiranog dat je u slijedećoj jednadžbi:

$$I_{k\alpha} = (U - W_k)^{1,7} \quad (30)$$

gdje je:

I_k = intenzitet linije koja pripada seriji K

i = struja rendgenske cijevi

U = napon rendgenske cijevi

W_k = prag pobuđivanja određene K linije

To praktično znači da napon rendgenske cijevi, odnosno energija upadnih elektrona, treba biti skoro tri puta veća od energije praga ionizacije, da bi se postiglo dovoljno jasno razlikovanje linijskog od kontinuiranog spektra.

Analogno važi za L, M i ostale spektralne linije.

7.1.2.6. *Apsorpcija rendgenskog zračenja*

Apsorpcija rendgenskog zračenja je složen fenomen koji je vezan za mnoge procese međusobnog djelovanja elektromagnetske radijacije s materijalom. Međutim, svi ti procesi mogu se grubo skupiti u dvije osnovne pojave. To su tzv. **neelastični i elastični sudari**.

Neelastični sudar kada foton rendgen-kvanta preda svu svoju energiju orbitalnom elektronu, poznat je pod imenom **fotoelektrični efekt**. Slučaj tzv. elastičnog sudara je kada upadni foton preda samo jedan dio svoje energije orbitalnom elektronu, tako da poslije sudara nastaje vakancija (praznina) na odgovarajućem elektronskom nivou i foton veće valne duljine od one do momenta sudara. Ova pojava poznata je kao **Compton-ov** (Kompton-ov) **efekt**.

Apsorpcijski koeficijent

Ako paralelen snop rendgenskog zračenja intenziteta I_0 prođe kroz planparalelnu ploču debljine x , onda se intenzitet zračenja, poslije apsorpcije, I , može odrediti na osnovi Lambert-ovog zakona tj.

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (31)$$

gdje je:

μ = linearni apsorpcijski koeficijent (jedinica u SI sistemu m^{-1})

Linearni apsorpcijski koeficijent μ definira apsorpciju na jedinicu debljine apsorbera, pa će na osnovi jednadžbe (31) biti:

$$\ln(I/I_0) = -\mu x \quad (32)$$

odnosno

$$\mu = \frac{\ln(I_0/I)}{x} \quad (33)$$

Maseni apsorpcijski koeficijent μ_m definira se kao apsorpcija po jedinici mase, tj.:

$$\mu_m = \mu/\rho \quad (34)$$

gdje je:

ρ = gustoća materijala

Zamjenjujući vrijednosti linearnog apsorpcijskog koeficijenta iz jednadžbe (34) u jednadžbu (31) dobiva se:

$$I = I_0 \exp(-\mu_m \rho x) \quad (35)$$

gdje je proizvod gustoće ρ i debljine x apsorbera tzv. **površinska koncentracija**.

Totalni apsorpcijski koeficijent rezultat je triju pojava koje važe i za linearni i za maseni koeficijent apsorpcije:

$$\mu = f + k + p \quad (36)$$

odnosno

$$\mu/\rho = (f/\rho) + (k/\rho) + (p/\rho) \quad (37)$$

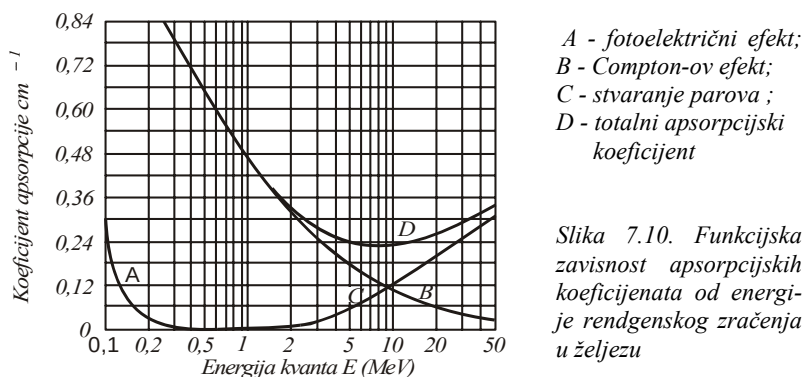
gdje je:

f = oznaka za fotoelektrični efekt, tj. vrijednost koeficijenta apsorpcije kao posljedica fotoelektričnog efekta

k = Comptonovo rasijanje

p = efekt stvaranja parova

Slika 7.10. upravo ilustrira međusobnu zavisnost koeficijenta apsorpcije i totalnog apsorpcijskog koeficijenta kao zbroj sva tri efekta u funkciji energije fotona. Krivulje date na slici 7.10. posljedica su međusobnog djelovanja elektromagnetske radijacije s materijalom i imaju svoje kvantno-mehaničko značenje.



7.1.3. Disperzija rendgenskog zračenja

Uloga rendgenskih spektrometara jeste razlaganje polikromatskog zračenja u spektar valnih duljina ili energija, čime se omogućava detekcija i mjerenje pojedinačno svake linije karakterističnog rendgenskog spektra.

U prvom slučaju to se postiže pomoću spektrometra sa analizatorskim kristalom, pa je skraćenica za ove spektrometre WDS (Wavelength Dispersion Spectrometer), a u drugom, poslije detekcije zračenja proporcionalnim brojačem selekcijom električnih impulsa pomoću višekanalnog analizatora, tzv. EDS (Energy Dispersion Spectrometer).

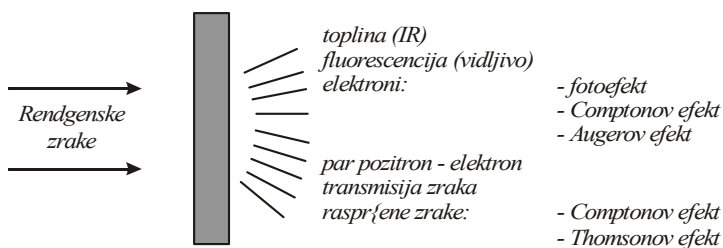
7.1.3.1. Difrakcija rendgenskih zraka

Kod razmatranja emisije karakterističnog zračenja, bilo je naglašeno da se prvo mora dogoditi apsorpcija da bi se nakon toga dogodila emisija zračenja. Dakle,

karakteristična valna duljina K - apsorpcije mjera je energije potrebne da se elektron K - ljuske (orbitale) potpuno ukloni iz atoma tako da se vakancija (praznina) u K - ljusci popuni vanjskim elektronom uz prateću emisiju fotona čija je energija razlika energija dvaju nivoa uključenih u prijelaz.

Mnogo godina je izraz apsorpcija bio primijenjen na nestajanje intenziteta kada bi snop prolazio kroz tvar, a da se pri tome nije vodila briga o mehanizmu tog procesa. Uprkos ustaljenom izrazu “apsorpcija”, izraz “atenuacija” (lat. attenuare- osloboditi) je mnogo točniji. Strogo uzevši trebalo bi se govoriti o “atenuacijskom koeficijentu” da bi se izbjegla primisao o nestajanju fotona ili o odlaganju energije kao rezultatu interakcije.

Upadno rendgensko zračenje prolaskom kroz tvar izvrgnuto je različitim interakcijama s atomima i s elektronima te tvari. Dio energije se apsorbira, dio se transformira, dio se pretvori u toplinu, a dio izazove fluorescentne bljeskove vidljivog svjetla. Zbog djelovanja na tvar rendgenske zrake su, također, u stanju izbaciti elektrone iz omotača ili će čak elektron biti emitiran iz tvari. Osim toga rendgenske zrake se raspršuju. Na slici 7.11. prikazano je shematski djelovanje rendgenskih zraka na tvar.



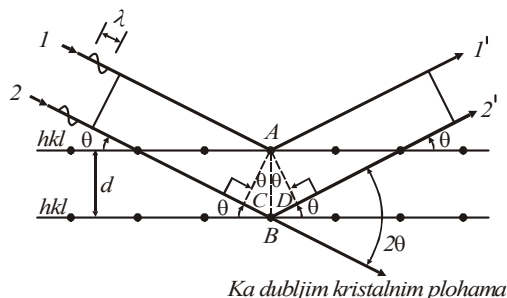
Slika 7.11. Djelovanje rendgenskih zraka na tvar

Raspršenje ili difuzija je fenomen koji se događa svaki put kada elektromagnetsko zračenje integrira s tvari. Jedan primjer je Rayleigh-evo raspršenje svjetla na česticama u atmosferi, kojom prilikom plavo zračenje ima najveći intenzitet raspršenja, što daje plavu boju neba.

7.1.3.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na kristalu - Bragg-ov zakon

Fenomen difrakcije rendgen zračenja na kristalu ima više verzija. Jedna je po Laue-u (Laue), koji difrakciju objašnjava kao fenomen raspršivanja po pojedinim plohama kristala.

Međutim, mnogo podesnija verzija je po Bragg-u koji isti fenomen objašnjava kao refleksiju skupa ploha kristala, ilustriranu na slici 7.12. Kolimiran monokromatski rendgen-sноп valne duljine λ prostire se pod kutem θ (theta) na određene kristalne ravni hkl interplanarnog rastojanja d . hkl su tzv. **Müller-ovi** (Miler) **indeksi**, koji definiraju snop paralelenih ploha koje sa elementarnim rastojanjem ćelije određuju interplanarno rastojanje. Upadni snop se prostire u svim pravcima od date plohe (ravni) ali samo u određenom pravcu može biti difrakcijom pojačan.



Slika 7.12. Bragg-ova verzija difrakcije rentgenskog zračenja na kristalu

Uvjeti za difrakciju su:

- kut difrakcijske plohe (ravni) (hkl) s upadnim i difraktiranim snopom mora biti u istoj plohi
- pravci upadnog i difrakcijskog snopa i okomice su koplanarni na difrakcijske plohe
- valovi emitirani s pojedinih ploha u pravcu difrakcijskog snopa su u fazi

Na slici 7.12. rendgen-zraci 1 i 2 prostiru se u pravcu dvije susjedne plohe, a raspršuju se u svim pravcima. Od svih raspršenih zraka samo 1' i 2' ispunjavaju uvjete za difrakciju. Razlika 1A1' i 2B2' je

$$CBD = CB + BD = 2AB \sin \theta = 2d \sin \theta \quad (38)$$

Ti zraci su u fazi, tj. putna razlika mora biti cio broj valnih duljina tj.,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (39)$$

Jednadžba (39.) predstavlja Bragg-ov zakon, gdje je:

- n = red difrakcijskog snopa, brojno jednak putnoj razlici u valnim duljinama za dvije susjedne plohe
- d = interplanarno rastojanje dviju susjednih kristalnih ploha
- θ = Bragg-ov kut, tj. kut između upadne rendgen zrake i difrakcijske plohe

7.1.4. Detekcija rendgenskog zračenja

Rendgenske zrake mogu se detektirati na tri načina:

- pomoću **luminiscentnih** materijala upotrebljenih kod scintilacijskih brojača i fluorescentnih zastora. (**Luminiscencija** - zajednički naziv za pojave svjetljenja bez isijavanja topline. Može biti izazvana kemijskim procesom (**kemi-luminiscencija**) djelovanjem α i β - zraka (**radio-luminiscencija**), obasjavanjem svjetlošću (**foto -luminiscencija**); **fluorescencija** - pojava da neke tvari svijetle pod utjecajem zračenja niže valne duljine (npr.ultravioletnog). Za razliku od **fosforescencije**, fluorescencija prestaje prestankom ozračivanja
- pomoću **fotografskog filma** i
- **detektorima** koji rade na principu ionizacije plinova

7.1.4.1. Luminiscentni materijali

Iako rendgenske zrake nisu vidljive, moguće je izazvati efekt fluorescencije na nekim tvarima (cink-sulfid, barij-platinocijanid, dijamant itd.). Ovi zastori se više upotrebljavaju u medicini (u radioskopiji se koristi kalcij-volframmat). Budući da su difraktirani snopovi rendgenskih zraka vrlo slabi, luminiscentni materijali služe u kristalografiji jedino za kontrolu puta direktnog snopa. Kao scintilacijski brojači mogu se upotrijebiti razni organski i anorganski materijali čiji se fluorescentni bljeskovi, uz odgovarajuću elektroniku, i pomoću fotomultiplikatora mogu vrlo precizno mjeriti. Mrtvo vrijeme ovakvih brojača je vrlo kratko.

7.1.4.2. Fotoemulzije

Fotografska metoda se upotrebljava za točno određivanje položaja difrakcijskih maksimuma ili pjega, ali također i za mjerenje njihovih relativnih intenziteta. Budući da filmska emulzija slabo apsorbira rendgenske zrake, emulzija se nanosi na obje strane filma. Osjetljivost na rendgenske zrake raste s veličinom zrna u emulziji, pa se koriste krupnozrnati fotografski materijali. Kod razvijanja

koristi se spori razvijatelj (KBr), a fiksiranje treba biti duže nego kod običnog filma. Za fotoemulzije se zacrtnjenje filma definira kao “fotografska gustoća”.

$$D = \log \frac{I}{I_0} \quad (40)$$

gdje je:

I_0 = intenzitet zračenja koje prolazi kroz film na neeksponiranom dijelu

I = intenzitet zračenja koje je prošlo kroz film i izazvalo zacrtnjenje

To znači da je fotografska gustoća u velikom području proporcionalna s ekspozicijom, tj. s energijom koja je pala na jedinicu površine u jedinici vremena.

7.1.4.3. Detektori na principu ionizacije plinova

Ima ih različitih tipova, a koriste se isti kao i za gama zračenja:

- ionizacijska komora
- Wilsonova maglena komora
- Geiger-Müller-ov brojač
- proporcionalni brojač

U svakom slučaju bez obzira na vrstu detektora i princip spektrofotometra, na izlazu svakog detektora dobiva se električna struja.

Ako se dobiva električna struja u kratkom vremenskom intervalu, tzv. električni impuls koji slijedi trenutak detekcije, onda se takvi detektori nazivaju **brojači**.

Strujni impuls je osnovni signal koji se daljim pojačavanjem, analizom i registriranjem koristi za mjerenje i ispitivanje svih karakteristika rendgenskog zračenja.

Jedan od važnih karakteristika brojača je odnos energije upadne radijacije i visine električnog impulsa na izlazu detektora. Ako postoji proporcionalnost ovih veličina, onda kažemo da je to tzv. **proporcionalni brojač**, u protivnom to je samo brojač.

Tako plinski brojač može biti proporcionalan i običan, tj. **Geiger-Müller-ov** brojač.

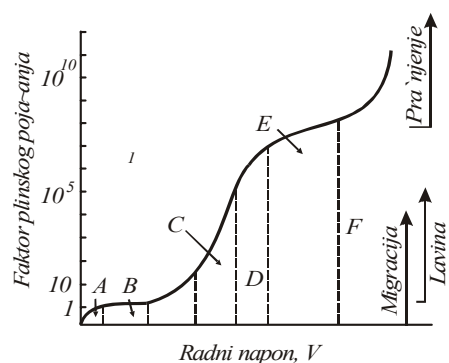
Postoje različiti oblici i konstrukcije plinskih brojača. Najčešće su to cijevi u čijoj se osi cilindrične anode nalazi tanka volframska žica kao katoda, a unutrašnjost ispunjava plinska smjesa pod određenim tlakom. Kao plinska

smjesa obično se koristi smjesa plemenitih plinova s metanom ili ugljendioksidom.

Važan dio brojača je tzv. prozor, mjesto kroz koje prolazi rendgensko zračenje prije detekcije. Uloga prozora je izuzetno važna, naročito kada se radi sa nižim i vrlo niskim energijama zračenja. U te svrhe koriste se tanke membrane od 1 do nekoliko mikrometara, od specijalnih plastičnih masa Myler (Majler), ili još tanje metalne folije od berilija i aluminija.

Međusobno djelovanje upadne radijacije i plinskog punjenja je vrlo složen proces i u suštini predstavlja ionizaciju plinskih atoma ili molekula stvarajući parove ion-elektron koji služe kao tzv. početna ili inicijalna ionizacija. Tako nastali elektroni pod djelovanjem elektrostatičkog polja detektora dobivaju dovoljno energije da u sudaru s neutralnim atomima plina povećavaju ionizaciju do vrijednosti koja se može na izlazu brojača registrirati kao električni impuls.

Međutim, od jačine električnog polja zavisit će i priroda fenomena koji se dešavaju u brojaču, pa samim tim, i njegove karakteristike. Zavisnost visine električnog impulsa ili, kako se još kaže, faktora pojačanja data je na slici 7.13.



Kao što se iz dijagrama na slici vidi, jedan plinski detektor može imati različite karakteristike, već prema tome u koje se svrhe koristi.

Slika 7.13. Faktor plinskog pojačanja u funkciji električnog napona detektora:

A - oblast uspostavljanja

D - oblast ograničene proporcionalnosti

B - oblast ionizacijske komore

E - oblast Gajgerovog brojača

C - oblast proporcionalnog brojača

F - oblast optičkog pražnjenja

U rendgenskoj spektrometriji najčešće se primjenjuju proporcionalni zatvoreni brojači za zračenje srednjih i viših energija, odnosno protočni proporcionalni brojači za niže i vrlo niske energije zračenja.

Kod protočnih brojača plinsko punjenje neprestano protiče kroz brojač.

7.1.4.4. Scintilacijski brojač

Sastoji se od scintilacijskog kristala pričvršćenog na vanjsku stranu fotokatode. Upadni rendgenski kvant pretvara se u vidljivo ili ultravioletno zračenje koje na fotokaturi stvara fotoelektrone, koji se, poslije višestrukog pojačanja u cijevi fotomultiplikatora, mogu registrirati kao električni impulsi.

Kao scintilacijski kristal obično se koristi monokristal natrij-jodida s dodatkom talij, u obliku cilindra prečnika 2,5 cm, a debljine 2-5 mm.

7.1.4.5. Area detektori - detektori s površinskom osjetljivošću

Najnovije vrste detektora su površinski detektori (area detectors, position sensitive detectors) koji istodobno mogu registrirati više tisuća refleksa (difrakcijskih maksimuma) i svakom od njih pridijeliti njegov vlastiti intenzitet. Koriste se pri snimanju monokristala proteina. Trenutno se u svijetu razvija nekoliko vrsta ovakvih detektora. Glavni problem kod površinskih detektora je spremanje velikog broja podataka unutar kratkog vremena mjerenja. Problem je u načelu moguće riješiti razvojem novih poluvodičkih memorijskih komponenata visoke gustoće i kratkog vremena pristupa.

7.1.4.6. Karakteristike brojača

Svaki brojač ima opće i specifične karakteristike koje određuju funkciju brojača i sistema za registriranje. Međutim, najbitnije karakteristike su:

- a) **mrtvo vrijeme** - vremenski interval u kome se u brojaču odigravaju procesi koji ne dozvoljavaju detektiranje slijedećeg fotona
- b) **plato** - to je naponski interval u kome brojač radi; manje vrijednosti naglo smanjuju broj impulsa do nule, a veće povećavaju do tzv. spontanog pražnjenja
- c) **fon** - broj impulsa u jedinici vremena u odsustvu upadne radijacije
- d) **kvantna efikasnost** - je postotak od ukupnog broja fotona koji registrira detektor (ovo je vrlo bitna karakteristika brojača)
- e) **razlaganje** - to je odnos poluvalne širine pika prema maksimumu, izražen u postocima za određenu energiju spektralne linije.

7.1.5. Mjerenje rendgenskog zračenja

Za detekciju rendgenskog zračenja, koriste se različiti tipovi brojača, koji rade na različitim principima. Međutim, zajednička osobina svih je ta da kao posljedica detekcije rendgenskog zračenja na izlazu detektora nastaje strujni impuls. Dalja analiza i registriranje elastičnog impulsa primjenom odgovarajućih

elektronskih instrumenata ne zavisi od tipa korištenog brojača nego od karakteristika impulsa i informacija koje se žele dobiti.

7.1.5.1. Karakteristike i prijenos električnog impulsa

Strujni impulsi koji se dobivaju na izlazu brojača obično su vrlo malog intenziteta, a vrijeme trajanja isuviše kratko da bi se mogli dobiti podaci direktnim mjerenjem pomoću električnih instrumenata. Zbog toga se obično strujni impulsi pretvaraju u naponske, a ovi dalje pojačavaju, analiziraju i registriraju.

Osnovne karakteristike električnog impulsa su:

- polaritet impulsa na izlazu iz brojača (pozitivan ili negativan)
- amplituda impulsa - maksimalna vrijednost koju postiže napon pri promjenama u toku trajanja impulsa
- vrijeme opadanja impulsa - interval u kome se struja odnosno napon, razlikuju od neke konstantne vrijednosti
- vrijeme uspostavljanja - to je vremenski interval u kome impuls poraste od 10 % do 90% svoje maksimalne amplitude.

7.1.5.2. Osnovni elektronski instrumenti za analizu i registriranje električnih impulsa

Pri radu sa brojačima mogu se koristiti različite kombinacije elektronskih instrumenata, zavisno od toga kako se želi analizirati upadna radijacija, odnosno na koji način se žele registrirati i prikazati dobiveni rezultati.

U svakom slučaju, sve elektronske instrumente možemo grubo podijeliti u tri skupine:

- a) instrumenti koji ostvaruju uvjete za rad brojača
- b) instrumenti za analizu i obradu električnih impulsa brojača
- c) instrumenti za registriranje i automatizaciju mjerenja.

Ne ulazeći dublje u opis konstrukcije i način rada svih pojedinačnih instrumenata, bit će ukratko opisana namjena najbitnijih elektronskih instrumenata koji se koriste u rendgenskoj spektrometriji.

Izvori napajanja

To su instrumenti koji daju napone i struje potrebne za rad brojača ili drugih elektronskih instrumenata. Ovi instrumenti mogu davati napone konstantne

vrijednosti ili promjenljive u određenom opsegu. Kvaliteta ovih instrumenata mjeri se veličinom stabilizacije napona.

Pojačivači

Ovi instrumenti služe da pojačaju električne impulse do vrijednosti amplituda, koje se mogu koristiti za dalju analizu i registriranje. Odnos veličine amplitude poslije pojačavanja i prvobitne vrijednosti naziva se faktor pojačanja. Pojačanje može biti linearno ili može imati neku drugu funkcijsku zavisnost, a što zavisi od svrhe primjene i dalje obrade impulsa.

Amplitudski diskriminatori i analizatori

Elektronski instrumenti koji diskriminiraju impulse po amplitudama, odnosno vrše njihovu selekciju u zavisnosti od visine amplitude, nazivaju se analizatori visine impulsa ili diskriminatori. Diskriminatori mogu biti jednokanalni, tj. da vrše selektiranje amplituda samo jedne vrste impulsa, i višekanalni, kada istovremeno mogu vršiti selekciju amplituda više stotina i tisuća različitih impulsa.

Skalari i mjerači vremena

Instrumenti koji služe za određivanje broja impulsa u određenom vremenskom intervalu su obično kombinacija skalera i mjerača vremena. Puštanje u rad i zaustavljanje skalera može se obavljati ručno ili automatski. Mjerači vremena omogućavaju izbor vremenskog intervala u kom treba brojati impulse. Obično su to intervali od 1 s do nekoliko hiljada u dekadnim jedinicama. Isto tako može se zadati da vremenski interval ne bude ograničen.

Mjerači srednje brzine brojanja

Engleski naziv za ove instrumente je rejtmeter (ratemeter), a služi za mjerenje srednjeg broja impulsa u jedinici vremena (s). Njih karakteriziraju dvije osnovne veličine, tj. opseg (obično je dekadani 10^2 , 10^3 , 10^4 itd. imp/s) i tzv. vremenska konstanta, tj. osjetljivost instrumenta na promjenu broja impulsa u sekundi. Vremenska konstanta obično iznosi od 0,05; 0,15; 0,5; 1,5 itd. do 15 s.

Pisači

To su instrumenti koji služe za bilježenje promjene broja impulsa u funkciji neke mjerne veličine. Oni su povezani sa mjerачima srednje brzine brojanja, tako da, u stvari prijenose direktno broj impulsa u jedinici vremena u funkciji mjerne veličine na pokretnu papirnu traku. Kada se koristi signal jednog mjerачa

srednje brzine brojanja, onda je to tzv. jednokanalni pisač, a ako je u pitanju više signala, onda je višekanalni.

U posljednje vrijeme vrlo često su u upotrebi tzv. X-Y pisači koji na nepokretnom papiru određenog formata daju funkcijsku zavisnost dvaju mjernih veličina. To može biti broj impulsa u jedinici vremena u funkciji valne duljine ili neka druga zavisnost veličina. Prednost ovih pisača je u tome što omogućavaju po želji izbor i odnos obaju mjernih veličina i mjerni opseg.

Najsavršeniji instrumenti ove vrste su točkasti registratori (tzv. ploteri), koji mogu slično X-Y pisaču nacrtaati funkcionalnu zavisnost dvaju veličina, ali ne kao posljedica neke kontinuirane promjene, već svaku diskretnu vrijednost posebno. Pored toga, ovi instrumenti omogućavaju pisanje slova, brojeva, ucrtavanje dijagrama i sl. automatski preko računske mašine promjenom odnosa opsega mjernih veličina.

Štampači

Ovi instrumenti omogućavaju štampanje numeričkih podataka dobivenih poslije mjerenja. Međutim, pored štampanja numeričkih vrijednosti, suvremeni štampači su obično povezani s računarom, pa štampaju slova, zatim prikazuju određene funkcijske zavisnosti, dijagrame, histograme, itd.

Vizualni registrator (video terminal)

To je instrument koji je našao široku primjenu u sklopu sistema za rendgensku spektroskopiju. On nije namijenjen samo za posmatranje promjene broja impulsa koji dolaze iz brojača i drugih detektora i elektronskih instrumenata, već služi za posmatranje funkcijskih promjena nekih veličina ("profili", spektrogrami i sl.) i dobivanje digitalnih vrijednosti ili pisanih informacija, pa se sve češće koristi umjesto štampača za direktno povezivanje sa sistemom za mjerenje i kao instrument koji omogućava brzo i vizualno dobivanje svih podataka koji se po želji mogu registrirati.

Računari

Suvremeni sistemi za rendgensku spektrometriju, koji su po svojoj konstrukciji i funkcionalnosti toliko složeni i zahtijevaju brzo i točno rukovanje svim dijelovima sistema, ne mogu se zamisliti bez primjene računara. Oni, uglavnom, imaju dvostruku ulogu:

- automatsko upravljanje sistemom i
- numerička obrada podataka

8. RENDGENSKA SPEKTROFOTOMETRIJA SA SEKUNDARNIM POBUĐIVANJEM

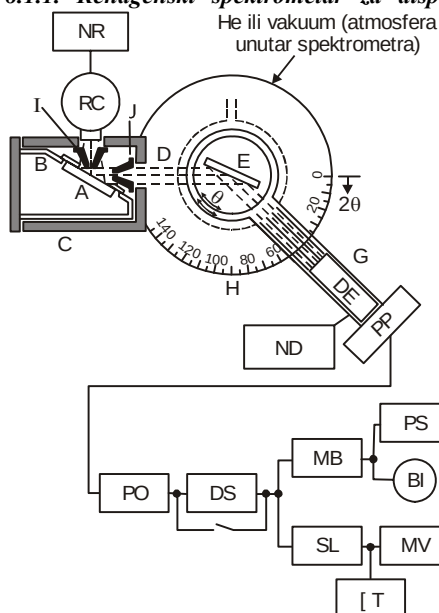
Rendgenska emisijska spektrometrija sa sekundarnim pobuđivanjem (engl. X-ray secondary spectrometry) ili vrlo često nazivana rendgensko-fluorescentna spektrometrija (eng. X-ray fluorescence spectrometry) ili skraćeno RFA je metoda za kvalitativnu i kvantitativnu analizu na osnovi mjerenja valne duljine i intenziteta rendgenskih spektralnih linija emitiranih sekundarnim pobuđivanjem.

Primarni snop iz rendgenske cijevi ozračava uzorak pobuđujući elemente na sekundarnu emisiju rendgenskih spektara valnih duljina karakterističnih za te elemente, što predstavlja osnovu kvalitativne analize. Kvantitativna analiza zasnovana je na mjerenju intenziteta karakterističnih linija koji je proporcionalan koncentraciji prisutnih elemenata u uzorku.

8.1. Rendgenski spektrometri

U dijelu 7.1.3. (disperzija rendgenskog zračenja) izvršena je podjela na rendgensku spektrometriju disperzijom valnih duljina - WDS (Wavelength Dispersion Spectrometer), odnosno disperzijom energije zračenja - EDS (Energy Dispersion Spectrometer). U daljem izlaganju bit će dati osnovni principi i kratki opisi ova dva osnovna tipa spektrometra.

8.1.1. Rendgenski spektrometar za disperziju valnih duljina (rendgenski spektrometar)



Principijelna blok shema rendgenskog spektrometra za disperziju zračenja sekundarnim pobuđivanjem data je na slici 8.1.

A - uzorak;
B - držač uzorka;
C - postolje spektrometra;
D - primarni kolimator;
E - analizator kristala;
F - sekundarni kolimator;
G - nosač detektora;
H - goniometar;
I - prorez rendgenske cijevi;

J - prorez za rendgensko
 zračenje uzorka;
NR - napajanje rendgenske
 cijevi;
RC - rendgenska cijev;
ND - napajanje detektora;
DE - detektor;
PP - pretpojačivač;
PO - pojačivač;
DS - diskriminator;
SL - skaler;
ŠT - štampač;
MV - mjerač vremena;
MB - mjerač srednje brzine
 brojanja;
BI - brojač impulsa;

PS - pisac

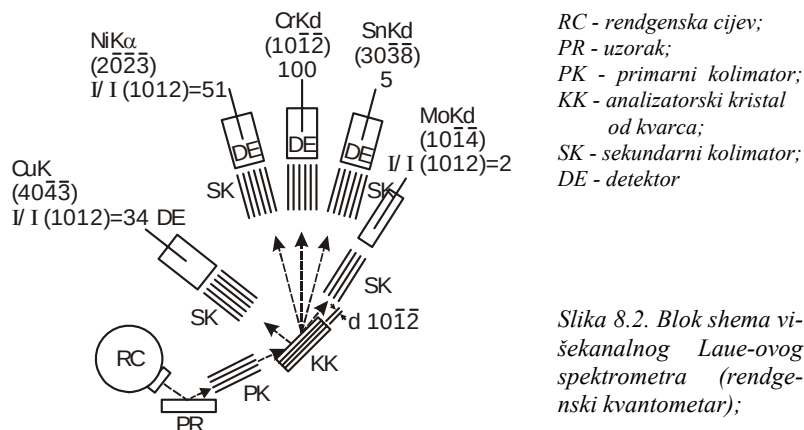
*Slika 8.1. Blok shema rendgenskog spektrometra za disperziju
 zračenja sekundarnim pobuđivanjem*

Primarni snop rendgenske cijevi ozračava uzorak A na držaču uzorka B, koji se nalazi na postolju spektrometra C. Nastali rendgenski spektri iz uzorka prostiru se u svim pravcima. Međutim, prorez D s primarnim kolimatorom usmjerava jedan uski snop rendgenskog zračenja na analizatorski kristal E. Rotacijom analizatorskog kristala oko ose goniometra vrši se disperzija valnih duljina pod različitim kutevima θ prema Braag-ovom zakonu. Ovako dispergirani rendgenski zruci, poslije prolaska kroz sekundarni kolimator F bivaju detektirani.

Na izlazu detektora dobivaju se električni impulsi koji se dalje pojačavaju, diskriminiraju i registriraju već prema tome što se želi analizirati, odnosno na koji način se želi dobiti rezultat. Uloga i funkcija pojedinih elektronskih instrumenata opisana je u dijelu “Mjerenje rendgenskog zračenja” (7.1.5.).

Međutim, kada su položaj uzorka i analizatorskog kristala fiksirani, onda se može ugraditi veći broj detektora sa sekundarnim kolimatorom, čime se postiže jednovremena detekcija i analiza onoliko valnih duljina koliko je ugrađeno detektora.

Ova konstrukcija rendgenskog spektrometra poznata je pod imenom višekanalni **Laue-ov** spektrometar ili popularno **rendgenski kvantometar**. Principijelna shema ovog spektrometra data je na slici 8.2.



Slika 8.2. prikazuje analizatorski kristal od kvarca sa koga se “reflektiraju” pet valnih duljina K_{α} - linije bakra, nikla, kroma, kositra (kalaja) i molibdena pod različitim kutovima čime je omogućena istovremena detekcija i analiza svih pet pomenutih elemenata.

Bitna razlika u sistemu detekcije, analizi i registriranju rendgenskog zračenja između spektrometra s jednim kanalom (slika 8.1.) i višekanalnog ne postoji.

Međutim, treba istaći da ovi tipovi spektrometra, s obzirom na fiksirani položaj analizatorskog kristala, omogućavaju samo kvantitativnu analizu i to za one elemente čiji je položaj detektora unaprijed određen.

Danas se komercijalno mogu nabaviti i druge slične konstrukcije rendgenskog kvantometra, koji omogućavaju analizu većeg broja elemenata istovremeno, uz potpunu automatizaciju rada i obrade podataka pomoću računara. Time se ovi spektrometri svrstavaju u najbrže analitičke uređaje za višeelementnu kvantitativnu analizu uzorka.

8.1.2. Energetski disperzivni spektrometar

Energetski disperzivna rendgenska spektrometrijska analiza ili, često nazvana, **nedisperzna rendgenska analiza**, (engl. Nondispersive X-ray analysis) jer se u

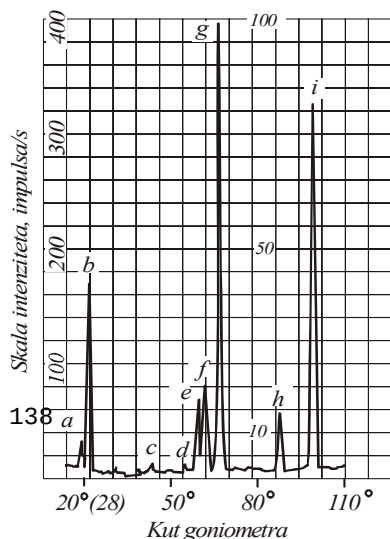
suštini disperzija valnih duljina dobiva samo poslije difrakcije na kristalu, predstavlja jednu od metoda izdvajanja pojedinih spektralnih linija polikromatskog zračenja poslije detekcije proporcionalnim brojačem pomoću višekanalnog diskriminatora. Uloga višekanalnog diskriminatora, kao što je već poznato, jeste selekcija pojedinih linija karakterističnog spektra u funkciji njihove energije, odnosno valne duljine.

U određenoj konfiguraciji i primjenom računara na ovakvim sistemima može se izvršiti kvalitativna analiza uzorka nepoznatog sastava s deset ili više elemenata u vremenu od svega dvije do tri minute, što ove uređaje svrstava u najbrže sisteme za kvalitativnu analizu.

8.2. Kvalitativna rendgenska fluorescentna analiza - RFA

Mnogi analitički problemi zahtijevaju samo kvalitativnu i semikvantitativnu analizu uzorka, koja podrazumijeva detekciju i identifikaciju prisutnih elemenata, odnosno procjenu koncentracije tih elemenata.

RFA je brza, nedestruktivna metoda, lako primjenljiva za analizu elemenata s rednim brojem 9 (fluor) do 92 (uran). Kvalitativna RFA predstavlja identificiranje prisutnih elemenata u uzorku na osnovi mjerenja valne duljine karakterističnih rendgenskih emisija spektra. Izmjerena valna duljina je funkcija atomskog broja elementa, a njen intenzitet je mjerilo vjerojatnoće prijelaza elektrona s energetski višeg na energetski niži nivo. Kvalitativna analiza se sastoji iz crtanja spektrograma uzorka i identificiranja vrhova, a samim tim određuje se i kvalitativni sastav uzorka (slika 8.3.)



Oznake karakterističnih rendgene-
misijskih linija detektiranih eleme-
nata

- a) Ag - L_{β} ;
- b) Ag - L_{α} ;
- c) Ag - K_{α} ;
- d) Cu - K_{β} ;
- e) Ni - K_{β} ;
- f) Cu - K_{α} ;

- g) $Ni - K_{\alpha}$;
- h) $Cr - K_{\beta}$;
- i) $Cr - K_{\alpha}$

Slika 8.3. Tipični rendgenski K-emi-sijski spektar legure srebra, bakra, nikla i kroma.

Identificiranje vrhova i identificiranje linija su najbitniji i često vrlo složeni postupci u kvalitativnoj RFA koji prije svega zahtijevaju iskustvo. Postoji više načina za identificiranje spektralnih linija, ali u svakom slučaju primjena odgovarajućih tablica je jedna od osnovnih. Te tablice sadrže K, L, M i N dijagrame linije elementa od rednog broja 3 do 92.

8.2.1. Priprema uzoraka za RFA

S obzirom na vrlo široku i raznovrsnu primjenu RFA, priprema uzoraka predstavlja početni, ali i vrlo bitan dio analize na RFA. Tako npr. mogu se analizirati čisti metali, legure čelika i obojenih metala, mineralne supstance, praškasti materijali, tečnosti, supstance organskog podrijetla i dr. Zato je teško bilo koju od metoda pripreme istaći kao važnu i dati kratki opis.

U svakom slučaju, kod analize uzoraka u krutom (čvrstom) stanju uzorak ima oblik diska debljine 3-5 mm, promjera 35-40 mm, što opet zavisi od proizvođača instrumenata. Ona strana diska koja se izlaže zračenju mora biti ili uglačana površina (metali) ili geometrijski ravna i kompaktna.

8.3. Kvantitativna rendgenska fluorescentna analiza - RFA

Ako se sa $I_{A.M.}$ obilježi intenzitet analitičke linije elementa A u uzorku osnove M, a zavisnost masenog udjela sa $T_{A.M.}$ onda je

$$I_{A.M.} = T_{A.M.} \cdot I_{A.A.} \quad (41)$$

gdje je:

$I_{A.A.}$ = izmjereni intenzitet analitičke linije elementa A

Vrijednost funkcije $T_{A.M.}$ zavisi od većeg broja parametara, kao što su:

- intenzitet valne raspodjele primarnog rendgenskog snopa
- efektivno pretvaranje primarne valne duljine u analitičku liniju
- apsorpcijski koeficijent uzorka primarne valne duljine i analitičke linije
- efikasnost pretvaranja primarne valne duljine i osnovnog uzorka koja pobuđuje analitičku liniju
- efikasnost spektrometra itd.

Zbog ovakve složenosti procesa, što je posljedica međusobnog djelovanja primarnog zračenja i uzorka, odnosno emitiranog zračenja sekundarnim pobuđivanjem i uzorka, postoji više metoda za izračunavanje efekata pojačanja i apsorpcije zračenja za kvantitativnu analizu:

- metoda dodataka i razblaženja
- tankog filma
- razblaženja
- upoređivanja standarda
- interna standardizacija
- standardizacija raspršenim rendgenskim zračenjima
- eksperimentale korekcije
- matematičke korekcije

Bitno je istaći da se danas RFA za kvantitativna određivanja mogu postići vrlo dobre reproduktivnosti i točnosti, koje se, naravno razlikuju od slučaja do slučaja zbog velikog broja parametara od kojih zavise, ali u svakom slučaju u dobro opremljenoj laboratoriji i odgovarajućim iskustvom ova metoda spada u red vrlo točnih analitičkih metoda.

Koncentracijsko područje određivanja kreće se od nekoliko ppm do 100 % za veliki broj elemenata.

8.4. Primjena RFA

Pošto je već ukazano na vrlo raznovrsnu i široku primjenu RFA, ovdje će se dati samo klasifikacija primjene:

- metali i legure
- minerali
- keramika i staklo
- plastika, kaučuk, drvo i proizvodi od papira
- fino dispergirani proizvodi
- praškovi
- plinovi i pare kondenzirani u tečnostima
- platinizirani i napareni tanki slojevi

- nehomogeni materijali
- vrlo niske koncentracije i tragovi elemenata
- analiza lakih metala (od 4 do 11 rednog broja)
- radioaktivni materijali
- procesna analiza
- industrijska primjena
- analiza ruda (geološki i flotacijski uzorci praškastih materijala)
- troska
- kontrola procesa u livnicama
- analiza cementa
- analiza čelika itd. itd.

Iz ovako široke primjene RFA u različitim oblastima nauke i tehnike, teško je izvući karakterističan primjer koji bi ilustrirao u potpunosti ovu analitičku metodu. Pored toga podrijetlo i sastav uzorka, fizikalno stanje uzoraka, vrsta analize, tip uređaja, izbor metode i dr. znatno se razlikuju za svaki slučaj ponaosob. Dati ilustraciju, na nekom određenom primjeru, koji bi bio reprezentativan, je veoma teško.

8.4.1. Analogija optičke i rendgenske spektrometrije

Analogija optičke, odnosno rendgenske spektrometrije ima slijedeće elemente blok sheme:

- kod optičkih spektrometara ekscitor (pobuđivač) je plamen, luk ili iskra, a kod rendgenskog spektrometra rendgenska vakuumirana cijev visokog napona (20 - 100 kV),
- difrakcija, odnosno, disperzija polikromatskog optičkog spektra vrši se pomoću optičke rešetke ili prizme, a kod rendgenskog spektrometra difrakcija se vrši na monokristalu,
- prijemnik ili receptor kod optičkih spektrometara je oko, fotografska emulzija ili fotočelija, odnosno fotomultiplikator, kod rendgenskog spektrometra prijemnik je Geiger-Müller-ov brojač ili proporcionalni brojači,
- registracija zračenja može se izvesti u optičkoj spektrometriji pomoću vizualne ocjene (spektroskopije), snimanjem spektara i ocjenom gustoće zacrnenja (spektrografija) i otklona skale na galvanometru (stariji instrumenti) ili zapisivanjem intenziteta, a kod rendgenskih očitavanja vrijednosti su obično u broju impulsa svakog elementa posebno preko digitalnih voltmetara, odnosno “ratemetra”.

Primjenom računara vrijednosti intenziteta se direktno, kod oba tipa spektrometara, prevode u koncentracije.

8.4.2. Glavne karakteristike, koje mora zadovoljiti aparat za RFA

Uzmemo li u obzir momente od nastanka X-zraka do mogućnosti mjerenja njihovog intenziteta, dobivamo glavne karakteristike koje mora posjedovati jedan aparat za RFA. Te karakteristike su:

- da generator visokog napona bude dobro stabiliziran tako da emitiranje primarnog snopa rendgenskih zraka u jedinici vremena bude konstantno, kako bi točnost i preciznost mjerenja intenziteta linija spektra bila što točnija.
- da spektrometar posjeduje određene preciznosti i razlaganje (separacija). Preciznost zavisi od kvalitete izrade spektrometra, a razlaganje od upotrebljenog kristala analizatora koji upadni snop zraka od strane uzorka razlaže prema Braag-ovom zakonu. Kako u praksi jedan kristal-analizator ne može razložiti jednako dobro sve spektre različitih elemenata, čije linije idu od 0,04 do 1 nm, to treba izvršiti pravilan izbor kristal-analizatora.
- da uporabljeni brojač i elektronički dio rade pod uvjetima koji omogućavaju dobivanje što točnijih i reproducibilnijih rezultata.

9. RENDGENSKA SPEKTROMETRIJA S ELEKTRONSKOM MIKROSKOPIJOM

Kao posljedica intenzivnog razvoja elektronske mikroskopije i rendgenske spektrometrije došlo je do stvaranja interdisciplinarne nauke koja se popularno zove **elektronska mikroanaliza** (Electron Microprobe Analysis), a uređaj sa kojim se vrši ispitivanje u ovoj oblasti **elektronska mikrosonda** ili **elektronski mikroanalizator** (Electron Microprobe Analyser). U samom početku razvoja elektronske mikroanalize, mogla se uočiti podjela uređaja prema konstrukciji i mogućnostima ispitivanja na:

- transmisijski elektronski mikroskop
- skening elektronski mikroskop i
- elektronski mikroanalizator

Danas su ovi uređaji dostigli takav razvoj da stroge granice između pomenutih uređaja skoro i ne postoje.

9.1. Princip elektronske mikrosonde

Elektronska mikrosonda svakako predstavlja jedan od najsloženijih analitičkih i ispitivačkih uređaja, koji je teško opisati i u najjednostavnijoj konstrukciji kakva je data na slici 9.1. Gruba podjela mogla bi obuhvatiti tri osnovna dijela:

- a) evakuirana elektronsko-optička kolona s držačem uzorka, vrlo slična elektronskom mikroskopu
- b) sistem rendgenskih spektrometara i detektora za elektronsko i elektromagnetsko zračenje

Elektronsko-optički sistem počinje s elektronskim topom, snabdjevenim volframovom katodom za emisiju ubrzanih elektrona od 1 do 50 kV. Dva elektromagnetska sočiva i sistem blendi (zaslona) služe da bi se elektronski snop fino fokusirao na površinu uzorka. Ovo se postiže promjenom jačine struje u kućištima cilindričnih sočiva s jezgrom od mekog željeza.

Optički mikroskop služi za posmatranje uzorka sa povećanjem od nekoliko desetina do nekoliko stotina puta, pri čemu su optički i elektronski fokus sinkronizirani.

Posmatranje uzorka u x i y pravcu okomito u odnosu na elektronski snop, kao i promjena z pozicije uzorka, ostvaruje se preko držača uzorka ručno ili pomoću motora s preciznošću od 1 mikrometra i manje. Ako se to zahtjeva, onda je moguća i promjena kuta u odnosu na elektronski snop, odnosno rotaciju uzorka.

Elektronskim snopom može se skenirati površina uzorka, pomoću okomito postavljenog sistema dva unakrsno postavljena električna polja. Na taj način postiže se pretvaranje informacija točke u integralnu sliku površine. Djelovanjem jednog električnog polja omogućeno je skeniranje duž linije na površini uzorka ili, popularno, analiza profila. Generator za skretanje služi da bi se sve informacije učinile vidljivim na ekranu katodnog osciloskopa ili da bi bile fotografirane.

Sistem rendgenskih spektrometara i detektora omogućava detektiranje karakterističnog i kontinuiranog rendgenskog spektra, katodoluminiscencije, sekundarnih, povratnih i apsorbiranih elektrona (tzv. struja uzorka) i drugih signala zavisno od konstrukcije elektronske mikroskopske sonde.

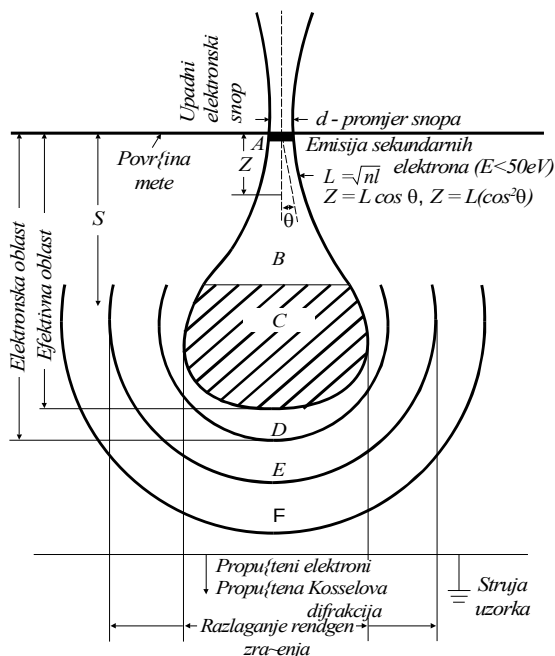
Konzola za elektroniku sastoji se od sljedećih elemenata:

- visokonaponskog generatora za elektronski top
- generatora za napajanje elektromagnetskih sočiva
- x - y generatora za skretanje elektronskog snopa
- pojačivača za povratne elektrone
- pojačivača struje uzorka
- sistema elektronskih uređaja za radijacionu spektrometriju (pojačivači, skaleri, diskriminatori, mjerači srednje brzine i drugo)
- generatora za napajanje detektora
- višekanalnog pisača (ili x - y pisač)
- katodnog osciloskopa
- fotokamere

Kod najnovijih uređaja izvršena je potpuna automatizacija pomoću miniračunara, čime se postiže automatsko podešavanje svih mjernih parametara i numeričkih obrada rezultata, uključujući i takve mogućnosti kao što je dobivanje gotove kemijske formule, izrada dijagrama i grafika i drugih oblika interpretacije rezultata.

9.2. Međusobno djelovanje elektronskog snopa i mete

Međusobno djelovanje elektronskog snopa energije od nekoliko do više desetina keV sa čvrstim (krutim) stanjem je vrlo složen proces, koji zahtijeva kvantno - mehanički tretman. Međutim, za tumačenje pojava i procesa koji se pri tome dešavaju možemo se poslužiti jednim uprošćenim modelom predstavljenim na slici 9.2. koji se dobro slaže s eksperimentalnim podacima.



Slika 9.2. Pojednostavljeni model međusobnog djelovanja elektronskog snopa i čvrstog stanja:

A – sekundarni elektroni; B – povratni elektroni; C – primarno rendgen pobuđivanje; D – zračenje kočnog spektra; E – sekundarna fluorescencija (karakteristično i sekundarno zračenje); F – povratni rendgen zraci i Kossel-ova difrakcija.

A. Emisija: - sekundarni elektroni; - povratni elektroni; - Augerovi elektroni – karakteristično i kontinuirano rendgen zračenje; - Kosselova difrakcija; - svjetlost; - katodoluminiscencija; - toplota

B. Detekcija: - scintilator; - fotomultiplikator; - Augerov spektrometar; - rendgen spektrometar EDS i TDS; - fotografski film; - optički mikroskop; - monokromator; - fotomultiplikator

Transformacija energije upadnih elektrona vrši se na slijedeći način:

I) najveći dio pretvara se u toplinu (~98 %), lokalno zagrijavajući uzorak od 200°- 300°C

II) stvaranje elektronske radijacije

- a) karakteristični rendgenski emisijski spektar
- b) kontinuirani rendgenski spektar
- c) Kosselova difrakcija
- d) katodoluminiscencija (u vidljivoj oblasti spektra)

III) ostalo zračenje i signali

- a) neelastično raspršivanje elektrona
- b) emisija povratnih elektrona ($E > 50$ eV)
- c) emisija sekundarnih elektrona ($E < 50$ eV)
- d) apsorbirani elektroni (struja uzorka)
- e) propušteni elektroni
- f) Augerovi (Ožer-ovi) elektroni

Dubina S (cm) do koje prodiru elektroni zavisi od sastava uzorka i upadne energije elektrona E_o . Semiempirijska jednačica:

$$S = 0,033 (E_o^{-1,7} - E_c^{-1,7}) A/\rho Z \quad (42)$$

gdje je:

E_c = energija ionizacije (eV) za liniju karakterističnog spektra atoma čiji je redni broj Z

A = atomska težina

E_o = upadna energija elektrona

ρ = gustoća (g/cm^3)

dobro se slaže s eksperimentalnim rezultatima. To praktično znači da maksimalan promjer sfere na slici 9.2. iznosi od nekoliko do desetak mikrona.

9.3. Mjerni signali za analitička određivanja

Pored detekcije i analize rendgenskog zračenja danas se za analitička ispitivanja mogu koristiti skoro svi signali koji su posljedica međusobnog djelovanja ubrzanih elektrona s uzorkom. Ovo daje elektronskoj mikroanalizi osobinu da postaje jedna od vrlo značajnih metoda u oblasti istraživanja krutog (čvrstog) stanja.

9.3.1. Karakteristično rendgensko zračenje

Omogućava ne samo kvalitativnu i kvantitativnu analizu svih elemenata periodnog sustava od 5 do 92 rednog broja, već za oblast mekih i ultra mekih rendgenskih emisija spektara (tzv. valentna spektroskopija rendgenskog zračenja) daje važne informacije o valentnom stanju, koordinacijskom broju i o kristalnoj strukturi ispitivane tvari.

9.3.2. Kossel-ova difrakcija

Ekspoziranjem fotografske ploče na površini mikromonokristala ispitivanog uzorka dobivaju se poznati svijetli krugovi, parabole i hiperbole kao posljedica kompleksnih difrakcijskih efekata. Ove tzv. Kossel-ove linije daju informacije o kristalografskoj građi, orijentaciji, parametrima rešetke, naprezanjima u kristalu itd.

9.3.3. Katodoluminiscencija

Određene supstance pod djelovanjem upadnih elektrona emitiraju luminiscentnu svjetlost u vidljivoj oblasti spektra. Ovi signali omogućavaju, pored identifikacije materijala, defekte u kristalu, orijentaciju monokristala i drugo, što je naročito važno kod proučavanja geoloških istraživanja i mineraloških ispitivanja. Osim toga katodoluminiscencija služi za određivanje vrlo niskih nivoa koncentracije primjesa u visokočistim materijalima za poluprovodnike.

9.3.4. Sekundarni elektroni

Sekundarni elektroni daju trodimenzionalnu sliku, topografiju površine. Treba istaći da se danas kod skenirajućih (skening) mikroskopa detekcijom sekundarnih elektrona postiže površinska rezolucija i do 5 nm (odnosno $50 \text{ \AA}$) što omogućava povećanje površine slike preko 100.000 puta i znatno više.

9.3.5. Povratni elektroni

Broj povratnih elektrona u direktnoj je zavisnosti od atomskog broja elementa u uzorku, što omogućava razlikovanje “teške” od “lakih” faza u fino dispergiranim

sistemima. Međutim treba istaći da na ovaj signal ima veliki utjecaj topografija površine.

9.3.6. Apsorbirani elektroni - struja uzorka

Kod materijala različite električne provodljivosti, a bliskog atomskog broja, slika struje uzorka predstavlja vrlo korisnu informaciju za identificiranje različitih faza i komplementarna je sa slikom povratnih elektrona.

9.3.7. Propušteni elektroni

Ekstremno tanki uzorci mogu se skenirati u cilju indentificiranja različitih faza i teksture. U tom slučaju dobiveni signal obrnuto je proporcionalan debljini uzorka i atomskom broju elementa uzorka.

9.3.8. Auger-ovi elektroni

Postoje specijalizirani proizvođači tzv. Auger-ovih skenirajućih elektronskih mikroskopa koji imaju nešto drugačije zahtjeve nego konvencionalni skenirajući elektronski mikroskopi i elektronske mikrosonde. Ovi uređaji omogućavaju kvalitativnu i kvantitativnu analizu elemenata, počev od rednog broja 3, pa na dalje, a površina ispitivanog uzorka može biti i do nekoliko nanometara. To daje mogućnost analize u nekoliko atomskih slojeva, što predstavlja jednu od najsavršenijih metoda za analizu površine, izuzetno visoke apsolutne osjetljivosti, koja postiže granicu i preko 10^{-16} g. Pored toga uspješno se može odrediti i valentno stanje.

9.4. Kvalitativna i kvantitativna analiza

Kako nema nikakvih suštinskih razlika između rendgenske spektrometrije pobuđivanjem sekundarnom emisijom zračenja i elektronskim mikropobuđivanjem to će biti izostavljeno opisivanje kvalitativne analize.

Međutim, kvantitativna analiza predstavlja vrlo složen matematički postupak za izračunavanje "prave" vrijednosti nepoznate koncentracije iz razloga što su procesi međusobnog djelovanja upadnih elektrona i uzorka i nastajanje karakterističnog rendgenskog zračenja u uzorku vrlo složeni procesi.

Veliki je broj faktora koji utječu na izračunavanje intenziteta kao što su:

- atomski broj i atomska masa elementa koji se određuje i svih prisutnih elemenata u uzorku
- upadni kut elektrona na površini uzorka
- izlazni kut rendgenskog zračenja
- energija upadnih elektrona
- kritični napon pobuđivanja elemenata za određenu liniju rendgenskog spektra
- valne duljine rendgenskog spektra
- maseni koeficijent apsorpcije

i druge složene funkcije koje sadrže ovi parametri i druge fizikalne veličine za opisivanje ovih pojava.

Koncentracijska osjetljivost kvantitativnih određivanja zavisi od konstrukcije sistema i većeg broja parametara mjerenja. Ipak su najbitniji faktori:

- atomski broj elementa
- vrsta spektralne serije spektra (K, L, M) i osnove uzorka

U svakom slučaju koncentracijska osjetljivost elektronske mikroanalize za sve elemente periodnog sustava (počev od 5. atomskog broja) kreće se od 10-tak do nekoliko stotina ppm. Time se može postići apsolutna granica detekcije od 10^{-14} do 10^{-16} .

Reproduktivnost mjerenja, također, zavisi od većeg broja parametara, a prije svega od statistike brojanja. U normalnim uvjetima lako se postiže reproduktivnost, čija je standardna devijacija 1-3 % i manja.

Dobrom optimizacijom svih parametara analize može se postići točnost, npr. u slučaju jednog višekomponentnog sistema od nekoliko do desetak elemenata, da suma svih apsolutnih grešaka ne prelazi vrijednost $\pm 2\%$.

9.5. Priprema uzorka za elektronsku mikroanalizu

Za kvalitativna i kvantitativna ispitivanja obično se uzorak oblikuje ili zatapa u neku epoksi smolu ili bakelit, a zatim oblikuje u cilindar promjera jednog inča (25,4 mm) visine 10 do 20 mm. Površina uzorka koji se ispituje mora biti ravna i fino uglaćana kao što se to čini za metalografska ispitivanja ili rudnu mikroskopiju.

Ako su u pitanju tvari koje su loši električni provodnici ili izolatori, ispitujuća površina prevlači se tankim slojem od 10 do 20 nm ili više, ugljikom ili metalom. Kao metal obično se koristi aluminij ili zlato, a upotrebljavaju se i drugi metali koji ne utječu na rezultate ispitivanja. Ako se želi ispitati topografija površine (prelomi, kemijski nagrižena površina i slično), postupak je isti u pogledu dimenzija i zahtjeva za elektroprovodljivost samo u tom slučaju nema mogućnosti za točno kvalitativno i kvantitativno određivanje ili je ono potpuno neizvodljivo u slučaju primjene valno disperzijskog spektrometra.

9.6. Primjena elektronske mikroanalize

S obzirom na široke i raznovrsne mogućnosti ispitivanja i analize, može se slobodno reći da gotovo nema oblasti tehnike i znanosti u kojoj nije primjenjena ili se ne može primjeniti elektronska mikroanaliza. Neke su se oblasti zahvaljujući ovoj istraživačko-analitičkoj metodi veoma brzo razvijale posljednjih 20-tak godina. To su prije svega geološko-mineraloška ispitivanja, metalurgija, nauka o metalima i uopće fizika i kemija krutog stanja višefaznih i kondenziranih sistema.

Elektronska mikrosonda može se uspješno primjenjivati u slijedećim područjima:

- ispitivanja nemetalnih faza u metalima i legurama
- ispitivanja mikrosegregacija
- ispitivanje difuzije
- ispitivanje tankih slojeva (filmova)
- medicina i biologija
- studije sutaloženja
- kriminalistika
- proučavanje problema korozije
- mikrogeološke i mineraloške studije
- atmosfersko zagađivanje itd.

Mikrosonda je najveću primjenu našla upravo u ispitivanju metala i fizikalnoj metalurgiji pa se u užem smislu može smatrati i naukom o materijalima. U metalurgiji i metaloprerađivačkoj industriji vrlo su važna ispitivanja nemetalnih uključaka. Uključci, naročito oksidni i sulfidni utječu na kvalitet površine, na mehaničke osobine odlivaka i raznih metalnih predmeta i na korozijske karakteristike. Nadalje važna je primjena u ispitivanju segregacije elemenata u legurama. Pod segregacijom u legurama podrazumijeva se nejednolika

raspodjela pojedinih elemenata po volumenu. Do segregacije dolazi zbog tehničkih gradijenata u toku hlađenja ili stvrdnjavanja talina. Mikrosondom se mogu analizirati osnovne faze uključaka, difuzije na granici faza, procesi prijenosa materijala, kristalizacije, identificiranje novih faza, izdvajanje i rast faza, oksidacija i dr.

Ni druge oblasti znanosti i tehnike ne izostaju u sličnim ispitivanjima. Posebno značajnu primjenu našla je ova metoda u medicini i biologiji. Posljednjih godina vrlo se intenzivno razvija i postaje nezamjenljiva metoda ispitivanja u slučaju analize stranih čestica u tkivima i organima, lokalizacija i analiza abnormalnih koncentracija u tkivima, kao posljedica metaboličkih efekata, analiza kostiju, zuba itd.

10. DIFRAKCIJSKE METODE ODREĐIVANJA KRISTALNIH STRUKTURA - RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA - RSA

Rendgenska strukturna analiza nije samo jedna od metoda fizikalne kemije, nego ima veliku primjenu u geologiji i mineralogiji, metalurgiji, inženjerstvu, biologiji, a preko molekularne biologije i kristalografije bjelančevina (proteina) i u medicini, te u znanostima koje proučavaju funkcije živih organizama. Mora se biti svjestan činjenice da se godišnje više desetaka tisuća novih spojeva sintetizira i strukturno riješi i da oni ulaze u baze podataka. Fizikalna i kemijska svojstva tvari, kao i njihova biološka aktivnost ovise o strukturi tvari, pa se znanja sakupljena u takvim bazama podataka koriste u razvoju novih kemijskih spojeva dizajniranih u sasvim nove, posebne i ciljane namjene. To su npr. lijekovi, enzimi, nova tehnologija poluvodiča i supravodiča i tehnoloških bakterija. Rezultati se, dakle, koriste u fundamentalnoj znanosti, ali također u profitabilnoj industriji dizajna lijekova, inženjeringu proteina, konstrukciji boljih uređaja s novim materijalima i u razvoju novih patenata.

Većina metoda za ispitivanje fizikalnih i mehaničkih osobina materijala ne omogućava direktan uvid u unutrašnju građu čvrstih tijela. Međutim, razne metode difrakcije omogućavaju ispitivanje unutrašnje strukture materijala i točno određivanje svih kristalografskih parametara.

Sva kruta (čvrsta) tijela, prema unutarnjoj građi, možemo podijeliti na:

- amorfno i
- kristalno stanje

Amorfno stanje mogu posjedovati i oni materijali koji su pri normalnim uvjetima kristalni.

U prirodi se ne mogu naći minerali koji imaju pravilno razvijenu vanjsku strukturu koja je direktan odraz unutarnjeg rasporeda atoma, odnosno molekula. Međutim, vanjski oblici kristala obično su potpuno nepravilni i ne mogu se koristiti za identificiranje unutarnje strukture, te se moraju koristiti metode difrakcije.

Postoje tri tehnike koje se mogu koristiti za određivanje unutarnje strukture kristala:

- difrakcija X-zraka
- difrakcija elektrona i
- difrakcija neutrona

Svaka od ovih metoda ima i svoja ograničenja, te se za određeni problem mora odabrati najpogodnija.

Za ispitivanje vjerojatnoće raspodjele elektrona u krutom (čvrstom) tijelu najbolja je metoda difrakcije X-zraka, jer elektroni raspršuju (rasipaju) X-zrake koje padaju na ispitivano kruto tijelo. Za određivanje kristalne strukture krutih tijela može se, u principu, koristiti bilo koja od navedene tri metode difrakcije, mada najširu primjenu u ove svrhe imaju X-zraci.

U specijalnim slučajevima, kada se analiziraju legure kod kojih su legirajući elementi jako udaljeni jedan od drugog u periodnom sustavu, tj. gdje je velika razlika u Z (rednom broju elementa), prednost ima difrakcija neutrona. Rasipanje neutrona je praktički nezavisno od broja elektrona, tj. od broja Z , i isključivo zavisi od prirode pojedinačnih atomskih jezgara, dok rasipanje X-zraka ovisi od Z . Prema tome, metoda difrakcije neutrona može dokazati lake elemente u leguri koja sadrži i teže elemente.

Proučavanje difrakcije rendgenskih zraka na kristalima mnogo je pridonijelo našem današnjem poznavanju građe molekula. Ovu metoda prvi je koristio **W.L.Bragg 1913.** godine. On je pokazao da je u kristaliziranom natrij-kloridu svaki atom natrija okružen sa šest jednako udaljenih atoma klora i da je svaki atom klora okružen sa šest jednako udaljenih atoma natrija. Odvojene molekule NaCl nisu prisutne, pa je Bragg zaključio da kristal sadrži ione natrija i klora. To su **Pope i Barlow** predvidjeli još u 19 stoljeću, ali za to nije bilo eksperimentalnih dokaza. Desetljeće i pol kasnije, **Kathleen Lonsdale** iskoristila je rendgensku difrakciju da bi pokazala da je benzenski prsten pravilan šesterokut i da se u strukturi molekule benzena (C_6H_6) ne izmjenjuju jednostruke i dvostruke veze, što je imalo veliko značenje u teorijskoj kemiji. Od tada je rendgenska difrakcija služila za utvrđivanje detalja molekulске strukture svih vrsta stabilnih kemijskih spojeva, od najjednostavnijih do onih koji sadrže tisuće atoma, dajući informacije od značaja za strukturne aspekte kemije i biologije.

Rezultati postignuti rendgenskom strukturnom analizom naručitelju (kemičaru, geologu, mineralogu, metalurgu, biologu...) su korisni, ali treba razumjeti kako se do njih može doći. Želimo ovdje objasniti kako i zašto se detaljna trodimenzionalna arhitektura molekula može odrediti analizom difrakcijske slike dobivene raspršivanjem rendgenskih zraka (ili neutrona) na atomima kristala.

U pokušaju da se objasni zašto se molekulska struktura može odrediti difrakcijom na kristalu, treba odgovoriti na više pitanja:

- zašto koristiti kristale, a ne plin ili tekućinu
- zašto koristiti rendgenske zrake (ili neutrone) a ne drugo zračenje
- kakva su mjerenja potrebna i zašto
- koji su koraci u tipičnom određivanju strukture
- zašto je proces strukturne analize ponekad dugotrajan i kompleksan
- kako provjeriti točnost riješene strukture

Nabrojani sadržaji ograničeni su na opis fizikalnih načela koja omogućavaju da rendgenska strukturna analiza bude tako moćna i plodna metoda. Daljnje izučavanje ovih sadržaja svakako zahtijeva poznavanje mnogih detalja koji su ovdje ispušteni.

Osnovni cilj kristalne strukturne analize pomoću difrakcije rendgenskih zraka sastoji se u dobivanju detaljne slike građe kristala na atomskoj razini, kao kada bi se to moglo vidjeti pomoću krajnje moćnog mikroskopa.

Kada je jednom ova informacija na raspolaganju, tj. položaj pojedinih atoma precizno poznat, moguće je računati međuatomske udaljenosti, vezne kuteve i druga važna svojstva molekulske geometrije, kao što je planarnost grupe atoma, kutevi među ravninama i dr. Vrlo često rezultirajući trodimenzionalni prikaz atoma u kristalu utvrđuje strukturnu formulu i geometrijske detalje, do tada potpuno nepoznate.

Ovakva informacija je od prvorazrednog značaja većini kemičara, biologa itd. koje zanima odnos između strukture i kemijskih svojstava. Točne dimenzije molekula, informacije o pakiranju i gibanju molekula u kristalu kao i raspodjeli naboja u molekulima, mogu biti određeni za tvar čija je struktura prethodno bila razjašnjena. Ti su rezultati obično zanimljivi znanstvenicima s teorijskim sklonostima, naročito onima koji se zanimaju za elektronske strukture, molekulske napetosti i međudjelovanja među molekulama.

U običnom ili elektronskom mikroskopu zračenje se raspršuje na promatranom predmetu i može biti skupljeno uz pomoć sistema leća, te zatim dati uvećanu sliku predmeta. U takvom mikroskopu prolaz zračenja (vidljive svjetlosti) kroz uzorak i zatim kroz sistem leća je kontinuiran. Prema tome odnos između faza raspršenih valova se ne mijenja kada se valovi rekombiniraju kroz leće. Na sličan se način rendgenske zrake raspršuju na elektronima u atomu, ali nasuprot običnom svijetlu, takvo zračenje ne može biti fokusirano danas poznatim eksperimentalnim uređajima. Razlog tome je taj što još nije ponuđen neki način, niti neki materijal koji bi omogućavao da se načine leće za rendgenske zrake. U

skladu s tim, rendgenski mikroskop ne može biti korišten za neposredno promatranje atoma. S druge strane atome se ne može promatrati običnim svjetlosnim mikroskopom, jer su premale veličine.

Budući da nema leća za rekombinaciju raspršenih rendgenskih zraka, mora se primjeniti neka druga tehnika. U praksi, neki detektirajući uređaj stoji na putu difraktiranom (raspršenom) rendgenskom zračenju i može se mjeriti intenzitet tog zračenja, ali pri tome su odnosi između faza raspršenih valova izgubljeni. Prema tome informacija o fazama je izgubljena. Međutim, rekombinaciju raspršenog zračenja moguće je simulirati - baš kao da je to učinjeno pomoću leće - pomoću prikladnog, iako kompliciranog proračuna.

Ovaj matematički postupak, zasniva se na *Fourie-ovoj* (Furije) sintezi valova zračenja raspršenog na uzorku i predstavlja osnovni korak pri određivanju kristalne strukture difrakcijskim metodama.

Zašto toliko pažnje posvetiti kristalnoj strukturalnoj analizi? Što je to po čemu se ona razlikuje od drugih metoda? Razlozi su slijedeći: u slučajevima kada se metoda pokaže uspješnom, ona pruža jedinstven uvid u nedvosmislen i potpun trodimenzionalni razmještaj atoma u kristalu. Druge kemijske i fizikalne metode određivanja strukture daju samo odnose iz kojih se može zaključiti o broju i prirodi atoma vezanih na pojedini atom (topologija molekule), ili, za relativno jednostavne molekule, daju neke kvantitativne informacije iz kojih se može zaključiti o geometrijskim detaljima.

Infracrvena i mikrovalna tehnika visoke rezolucije može dati kvantitativnu informaciju o strukturi kod vrlo jednostavnih molekula.

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) može dati udaljenosti između identificiranih atoma u povoljnim uvjetima. Nema druge metode koja može dati cjelokupnu i detaljnu sliku kao što ih mogu dati rendgenske i neutronske difrakcijske tehnike.

Difrakcijske tehnike na kristalu imaju svoja ograničenja, uglavnom zato što je u nekim slučajevima teško dobiti dobar kristal zadovoljavajuće moći raspršivanja. Naime, da bi difrakcijska tehnika visoke rezolucije imala uspjeha, kristal mora biti sasvim pravilno organiziran u dugačkom području u sve tri dimenzije.

Također je nužno napomenuti da kristalna strukturalna analiza daje dobru statičku ili u vremenu usrednjenu sliku molekulске strukture. Premda informacije o molekulskom gibanju u kristalu mogu biti dobivene iz preciznih difrakcijskih podataka, sloboda kretanja općenito je ozbiljno ograničena u krutinama (čvrstim tijelima) ako se usporedi s gibanjem u tekućinama i plinovima.

10.1. Kristalno stanje

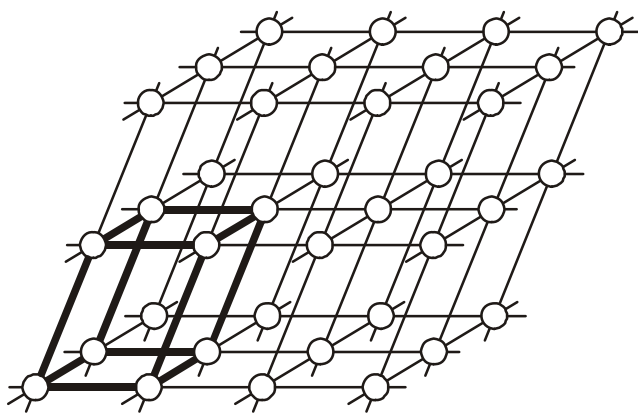
Kristal je tvar u kojoj su atomi, molekule ili ioni tako gusto i pravilno poredani da posjeduju minimum potencijalne energije. Za kristalno stanje nađene su četiri vrste veze prikazane na tablici 10.1.

Tablica 10.1. Glavne vrste veza u kristalima

<i>Veza</i>	<i>Jačina veze</i>	<i>Primjer</i>	<i>Kristalno stanje</i>
Vander- valsove veze	Slaba	H ₂ , Kr, parafin	<i>Gusto pakovanje i slaba privlačnost jedinki.</i>
Ionska	Jaka	KCl, NaCl	<i>Džinovski agregati pozitivno i negativno naelektrisanih iona, pakovanih tako, da se zadovoljji neutralnost naelektrisanja.</i>
Kovalentna	Jaka	Dijamant, Si, Ge	<i>Džinovske molekule s usmjerenim vezama, pakovanje je određeno brojem valenci i pravcem valenci.</i>
Metalna	Jaka	Metali	<i>Atomi metala odajući valentne elektrone čine ione u moru elektrona. Sile između iona i elektrona uslovljavaju gusto pakovanje. Jako privlačenje uslovljava jačinu metala. Pokretni elektroni omogućavaju električnu provodljivost.</i>

10.2. Prostorna kristalna rešetka ili mreža

Pravilan vanjski izgled kristala ukazuje, da su čestice iz kojih je izgrađen pravilno raspoređene. Ako se shvati da su čestice koje izgrađuju kristal, a to su atomi, molekule ili ioni pravilno, periodično i diskontinuirano poredani moguće je zamisliti paralelene plohe koje prolaze kroz ove čestice i koje se međusobno sijeku. Na taj način presjeci ovih zamišljenih ploha čine prostornu rešetku ili



mrežu, koja je dobila naziv **prostorna kristalna rešetka** (mreža). Presjeci zamišljenih ploha (ravni) čine **čvorove prostorne kristalne reše-**

tke. Na slici 10.1. prikazana je prostorna kristalna rešetka.

Slika 10.1. Prostorna kristalna rešetka i nje-na elementarna ćelija

Za svaku prostornu kristalnu rešetku može se naći jedna najmanja zapremina koja u cjelini ima sve osobine kristala, što je **elementarna ćelija**. Na slici 10.1. debljim linijama prikazana je elementarna ćelija prikazane kristalne rešetke. Redanjem elementarne ćelije u tri pravca u prostoru moguće je izgraditi cio kristal. Da bi se objasnila unutrašnja građa nekog kristala potrebno je poznavati njegovu elementarnu ćeliju. Elementarna ćelija je potpuno definirana, kada se znaju broj i vrsta čestica koje je sačinjavaju, njihov raspored i međusobno rastojanje.

Jedna druga karakteristika prostorne kristalne rešetke je **koordinacijski broj**. Ovaj pojam koordinacijskog broja ne treba mješati sa koordinacijskim brojem kompleksnih soli. ***Pod koordinacijskim brojem kristalne rešetke podrazumijeva se broj najbližih istorodnih čestica koje se nalaze na jednakom odstojanju oko određene promatrane čestice.*** U slučaju kada je kristal sastavljen od atoma, ili molekula tada je to broj najbližih atoma, odnosno molekula koje se nalaze na istom odstojanju od promatranog atoma ili molekula. Kada je kristal izgrađen od iona, tada je to broj najbližih iona suprotnog naelektrisanja koji se nalaze na istom odstojanju od promatranog kationa ili aniona.

10.3. Klasifikacija kristalnih sistema

Vanjska simetrija kristala rezultat je simetričnog rasporeda čestica od kojih je kristal izgrađen. Oblik elementarne ćelije je paralelepiped. Pokazalo se da postoji sedam različitih paralelepipeda koji pomjeranjem u tri pravca mogu reproducirati cio kristal.

Kristali su razvrstani u sedam sistema kao što je prikazano u tablici 10.2. na osnovi elementarnih ćelija. **Bravais** (Brave) je pokazao da pored sedam naprijed prikazanih elementarnih ćelija, postoji još sedam elementarnih ćelija koje se moraju prihvatiti da bi se mogla prikazati svaka prostorna kristalna rešetka.

Tablica 10.2. Sedam kristalnih sistema

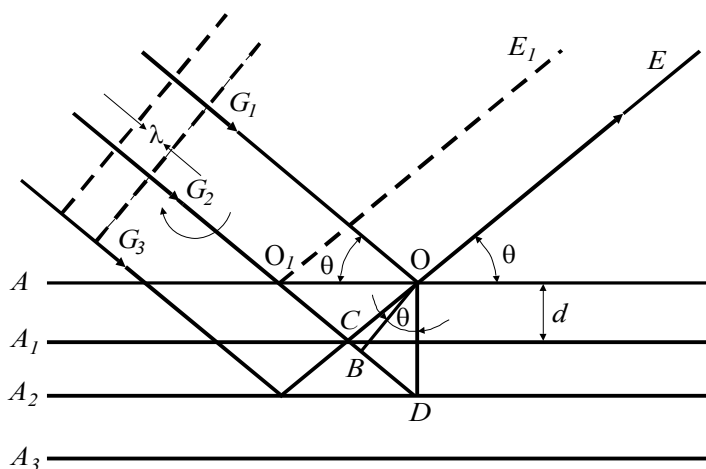
Sustav	Ose	Kutevi između osa	Primjer
Kubični	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Natrij – klorid
Tetragonski	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Bijeli kositar
Ortorompski	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Rompski sumpor
Monoklinski	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	Monoklinski sumpor
Rompski	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Kalcit
Heksagonski	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	Beril
Triklinski	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Kalij - bikromat

10.4. Metode za ispitivanje strukture kristala

Max von Laue (Laue) je zaključio da bi se kristali trebali ponašati kao difrakcijske rešetke kada na njih padaju X-zrake, ako su rastojanja atoma ili iona u kristalu tolika da odgovaraju valnoj duljini X-zraka. Na osnovu ovoga **Knipping** i **Friedrich** (Kniping i Fridrih) su izveli eksperiment koji je pokazao da se pri prolazu X-zraka kroz kristal dobivaju na fotografskoj ploči, koja je bila postavljena iza kristala, pravilno raspoređene mrlje, koje ukazuju na to, da dolazi do difrakcije X-zraka pri prolazu kroz kristal. Metoda koju je za ispitivanje građe kristala predložio Laue, vrlo je komplicirana i složena. Jednostavniju metodu za ispitivanje i analizu kristala dali su otac i sin **W.H.Bragg** i **W.L.Bragg** (Breg).

10.4.1. Braagg-ova metoda

Bragg W.H. je konstruirao spektrometar kojim je mogao mjeriti intenzitet X-zraka na osnovi ionizacije plina koju izazivaju X-zruci kada prođu kroz plin u ionizacijskoj komori. On je pokazao da je moguće izolirati karakteristične X-



zrake odnosno dobiti monokromatske X-zrake za analizu građe kristala. Bragg-ova metoda zasniva se na Bragg-ovom

zakonu koji se odnosi na difrakciju X-zraka. Na slici 10.2. prikazana je difrakcija X-zraka pri njihovom prolazu kroz kristal. A , A_1 , A_2 i A_3 predstavljaju plohe kristala koje sadrže ione, atome ili molekule od kojih je izgrađen kristal. Rastojanje između ovih ploha (ravni) je d . Na ove plohe pada snop paralelnih X-zraka G_1 , G_2 i G_3 pri čemu upadni kut ima vrijednost θ (theta). Ovaj kut dobio je naziv **kut sjaja**. Neki X-zraci bit će reflektirani sa površine kristala, pri čemu je kut refleksije jednak upadnom kutu θ . Dio X-zraka bit će apsorbiran, dok će drugi biti reflektirani od površine A , zatim površine A_1 , površine A_2 itd. Zraka G_1 reflektira se djelomice u točki O duž pravca OE . Zraka G_2 se djelimično reflektira u točki O_1 , a potom ponovo u točki C . Da bi se zra-ka G_2 pojavila u točki O , ona mora preći duži put nego zraka G_1 .

Slika 10.2. Difrakcija X-zraka u kristalu

Ako je razlika između ova dva puta točno jednaka cijelom umnošku valne duljine X-zrake obe zrake G_1 i G_2 bit će u fazi u točki O , tj. pojačat će se intenzitet reflektirane zrake. Ako dvije zrake nisu u fazi, doći će do slabljenja intenziteta reflektirane zrake u točki O . Uvjet za maksimum intenziteta reflektirane zrake može se izraziti jednadžbom:

$$G_2CO - G_1O = n\lambda \quad (41)$$

gdje je:

λ = valna duljina X-zrake

n = cio broj i može imati vrijednosti 1, 2, 3 itd. Ovaj broj dobio je naziv **red refleksije**

Sa slike 10.2. vidi se da duži OB i OD predstavljaju vertikale na duž G_2D i ploh A_2 . Sa iste slike (10.2.) slijedi da je $CO=CD$, pa slijedi da je $G_2CO=G_2D$. Pošto je dalje $G_1O=G_2B$ to se može napisati

$$G_2CO - G_1O = G_2D - G_2B = BD \quad (42)$$

Iz jednadžbi 41. i 42. slijedi da je

$$BD = n\lambda \quad (43)$$

Kut BOD je jednak sa upadnim kutem θ pa važi jednakost

$$\sin \theta = BD/OD \quad (44)$$

Iz jednađbe 44. slijedi da je

$$BD = OD \sin \theta \quad (45)$$

ili pošto je OD jednako $2d$

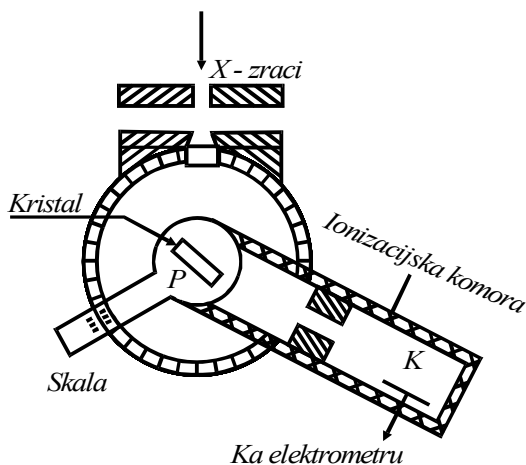
$$BD = 2d \sin \theta \quad (46)$$

Kombiniranjem jednađbi 43. i 46. dobiva se izraz

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (47)$$

Jednađba 47. predstavlja Bragg-ov zakon koji je od velikog značenja za ispitivanje unutarnje građe kristala. **Ovaj zakon kaže da će X-zraci određene valne duljine λ biti upotrebljivo reflektirani sa paralelnih ploha kristala, kada na plohu padnu pod određenim kutom θ .** Pri datoj valnoj duljini X-zraka doći će do pojave maksimalne refleksije samo pri određenim kutevima sjaja upadnih zraka. Jednađba 47. sadrži četiri nepoznanice, što znači da se četvrta može izračunati ako se ostale tri znaju. Vrijednost kuta sjaja θ i red refleksije n mogu se odrediti uz pomoć Bragg-ovog spektrometra za X-zrake, pa ako se zna još i valna duljina λ X-zrake moguće je izračunati rastojanje d za plohe koje sadrže strukturne elemente kristala.

Bragg-ov spektrometar za X-zrake prikazan je na slici 10.3. Snop X-zraka prolazi kroz uske pukotine i blende da bi se dobili monokromatski zraci koji zatim padaju na površinu kristala. Kristal je učvršćen za postolje koje rotira P,



kut čita se na kružnoj skali koja je postavljena ispod rotirajućeg postolja. Za rotirajuće postolje P vezana je jedna ionizacijska komora K u koju dolaze reflektirani zraci. Ionizacijska komora je napunjena obično pogodnim plinom, tj. plinom koji se lako ionizira pri prolazu

X-zraka. Plinovi pri normalnim uvjetima nisu provodnici električne struje, ali to postaju pošto ih X-zranci ioniziraju. Veličina ionizacije plina u ionizacijskom komori proporcionalna je intenzitetu X-zraka koji dopiru u komoru. Za ionizacijsku komoru vezan je elektrometar pa se može mjeriti intenzitet električne struje kroz ionizacijsku komoru. Pošto je jačina struje kroz ionizacijsku komoru proporcionalna stupnju ionizacije plina, a ovaj intenzitet X-zraka, to izmjerene veličine, odnosno jačine struje kroz ionizacijsku komoru neposredno daju relativne intenzitete reflektiranih X - zraka. Mjerenjem intenziteta reflektiranih X - zraka pri različitim kutovima sjaja moguće je odrediti kuteve koji odgovaraju maksimumu refleksije.

Slika 10.3. Bragg-ov spektrometar

10.4.2. Ostale metode za ispitivanje strukture

Za proučavanje strukture kristaliziranih, polikristalnih i amorfni materijala difrakcijom rendgenskih zraka razvijen je niz uređaja. Budući da se želi mjeriti difrakcijske maksimume svakog čvora recipročne rešetke, razvijene su različite tehnike snimanja i obrade mjerenih podataka. Podjela eksperimentalnih metoda može se provesti s tri aspekta:

- ovisno o geometriji uređaja, tj. o relativnom odnosu kristala i uređaja za registriranje raspršenog zračenja
- s aspekta registriranja raspršenog zračenja dvije su bitno različite tehnologije - snimanje na filmu ili registriranje broja fotona pomoću brojača
- ovisno o obliku uzorka, tj. da li se uzorak nalazi u obliku praha (polikristala) ili u obliku monokristala, razvijene su različite interpretacije i matematičke podrške. Također su neki oblici geometrije eksperimentalnog uređaja pogodniji za jednu ili drugu vrstu uzorka.

Amfoterni materijali, vlakna i teksture također se mogu ispitivati rendgenskim metodama.

10.4.2.1. Difrakcijske tehnike

Bit će navedene i uspoređene najpoznatije difrakcijske tehnike koje se koriste u rendgenskoj strukturnoj analizi. Iako će se u tekstu upotrebljavati riječ “film”, treba imati na umu da intenziteti difrakcijskih maksimuma mogu biti registrirani na filmu ili pomoću brojača, što ovisi o izvedbi difrakcijskog instrumenta i korištenoj tehnologiji. Slijedi popis difrakcijskih tehnika prema odnosu kristala i filma, odnosno brojača. Svrha tog popisa nikako nije da objasni te metode, nego samo da daje uvid u kompleksnost različitih tehnika koje stoje na raspolaganju. Detaljna objašnjenja nabrojanih tehnika mogu se naći u specijaliziranoj literaturi.

Metoda nepokretnog kristala i nepokretnog filma

1. Bijelo zračenje: Laue-ova metoda. Zanimljivost prednost u jednostavnosti, ova metoda ima dva ozbiljna nedostatka: a) svaki refleks je snimljen s različitom i to nepoznatom valnom duljinom i b) svi redovi refleksije se preklapaju. Ova se metoda, uglavnom, koristi za studij simetrije i orijentacije.
2. Monokromatsko zračenje. Laue-ova metoda je primjenjena u ovom slučaju na proučavanje difuznog šuma.

Metoda pokretnog kristala i nepokretnog filma

1. Kristal je potpuno slučajno orijentiran. Mjeri se jedino Bragg-ov kut 2θ . Slučajna orijentacija se općenito dobije usitnjavanjem uzorka u prašak.
2. Slučajna orijentacija ograničena na jednu ili dvije dimenzije. To su specijalne tehnike ograničene na proučavanje vlakana i teksture.
3. Kristal rotira oko jedne osi:
 - a) rotacijska metoda. Jedna dimenzija kristala rešetke se može odrediti, a druge dvije ne.
 - b) oscilacijska metoda. Ova je tehnika slična rotacijskoj metodi, ali umjesto pune rotacije, kristal se vrti unutar ograničenog kutnog područja. Poznavanje kristalne rešetke tada omogućava identifikaciju refleksa unutar svake slojne grupe.

Metoda pokretnog kristala i pokretnog filma

Kod ove metode koristi se monokromatsko zračenje

1. Kristal rotira oko jedne osi

- a) **Weissenberg-ova** metoda. Jedna jedina slojna linija u rešetki se snima upotrebom odgovarajućeg zaslona (blende) između filma i kristala. Ovo je vrlo raširena metoda mjerenja intenziteta kod monokristala uz upotrebu filma kao sredstva za mjerenje intenziteta.
- b) **Sauter i Schibod-ova** metoda. U ovom slučaju film rotira oko osi normalne na os rotacije kristala, a njihovi kutni položaji su povezani.
- c) Metoda **de Jong i Bauman** tzv. retigrafička metoda. Ravni film rotira oko osi paralelne na os rotacije kristala.

2. Kristal rotira oko dvije osi:

Buerger-ova metoda. Kristal se vrti oko dvije okomite osi istovremeno i 90° izvan faze. Film se pomiče paralelno s kristalom i prema tome snima se neiskrivljena slika rešetke.

10.4.2.2. Metode registriranja raspršenog zračenja

Mjerenjem relativnih intenziteta refleksa želi se dobiti informacija koja će poslužiti u izračunavanju raspodjele elektronske gustoće u kristalu, a time dovesti do poznavanja kristalne strukture.

Postoje dvije općenite metode za mjerenje intenziteta difraktiranog zračenja. Zrake mogu biti detektirane ili pomoću nekog brojača koji mjeri broj fotona direktno (difraktometarska ili brojačka metoda), ili stupnjem zacrnjenja točke ili linije na fotografskom filmu, budući da je zacrnjenje filma proporcionalno intenzitetu zrake.

Ubrzo nakon što su rendgenske zrake bile otkrivene razvijen je niz filmskih kamera. Na filmu je moguće mjeriti relativan položaj difrakcije linije ili pjege (mrlje), a pomoću relativne gustoće zacrnjenja moguće je mjeriti relativan intenzitet zračenja.

Posljednjih desetljeća poboljšanje se sastoji u korištenju elektroničkih detektora umjesto fotografskog filma. Iako detektori imaju mnoge prednosti, ipak je u nekim slučajevima bolje upotrijebiti film. Npr.:

- jeftiniji je i zahtjeva mnogo manje održavanja
- dozvoljava upotrebu mnogo manjih količina uzorka kada se radi sa prahom
- lažne difrakcijske linije/maksimume puno je lakše otkriti pomoću filma nego li uz pomoć detektora

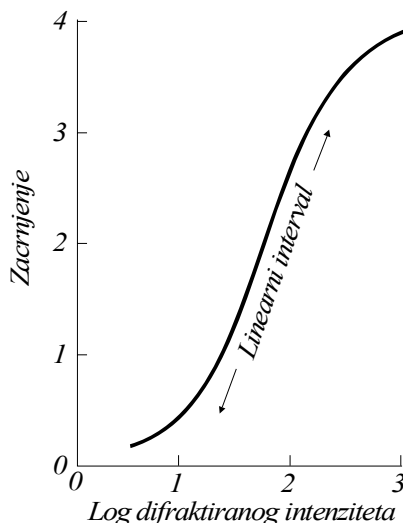
Osim toga filmske kamere ne zahtijevaju dobro stabilizirani napon i struju i ne traže skupu elektroničku opremu kao što traži difraktometar.

10.4.2.3. Filmske metode

Odnos između intenziteta raspršenog zračenja koje pada na film i zacrnljenja tog filma prikazan je na slici 10.4.

U području krivulje gdje zacrnljenje filma raste linearno s povećanjem logaritma intenziteta, intenzitet se može mjeriti i procijeniti sa zadovoljavajućom točnošću. Difrakcijske linije koje padaju izvan “linearnog” područja, procjenjuju se tako da se uzmu dvije ili tri difrakcijske slike s različitim vremenom ekspozicije.

Slika 10.4. Ovisnost gustoće zacrnljenja filma o intenzitetu difraktiranog zračenja



Kamere se među sobom razlikuju po izvedbi i/ili po geometriji. Postoje tri glavna tipa kamera za prašak:

1. Debye-Scherrer kamera
2. fokusirajuće kamere
3. kamere s ravnim filmom

Ova tri tipa kamera odabiru različita područja difrakcijskog spektra, ali u biti sva tri tipa daju istu difrakcijsku sliku.

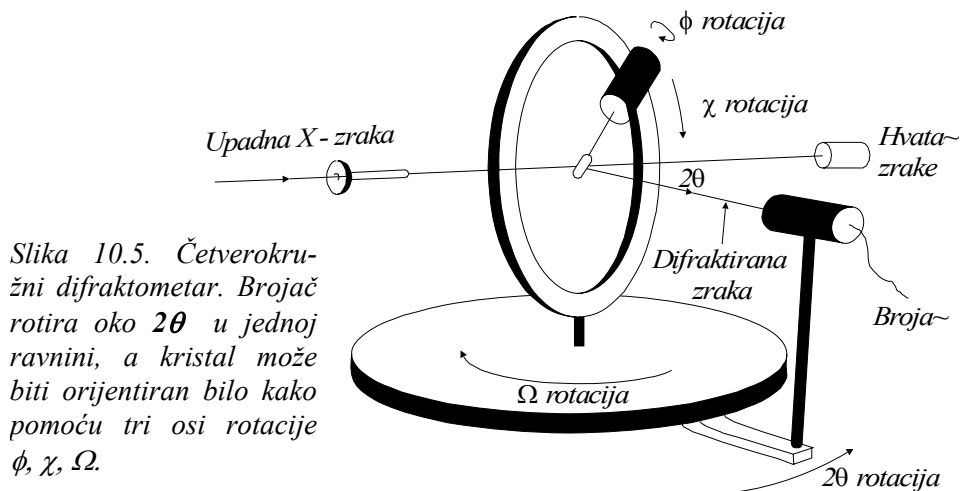
Osim toga, postoje neke specifične modifikacije ovih kamera, a upotrebljavaju se kada se želi promijeniti okoliš uzorka ili prepraviti difrakcijsku sliku za specifična istraživanja. To su npr. kamere za nisku i visoku temperaturu, kamere pod određenim tlakom, integrirajuće kamere, kamere za snimanje pod niskim kutevima itd.

10.4.2.4. Brojačke metode (difraktometri)

Direktnim mjerenjem broja difraktiranih fotona postiže se veća točnost mjerenja intenziteta pa na taj način i veća točnost riješenih struktura.

Difraktometri se razvijaju od kraja 1950-tih godina i do sada je konstruirano više komercijalnih tipova. Najčešći tip je tzv. četvero-kružni difraktometar, slika

10.5. Ostali tipovi su ili proširenje četvero-kružnog difraktometra koji ima dodatne stupnjeve slobode da bi se omogućio veći izbor orijentacije kristala, ili su to neke difraktometerske verzije neke druge kamere.



Ime četvero-kružnog difraktometra dolazi od njegovog svojstva da ima četiri luka koji se mogu upotrijebiti pri orijentaciji kristala. Naime, kristal se želi dovesti u takav položaj da bilo koja željena ravnina može reflektirati.

Difraktometar osim goniometra ima rendgensku cijev s monokromatorima, brojač sa zaslonima za centriranje kristala, generator visokog napona i računar pomoću kojeg se upravlja s difraktometrom. Upravljanje s difraktometrom znači da se može poluautomatski orijentirati i namjestiti kristal, izvoditi preliminarna ispitivanja, proračunavati položajne kuteve i premještati kristal tako da željeni čvor recipročne rešetke dođe u kontakt s kutom reflektiranja, te mjeriti difrakcijske intenzitete i registrirati ih. Ako je računar dovoljno jak, moguće je na njemu nastaviti s analizom mjerenih podataka i rješavanjem strukture. Na difraktometrima se najčešće koristi molibdensko i bakarno zračenje i scintilacijski brojači.

10.4.3. Metode interpretacije rendgenograma

Rendgenogrami, odnosno rezultati snimanja difrakcijskih maksimuma mogu se obrađivati bitno različitim matematičkim metodama i prema tome očekivati različite vrste konačnih rezultata, ovisno o kristaliničnosti uzorka, tj. ovisno o tome da li je snimani uzorak u obliku polikristala (kristaliničnog praha) ili je u obliku monokristala. Ispitivanje monokristala može dati potpunu informaciju o

kristalnoj strukturi u što je uključeno i poznavanje elementarne ćelije i simetrije atomskog uređenja i poznavanje kvalitete kristala. U usporedbi sa metodom monokristala, metoda polikristala (praha) je manje moćna, ako se želi istraživati kristalografske karakteristike kristala. Kadgod je moguće, kristal bi trebalo studirati metodom monokristala.

Međutim, nekad je teško doći do dobrog monokristala i dobrih difrakcijskih mjerenih podataka, na kojima nakon toga još slijedi više ili manje kompleksan proces određivanja strukture. Osim toga postoje slučajevi kada monokristali nisu dostupni ili ih je teško dobiti, ili se želi studirati materijale, a da im se ne mijenja oblik. U takvim slučajevima istraživati kristalografske karakteristike supstance jedino je moguće metodom praha. Važno je uočiti ograničenje te metode ali i njezine prednosti.

10.4.3.1. Metoda praha

Metoda rendgenske difrakcije na prahu je među najraširenijim instrumentalnim tehnikama različitih grana nauke o materijalima. To je brza i nedestruktivna tehnika za identifikaciju spojeva i za detekciju strukturnih promjena proizvedenih u spoju uslijed fizikalnih i kemijskih procesa. Iako to nije najosjetljivija i kvantitativno najpouzdanija tehnika koja je danas u upotrebi, ona je relativno jeftina i prema tome dostupna većini korisnika. Zahtijeva malo napora da se savladaju principi difrakcije na prahu i da se to znanje brzo primjeni uz brzi uspjeh.

Rendgenogrami praha danas se koriste za kvalitativnu analizu, tj. za identifikaciju uzorka; za kvantitativnu analizu, tj. za određivanje postotka sadržaja primjese u smjesi; za proučavanje raspršenja pod malim kutevima; za proučavanje veličine kristalita; za određivanje faznih dijagrama; za karakterizaciju polimera i za proučavanje mnogih svojstava kristaličnih materijala u fizici i kemiji čvrstog stanja.

Identifikacija nepoznatog materijala jedna je od najvažnijih uporaba metode praha. Ako je dostupan skup standardnih dijagrama poznatih supstancija, ili njihove tabelarne forme, onda je obično moguće identificirati čistu supstanciju pomoću skupa pravila za traženje nepoznatog dijagrama među standardnim dijagramima. Naime, difrakcija slika praha može se smatrati vrstom otiska prsta pojedine supstance.

Razvoj tehnike rendgenske difrakcije na prahu započeo je sa sistematskim proučavanjem i razvojem kamera. U Njemačkoj su se tim bavili 1916. **Debye i Scherrer**, a 1917. godine **Hull** u SAD.

Difrakcija na prahu zasniva se, naravno, na Bragg-ovom zakonu, što znači da će se difrakcija dogoditi samo na onim mrežnim ravninama koje su nagnute prema upadnoj rendgenskoj zraci pod kutem θ . Idealni praškasti uzorak sadrži mnogo tisuća malih, slučajno orijentiranih kristala. Prema tome očekuje se u svako vrijeme da mnogo zrna zauzimaju povoljni položaj u kojem je dozvoljena difrakcija sa svih istovrsnih mrežnih ravnina. Kako ravnine nekog zrna difraktiraju zraku pod kutem θ , a sva zrna koja su u položaju da difraktiraju s istovrsnih ravnina jesu slučajno orijentirana u prostoru, konačan efekat je da uzorak raspršuje po platu stošca koji ima otvor θ (slika 10.6.).

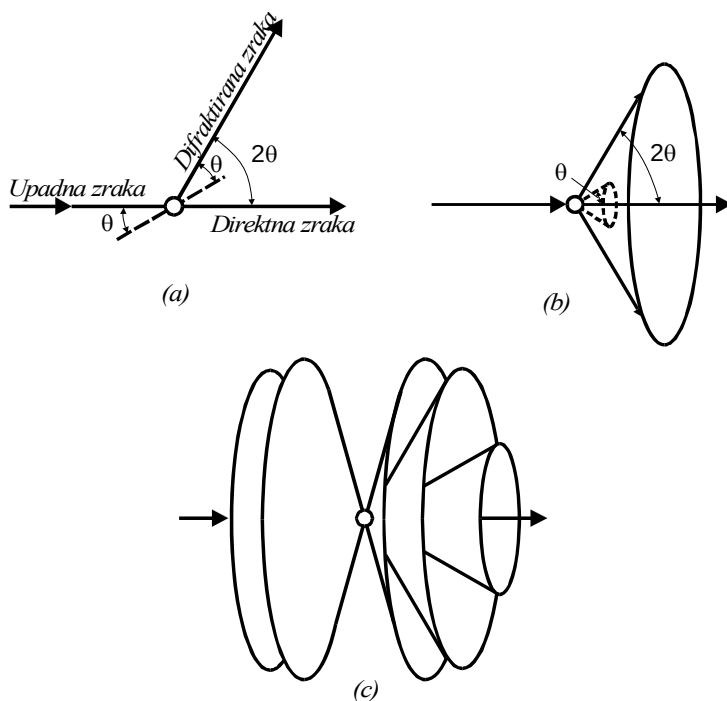
U skladu sa prirodom traženih informacija, dva tipa mjerenja mogu se izvesti na fotografijama praškastog uzorka:

1. - položaj difrakcijskih linija
2. - intenzitet difrakcijskih linija

Mjerenje položaja difrakcijskih linija daje podatke za izračunavanje parametara rešetke, a mjerenjem intenziteta može se proračunati struktura uzorka ili kvantitativno odrediti njegov sastav.

10.4.3.2. Kvalitativna analiza (identifikacija spoja)

Budući da svaka kristalna tvar proizvodi karakterističnu difrakcijsku sliku, identifikacija se obično izvodi tako da se difrakcijska slika nepoznatog uzorka sustavno uspoređuje sa katalogom standardnih podataka.



Slika 10.6. Ilustracija difrakcije na prahu:

(a) na mrežnoj ravnini jednog zrna,

(b) na identičnim mrežnim ravninama mnogih zrna,

(c) na različitim mrežnim ravninama mnogih zrna

Postoje baze podataka kao što je npr. X-Ray Powder Data File publicirana od strane American Society Testing Materials (ASTM), slika 10.7. U tu je bazu podataka u vremenu od 1940. do 1950. godine skupljeno oko 4000 podataka, do 1970. godine već je bilo skupljeno podataka za oko 20 000 struktura. Osim ove, postoje i druge baze podataka kojima je danas pristup moguć preko računara, a uz pomoć kojih se može pokušati identificirati proučavani rendgenogram. Vrijednosti međuplošnih rastojanja d i relativni intenzitet I pikova uglavnom su očitavani na difraktometru. Intenziteti se daju za sve pikove jedne faze od najjačih pa do najslabijih, odnosno jedva vidljivih na rendgenogramu.

d					$x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 1, y = ?$) synthetic Tobermorite					
d	12,5	3,07	2,80	12,5	$d \text{ \AA}$	I/I_1	hkl	$d \text{ \AA}$	I/I_1	hkl
Rad. Cu λ				Filter	12,5	100 _B	002			
Dia. Cut off				Coll.	5,3	10	201			
I/I_1 Visual				d corr.abs?	3,07	100	220			
Ref. H.F.W.				taylor-private	2,80	80	400			
communication					2,4	30 _B	-			
Sys.				S.G.	2,1	30 _B	-			
a_0 11,2	b_0 7,3	c_0 25	A	C	1,83	80	040			
a	β	γ	Z		1,67	50	620			
Ref. Ibid					1,53	20	440			
					1,40	30	800			
ϵa	$n \omega \beta$	$\epsilon \gamma$	Sign		1,23	20	-			
2V	D	mp	Color		1,17	20	260			
Ref.					1,11	30	840			
					1,07	20	10,20			
Data for poorly crystallized, mixed hydrates; probably contains interstratified mixed hydrates. X – ray pattern very variable, especially (002)										

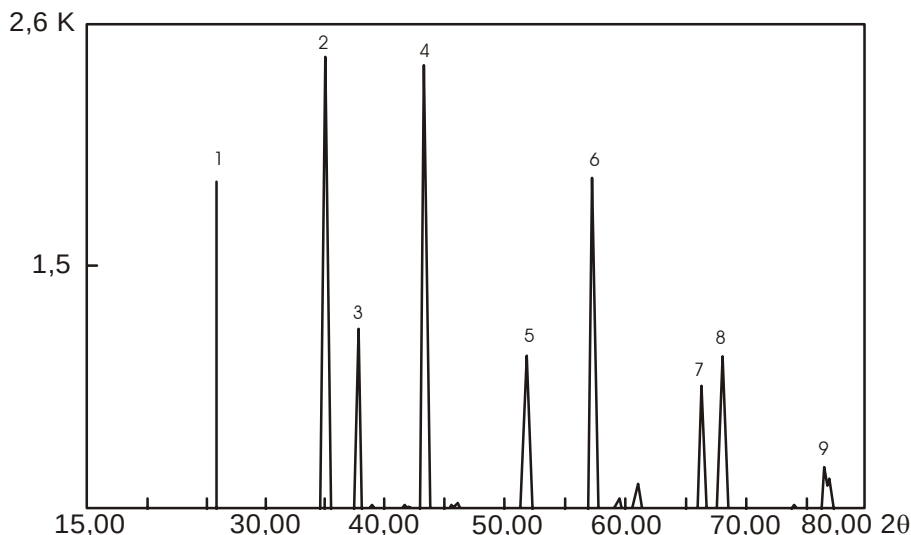
Slika 10.7. Kartica ASTM kataloga

Svi katalogi imaju karakter ekspresne informacije i sadrže podatke različitih autora u različitim uvjetima eksperimentiranja. Zato etaloni (standardi) - rendgenogrami, koje dobivaju sami istraživači, ne samo da dozvoljavaju ocjenu d i I , već i karakter profila difrakcijskih maksimuma (pikova).

Kao i druge analitičke metode, difrakcija na prahu dat će najbolje rezultate ako se kombinira sa drugim tehnikama, kao što su npr. emisijska spektroskopija, rendgenska fluorescencija i kemijske analize. Važna prednost ove metode pred drugima je da su rezultati ovisni o tome kako se materijali pojavljuju u uzorku, a ne o elementima ili ionima koji se nalaze u uzorku. To je često jedina zadovoljavajuća metoda razlučivanja među polimorfnim materijalima ili detektiranja spoja u prisutnosti drugih spojeva koji sadrže iste elemente.

Ako se ispitivanje izvodi na difraktometru, rendgenogram se sastoji od papirnate trake (arka) na kojoj su snimljeni intenziteti kao funkcija kuta 2θ (slika 10.8.). Numeriranjem svakog difrakcijskog maksimuma i određivanjem njegovog intenziteta i pripadnog kuta 2θ , određeni su svi potrebni parametri koji omogućavaju izračunavanje d vrijednosti, koje računar odmah "izbaci" kao podatak. Identifikacija se sastoji u uspoređivanju parova intenziteta i d vrijednosti za nepoznati uzorak sa standardima.

SIMPLE NAME: unknown		DATE : 97.10.08							
TARGET : Cu									
VOL and CUR : 35kV 15 mA		SMOOTHING : 15		No.	2θ	INTEN	d	$WIDTH \frac{I}{I_0} \cdot 100$	
SLITS : DS 1 RS 15 SS 1		TRESH. INTEN : 125 CPS		1	25,54	1732	3,484	.39	68
SCAN SPEED : 10 DEG/MIN.		2 nd DERIV : 0 CPS/(DEGXDEG)		2	35,12	2550	2,553	.45	100
STEP/SAMPLE : .02 DEG		WIDTH: .12 DEG : 12 DEG		3	37,74	980	2,381	.45	38
PRESET TIME : 0 SEK		B.G.REDUCTION: EXECUTION		4	43,32	2419	2,086	.48	95
FILE NAME :		OUTPUT FILE :		5	52,52	896	1,741	.51	35
OPERATOR :				6	57,46	1806	1,602	.6	71
COMMENT				7	66,48	669	1,405	.63	26
				8	68,14	841	1,375	.66	33
				9	76,84	238	1,239	.36	9



Slika 10.8. Rendgenogram nepoznatog uzorka

10.4.3.3. Kvantitativna analiza (određivanje koncentracije primjese u smjesi)

Do sada je bilo pokazano da različite faze u smjesi mogu biti identificirane pomoću njihove difrakcijske slike. Nameće se pitanje da li je moguće naći vezu među intenzitetima koji dolaze od različitih faza u smjesi, a zatim te podatke iskoristiti da bi se odredila koncentracija različitih faza.

Taj je postupak moguće provesti u mnogim slučajevima, općenito u dva koraka. U prvom koraku treba odrediti integrirani intenzitet odabrane difrakcijske linije. Način procjene intenziteta pojedine linije naravno ovisi o načinu na koji je difrakcijska slika snimana - filmski ili pomoću brojača.

U drugom koraku treba odrediti odnose između tog intenziteta i koncentracije odgovarajuće faze. Za homogeni uzorak koji nema preferiranu orijentaciju, ekstinkciju ili mikro - apsorpcijske efekte, intenzitet I_j dane linije za fazu j u difrakcijskoj slici bit će direktno proporcionalan volumenu V_j te faze, a obrnuto proporcionalan linearnom apsorpcijskom koeficijentu uzorka - μ

$$I_j = K_j \cdot \frac{V_j}{\mu} \quad (48)$$

gdje je:

K = konstanta koja ovisi o uređaju, valnoj duljini i strukturi komponente.
 μ = linearni apsorpcijski koeficijent

Linearni apsorpcijski koeficijent uzorka ovisi o doprinosu svih faza, a za pojedinu fazu ovisi o njezinom težinskom udjelu u cijelom uzorku. Ako se izabere interni standard s koji ima maseni apsorpcijski koeficijent blizak onome od faze j , nakon kraćeg izvoda, smjer intenziteta nepoznate i poznate faze je

$$\frac{I_j}{I_s} = \frac{K_j \cdot W_j \cdot \rho_j}{K_s \cdot W_s \cdot \rho_s} \quad (49)$$

gdje je:

W_j = težinska frakcija faze j (uzorka)

W_s = težinska frakcija standarda

ρ_j = elektronska gustoća uzorka

ρ_s = elektronska gustoća standarda

Vidi se da je omjer intenziteta direktno proporcionalan s omjerom njihovih težinskih frakcija W_j/W_s . Ova se formula koristi za crtanje kalibracijske krivulje, a ona se dalje rabi za određivanje težinskog udjela nepoznate faze.

10.5. Sigurnost pri radu s rendgenskim zračenjem

Rendgenske zrake oštećuju tkivo jer je to ionizirajuće zračenje. Zrake koj se koriste u kristalografiji su neprodorne, **meke**, što znači da se lako apsorbiraju i time izazivaju trajna oštećenja kože čak i pri kratkotrajnom izlaganju. Zrake koje se koriste u dijagnostičkoj medicini su kraćih valnih duljina, dakle **tvrd**e i prodornije pa ne uzrokuju trenutna oštećenja u ozračenom materijalu što može dovesti do ireverzibilnih promjena u tom materijalu, ili, u općem slučaju može dovesti do oštećenja matrice žive stanice. Tako može doći do genetskog oštećenja kromosoma, ili pak brisanja memorije u računarima.

Poznate su profesionalne bolesti osoblja zaposlenog uz rendgenske uređaje: opekotine, anemija, leukemija i drugi oblici raka. Do oštećenja dolazi ili zbog nepažnje i nemarnog odnosa prema opasnim uređajima ili zbog konstrukcijskih grešaka na uređajima.

Osoblje koje radi s rendgenskim uređajima mora nositi dozimetar ili filmsku značku i redovito kontrolirati zdravstveno stanje.

10.5.1. Biološko djelovanje rendgenskih zraka

U živom tkivu rendgenske zrake protoniraju DNA i tako dolazi do oštećenja genetskog koda. Drugi efekt dolazi od pojave da rendgenske zrake oslobađaju radikale ne samo kod velikih molekula, nego ješ važnije kod malih molekula, npr. kod molekula vode. Slobodni radikali putuju po živom tkivu, a kako su vrlo reaktivni, izazivaju daljnja oštećenja. Općenito, pitanju slobodnih radikala posvećuje se velika pažnja zadnjih 20-tak godina u ispitivanju bolesti, toksikologiji i kvarenju hrane. Problem ROS (Reactive Oxygen Species) ili slobodnih radikala javlja se kod najmanje 50 bolesti uključujući reumatoidni artritis, rak, arteriosklerozu, infarkt miokarda, unutarnje upale itd. Važni slobodni radikali u ljudskom tijelu su hidroksil - OH, superoksid - O_2^- i peroksil RO_2 . Hipoklorna kiselina - HOCl, vodikov peroksid - H_2O_2 , singlet kisik 1O_2 i ozon O_3 nisu slobodni radikali, ali vrlo lako ulaze u reakcije koje daju slobodne radikale. Npr. H_2O_2 lako proizvodi - OH. Čovjek ima prirodnu zaštitu od slobodnih radikala - npr. katalaza i glutation peroksidaza koji odstranjuju peroksid. Također ima superoksid dizmutazu koja katalizira superoksid dajući peroksid i O_2 .

Slobodni radikali (peroksidi, hipoklorna kiselina i superoksid) proizvode se u tijelu u normalnom životnom ciklusu, da bi fagociti (bijela krvna zrnca) mogli ubijati bakterije. Nezgodna nastupa onog trenutka ako slobodnih radikala ima više nego što treba. Npr. kod reumatoidnog artritisa promjene u imunom sustavu uzrokuju prodor bijelih krvnih zrnaca u zglobove i uzrokuju pogoršanje ozlijede tkiva. Slično je i u nekim plućnim i upalnim crijevnim bolestima.

Povećana količina slobodnih radikala može uzrokovati oštećenje DNA in vivo (prekidanje DNA - deoksiribonukleinska kiselina) pa se misli da slobodni radikali potpomažu karcinogenezu.

10.5.2. Toksičnost berilija

Berilij se koristi za izradu prozora u rendgenskoj cijevi, a postao je važan 1940. godine zbog svojih prednosti u nuklearnoj fizici. Transparentan je za rendgenske zrake, dobro moderira i reflektira neutrone, te dobro oslobađa neutrone kada se jezgra berilija bombardira sa α česticama (tako su otkriveni neutroni).

Inhaliranjem berilija javlja se berilijska bolest (berilioza) ali tek 5-9 godina nakon izlaganja i često nakon fizičkog ili hormonalnog stresa. Berilij djeluje kroz pluća, na krv i na imunološki sustav i dalje interagira s drugim tkivima i

stanicama, a koncentrira se u plućima i kostima. Još nije sasvim jasan mehanizam djelovanja. Vjerojatno se Be^{2+} ioni spajaju sa proteinima tkiva i generiraju antigene (strane proteine). Kompleksira se s kiselim proteinima i vrši trajnu fizičku promjenu stanica sisavaca tako što oštećuje DNA polimerazu (enzim koji je odgovoran za točno kopiranje prilikom DNA sinteze).

11. MASENA SPEKTROMETRIJA

Opći pojam masena spektrometrija (spektroskopija) označava fizikalno-kemijsku metodu koja se zasniva na pretvaranju ispitivanog uzorka u ionski snop i razdvajanju tog snopa u sastavne komponente na bazi njihovih odnosa mase i naelektrisanja (m/e). Grafička zavisnost količine iona od m/e zove se **maseni spektar** i on predstavlja karakteristiku analiziranog uzorka. Instrumenti kod kojih se ioni registriraju na foto ploči nazivaju se **maseni spektrografi**, dok se naziv **maseni spektrometri** koristi za instrumente s električnom detekcijom iona. Uslijed mnogo šire primjene instrumenata sa električnom detekcijom izraz masena spektrometrija koristi se najčešće za oba tipa instrumenata.

Začetak masene spektrometrije treba tražiti u **Goldstein**-ovom (Goldštajn, 1886.) otkriću “pozitivnih zraka” i **Wien**-ovim (Win, 1898.) ispitivanjima ponašanja tih zraka u električnom i magnetnom polju. **J.J. Thompson** (Tomson) je 1910. konstruirao prvi maseni spektrograf, koristeći paralelno postavljena magnetna i električna polja za razdvajanje naelektrisanih čestica, dok su prototipove suvremenih instrumenata izradili **Dempster** (Demster), 1918. i **Aston** 1910. godine. Aston je na svom instrumentu dokazao da dvije komponente u neonu, koje je otkrio Thompson, pripadaju izotopima ovog elementa s masama 20 i 22; iste godine Demster je objavio otkriće izotopa magnezija.

U slijedećih nekoliko godina, zahvaljujući najviše radovima **Brainbraidge**-a (Brenbridž), **Blekney**-a (Blekni), **Nier**-a (Nir), **Mattanch**-a (Matanha) i drugih naučnika, masena spektrometrija je doživjela brz uspon. Instrumentalna tehnika je usavršena do takvog stupanja da je stvorena solidna osnovica za njenu široku primjenu u kemiji i tehnologiji.

Na mogućnost korištenja masene spektrometrije u kemijskoj analizi ukazali su **Huover** (Huver) i **Washburn** (Vešburn) 1940. godine, koji su utvrdili da se u

masenim spektrima prostih organskih jedinjenja uočavaju suštinske razlike koje mogu biti korištene za analizu višekomponentnih smjesa.

Uskoro je komercijalna proizvodnja mesenih spektrometara pružila mogućnost šireg prodora masene spektrometrije u industrijske laboratorije.

Posebno brz razvoj pretrpjela je masena spektrometrija za posljednjih dvadeset godina. Razvijen je veliki broj novih metoda za uvođenje uzoraka i njihovu ionizaciju; konstruirani su novi oblici analizatora i vrlo osjetljivih detektora iona; uvedeni su suvremeni postupci za automatsku obradu podataka. Kao rezultat toga napretka u instrumentaciji masena spektrometrija je prodrla u veliki broj znanstvenih disciplina i koristi se za rješavanje raznovrsnih problema, od bazičnih istraživanja do studija tehnoloških procesa. Ispitivanje reaktivnosti molekula, termodinamskih i kinetičkih karakteristika kemijskih reakcija, osobina površina čvrstih tijela, razjašnjavanje strukture nepoznatih supstancija kao i detektiranje i kvantitativno određivanje poznatih materijala su nekoliko primjera primjene masene spektrometrije.

Masena spektrometrija je posebno pogodna za analitičku primjenu zbog visoke osjetljivosti (sadašnja granica detekcije je oko 10^{-14} g) i zbog obilja podataka koja pruža s vrlo malim količinama uzorka. Ova metoda postala je nezamjenjiva za analizu tragova organskih i anorganskih materijala u biološkim, medicinskim i ekološkim istraživanjima, zatim u geologiji, petrokemiji, kriminalistici i drugim oblastima.

11.1. Instrumenti

Maseni spektrometar predstavlja osjetljiv i specifičan analitički instrument, a ujedno i neku vrstu kemijskog reaktora u kojem se dešava različita razgradnja molekula.

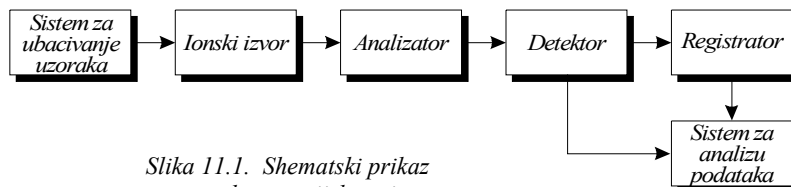
Osnove funkcije masenog spektrometra su:

- ionizacija reprezentativnog dijela molekula iz uzorka
- razdvajanje iona prema njihovoj masi, ili preciznije prema odnosu mase i naelektrisanja (m/e)
- mjerenje relativne obilnosti iona (prinos iona na određenoj masi) na datom m/e .

Pošto se procesi sagorijevanja i razdvajanja iona odigravaju u uvjetima visokog vakuuma, stvaranje odgovarajućih vakuumskih uvjeta također spada u funkcije

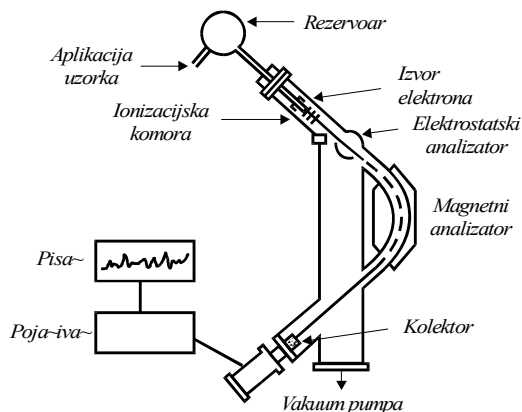
masenog spektrometra. Prema tome maseni spektrometar se sastoji iz jedne od mnogih kombinacija slijedećih osnovnih elemenata (slika 11.1.):

- ionskog izvora u kome se proizvodi ionski snop iz ispitivanog uzorka
- masenog analizatora koji razlaže ione prema njihovom odnosu mase i naelektrisanja
- detekcijskog sistema, gdje se razloženi ioni detektiraju i njihov intenzitet mjeri
- sistema za injektiranje (uvođenje) uzorka



Slika 11.1. Shematski prikaz masenospektrometrijskog sistema

Pored ovih elemenata, treba uzeti u obzir i uređaje za dobivanje i mjerenje vakuuma, kojima se osiguravaju povoljni uvjeti za nesmetano funkcioniranje svih komponenata. Glavni dijelovi spektrometra mase prikazani su na slici 11.2.



Slika 11.2. Glavni dijelovi spektrometra mase

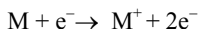
11.1.1. Ionski izvori

Uloga ionskog izvora je da proizvede ione iz atoma i molekula uzorka i da formira i ubrza ionski snop ka masenom analizatoru.

Neutralne čestice mogu se ionizirati na razne načine, a u zavisnosti od toga razvijeni su različiti tipovi ionskih izvora. Ni jedan od njih nije univerzalno primjenljiv, a izbor najpogodnijeg izvora zavisni od prirode uzorka i od karaktera podataka koje se želi dobiti. Postoji više od 20 načina kako se može provesti ionizacija molekula ili atoma. Najčešće vrste ionizacije su:

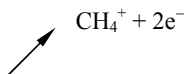
- ionizacija udarom sa brzim elektronima
- kemijska ionizacija
- ionizacija u električnom polju sa desorpcijom
- ionizacija s atomima argona, ksenona i drugim (**fab-fast atom bombardment**)
- ionizacija s iskrom
- ionizacija laserskim zrakama

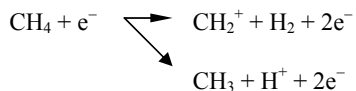
Ionizacija sa elektronima se provodi tako da usijana katoda od volframovog vlakna emitira brze elektrone koje privuče anoda i koji se na svom putu sudaraju sa molekulama uzorka, pri čemu dolazi do izbijanja jednog ili više elektrona iz molekule ili atomima uzorka i nastajanja naelektrisanih iona. Razlika u potencijalima između katode i anode predstavlja energiju ionizacije - eV. Da bi se eliminirao jedan elektron, potrebno je oko 12 eV, a snimanje se obično provodi na 70 eV, što rezultira velikim viškom energije u molekuli:



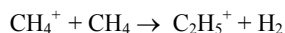
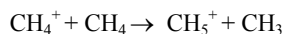
Izbijanjem jednog elektrona iz molekule nastaje ion koji ima istu masu kao i ispitivana supstanca, i to je tzv. "molekulski ion". Molekulski ion primi više energije nego što je potrebno za izbijanje jednog elektrona, i tako dolazi do pobuđenog stanja, uslijed čega dolazi do daljnjeg cijepanja molekulskog iona i kidanja određenih kemijskih veza, odnosno do fragmentacije molekulskog iona i stvaranja fragmentnih iona. Za spektrometriju masa i njenu analitičku primjenu bitno je da se ovo cijepanje za datu molekulu uvijek obavlja na isti način. Procesi ionizacije i fragmentacije odvijaju se u ionskom izvoru vrlo brzo u vremenskom periodu od 10^{-7} sekundi.

Kemijska ionizacija se provodi sa ionima regirajućeg plina. Kao reagentni (reagirajući) plinovi se koriste metan, amonijak, izobutan, voda i neki inertni plinovi. Uzorak i reagentni plin se simultano uvode u komoru gdje su izloženi bombardiranju sa elektronima pri čemu se ioniziraju samo molekule plina.





Ovako nastali primarni ioni reagiraju kroz ionsko-molekulske sudare sa reagentnim plinom CH_4 dajući slijedeće proizvode:



Joni CH_5^+ i C_2H_5^+ reagiraju sa molekulama uzorka i daju ione tipa $(\text{M} + \text{C}_2\text{H}_5)^+$. Stvaraju se molekularni ioni sa malim viškom energije i samim tim velike stabilnosti.

Od ionizacijskih tehnika najefikasnija za fragmentaciju makromolekula je bombardiranje sa brzim atomima (argona i drugim).

Kod ionizacije u električnom polju i u elektirčnom polju sa desorpcijom uzorak se nalazi u tečnom, odnosno čvrstom agregatnom stanju u blizini elektrode ili u čvrstom obliku na elektrodi i desorbira se kao ion iz površine elektrode. Ovako se mogu ionizirati teško isparljiva jedinjenja, soli, kiseline i polarna jedinjenja, a ionizacija sa desorpcijom služi za analizu polarnih i tehnički nestabilnih jedinjenja, kao glikozida, šećera i alkohola.

Ionizacija sa laserskim zrakama ostvaruje se sa neutralnim molekulama ksenona, radona ili sa ionima cezija.

Ionizacija sa iskrom služi u analitici tragova anorganskih jedinjenja. Tu se ioni proizvode probijem visokog napona između dvije elektrode u vakuumu.

11.1.2. Maseni analizatori

Maseni analizator je osnovni dio masenog spektrometra, jer se pomoću njega ostvaruje primarna funkcija masene analize - razdvajanje pojedinih masa iz ioniziranog uzorka i omogućavanje mjerenja njihovih obilnosti.

Maseni analizator ima, dakle, dvostruki zadatak: da odvoji ione mase m od iona bliske mase $m + \Delta m$ i da, zatim, fokusira izdvojeni snop iona. Ove funkcije se

ostvaruju djelovanjem električnih i magnetnih polja, koja u ovom slučaju preuzimaju ulogu prizmi i sočiva u optičkoj spektroskopiji.

U literaturi je opisan veliki broj različitih vrsta masenih analizatora, ali širu primjenu su našli slijedeći tipovi:

- magnetni analizator s jednostrukim fokusiranjem
- analizator s dvostrukim fokusiranjem
- kvadrupolni analizatori i
- analizatori na bazi vremena prelijetanja (Time of Flight - TOF).

11.1.2.1. Magnetni analizatori

Kod magnetnog analizatora ionski snop se razlaže na sastavne komponente djelovanjem magnetnog polja. Pozitivni ioni stvoreni u ionskom izvoru i ubrzani prolaskom kroz razliku potencijala U dobivaju kinetičku energiju

$$mu^2/2 = zU \quad (50)$$

gdje je: m = masa iona

u = brzina iona

z = naelektrisanje

U = razlika potencijala

Tako ubrzani ioni ulaze u homogeno magnetno polje B , koje je okomito na pravac njihovog kretanja i pod djelovanjem sile polja, $F_M = zuB$, bivaju prisiljeni da se kreću po kružnoj putanji polumjera (poluprečnika) r :

$$zuB = mu^2/r \quad \text{ili} \quad r = mu/zB \quad (51)$$

gdje je: B = jačina magnetnog polja

Eliminiranjem u iz jednadžbi (50) i (51) dobiva se

$$m/z = B^2 r^2 / 2U \quad (52)$$

Jednadžba (52) pokazuje da će, pri ubrzavanju iona kroz isti potencijal, ioni sa većom masom opisivati putanje sa većim polumjerom krivine.

11.1.2.2. Analizatori sa dvostrukim fokusiranjem

Kod magnetnih analizatora sa fokusiranjem po pravcu ne postoji mogućnost fokusiranja iona različitih početnih energija. To se postiže u analizatorima s dvostrukim fokusiranjem, korištenjem ionsko-optičkih fokusirajućih svojstava elektrostatičkih analizatora s radijalnim električnim poljem u kombinaciji sa sektorskim magnetnim poljem.

Radijalno električno polje uspostavlja se između dvije koaksijalne sektorske cilindrične elektrode; vanjska elektroda je pozitivna, a unutarnja negativna. Ako se jedan ion ubaci u radijalno polje E okomito na njegovu granicu na njega djeluje sila $F_z = z \cdot E$, okomita na pravac kretanja iona. Pod djelovanjem te sile ion će se kretati po kružnoj putanji čiji je polumjer određen jednačbama:

$$zE = mu^2/r \quad \text{ili} \quad r = mu^2/zE \quad (53)$$

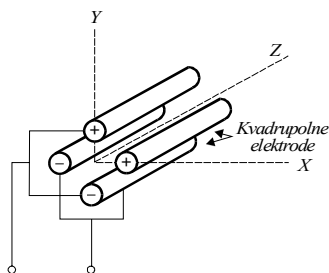
Prema tome radijalno električno polje razdvaja ione prema njihovim kinetičkim energijama. Ako u jednačbi (53) zamijenimo vrijednost $u^2 = 2zU/m$ iz jednačbe (50) dobivamo

$$m(2zU/m) = rzE \quad \text{ili} \quad r = 2U/E \quad (54)$$

U jednačbi (54) nije zastupljena masa kao parametar; **elektrostatički analizator**, dakle, **ne razdvaja ione po masama nego samo po energijama**. To svojstvo elektrostatičkog analizatora omogućava izdvajanja iona određene energije. Ako se tako odvojeni ioni propuste kroz magnetno polje, postiže se mnogo bolje razlaganje nego s magnetnim analizatorom s jednostrukim fokusiranjem.

11.1.2.3. Kvadrupolni maseni analizator

Kvadrupolni maseni analizator, koga su usavršili **Poul** (Pol) i njegovi suradnici (1953.) zasniva se na oscilaciji iona pri prolasku kroz aksijalno simetrično radiofrekventno polje, slika 11.3.



Slika 11.3. Shema kvadrupolnog masenog analizatora

Kvadrupolni maseni analizator sastoji se od četiri okrugle paralelene elektrode, suprotno električki povezane.

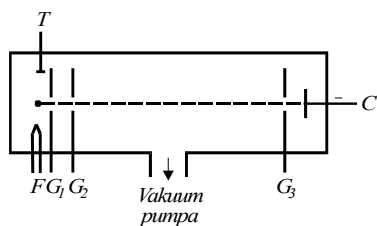
Jednadžba (52) predstavlja princip razdvajanja iona, odnosno " r " je konstantna vrijednost za dati instrument, a napon ubrzanja " U " održava se konstantnim u toku mjerenja. Pošto je za većinu iona vrijednost $z = 1$, to proizlazi da je " m " masa iona proporcionalna jačini magnetnog polja " B ". Ravnomjernim mijenjanjem jačine magnetnog polja, ioni različite mase dovode se na centralnu putanju radijusa " R " i omogućava im se prolaz do detektora, tako da se razdvajanje masa može vršiti promjenom napona, odnosno brzine ili promjenom jačine magnetnog polja. U praksi snimanje masenog spektra provodi se postepenom promjenom jačine magnetnog polja uz konstantan napon ubrzanja iona. Ovako razdvojeni ioni dolaze na detektorski sistem, koji registrira njihovo prisustvo i intenzitet i signali se prenose na sistem za registraciju.

Značajan nedostatak kvadrupolnog analizatora je u tome što njegova transmisijaska moć naglo opada ka većim masama i što nije lako postići veće razlaganje od 1000. Najozbiljnija eksperimentalna teškoća pri konstrukciji ovog analizatora sastoji se u pravljenju uniformnih šipki elektroda i njihovom vrlo preciznom postavljanju, tako da ne odstupaju od paralelnog položaja za više od nekoliko mikrometara. Međutim, relativno jednostavna konstrukcija, niska cijena i kompaktnost u poređenju sa magnetskim analizatorom doprinijeli su da su kvadrupolni analizatori postali vrlo popularni zadnjih godina.

11.1.2.4. Maseni analizatori na bazi vremena prelijetanja

Kod analizatora na bazi vremena prelijetanja - (**TOF** - Time of Flight) ioni različitih masa se razdvajaju na taj način što im se daje ista polazna energija; prema tome, ioni različitih masa imat će različite polazne brzine. Ako je pri tome rastojanje koje ioni trebaju preći fiksirano, vrijeme prelijetanja će zavisiti od mase, pri čemu će lakši ioni putovati brže i stići od izvora do detektora za kraći period vremena.

Osnovna konstrukcija jednog linearnog TOF masenog analizatora prikazana je na slici 11.4.



T - trap; *F* - nit;
*G*₁ i *G*₂ - elektrode za fokusiranje i
 ubrzavanje snopa iona;
*G*₃ - kolektorska elektroda;
C - kolektor

Slika 11.4. Analizator na bazi
 vremena prelijetanja (TOF)
 Ioni se stvaraju u ionskom izvoru

elektronskim udarom; pulsirajući napon na mrežici G_1 izvlači ione iz izvora, a razlika potencijala između mrežica G_1 i G_2 ih ubrzava ka detektoru C. U oblasti između mrežica G_2 i G_3 ne postoji električno polje.

Prolaskom kroz razliku potencijala U , ioni mase m dobivaju kinetičku energiju $E_k = mu^2/2 = zU$, dok je njihovo vrijeme prelijetanja rastojanja d između izvora i detektora jednako $t = d/u$. Odatle, $t = d(m/2zU)^{1/2}$. Ako se d i U održavaju konstantnim, onda je

$$t = k (m/z)^{1/2} \quad (55)$$

Na taj način vrijeme prelijetanja iona proporcionalno je kvadratnom korijenu odnosa njihove mase i naelektrisanja, a detektor registrira “pakete” iona koji su razdvojeni po vremenu prelijetanja. Problem ubacivanja iona je od osnovne važnosti kod TOF analizatora. Za postizanje dobrih performanci neophodno je formirati dobro definirane “pakete” energetski homogenih iona.

TOF analizatori se odlikuju velikom brzinom snimanja spektra, što ih čini naročito pogodnim za kombiniranje sa plinskim kromatografom.

11.1.3. Detektori iona i mjerenje ionskih struja

Detekcija iona i mjerenje ionskih struja može se vršiti električnim i fotografskim putem. Električnom registracijom bilježi se promjena struje iona s vremenom, dok foto-ploča integrira ionsku struju. Od metode detekcije u znatnoj mjeri zavisi osjetljivost masenospektrometrijskog mjerenja i moć razlaganja. Prema tome, pri izboru detektora postavljaju se slijedeći osnovni zahtjevi:

- postizanje maksimalne osjetljivosti
- što je manji mogući efekat na moć razlaganja
- osiguravanje određene točnosti analize
- brzina snimanja masenog spektra
- vremenska stabilnost i
- široki dinamički opseg

Sam proces registriranja ionskih struja može se podijeliti na četiri stupnja:

1. **detekcija**; ionski snopovi ili “paketi” iona pretvaraju se u električni signal ili u lik negativa na foto-ploči
2. **pojačanje**; ionske struje su malog intenziteta: reda 10^{-8} do 10^{-16} , ponekad do 10^{-18} A, te je s toga neophodno njihovo pojačanje
3. **snimanje masenih spektara**; izvodi se pomoću odgovarajućih registracijskih uređaja: oscilografa, potenciometrijskih ili galvanometrijskih pisaača ili digitalnih registratora
4. **izračunavanje i obrada masenih spektara**. U ovoj fazi danas se primjenjuje sistem za automatsko prikupljanje i obradu podataka- računari koji mogu poslužiti i za uklanjanje “šuma” i “fona” sa spektrograma masa, čime se eliminiraju signali koji potječu od curenja kolone, kada je spektrometar vezan sa plinskim kromatografom, uprlijanog ionskog izvora i slično, te se dobiju “čistiji” spektrogrami koji se lakše interpretiraju i koji se lakše identificiraju pretraživanjem biblioteke spektrograma masa koja se pretražuje pomoću računara.

Comment [11]:

Pri snimanju spektrograma masa visokom rezolucijom, postoje računarski programi koji na osnovu mase (m/e) izmjerene precizno na šestu decimalu daju podatak o bruto formuli fragmenta ili molekulskog iona, što je posebno pogodno za određivanje strukture prirodnih proizvoda, koji se ekstrahiraju u vrlo malim količinama i u smjesi, pa nije potrebno osigurati velike količine uzorka, odnosno izvršiti njihovo dodatno prečišćavanje.

11.1.4. Sistem za uvođenje uzorka

Uzorci za masenospetrometrijsku analizu mogu biti u plinovitom, tečnom ili čvrstom stanju, ili u obliku otopine, što zahtijeva različite načine za njihovo unošenje u ionski izvor. Svaki sistem postavlja određene uvjete, ali za sve je zajednički osnovni uvjet da omogućava ubacivanje dovoljne količine uzorka u ionski izvor na takav način da njegov sastav točno odgovara polaznom sastavu ispitivanog uzorka. Kod masenih spektrometara specijaliziranih za jednu vrstu analize, kao što su, na primjer, instrumenti s iskrinim izvorom, ili s izvorom za površinsku ionizaciju, procesi isparavanja i ionizacije se odigravaju u samom izvoru. Suvremeni maseni spektrometri za višestruku namjenu snabdjeveni su raznovrsnim sistemima koji omogućavaju rad sa raznim vrstama uzorka. Da bi se postiglo optimalno iskorištenje svakog stupnja, pogodan izvor je neophodan.

Kada se vrši analiza plinova ili isparljivih tečnosti, uzorak se uvodi u rezervoar na sobnoj temperaturi, a konstantan protok uzorka u ionski izvor, koji se nalazi na znatno nižem tlaku, održava se pomoću čepa od sinterovanog stakla ili kapilare.

Manje isparljive tekućine uvode se pomoću grijnog sistema, koji je sličan prethodnom, ali je termički izoliran i može se grijati do temperature od oko 620 K.

Za analizu čvrstih uzoraka koriste se tehnike direktnog ubacivanja i direktnog isparavanja. Kod metode direktnog ubacivanja, uzorak se ubacuje u čvrstom obliku u ionski izvor na vrhu pogodnog nosača i isparava u samom izvoru. Time se izbjegava potreba za posebnim sistemom za rukovanje parom. Osim toga, po ovom postupku dovoljno je zagrijavanje uzorka na svega 373 K, da bi se postigli dovoljni naponi para većine organskih supstanci (10^{-4} Pa).

U tabeli 11.1. date su potrebne količine uzorka za analizu pomoću pojedinih sistema za ubacivanje

Tabela 11.1. Potrebne količine uzorka za pojedine sisteme za uvođenje uzorka

<i>Sistem za uvođenje</i>	<i>Tipična potrebna količina uzorka</i>	<i>Najmanja količina uzorka</i>
Standardni sistem za uvođenje na sobnoj temperaturi (s.u.)	1 cm ³ s.u.	10 ⁻⁶ cm ³ s.u.
Sistem za zagrijavanje	10 – 100 µg	0,1 – 1 µg
Direktno unošenje uzorka i direktno isparavanje	0,1 – 1 µg	0,01 µg

11.1.5. Osnovne karakteristike masenog spektrometra

Osnovi problemi koji se rješavaju mjerenjem mase i obilnosti iona u masenom spektrometru su:

- koje se supstance nalaze u uzorku i
- koliki je njihov sadržaj

Prema tome najvažnije karakteristike masenog spektrometra su:

- moć razlaganja i
- osjetljivost

11.1.5.1. Moć razlaganja

Sposobnost masenog spektrometra da razloži ione različitih masa naziva se **moć razlaganja**. Teorijski se moć razlaganja R_z , definira kao najmanja razlika masa koje se još mogu razložiti. Za magnetne spektrometre moć razlaganja R_z se može izraziti jednadžbom:

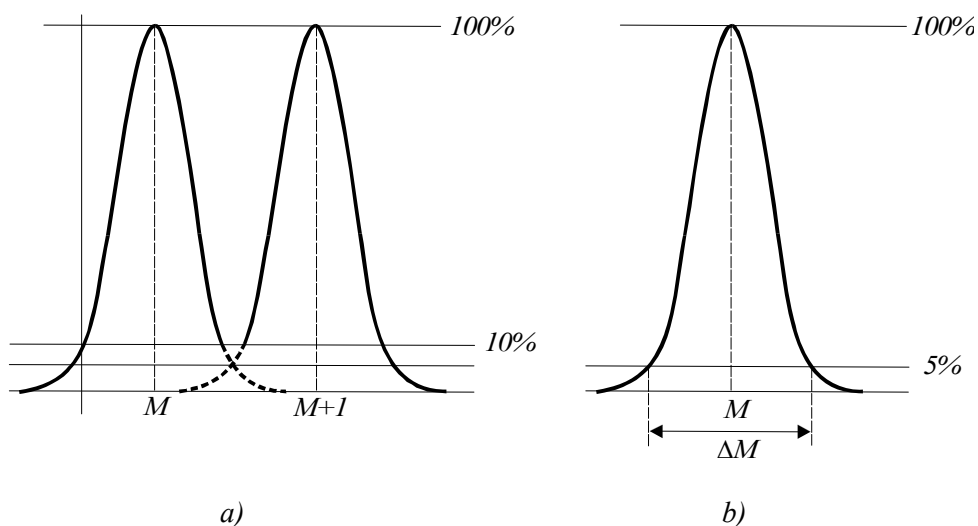
$$R_z = M/\Delta M = r/(S_1 + S_2 + \beta_r) \quad (56)$$

gdje su: S_1 i S_2 = širina pukotine na ionskom izvoru, odnosno kolektoru

r = polumjer krivine analizatora

β = konstanta koja obuhvata energetska nehomogenost iona, aberaciju magnetskog polja i druge efekte

U praksi se moć razlaganja određuje kao najveća masa za koju instrument zadovoljava određeni kriterij. Najčešće se koristi definicija tzv. **“10 %-tne doline”**. Prema toj definiciji, moć razlaganja masenog spektrometra jednaka je najvećoj masi M , kod koje dva susjedna pika, M i $M+1$, istih visina, imaju između sebe “dolinu” koja iznosi 10 % njihove visine. Na slici 11.5. prikazana su dva takva pika.



Slika 11.5. Izračunavanje moći razlaganja masenog spektrometra:
a) - iz dva susjedna signala; b) - iz jednog signala

U praksi moć razlaganja se često mora određivati pomoću jednog izoliranog pika u masenom spektru (sl. 11.5-b). Ovdje se moć razlaganja određuje iz formule

$$R_z = M / \Delta M$$

gdje je: M = masa pika u atomskim jedinicama

ΔM = širina pika kod visine jednake 5 % od njegove ukupne visine (slika 11.5.-b) kao dio rastojanja između dva susjedna pika

Pri izboru instrumenta mora se uvijek voditi računa o njegovoj moći razlaganja, pri čemu se polazi od analitičkih problema za čije je rješavanje spektrometar namijenjen. Kao opći kriterij može se uzeti da je potrebna takva moć razlaganja koja će omogućiti razdvajanje mase molekulskog iona od susjednih masa. Tako, na primjer, za analizu stabilnih izotopa elemenata dovoljna je moć razlaganja od 100 do 1000, dok je za posebne svrhe, kao što je određivanje točnih masa iona u organskoj kemiji, potrebno raspolagati spektrometrima s moći razlaganja od 10.000 do 100.000 što se postiže samo spektrometrima sa dvojnim fokusiranjem.

11.1.5.2. Osjetljivost

Osjetljivost masenog spektrometra zavisi od detekcijskog sistema i od analitičke metode koja se primjenjuje. Postoje različiti načini za izražavanje osjetljivosti u zavisnosti od problema koji se rješava. Kada se uzorak isparava u ionskom izvoru, osjetljivost se izražava pomoću intenziteta izlaznog signala na detektoru po jedinici težine uzorka utrošenog u jedinici vremena.

Kod analize efluenta u plinskoj kromatografiji koristi se fluks proba u g/s.

Kod analize plinova osjetljivost se često izražava pomoću intenziteta ionske struje (A) po jedinici tlaka plina u ionskom izvoru.

Kod analize tragova od velikog značaja je **granica detekcije instrumenta**. **Apsolutna granica detekcije** definira se kao najmanja količina nekog elementa ili jedinjenja koje se može detektirati pod datim uvjetima. **Koncentracijska granica detekcije** je najmanja koncentracija jednog elementa ili jedinjenja koja se može detektirati u matrici drugog materijala.

Dva parametra koji utječu na granicu detekcije su **šum instrumenta**, tj. signal na detekcijskom sistemu koji ne potječe od dolaska iona na kolektor i **fon** (rezidualni spektar) instrumenta, tj. maseni spektar koji se dobiva pod sličnim uvjetima rada kao i pri analizi uzorka, s tim što uzorak nije prisutan.

Osjetljivost i moć razlaganja su za dati aparat približno obrnuto proporcionalne veličine. Npr. kod magnetnih instrumenata može se povećanjem pukotine na izvoru i kolektoru povećati osjetljivost, ali se zato proporcionalno smanjuje moć razlaganja.

11.1.6. Ionizacija i maseni spektri organskih molekula

11.1.6.1. Vrste iona u masenim spektrima

Pri sudaru molekula uzorka s elektronskim snopom u ionskom izvoru spektrometra dolazi do ionizacije i fragmentacije molekula. Stvaraju se vrste iona različitog karaktera i intenziteta koji se odražavaju u složenom masenom spektru.

Prvi stupanj u procesu izvlačenja korisnih podataka iz masenog spektra predstavlja klasificiranje iona koji odgovaraju pojedinim linijama (pikovima) u masenom spektru.

Molekulski ioni

Molekulski ioni ili ioni matične molekule nastaju otkidanjem jednog elektrona iz molekule uzorka



Molekulski ioni su vrlo značajni za identifikaciju jedinjenja koje se analizira, jer se mjerenjem njihove mase određuje relativna molekulska masa jedinjenja. Oni se pojavljuju u spektrima većine jedinjenja, mada se njihov relativni intenzitet razlikuje kod raznih jedinjenja.

Fragmentni ioni

Fragmentni su oni ioni koji nastaju iz molekulskog iona različitim procesima kidanja kemijskih veza. Kada se molekula sudara sa elektronima čija je energija znatno veća od najmanje energije za prostu ionizaciju (jednadžba 57) stvara se molekulski ion s viškom energije. Ako postoji mogućnost za preraspodjelu ove energije preko unutrašnje stabilizacije u molekulskom ionu, neće doći do njegove fragmentacije. Međutim, ako se ta stabilizacija ne ostvari molekulski ion će se raspasti u fragmentne ione i neutralne fragmente. Ako je fragmentni

ion stvoren sa viškom energije, on će se isto tako raspasti. U općem slučaju proces stvaranja fragmentnih iona može se predstaviti izrazom:

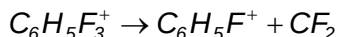


gdje m_1^+ - može biti molekulski ion M^+ ili fragmentni ion koji se dalje raspada.

Relativna vjerojatnoća stvaranja određenih fragmentnih iona zavisi od strukture molekula, koja određuje način na koji će višak energije biti raspodijeljen.

Preuređeni ioni

Preuređeni ioni nastaju kao rezultat unutarnjeg pregrupiranja atoma ili skupine atoma u momentu raspadanja molekulskog iona. Na primjer, u masenom spektru perfluorometil-benzola, $C_6H_5CF_3$, pojavljuje se intenzivan pik koji odgovara ionu $C_6H_5F^+$, čije se stvaranje ne može objasniti prostim procesom kidanja veza. Taj ion se stvara preuređenjem veza u molekulskom ionu, uz oslobađanje CF_2 skupine kao neutralnog fragmenta:

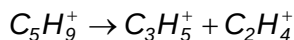


Metastabilni ioni

Pretpostavimo da ionizacijom nastane ion sa masom m_1 koji normalno pređe put od ionizacijske komore do sistema za registraciju i identificira se kao ion m_1/e . Ovaj isti ion prije izlaska iz ionizacijske komore može biti razgrađen na novi ion sa masom m_2 ($m_1^+ - m_2^+ +$ neutralni fragment). Ovako nastali ion je normalni ion koji se kao takav i identificira. Međutim, može se desiti da ion m_1^+ nakon izlaska iz ionizacijske komore na svom putu izgubi dio kinetičke energije, jer se raspadne tako da sada kinetička energija iona m_2^+ bude manja, i to označimo sa m^* od energije iona m_2^+ nastalog u ionizacijskoj komori. Tako će nastali ion biti registriran na nižoj vrijednosti mase od m_2^+ iona. Ovaj proces se naziva **metastabilni prijenos**, a stvoreni ion **“metastabilni ion”**. Masa metastabilnog iona može se izračunati prema obrascu:

$$m^* = \frac{(m_2)^2}{m_1} \quad (59)$$

Služeći se gornjim izrazom, možemo izračunati masu metastabilnog iona



$$m_1/e \ 69 \quad m_2/e \ 41 \quad 28$$

$$m^* = \frac{(m_2)^2}{m_1} = \frac{41^2}{69} = 24,36$$

Ako na spektrogramu masa postoji signal sa masom približne vrijednosti 24,36, kao što je dobivena u gornjem primjeru, znači sigurno da je cijepanjem iona $C_5H_9^+$ nastao ion $C_3H_5^+$.

Višestruko naelektrisani ioni

Jednostruko naelektrisani ion nastaje gubitkom jednog elektrona kao pri nastajanju molekulskog iona, koji je podložan razdvajanju i daje jednostruko nabijene ione sa “*m*” masom fragmenta i “*z*” elektronom, pa imamo ($m/z = m$) Vrlo stabilne molekule mogu ostati nerazgrađene gubitkom dva ili tri elektrona $m/2z$ ili $m/3z$, koji se registruju kao $1/2$ ili $1/3$ mase jednostruko nabijenog iona.

Pored navedenih postoje još i *izotopski ioni*, *negativni ioni*, ioni stvoreni u *ionsko-molekularnim reakcijama*.

11.1.7. Maseni spektar

Maseni spektar je analitički prikaz rezultata masenospektrometrijskog mjerenja, koji daje intenzitet pojedinih iona u funkciji m/z . On se dobiva u grafičkom obliku na odgovarajućem registratoru (slika 11.6.) iz koga se zatim normaliziranjem- proračunavanjem relativnih intenziteta svih pikova u odnosu na najintenzivniji pik - priprema spektar u linijskom obliku (slika 11.7.) ili u obliku tablice (tablica 11.2.).

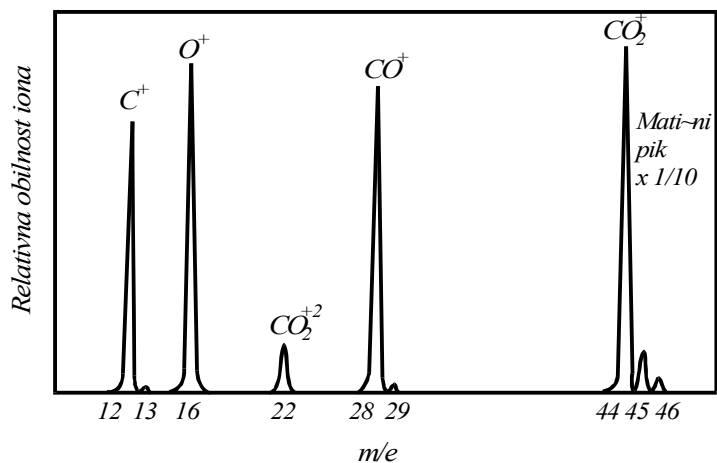
Tablica 11.2. Tablični prikaz masenog spektra CO_2

<i>Ion</i>	<i>m/z</i>	<i>Relativna obilnost (%)</i>	<i>Ion</i>	<i>m/z</i>	<i>Relativna obilnost (%)</i>
C^+	12	5,40	CO^+	29 i	0,07
C^+	13 i	0,08	O_2^+	32	0,08
O^+	16	7,85	CO_2^+	44 p	100,00
CO_2^{++}	22 d	2,00	CO_2^+	45 i	1,14
CO^+	28	6,60	CO_2^+	46 i	0,41

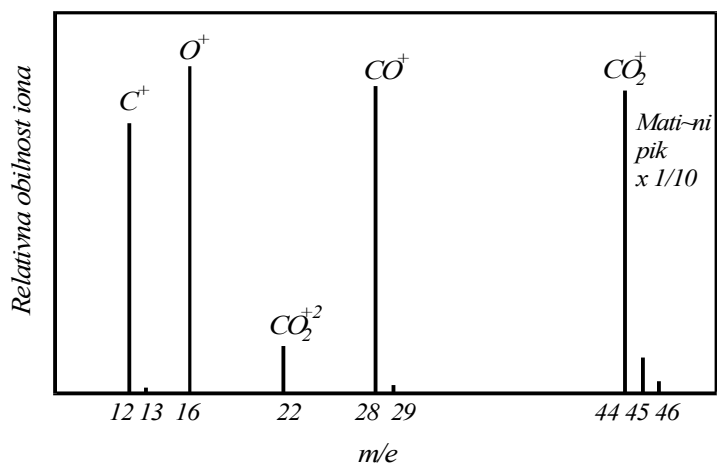
p – matični ion,

i – izotopski ion,

d – dvostruko naelektrisani ion



Slika 11.6. Maseni spektar ugljen – dioksida



Slika 11.7. Linijski oblik masenog spektra ugljen-dioksida

Svako kemijsko jedinjenje daje karakterističan spektar koji može poslužiti za njegovu identifikaciju. Međutim, on u znatnoj mjeri zavisi od eksperimentalnih uvjeta (tipa masenog spektrometra, temperature ionskog izvora, uvjeta ionizacije i dr.) pa se zbog toga uz maseni spektar uvijek navode i uvjeti snimanja. Kada uzorak sadrži dvije ili više komponenti, svaka od njih će dati svoj vlastiti karakteristični spektar, a ukupni spektar smjese bit će rezultat linearnog

zbrajanja komponenata. Ove osobine masenog spektra čine osnovu za analitičku primjenu masene spektrometrije.

Odbrojanje ili nalaženje točne vrijednosti m/z za svaki pik u masenom spektru uzorka postiže se korištenjem poznatih pikova iz rezidualnog spektra (fona). Na primjer; pikovi na $m/z = 18$ (H_2O^+), 28 (N_2^+ i CO^+), 44 (CO_2^+), karakterističan izotopski spektar žive na masama od 198 do 204 kod spektrometra sa živinim difuzijskim pumpama i sl. Prilikom snimanja u širem opsegu masa uz uzorak se snima i spektar nekog standarda (perfluor-kerozin, PFK). Suvremeni maseni spektrometri snabdjeveni su posebnim obilježivačima masa (“mass marker”) koji automatski registriraju mase u određenim razmacima.

Pošto se masena spektrometrija koristi sve više kao analitički instrument u organskoj kemiji, snimljeno je na hiljade masenih spektara različitih jedinjenja, koji su zatim u tabličnom ili linijskom obliku skupljeni u posebne “datoteke” odakle se mogu koristiti prema potrebi. Za skupljanje, obradu i korištenje masenospektrometrijskih podataka danas se koriste suvremeni računarski sistemi.

11.1.8. Određivanje mase iona

Identifikacija organskog jedinjenja može se izvesti na osnovi njegove molekulske i strukturne formule. Oba ova zadatka mogu se riješiti masenospektrometrijskom analizom. Molekulska formula dobiva se mjerenjem mase molekuskog iona, dok mjerenje masa i obilnosti fragmentnih iona, uz poznavanje mehanizma fragmentacije omogućava izvođenje strukturne formule ispitivanog jedinjenja.

Precizno određivanje masa molekulskih i fragmentnih iona predstavlja, dakle važan korak u određivanju empirijskih formula ovih iona. Pri korištenju masenih spektrometara niske moći razlaganja (do 100) mase se određuju jednostavnim odbrojanjem pikova s preciznošću od oko 0,5 masenih jedinica. Vrlo precizno određivanje masa postiže se primjenom masenih spektrometara visoke moći razlaganja, pomoću kojih se mogu razložiti dubleti i multipleti na određenoj nominalnoj masi.

Kod instrumenata s električnom detekcijom mase iona se mogu točno mjeriti preciznim određivanjem napona ubrzanja iona kod konstantnog magnetnog polja. Na ovom principu zasniva se tzv. ***metoda preklapanja pikova*** (“peak matching”). To je vrlo jednostavna i precizna metoda, koja je postala standardna u masenoj spektrometriji.

Spektrogram masa predstavlja grafički prikaz odnosa m/z nanesenih na apscisu prema relativnom prinosu ili intenzitetu pojedinih iona nanesenih na ordinatu. Signal s najvećim intenzitetom uzme se za signal čiji je intenzitet 100 %, a intenziteti ostalih signala se prikazu u odnosu na taj signal.

Pri interpretaciji spektrograma mase prvo se pokuša naći masa molekulskog iona, zatim se upoređuje intenzitet signala molekulskog iona sa signalom najvećeg intenziteta u spektrogramu. Ovaj se signal naziva "bazni (osnovni) signal". Ovo poređenje intenziteta signala dat će podatak o stabilnosti molekulskog iona, a samom tim i pretpostavku kojoj skupini spojeva pripada supstanca (aromatski spojevi, alkoholi itd.)

Ukoliko se mjerenje spektara provodi na instrumentu sa velikom moći rezolucije uz registraciju masa do šest decimalnih mjesta, tada se, konsultacijom iz posebnih tablica za nađene točne mase, može vidjeti bruto formula molekulskog iona i fragmentnih iona.

11.1.9. Kombinacija plinski kromatograf - maseni spektrometar (GC-MS) *

Kombinacijom plinske kromatografije s masenom spektrometrijom stvorena je jedna od najsavršenijih instrumentalnih metoda kemijske analize.

Plinska kromatografija omogućava vrlo efikasno razdvajanje komponenata iz najsloženijih smjesa organskih jedinjenja, dok maseni spektrometar posjeduje izuzetne osobine u pogledu specifičnosti, osjetljivosti i brzine kod detekcije i identifikacije pojedinih komponenata koje je plinski kromatograf razdvojio.

Osnovni problemi na koje se nailazi pri kombiniranju plinskog kromatografa s masenim spektrometrom su:

- a) u prijenosu uzorka iz kromatografa u maseni spektrometar i
- b) u snimanju masenih spektara

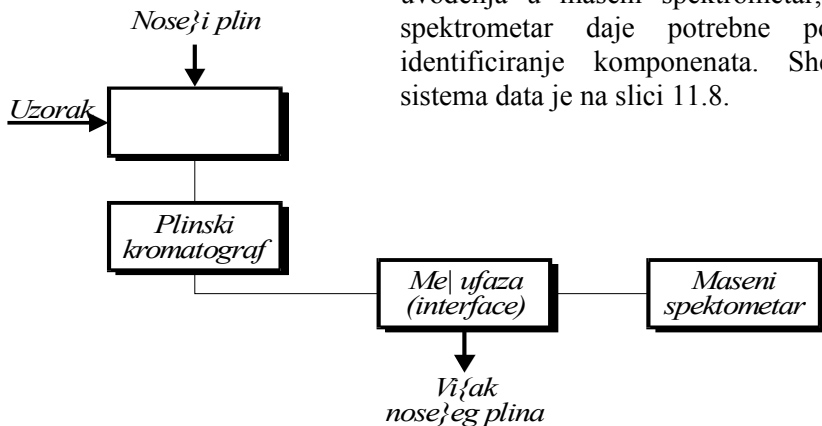
Osnovne komponente PC-MS (plinska kromatografija -masena spektrometrija) sistema su:

- kromatograf
- maseni spektrometar i
- prijelaz (interface) koji povezuje oba instrumenta

*

detaljnije o kromotografima u poglavlju - KROMOTOGRAFIJA

Plinski kromatograf osigurava razdvajanje smjese, prijelaz (interface) osigurava smanjenje tlaka uzorka prije njegovog uvođenja u maseni spektrometar, a maseni spektrometar daje potrebne podatke za identificiranje komponenata. Shema ovog sistema data je na slici 11.8.



Slika 11.8. Shematski prikaz sistema plinski kromatograf-maseni spektrometar (GC-MS)

11.1.9.1. Plinski kromatograf (Gas Chromatograph – GC)

Razdvajanje se u kromatografiji postiže kontinualnom raspodjelom uzorka između stacionarne faze i pokretne faze nosećeg fluida. U plinsko tečnoj kromatografiji (GLC- gas liquid chromatography) uzorak se raspodjeljuje između pokretne parne faze (noseći plin) i stacionarne tečne faze nanijete u obliku tanke prevlake na čvrsti nosač. Uzorak se unosi u pokretni noseći plin i u obliku “čepa” pare prolazi kroz kolonu, trpeći višestruko ponovljene raspodjele između plinske i tečne faze. Pojedine komponente smjese putuju duž kolone različitim brzinama, koje zavise od njihove relativne isparljivosti i afiniteta prema neisparljivoj tečnosti i izlaze iz kolone razdvojene. Razdvojene komponente ulaze u detektor koji, u zavisnosti od tipa kolone i potrebne osjetljivosti, može biti na bazi toplotne provodljivosti, ionizacije u plamenu i sl. Signal iz detektora se vodi na registrator, a krajnji rezultat se dobiva u obliku kromatograma. U kombinaciji sa GC-MS maseni spektrometar igra ulogu detektora.

Izbor kolone. U plinskoj kromatografiji koriste se tri različita tipa kolona.

- punjene kolone
- kapilarne kolone i
- kolone na čijim zidovima je nanesen nosač i nepokretna faza

Najčešće se upotrebljavaju ***punjene kolone***, koje su napravljene u obliku tanke bakarne ili čelične cijevi namotane u spiralu, koja je ispunjena zrnastim čvrstim materijalom (dijatomejska zemlja - infuzorijska zemlja - naslage silicijeva dioksida nastale od uginulih algi kremenjašica na dnu nekadašnjih mora i jezera; silikagel - gel kremene kiseline - upija vodu, apsorbira mirise i boje; molekulska sita ili aktivni ugalj) radi povećanja površine kontakata plin - tečnost. Tečnu fazu može činiti silikonsko ulje, poliglikoli, derivati ftalata i dr.

Kapilarne kolone su napravljene od metala ili stakla, unutarnjeg prečnika 0,25 mm i dužine 50-300 m. Unutarnja površina kolone prevučena je tankim slojem (debljine 1µm) tečne faze propuštanjem razblažene otopine tečnosti kroz kapilaru.

Obično se kao noseći plin koristi helij, ali se u nekim laboratorijima on zamjenjuje jeftinijim - vodikom.

11.1.9.2. Međufaza (interface)

Međufaza (prijelaz) ili interface je opći naziv za sistem povezivanja plinskog kromatografa s masenim spektrometrom, kojim se postiže smanjenje atmosferskog tlaka efluenta iz kromatografa do radnog tlaka u ionskom izvoru spektrometra (10^{-4} Pa).

Postoje tri osnovne metode za ostvarivanje ovog prijelaza. Prva metoda koristi kapilarnu cijev za direktno povezivanje plinskog kromatografa sa masenim spektrometrom; po drugoj metodi samo mali dio efluenta uvodi se u maseni spektrometar pomoću jednog razdvajача (splitera), dok se ostatak efluenta odbacuje ka vakuum-sistemu, a treća metoda koristi molekulske separatore ili obogaćivače koji, u stvari, predstavljaju selektivne “splitere” efluenta.

Kromatograf može biti povezan sa različitim spektrometrima masa, odnosno različitim masenim detektorima. Veza se može ostvariti sa jednostruko fokusirajućim sektorskim ili kvadrupolnim instrumentima, sa dvostruko fokusirajućim sektorskim instrumentima visoke moći razlučivanja, te sa višestruko fokusirajućim instrumentima različite izvedbe. Posljednjih godina upotrebljavaju se uređaji poznati pod nazivom ion trap detektor i ion selektivni detektor.

Vezani sistem plinska kromatografija - spektrometrija masa naročito dolazi do izražaja kada se ispituje struktura supstance u uzorcima koji sadrže više komponenata slične strukture i kada je za analizu dostupna mala količina supstance. Zato je primjena ove metode neophodna prilikom ispitivanja lijekova

prije stavljanja u promet, pri praćenju farmakokinetike supstanci, ispitivanju strukture metabolita, resorpcije, distribucije i izlučivanju lijekova. U kontroli kvalitete gotovih preparata koristi se pri ispitivanjima onečišćenja, razgradnih produkata i drugih istraživanja u tehnologiji pripreme raznih farmaceutskih oblika. Ispitivanje malih količina supstance masenom spektrometrijom provodi se tehnikom praćenja pojedinačnih iona SIR (Singl Ion Recording). Tehnika se sastoji u tome da se promjenom napona akceleracije, odnosno RF napona kod kvadrupolnih instrumenata u fokus ionskog kolektora dovode samo prethodno odbačeni ioni, i pri tome se ne snima cjelokupni spektrogram masa, već se izaberu samo mase karakterističnih fragmenata, koje se u kratkim vremenskim intervalima naizmjenično registriraju i tako se dobije fragmentogram odabranih iona.

Prilikom izbora iona koje će se pratiti treba voditi računa da oni budu što većeg relativnog intenziteta, jer se na taj način postiže veća osjetljivost kao i da budu što veće mase, tj. da im m/z bude što veća pošto se na taj način postiže visoka selektivnost i izbjegava registriranje mnoštva signala koji su prisutni ukoliko se prate manje mase. Fragmentogrami dobiveni na ovaj način su "čisti", prisutni su samo signali koji potječu od ispitivane supstance, a osjetljivost je veća i za dva reda veličine u odnosu na snimanje klasičnih spektrograma masa. Praćenje toka analize u vezanom sistemu plinska kromatografija - spektrometrija masa razlikuje se od praćenja u plinskoj kromatografiji i spektrometriji masa.

Na osnovi svih snimljenih spektrograma masa primjenom računara konstruira se tzv. ***"kromatogram totalne ionske struje"***, na kojem pojava kromatografskog signala označava da je neka supstanca dospjela u ionizacijsku komoru. Kromatogram totalne ionske struje je, po analogiji, najslikovitiji kromatogramu koji se dobije na plamenionizacijskom detektoru plinskog kromatografa, s tom razlikom što kod plamenionizacijskog detektora supstanca, dospjevši u detektor, sagori dajući elektrone koji se registriraju kao signal, a ovdje se supstanca fragmentira i daje ione, odnosno spektrogram masa. Svi signali značajnijeg intenziteta koji se dobiju na kromatogramu totalne ionske struje kasnije se podvrgnu evaluaciji (procjenjivanju) i detaljnom ispitivanju njihovih spektrograma masa.

U sistemu se nalaze i računari. Jedan od računara služi za sakupljanje podataka u toku procesa kromatografiranja i fragmentiranja, a drugi računar služi za analizu dobivenih spektrograma masa. Računarski sistemi u spektrometriji masa imaju prateću zbirku spektara supstanci koje se koriste pri analizi dobivenih rezultata, upoređivanjem spektra sa spektrima u biblioteci (datoteci) računara.

11.1.10. Kombinacija tekućinski kromatograf-maseni spektrometar (LC-MS)

Primjena tekućinske kromatografije (Liquid Chromatography LC) znatno je povećana u posljednje vrijeme, a postoje i svi uvjeti da i dalje ta primjena raste. Veliku kočnicu za brži razvoj ove metode predstavlja kondenzirani karakter noseće tečnosti što je onemogućavalo nalaženje takve osobine koja bi bila univerzalna primjenjiva za detekciju uzorka. Pošto je molekulska masa takva osobina koja može poslužiti za tu svrhu, prirodno je bilo da se pokuša primjena kombinacije tečne kromatografije i masene spektrometrije.

Kod LC-MS kombinacije postavljaju se mnogo teži problemi nego kod GC-MS kombinacije. Koncentracija uzorka u LC sistemima je 20 - 100 puta manja nego u GC sistemima. Često je izbor LC sistema diktiran termičkom nestabilnošću jedinjenja, a ponekad se koristi i dodavanje anorganskih soli kao pufera. Međutim, bez obzira na sve poteškoće ipak je došlo do realizacije nekoliko uspješnih LC-MS kombinacija.

11.1.11. Specifični problemi u vezi sa primjenom masenog spektrometra u GC-MS i LC-MS kombinacijama

Od masenog spektrometra se u GLC-MS kombinaciji zahtijevaju slične karakteristike u pogledu opsega masa, moći razlaganja i osjetljivosti, kao i kod nespregnutog masenog spektrometra. Međutim, MS u GLC-MS kombinaciji mora biti u stanju registrirati dosta široki opseg masa (500 ili čak 1000 masenih jedinica) za mnogo kraće vrijeme od onoga koje je potrebno za eliminiranje pikova iz GLC. Zbog toga je na početku razvoja GC-MS kombinacije korišten **TOF spektrometar (TOF-Time of Flight** - spektrometar na bazi vremena prelijetanja) koji se odlikuje brzim skeniranjem masenog spektra. Međutim, sada su spektrometri svih tipova opremljeni uređajima za brzo i sigurno detektiranje efluenata iz plinskih kromatografa.

Maseni kromatogrami mogu se obrađivati na razne načine. Najčešće se kromatogram prati mjerenjem ukupne ionske struje - **TIM (Total Ion Monitoring)** ili se GC efluent raspodjeljuje između masenog spektrometra i konvencionalnog GC detektora. Vrlo često se koristi metoda registriranja jednog odabranog iona (**Single Ion Monitoring**, ili **Selected Ion Monitoring -SIM**). Po toj metodi, maseni spektrometar se fokusira na jedan ion koji je karakterističan za ispitivano jedinjenje ili klasu jedinjenja. Signal se u tom slučaju pojavljuje na detektoru onda kada dato jedinjenje počinje da eluira u kromatografu. Ovi kromatogrami mogu se koristiti i za kvantitativna određivanja, jer je visina pika proporcionalna koncentraciji uzorka. Po ovom postupku vršena su pouzdana mjerenja bioloških materijala s uzorcima od 50 pg.

Tehnika simultanog registriranja više iona (*Multiple Ion Monitoring - MIM*) koja se ponekad označava kao “*masena fragmentografija*” isto tako pruža izvanredne pogodnosti za analizu složenih smjesa organskih jedinjenja, jer omogućava automatsko, kontinuirano i simultano registriranje nekoliko odabranih iona iz masenog spektra.

11.1.12. Sistemi za automatsko prikupljanje i obradu podataka u masenoj spektrometriji

Svaki maseni spektar pruža obilje podataka: o relativnoj molekularnoj masi jedinjenja, njegovom atomskom i izotopskom sastavu, zatim podatke o različitim fragmentima koji nastaju disocijacijom ekscitiranog matičnog iona itd. Problem obilja podataka naročito je izražen kod analiza složenih smjesa pomoću GLC-MS kombinacije. Na primjer, pri analizi smjese koja daje kromatogram sa 100 pikova, masena analiza proizvede do 250.000 podataka koji se odnose na masene brojeve i intenzitete ionskih struja koje treba registrirati, očitati i obraditi da bi se dobio traženi analitički rezultat. Jasno je, prema tome, da je za efikasnu primjenu ovih metoda neophodna automatizacija sakupljanja i obrade podataka. Ovdje je od velike koristi primjena suvremenih kompjuterskih sistema, s obzirom na njihove osnovne odlike:

- visoka sposobnost skladištenja podataka i sposobnost da se iz velike količine izdvoji mali broj željenih podataka.

Primjena suvremenih kompjuterskih sistema u masenoj spektrometriji obuhvata slijedeća područja:

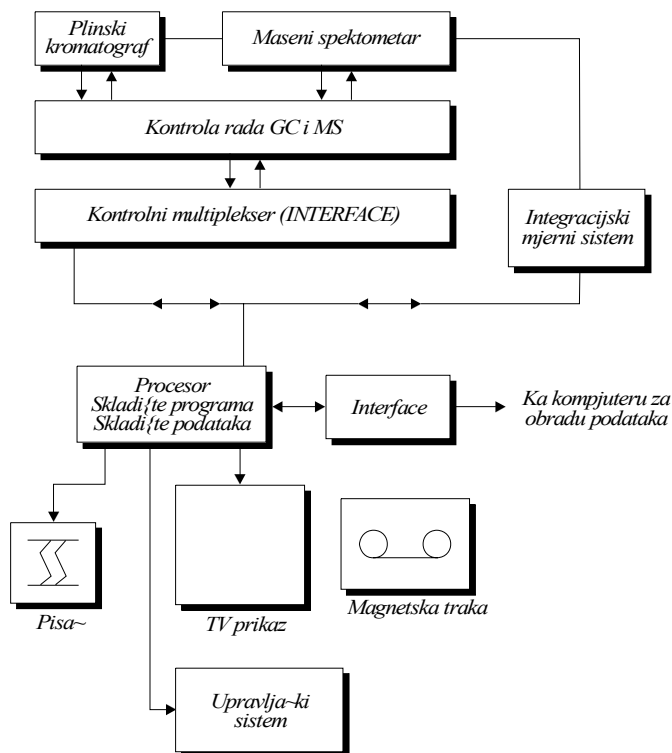
- a) snimanje i primarna obrada spektra;
- b) kontrola i vođenje rada instrumenta;
- c) interpretacija, katalogizacija i prepoznavanje spektra;
- d) teoretska interpretacija i pretskazivanje spektara;
- e) numeričko računanje vezano uz primjenu masene spektrometrije.

Za svaki ionski signal treba odrediti slijedeće parametre:

- intenzitet
- maseni broj i tip iona

Kod GLC-MS kombinacije potrebno je, radi normaliziranja podataka, znati i ukupnu ionsku struju.

Shema jednog sistema data je na slici 11.9.



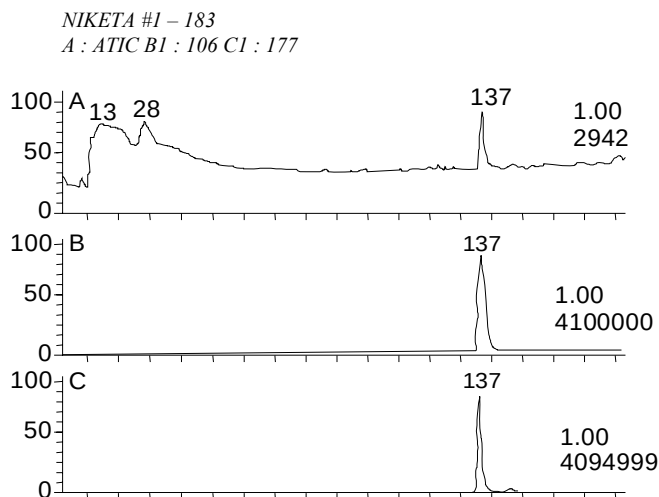
Slika 11.9. Shema kompjuterskog sistema za maseni spektrometar

Sam tok obrade spektra sastoji se iz slijedećih operacija:

1. pretvaranje analognih signala u digitalne vrijednosti pomoću analognodigitalnog konvertora (ADC);
2. redukcija (eliminiranje nesignifikantnih signala);
3. ispitivanje oblika signala;
4. određivanje mase;
5. kontrola točnosti mase, područja rada ADC, nulte linije i sl.;
6. normiranje mjernih intenziteta u odnosu na osnovni pik;
7. izlaz podataka na jedan od registracijskih uređaja (štampač, ploter i sl.);
8. obrada rezultata.

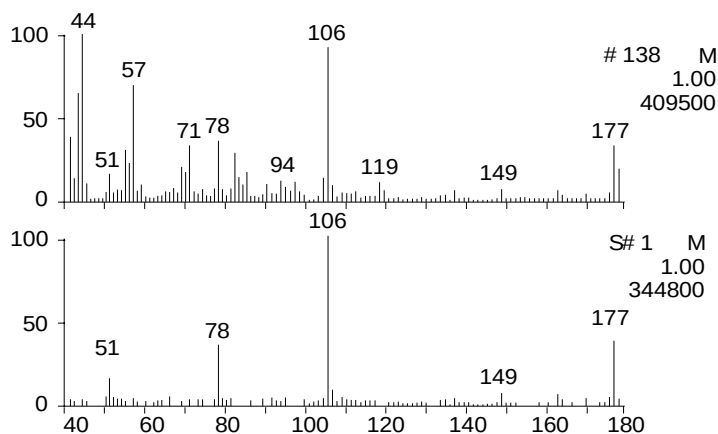
Ove operacije izvode se uz pomoć nekoliko kompjuterskih programa, u opsegu koji zavisi od karakteristika kompjutera i zahtijeva korisnika. Korisno je s toga da se čitava procedura rasčlani na više segmenata i upotrijebe oni koji su neophodni za dati slučaj. Na taj se način postiže fleksibilnot sistema i ušteda na kompjuterskom vremenu. Obično su u sistemu najmanje dva kompjutera. Jedan

služi za sakupljanje podataka u toku procesa kromatografiranja i fragmentiranja, a drugi kompjuter služi za analizu dobivenih spektrograma. Na slikama 11.10. i 11.11. dati su (kao ilustracija) kromatogram totalne ionske struje standarda niketamida i ionske struje masa 106 i 177 (slika 11.10.) i spektrogram masa standarda niketamida (slika 11.11.) (Niketamid-dietilamid nikotinske kiseline).



Slika 11.10. Kromatogram totalne ionske struje standarda niketamida

NIKETA #138 x1 Bgd = 141 28-DEC-83 16 : 09 : 0 : 04 : 54
BpM = 0 I = 624 mv Hm = 283 Tic = 28951000 Acnt: System:DS2000
Text: NIKETAMID IPKL 10PPM SPLIT: 10 Cal: FSBY.AOY



Slika 11.11. Spektrogram masa standarda niketamida

11.1.13. Primjena masene spektrometrije

11.1.13.1. Kvantitativna analiza

Kvantitativna analiza višekomponentnih smjesa predstavlja jedno od najznačajnijih područja primjene masene spektrometrije, koje je u znatnoj mjeri podstaklo razvoj komercijalnih instrumenata, naročito u vezi sa rješavanjem problema u naftnoj i petrokemijskoj industriji.

Kvantitativna analiza pomoću masenog spektrometra zasniva se na činjenici da su intenziteti iona, odnosno visine pikova koji odgovaraju tim ionima u masenom spektru određenog jedinjenja, proporcionalni tlaku uzorka u ionskom izvoru i da je maseni spektar smjese linearna superpozicija masenih spektara svake pojedinačne komponente. Pošto je tlak plina u ionskom izvoru malen da bi se mogao precizno mjeriti, ionski intenziteti se obično povezuju s tlakom plinovitog uzorka u sistemu za ubacivanje.

Najnovija usavršavanja instrumentalne tehnike u masenoj spektrometriji usloвила su brz prodor ove metode u oblast petrokemije, medicine, farmakologije, toksikologije, kontrole zagađivanja okoliša, kriminalistike itd.

11.1.13.2. Primjena u medicini

Jedna od najvažnijih skupina jedinjenja u biologiji i medicini su steroidi, (organski spojevi sa 4 hidroaromska prstena, kojoj pripadaju srčani glikozidi, seksualni hormoni, vitamin D, žučne kiseline, kolesterol i dr.) koji igraju značajnu ulogu u reprodukciji, varenju i kardiovaskularnim oboljenjima. Masena spektrometrija je igrala dvostruku ulogu u kliničkim ispitivanjima steroida: ona je, s jedne strane, pružila metodu za identifikaciju pojedinih steroida izoliranih plinskom kromatografijom, a s druge strane, omogućila određivanje strukture nepoznatih steroida. Ova su istraživanja omogućila da se utvrdi tok i funkcija normalnog metabolizma, kao i da se razjasne patološke promjene izazvane raznim bolestima koje su direktna posljedica nefunkcionalnog ponašanja metabolizma steroida.

11.1.13.3. Primjena u farmakologiji

Suvremena farmakologija teži razvoju lijekova što jačeg specifičnog djelovanja, radi postizanja željenog farmakološkog efekta sa što manjom dozom lijeka. Takav razvoj zahtijeva sve preciznije tumačenje procesa metabolizma. Za realizaciju tog cilja često je potrebno detektirati i strukturno identificirati minimalne količine određenih jedinjenja u biološkim materijalima. Masena spektrometrija u GC-MS kombinaciji pruža izvanredne mogućnosti za efikasno proučavanje metabolizma lijekova.

11.1.13.4. Primjena u sudskoj medicini i kriminalistici

Suvremene metode masene spektrometrije koriste se u sudskoj medicini i kriminalistici za analizu zabranjenih droga, za toksikološka ispitivanja i za otkrivanje uzročnika paljevina i eksplozivnih materija.

Droge biljnog porijekla, kao što su opijum, marihuana i druge, posebno su pogodne za GC-MS analizu, pošto one obično sadrže složene smjese organskih jedinjenja koje treba identificirati za potrebe sudsko-medicinskih istraga.

11.1.13.5. Primjena u kontroli štetnih materija u okolišu

U ovoj oblasti masena spektrometrija primjenjuje se za analizu tragova štetnih materija u zraku, vodi i hrani. Tipičan primjer je ispitivanje tragova pesticida DDT ($C_{14}H_9Cl_5$ - diklor difenil trikloretan) i njegovih metabolita. Tako je npr. moguće identificirati i kvantitativno odrediti pet metabolita DDT iz ribljeg ekstrakta iz samo jednog unošenja uzorka u analizator.

S obzirom na otrovnost vinil klorida ($CH_2 = CHCl$, plin, klorni derivat etilena) i na tolerantnu koncentracijsku granicu od svega 1 ppm u zraku u radnoj atmosferi i maksimalnoj izloženosti čovjeka od 8 radnih sati u takvom okruženju, sprovođenje ovakvog propisa zahtijevalo je i razrađivanje osjetljivosti i specifične metode određivanja vinil klorida. Tom zahtijevu jedino je mogla zadovoljiti GC-MS kombinacija.

Novija istraživanja u oblasti zaštite čovjekove okoline uključuju ispitivanje prisustva mogućih karcinogenih supstanci u zraku, vodi i hrani. Jedno od tih jedinjenja je bis (klormetil) eter (BCME) koje može nastati reakcijom formaldehida ($HCHO$), koji se mnogo koristi u proizvodnji umjetnih smola i plastičnih masa, i vodik klorida u vlažnom zraku. Ova supstanca je identificirana kao potencijalni izazivač raka pluća kao i dva homologa ove supstance.

11.1.14. Analiza anorganskih materijala

11.1.14.1. Analiza plinova

Razvoj moderne tehnologije postavio je posljednjih godina zahtjeve za ultračistim plinovima pa se u vezi s tim čine veliki naponi na usavršavanju metode za dobivanje tih plinova i za kontrolu njihove čistoće.

Kada se tragovi nekog plina od nekoliko milionitih dijelova (ppm) određuju u prisustvu velike količine osnovnog plina, često se može primijeniti standardna masenospektrometrijska tehnika. Za povećanje osjetljivosti i točnosti analize

plinova mnogo pogodniji pristup predstavlja korištenje određene metode prekoncentriranja radi povećanja koncentracije određene komponente. Najčešće metode koje se koriste za uklanjanje osnovnog (matričnog) plina su selektivna difuzija, zamrzavanje i selektivne kemijske reakcije. Izbor odgovarajuće metode zavisi od sastava plina.

Metoda *selektivne difuzije* zasniva se na osobini hidrogena da difundira kroz vrući paladij ili leguru Pd-Ag. Metoda se koristi za određivanje plinovitih nečistoća u vodiku, a pomoću nje se mogu postići faktori obogaćivanja bilo koje željene veličine, pod pretpostavkom da ne postoji ograničenje u pogledu količine uzorka. Jedini zahtijev koji ograničava primjenu ove metode je da određivani plinovi ne reagiraju kemijski sa paladijem. Metoda se uspješno koristi za određivanje tragova N_2 , Ar, He, Ne, Kr i Xe u hidrogenu s osjetljivošću od 0,1 do 0,03 ppm.

Metoda zamrzavanja se primjenjuje u slučajevima kada je napon pare matričnog plina znatno veći od napona para nečistoća koje treba koncentrirati. Ovom metodom se može odvojiti bilo koji plin od helija ako se kao zamrzivač (ohladaivač) koristi tečni helij (4,2 K). Slično, tragovi plinova u hidrogenu (izuzev He) mogu se zamrznuti u posudi s tečnim vodikom (20,4 K). Na temperaturi tečnog dušika (77,4 K) mogu se izdvojiti plinske nečistoće, kao što su CO_2 , H_2O , NO_2 , H_2S i viši ugljikovodici od dušika, argona, kisika i ugljenmonoksida.

Metodom zamrzavanja postiže se povećanje osjetljivosti masenospektrometrijske analize plinovitih nečistoća barem za faktor 1000. Tako, npr. s uzorcima od 10^3 cm^3 na normalnoj temperaturi i tlaku, postignuta je donja granica osjetljivosti od 0,01 ppm.

Predkoncentriranje pomoću kemijske reakcije. Ova metoda zasniva se na selektivnoj reaktivnosti matričnog plina s nekim reagensom. Primjer za primjenu ove metode je određivanje tragova plinova u kisiku. Ovdje se koristi reakcija kisika sa legurom NaK. Istovremeno dušik i plemeniti plinovi ne reagiraju s tom legurom i mogu se odvojiti i odrediti s osjetljivošću od 0,03 ppm.

11.1.14.2. Analiza čvrstih uzorka

Dok je pri analizi anorganskih plinovitih uzoraka osnovni problem postizanje visoke koncentracijske osjetljivosti pri analizi čvrstih anorganskih uzoraka pojavljuje se problem uvođenja reprezentativnog uzorka i njegove ionizacije. Navest ćemo nekoliko metoda ionskih izvora koje omogućavaju ionizaciju čvrstih uzoraka.

Metoda termičkog isparavanja uzorka uz ionizaciju elektronskim udarom.

Prema ovoj metodi, ukupna količina uzorka ispari se iz peći postavljene u neposrednoj blizini ionskog izvora, a pare se ioniziraju sudarom s elektronima. Metoda je primjenljiva za oko 75 % svih elemenata periodnog sustava. Elementi koji se lako ioniziraju mogu biti detektirani i do koncentracija 0,1 ppm, dok elementi s manjim efikasnim presjecima za ionizaciju, kao i elementi čije mase interferiraju s ionima iz rezidualnih plinova u ionskom izvoru, ne mogu biti određivani s boljom osjetljivošću od nekoliko ppm. Teško isparljivi elementi, kao što su bor, karbon, titan... zahtijevaju izuzetno visoke temperature isparavanja i ne mogu biti analizirani ovom metodom.

Metoda površinske ionizacije. Ova metoda je vrlo efikasna, naročito za analizu elemenata s niskim potencijalima ionizacije. Najvažnija njena primjena je za izotopsku analizu, pa je ova metoda, praktički, nezamjenljiva u nuklearnoj tehnologiji, a posebno mjesto ova metoda zauzima kod određivanja starosti geoloških naslaga.

Analiza čvrstih uzoraka metodom iskrenja. Ova metoda postaje sve značajnija za analizu čvrstih materijala. Metoda je vrlo privlačna jer se pomoću nje postiže vrlo visoka osjetljivost (do 1 ppb), u vrlo širokom opsegu primjene - mogu se mjeriti svi elementi istovremeno, uključujući i intersticijarne (unutarnji kompleksi) plinove, s minimumom matričnog efekta, spektrografskog pokrivanja ili interelementarnih efekata.

Analiza nuklearnih materijala. Primjena masene spektrometrije u nuklearnim znanostima uključuje slijedeće probleme:

- određivanje izotopskog sastava separiranih meta za proučavanje nuklearnih reakcija
- mjerenje efikasnih presjeka nuklearnih reakcija
- detekcija nečistoća u nuklearnim materijalima
- mjerenje stupnja istrošenosti nuklearnog goriva i proizvodnja izotopa plutonija u nuklearnim reaktorima
- kontrola procesa za razdvajanje izotopa uranija za fisijske i litija za fuzijske reaktore.

Masena spektrometrijska analiza se koristi za određivanje istrošenosti (***“burn up”***) goriva u nuklearnim reaktorima. Pri tome se prati promjena izotopskog sastava uranskog goriva u funkciji nekih parametara, kao što je radijus u gorivom elementu, dužine šipke i vremena ozračivanja.

Geološka mjerenja pomoću masene spektrometrije. Činjenica da se izvjesni radioaktivni elementi raspadaju vrlo sporo (npr. poluvrijeme raspada ^{235}U je $T_{1/2} = 7,1 \cdot 10^8$ godina, a $T_{1/2} (^{237}\text{U}) = 4,5 \cdot 10^9$ godina) dovela je do korištenja tih izotopa za određivanje geološke vremenske skale. Metoda uključuje mjerenje izotopskih odnosa elemenata i, prema tome, korištenje masenog spektrometra.

Ispitivanje kemijskih reakcija na visokim temperaturama. Osnovni cilj primjene masene spektrometrije u oblasti visokotemperaturnih procesa je dvojak: da identificira plinovite molekule učesnika u procesu i da odredi energetske parametre procesa-toplote stvaranja, energije disocijacije, dimenzijske entalpije i druge osobine. Najveći broj radova odnosio se na identifikaciju molekulskih veza u parnoj fazi na visokim temperaturama, mjerenje napona para elemenata i jedinjenja i određivanje entalpija i entropija kemijskih procesa. Posebna pažnja u zadnje vrijeme posvećena je sistematskom proučavanju kemijskih ravoteža; ispitivanjima binarnih legura, posebno prilikom određivanja aktivnosti komponenti u legurama i toplote otapanja.

Kinetika kemijskih reakcija. Masenospektrometrijska tehnika pokazala se vrlo pogodnom za ispitivanje kinetike kemijskih reakcija. Pomoću nje je riješen jedan od osnovnih problema prilikom razrješavanja mehanizma kemijskih procesa - određivanje nestabilnih kratkoživećih intermedijera. Ti intermedijarni produkti reakcije ostaju neidentificirani prilikom korištenja klasičnih kemijskih metoda koje se zasnivaju na rezultatima statističkih analiza poslije završene reakcije. Najdragocjeniji podaci o stvarnim učesnicima u reakciji i mehanizmu procesa dobivaju se kada se analiza vrši u toku odigravanja procesa i u vremenu koje je kraće od vremena proticanja reakcije.

12. KROMATOGRAFIJA

Značajno mjesto u suvremenim metodama kemijskih analiza zauzimaju kromatografske metode, koje se zato što su vrlo efikasne, široko primjenjuju u kemiji, biologiji, farmaciji, biomedicini i tehnologiji. Kromatografskim tehnikama se mogu izdvojiti vrlo male količine supstanci; razdvojiti supstance bliske po kemijskim svojstvima nerazdvojive kemijskim metodama, kao i izvršiti razdvajanje supstanci iz vrlo složenih smjesa.

Pod pojmom kromatografija podrazumijeva se tehnika razdvajanja sastojaka smjese u sistemu relativne pokretljivosti dvije faze. Karakteristično obilježje kromatografije je da je jedna faza **nepokretna**, a druga **pokretna**. Pokretna faza može biti plin ili tečnost, a nepokretna faza tečnost, na nekom čvrstom nosaču, adsorpcijski sloj (adsorpcija-svojstvo poroznih čvrstih tijela da na svojoj površini vežu plinovite ili otopljene supstance) na površini čvrste faze ili ionoizmjenjivač. Pokretna faza protiče preko nepokretnog adsorpcijskog sloja i vrši prijenos sastojaka smjese kroz nepokretan sloj. Kretanje sastojaka, uzorka može, u principu, odvijati se na dva načina: s različitim brzinama (**elucijska** kromatografija) i sa istim brzinama (**istisna** kromatografija).

Sama raspodjela supstanci je uzrokovana fizikalno-kemijskim procesima kao što su:

- adsorpcija,
- podjela između dva otapala (rastvarača)
- izmjena iona.

U zavisnosti od toga razlikujemo adsorpcijsku kromatografiju, razdjelnu (particijsku) kromatografiju i kromatografiju na ionoizmjenjivačima.

Ako pođemo od činjenice da je adsorpcija odlučujuća, cio proces kromatografskog razdvajanja možemo prikazati na slijedeći način. Kroz kromatografsku kolonu napunjenu nekim adsorbensom, na koju je aplicirana smjesa supstanci, propušta se pogodan eluent (lat. elutio - pranje; desorbiranje i otapanje tvari adsorbiranih na čvrstim sredstvima pomoću prikladnih otapala). U stanju ravnoteže jedan dio molekula smjese bit će adsorbiran, a jedan dio otopljen u eluentu. Pomakne li se eluent na dolje, na područje adsorbiranih molekula, dolazi nova količina eluenta i ravnoteža je poremećena, dio molekula odlazi u eluent. Otopljene molekule u eluentu putuju prema dolje i bivaju adsorbirane, tako da je u eluentu koncentracija približno jednaka nuli. Uspostavljanjem ravnoteže proticanjem eluenta u zavisnosti od osobina komponente koje diktiraju adsorpciju i rastvorljivost (topljivost), smjesa biva rastavljena.

Kemijska priroda supstanci određuje koji će se kromatografski sistem primjeniti za razdvajanje datih supstanci. Ne postoji pouzdan način da se izvrši izbor najbolje metode za dati slučaj, ali kao vodič u izboru metode može poslužiti tablica 12.1.

Tablica 12.1. Izbor kromatografske metode prema kemijskoj prirodi supstance

<i>Razdvajanje supstanci</i>	<i>Vrste kromatografije</i>
<i>Plinovi i isparljive supstance</i>	<i>Kromatografija u plinskog fazi</i>
<i>Supstance sličnog kemijskog tipa</i>	<i>Razdjelna kromatografija i reverzno fazna razdjelna kromatografija</i>
<i>Supstance različitog kemijskog tipa</i>	<i>Adsorpcijska kromatografija</i>
<i>Anorganske i ionske supstance</i>	<i>Ionska izmjena, kromatografija u tankom sloju na papiru</i>
<i>Ionske od neionskih supstanci</i>	<i>Ionska izmjena ili gel kromatografija</i>
<i>Biološki materijali i jedinjenja velike molekulske mase</i>	<i>Plinska kromatografija</i>

12.1. Plinska kromatografija

Plinska kromatografija je tehnika razdvajanja plinova i isparljivih supstanci u sistemu protoka ***pokretne*** plinske faze kroz kolonu ***nepokretne*** čvrste ili tečne faze na nekom čvrstom nosaču. Zavisno od prirode ***nepokretne*** faze, odnosno od mehanizma na kome je zasnovano razdvajanje, razlikujemo dva sistema, odnosno dvije vrste plinske kromatografije:

- plin - čvrstu ili adsorpcijsku plinsku i
- plin - tekućinsku ili razdjelnu plinsku kromatografiju

U adsorpcijskoj plinskoj kromatografiji kolona je napunjena pogodnim adsorbensom, a sastojci smjese se raspodjeljuju između pokretne plinske i adsorpcijske faze na osnovu razlika u adsorpcijskom ponašanju. Kod razdjelne plinske kromatografije kolona je napunjena poroznim čvrstim materijalom koji je prekriven tankim slojem neisparljive tečnosti. Čvrsta faza je samo nosač tečne **nepokretne** faze. U ovom slučaju sastojci smjese se raspodjeljuju između **pokretne** plinske i **nepokretne** tečne faze zavisno od veličine razdjelnih koeficijenata.

Plinska kromatografija se od 1952. godine vrlo brzo razvijala, a njena primjena širila. Veliki napredak je učinjen na razvoju kolona uređaja za unošenje uzoraka, detektora i drugih pomoćnih uređaja. Uvedeno je programiranje rada kolone, kao i kvantitativna računaska obrada podataka. I kao što smo već naveli kod masene spektrometrije, danas se kromatografi povezuju s masenim spektrima s ciljem da se identificiraju i odrede razdvojeni sastojci, naročito oni koji su prisutni u vrlo malim količinama.

Kada se uzorak raspoređuje između dvije faze pod određenim uvjetima temperature i tlaka, odnos raspodjele dat je razdjelnim koeficijentom (K) (još se naziva - koeficijent particije ili razdjeljenja)

$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad (60)$$

gdje je:

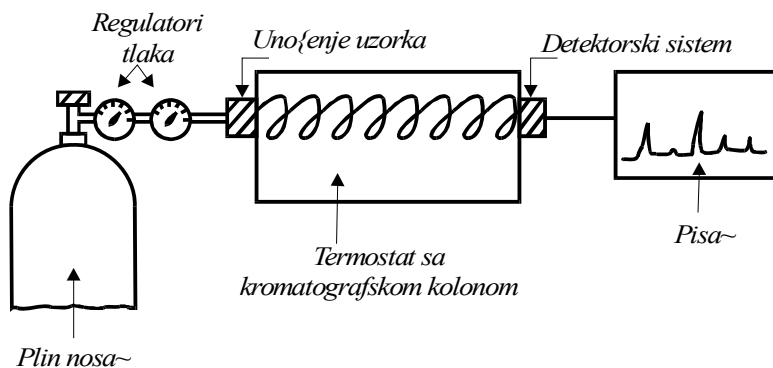
C_s = koncentracija supstance u nepokretnoj fazi

C_m = koncentracija supstance u pokretnoj fazi

Brzina kojom će se supstance kretati kroz kolonu zavisi od tlaka i brzine kojom pokretna faza, plin, prolazi kroz kolonu, afiniteta sa kojim se supstanca vezuje na nepokretne faze, temperature i drugih uvjeta.

U plinskoj kromatografiji uzorak se prevodi u isparljivo stanje i prolazi kroz kromatografsku kolonu nošen od plina nosača pri čemu se vrši razdvajanje. Na izlasku iz kolone nalazi se detektor koji registrira prisustvo supstance u uzorku, a automatski uređaj bilježi rezultate u obliku plinskog kromatograma.

Shema plinskog kromatografa prikazana je na slici 12.1.



Slika 12.1. Shema plinskog kromatografa

Za uspješno razdvajanje neke smjese potrebno je pravilno izabrati plin nosač, tip kromatografske kolone, sistem za injiciranje, najpodesniji i najefikasniji detektorski sistem i osjetljiv sistem za registraciju kromatografskih signala.

12.1.1. Plin nosač

Plin nosač nosi uzorak kroz kolonu do detektorskog sistema. Plin nosač ne smije utjecati na detektorski sistem, mora biti vrlo visokog stupnja čistoće jer i najmanje nečistoće mogu dovesti u pitanje točnost analize. Izbor plina nosača zavisi od izbora detektorskog sistema. Najčešće se kao plinovi nosači koriste nitrogen, helij, argon, ili smjese helij-hidrogen, argon-metan i dr.

Kada se upotrebljava detektor toplotne provodljivosti, kao plin-nosač se koristi helij ili hidrogen jer ovi plinovi imaju najbolju toplotnu provodljivost. Kod plamenoionizacijskog detektora mogu se kao plinovi nosači sa podjednakom efikasnošću upotrijebiti nitrogen, helij ili argon. Za elektron apsorbirajući detektor najpodesniji plin nosač je nitrogen, pod uvjetom da ne sadrži tragove oksigena.

Pri izboru plina nosača vodi se posebno računa o njegovom stupnju čistoće, kao i drugim osobinama od kojih ovisi brzina i efikasnost razdvajanja. Brzina analize i vrijeme zadržavanja supstance u koloni zavisi od brzine protoka plina nosača kroz kolonu, kao i difuzije uzorka u plinu nosaču.

12.1.2. Izbor kolone

U plinskoj kromatografiji koriste se tri različita tipa kolona:

- punjene kolone
- kapilarne kolone i
- kolone na čijim zidovima je nanesen nosač i nepokretna faza.

Najčešće se upotrebljavaju punjene kolone. Pri formiranju kromatografske kolone mora se pravilno izabrati vrsta čvrstog nosača, zatim vrsta i količina tečne nepokretne faze, dimenzije kolone i materijal od koga je napravljena kolona.

Kolone mogu biti napravljene od raznog materijala, kao što su: aluminij, nehrđajući čelik, bakar, staklo. Staklo i nehrđajući čelik se najčešće upotrebljavaju. Staklene kolone su pogodne za razdvajanje nestabilnih supstanci kao što su steroidni hormoni, koji se mogu u procesu kromatografiranja razlagati u kontaktu sa metalima.

Punjenje kolone koje se koriste u analitičke svrhe obično su dimenzija od 1-3 m, a unutarnjeg promjera 3 ili 6 mm. Kapilarne kolone su dužine 10-50 m, unutarnjeg promjera oko 0,25 mm.

12.1.3. Punilo za kolone

U plinskoj kromatografiji gdje se vrši raspodjela, punilo kolone je neisparljiva tečnost (tečna faza), nanesena na čvrsti nosač. Kao nosač najčešće se koristi specijalno priređena dijatomejska zemlja, teflon, staklene kuglice, aluminij-oksidi, aktivni ugalj i silikagel. Aluminij-oksidi i aktivni ugalj najčešće se koriste kod plinsko-tečne kromatografije. Nabrojani materijali posebno obrađeni i određenih dimenzija čestica dolaze u promet pod različitim imenima kao: Chromosorb G, Chromosorb W, Celit i dr. Kao nosači koriste se i razni polimeri: etilvinilbenzen, stiren (stiril- $C_6H_5 \cdot CH = CH_2$), divinilbenzen sa komercijalnim oznakama kao Poropak Q ili Poropak R, S, T. Prije nanošenja nepokretne tečne faze, čvrsti nosač se može pripremiti obradom sa kiselinama, bazama ili reagensima za siliniziranje.

Čvrsti nosač ne smije utjecati na preraspodjelu. Nosač mora biti inertan, dovoljno kompaktan da se ne raspada prilikom obrade i punjenja kolone, sa što većom aktivnom površinom da na sebe može vezati veću količinu tečne faze i mora imati uniformnu veličinu čestica.

12.1.4. Nepokretna tečna faza

Postoji širok izbor supstanci koje se koriste kao nepokretna tečna faza. Ove supstance moraju biti neisparljive na temperaturi na kojoj se vrši kromatografiranje, kemijski stabilne, da ne podliježu procesu oksidacije, dobro rastvorljive i da stvaraju fini omotač oko nosača.

Nepokretne faze se mogu podijeliti na nepolarne i polarne. Za kromatografiranje nepolarnih supstanci izabere se i nepolarna tečna faza, a za polarne supstance polarna nepokretna faza.

Neke od nepokretnih tečnih faza koje se najčešće koriste u plinskoj kromatografiji, a dolaze u promet pod posebnim oznakama, navedene su u tablici 12.2.

Tablica 12.2. Nepokretne tečne faze

Naziv i oznaka		Kemijska struktura
Silikonsko ulje DC – 200	NEPOLARNE	$\left[\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{O}-\text{Si} & -\text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
SE – 30		$\left[\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & \\ \text{O}-\text{Si} & -\text{O}-\text{Si} & -\text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ & & \\ \text{C}_6\text{H}_5 & \text{CH}_3 & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$
Apiezon L		Ugljovodici veće molekulske mase
Carbowax 20 M	POLARNE	$\text{HO}[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}]_n\text{H}$
Polietilenglikol adipinske kiseline		$\text{H} \left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_4\text{C} \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$
XE - 60		$\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Formirana kromatografska kolona se smjesti u termostat koji se vrlo brzo može podesiti na željenu temperaturu u dosta širokom području od - 70° C do 400°C. Kolona je jednim krajem priključena na injekcioni sistem, a drugim na detektorski sistem. Prije kromatografiranja kolona se grije na određenoj temperaturi 12 - 24 sata, uz protok samo plina nosača. Ova operacija se zove kondicioniranje kolone, čija je svrha da se iz kolone prije kromatografiranja uklone razne nečistoće. Kromatografiranje se može provesti na određenoj ustaljenoj temperaturi ili se temperatura može povećavati u određenim vremenskim intervalima.

12.1.5. Teorija platoa (tavana)

Po ovoj teoriji proces u kromatografskoj koloni, analogno onom u destilacijskoj koloni, odvija se u velikom broju pojedinačnih stupnjeva ravnoteže, pri čemu se svaki odvija u malom dijelu kolone. Taj mali dio kolone u kome se uspostavlja ravnoteža date supstance između **pokretne** i **nepokretne** faze, prije nego što mala zapremina **pokretne** faze sa svojim dijelom otpoljene supstance pređe u susjedni dio kolone, gdje se proces ponavlja, naziva se *teoretski plato (tavan)*.

Efikasnost razdvajanja za pojedinu vrstu kolone zavisi od više faktora, a to su:

1. **Broj teorijskih platoa (tavana) (n)** koji se može odrediti iz kromatograma koristeći izraz (61) i promatrajući plinski kromatogram (slika 12.2).

$$n = 16 \left(\frac{t_R}{W_b} \right)^2 = 5,54 \left(\frac{t_R}{W_h} \right)^2 \quad (61)$$

gdje je:

t_R = vrijeme zadržavanja

W_b = širina pika

W_h = širina pika na polovici visine

2. **Ekvivalentna visina teorijskog platoa (h)** . Ekvivalentna visina predstavlja dužinu koja odgovara jednom teorijskom platou i može se izračunati iz dužine kolone (L) i broja teorijskih platoa (n)

$$h = L/n \quad (62)$$

gdje je:

L = dužina kolone

n = broj teorijskih platoa

3. **Relativno zadržavanje (α).** Relativno zadržavanje predstavlja relativni položaj dva susjedna pika, odnosno odnos dva redukcijska vremena zadržavanja ili odnos razdjeljivanja. Odnos razdjeljivanja (**K**) jeste odnos redukcijskog vremena zadržavanja i vremena zadržavanja nezadržane supstance:

$$K = \frac{t'_R}{t_M} = \frac{t_R}{t_M} - 1 \quad \alpha = \frac{t'_{R_2}}{t_{R_1}} = \frac{K_2}{K_1} \neq \frac{t_{R_2}}{t_{R_1}} \quad (63)$$

gdje je:

t'_R = redukcijsko vrijeme zadržavanja

t_M = vrijeme zadržavanja uzorka koji se ne zadržava

4. **Razdvajanje (R).** Razdvajanje predstavlja vrijednost koja pokazuje koliko su dva susjedna pika razdvojena. To je udaljenost između dva maksimuma kromatografskih pikova Δt i srednje

$$R = \Delta t / Wb^2 \quad (64)$$

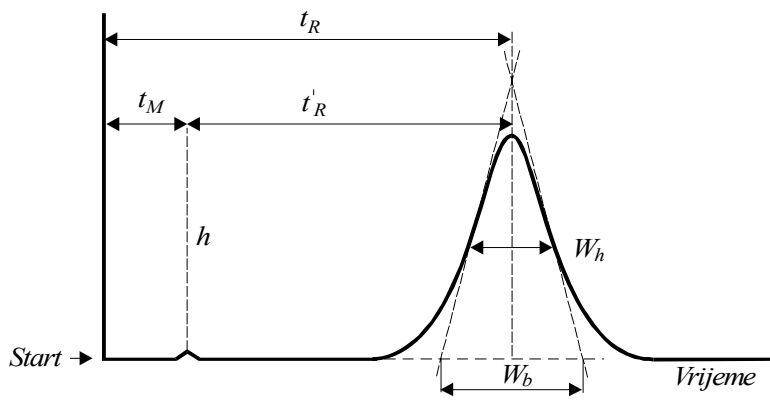
vrijednosti širine pikova na baznoj liniji, što se može predstaviti sa

$$W_{b_1} = W_{b_2}, \quad \Delta t = t'_{R_2} - t'_{R_1} \quad (65)$$

Odnos između ove četiri veličine dat je izrazom:

$$\frac{L}{h} = n = 16R^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \cdot \left(\frac{K + 1}{K} \right)^2 \quad (66)$$

gdje se h , n i K odnose na drugi pik. Ako se služimo ovim izrazom možemo odabrati kolonu željene efikasnosti. Slika 12.2. predstavlja plinski kromatogram sa oznakama.



Slika 12.2. Plinski kromatogram sa oznakama: t_R vrijeme zadržavanja, t'_R redukcijsko vrijeme zadržavanja, t_M vrijeme zadržavanja uzorka koji se ne zadržava, W_b širina pika na baznoj liniji, W_h širina pika na polovici visine

Relativno zadržavanje (α) je veličina vezana za tečnu fazu i temperaturu na kojoj se vrši kromatografiranje. Veličina K i h su karakteristike svake određene kolone. Vrijednost za R se bira prije eksperimenta i predstavlja željeno razdvajanje.

Iz posljednjeg zbirnog izraza proizilazi da, ako se dužina kolone poveća četiri puta, razdvajanje je dva puta bolje. Broj prethodnih teorijskih platoa za razdvajanje dviju supstanci zavisi od alfa vrijednosti.

12.1.6. Sistemi za unošenje uzoraka

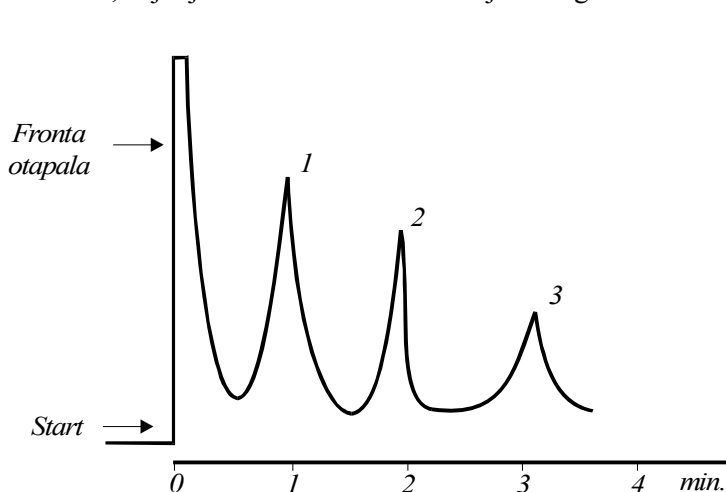
Plinskom kromatografijom mogu se razdvajati uzorci u sva tri agregatna stanja. Plinoviti uzorci unose se u kromatografsku kolonu pomoću specijalnih plinskih kiveta određenog volumena. Tečni uzorci i otopine unose se pomoću injekcionih šprica raznog volumena, i to najčešće od 1,10 ili 100 μl . Za otapanje čvrstih uzoraka koriste se lako isparljiva otapala kao etar, kloroform, benzin, alkoholi, nekad i voda. Čvrsti uzorci se mogu direktno unositi u sistem za injiciranje uz upotrebu tehnike kapsule. Čvrsta supstanca se unese u metalnu kapsulu, kapsula se zatvori i ubaci u dio za unošenje uzoraka pomoću posebnog dodatnog sistema.

Zatim se probuši tako da plin nosač istjera supstancu iz kapsule i unese u kolonu. Ovaj se dio posebno zagrijava da supstanca pređe u plinovito stanje.

Količina uzorka koji se aplicira zavisi od dimenzije kolone, osjetljivosti detektora i koncentracije supstance u uzorku. Obzirom na to da su detektori vrlo osjetljivi, dovoljna je količina supstance od 10^{-10} do 10^{-15} g u volumenu od 1-5 μ l.

12.1.7. Registracija signala - plinski kromatogram

Registrirani signali koji dolaze sa detektora na sistem za registraciju-pisač, predstavljaju plinski kromatogram. Registrirani signali na plinskom kromatogramu pružaju kvalitativne i kvantitativne podatke o ispitivanom uzorku. Prilikom kromatografiranja potrebno je ustaliti neke uvjete i navesti točne podatke za temperaturu, brzinu protoka plina nosača, brzinu protoka drugih plinova potrebnih za rad detektora, vrstu punila kolone, koncentraciju tečne faze, vrstu i veličinu zrna čvrstog nosača, dimenzije kolone, vrste detektora, osjetljivosti sistema za detekciju i drugo. Na snimljeni kromatogram



obavezno se unose svi gore navedeni podaci kako bi se dobiveni rezultati mogli reproducirati. Plinski kromatogram smjese metadona, kokaina i kodeina sa opisom prikazan je na slici 12.3.

Slika 12.3. Plinski kromatogram smjese: 1. metadon, 2. kokain, 3. kodein 3 % SP-2250 na Supelcoportu 100/200 meša (mech), 90cm $\cdot$ 4mm, staklena kolona, temperatura termostata 230 $^{\circ}$ C, detektora 240 $^{\circ}$ C, injekci-onog sistema 250 $^{\circ}$ C, protok plina nosača N₂ 40 ml/min, volumen uzorka 5 μ l, koncentracija 0,1 μ g/l svake supstance, plameno-ionizacijski detektor, brzina pisača 10 mm/min, osjetljivost 10 $\cdot$ 32.

12.1.8. Detektori

- Uređaj koji, u plinu nosaču, registrira supstance po njihovom izlasku iz kolone nazivamo detektorom. U plinskoj kromatografiji se koristi 40 raznih detektora. Ali u principu postoje dvije vrste detektora i to:
- detektori koji registriraju razlike u fizičkim karakteristikama između samog plina nosača u kome je prisutan uzorak, kao što je slučaj kod detektora sa **toplinskom provodljivošću**.
- detektori koji mjere samo svojstva uzorka, kao što je skupina detektora sa **ionizirajućim karakteristikama**.

12.1.8.1. Detektor toplinske provodljivosti

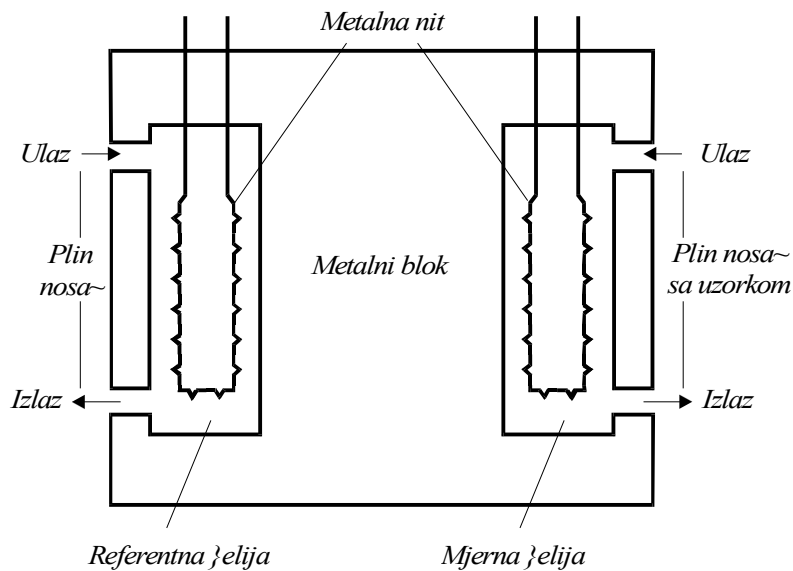
Detektor toplinske provodljivosti registrira prisustvo supstance u plinu nosaču iz razlike u toplinskoj provodljivosti u termalnoj niti, pri prolazu plina nosača i supstance i provodljivosti u referentnoj ugrižanoj niti preko koje prolazi samo plin nosač. Temperatura i otpor užarene niti zavisi o toplotnoj provodljivosti okolnog plina. Žičani otpornici u mjernoj i referentnoj čeliji spojeni su sa otpornicima u Wheatstonov (Vitstonov) most, pa svaka razlika u provodljivosti plinova, odnosno u otporu niti pokazuje otklon na registrirajućem instrumentu ili pisaču. Veličina razlike u provodljivosti zavisi od prirode supstance u odnosu na plin nosač. Hidrogen posjeduje toplotnu provodljivost bolju od svih plinova, ali ga je nekada nepodesno upotrijebiti uslijed njegove zapaljivosti. Kao plinovi nosači za detektor toplinske provodljivosti mogu još veoma dobro poslužiti helij i argon. Detektor toplinske provodljivosti pogodan je jer ne dolazi do razgradnje uzorka koji se na kraju kolone može sakupiti. Detektor se sastoji od metalne niti - spirale smještene u metalnom cilindru preko koje prolazi plin. Kada se supstanca nalazi u plinu nosaču, temperatura plina se mijenja i mijenja se provodljivost niti.

Tablica 12.3. prikazuje toplotnu provodljivost različitih plinova.

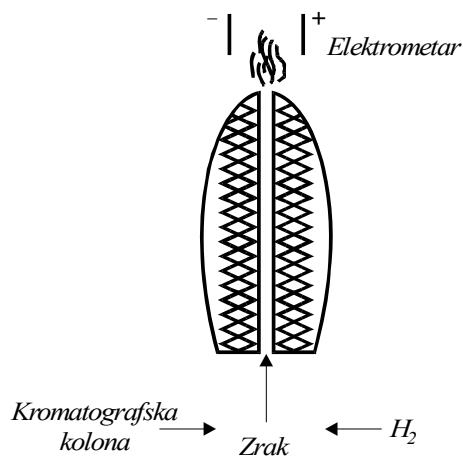
Tablica 12.3. Toplotna provodljivost nekih prlinova

<i>Plin</i>	<i>Provodljivost kod 100 °C</i> <i>cal/cm</i> <i>sec/deg</i>
Helij	39,83
Hidrogen	49,94
Nitrogen	7,18
Argon	5,08
Karbon dioksid	5,06

Slike 12.4. i 12.5. prikazuju shemu detektora sa toplinskom provodljivošću i shemu plamenoionizacijskog detektora.



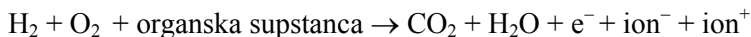
Slika 12.4. Shema detektora sa toplinskom provodljivošću



Slika 12.5. Shema plamenoionizacijskog detektora

12.1.8.2. Plamenoionizacijski detektor

Kod plamenoionizacijskog detektora supstanca koja izlazi iz kolone sa plinom nosačem miješa se sa vodikom i zrakom i sagorijeva u plamenu. Prilikom sagorijevanja supstance dolazi do stvaranja iona i naglog protoka struje, što se registrira kao kromatografski signal u onom momentu kada je supstanca napustila kolonu. Kada iz kolone izlazi samo plin nosač, postoji vrlo mali protok struje.



Plamenoionizacijski detektor je vrlo osjetljiv na sve organske supstance, a neosjetljiv je na neorganske plinove i vodu. Osjetljivost plamenoionizacijskog detektora data je izrazom:

$$S = \frac{h \cdot W_h}{m} \quad (67)$$

gdje je:

h = visina signala (pika)

W_h = širina signala (pika) na polovici visine

m = težina injiciranog uzorka koji odgovara dotičnom signalu.

12.1.8.3. Elektron - privlačeći detektor

Elektron - privlačeći detektor je posebna vrsta detektora koji se upotrebljava za supstance koje sadrže atome ili atomske skupine sa velikim afinitetom za elektrone, kao što su spojevi sa halogenim elementima.

Elektron - privlačeći detektor može se predstaviti kao jedna komora kroz koju prolazi, kao plin nosač, nitrogen ili argon koji se podvrgava ionizaciji. Ionizacija se provodi sa nekim radioizotopom (kao ^{63}Ni). Pri prolazu plina nosača, uspostavi se standardni protok struje kroz detektor. Pri prolazu plina nosača sa uzorkom smanjuje se protok struje i to smanjenje se registrira kao signal.

12.1.8.4. Plamenfotometrijski detektor

Plamenfotometrijski detektor se koristi kod plinske kromatografije organskih spojeva koji sadrže sumpor i fosfor. Pri kromatografiranju na izlazu iz kolone dolazi do sagorijevanja supstance u plamenu i, zavisno od prisustva fosfora ili sumpora, do emisije karakterističnog zračenja. Ovo zračenje se selektira pomoću odgovarajućih filtera i njegov intenzitet registrira fotoćelija.

12.1.9. Kvalitativna analiza

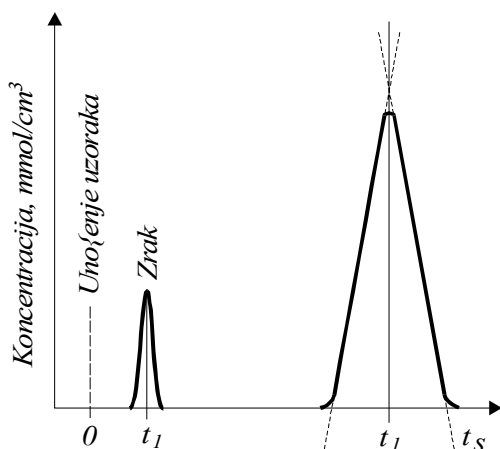
Pomenuti detektori nisu instrumenti s kojima se direktno identificiraju sastojci smjese. Oni samo registriraju promjene koncentracija razdvojenih sastojaka smjese, po njihovom izlasku iz kolone i bilježe ih. Taj grafički zapis, kromatogram, pokazuje kako se u zavisnosti od volumena **pokretne** plinske faze eluiraju sastojci smjese. Volumen plina nosača koji eluira datu supstancu, volumen zadržavanja, je povezan sa razdjelnim koeficijentom, odnosno termodinamikom raspodjele te supstance između **pokretne** plinske i **nepokretne** tečne ili čvrste faze. Prema tome, volumen zadržavanja datih supstanci, u datom sistemu, imaju karakteristične određene vrijednosti na osnovi kojih se mogu identificirati.

Postupak određivanje volumena zadržavanja dat je u slijedećem poglavlju.

12.1.9.1. Volumen zadržavanja

Volumen zadržavanja je volumen **pokretne** plinske faze, odnosno plina nosača, potreban da se data supstanca eluira sa kromatografske kolone. Taj volumen je karakterističan za tu supstancu jer je zavisn od veličine razdjelnog koeficijenta te supstance između **nepokretne** tečne ili čvrste i **pokretne** plinske faze. Razlikujemo:

- nekorigiran
- korigiran
- pravi
- specifični i
- relativni volumen zadržavanja



Eksperimentalno, volumen zadržavanja se određuje sa kromatograma, tj. dijagrama koji pokazuje zavisnost eluiranja supstance od vremena, kao što se to vidi na slici 12.6.

Slika 12.6. Kromatogram na koloni nezadrživog sastojka, zraka, i zadržive supstance na osnovi kojeg se određuju volumeni zadržavanja

Nekorigirani volumen zadržavanja V_R dat je izrazom:

$$V_R = F \cdot t_R \quad (68)$$

gdje je:

t_R = vrijeme u sekundama od momenta unošenja uzorka u kolonu ($t=0$) do pojave maksimuma krivulje eluiranja date supstance

F = protok plina nosača, cm^3s^{-1} pri izlaznom tlaku i temperaturi kolone.

Ako se od nekorigiranog volumena zadržavanja V_R oduzme volumen plina nosača u koloni, tj. u međuprostoru pakovanja kolone, $V_M = F \cdot t_I$ dobiva se **korigirani volumen zadržavanja** V'_R i on je jednak:

$$V'_R = V_R - V_M = F \cdot t_R - F \cdot t_I = F (t_R - t_I) = F \cdot t'_R \quad (69)$$

gdje je: $(t_R - t_I)$ = vrijeme u sekundama, od pojave maksimuma krivulje neke, na koloni nezadržive supstance, npr. zraka ili nekog inertnog plina, do pojave maksimuma krivulje eluiranja date supstance (slika 12.6.)

Pravi volumen zadržavanja - V_N je dat izrazom

$$V_N = V'_R \cdot j = (t_R - t_I) F \cdot j = t'_R \cdot F \cdot j \quad (70)$$

gdje je: j = korekcijski faktor za volumen zbog stišljivosti plina nosača u koloni i jednak je:

$$j = \frac{3 \left[(p_i / p_o)^2 - 1 \right]}{2 \left[(p_i / p_o)^3 - 1 \right]} \quad (71)$$

gdje je:

p_i = tlak plina nosača na ulasku u kolonu

p_o = tlak plina na izlasku iz kolone

Specifični volumen zadržavanja - V_g je pravi volumen zadržavanja supstance po gramu **nepokretne** faze, na 273,15 K, i dat je izrazom:

$$V_j = V_N \frac{27315}{T \cdot m_s} \quad (72)$$

gdje je:

T = temperatura kolone u Kelvinima

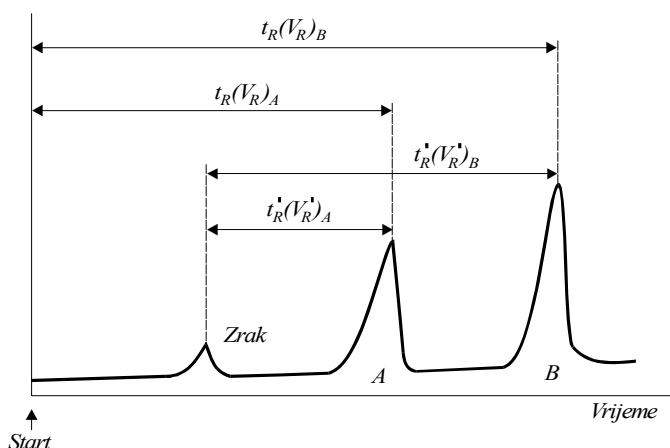
m_s = masa **nepokretne** faze u koloni u gramima

Umjesto volumena zadržavanja mogu se koristiti i vremena zadržavanja: t_I , t_R i $t'_R = t_R - t_I$ koje su već pomenuta. U suštini samo ova vremena zadržavanja imaju pravi fizički smisao. Vidi sliku 12.7.

Relativni volumen zadržavanja se dobiva upoređivanjem volumena zadržavanja V'_R , V_N ili V_g date supstance s odgovarajućim volumenom zadržavanja pogodnog referentnog jedinjenja, koji je dobiven pod istim radnim uvjetima kolone. Relativne veličine zadržavanja, volumen i vrijeme, jednake su slijedećim odnosima:

$$\frac{V'_R(\text{standarda})}{V'_R(\text{supstance})} = \frac{V_g(\text{standarda})}{V_g(\text{supstance})} = \frac{t'_R(\text{standarda})}{t'_R(\text{supstance})} \quad (73)$$

Veličine pravog, specifičnog i relativnog volumena zadržavanja mogu su koristiti za identificiranje supstanci.



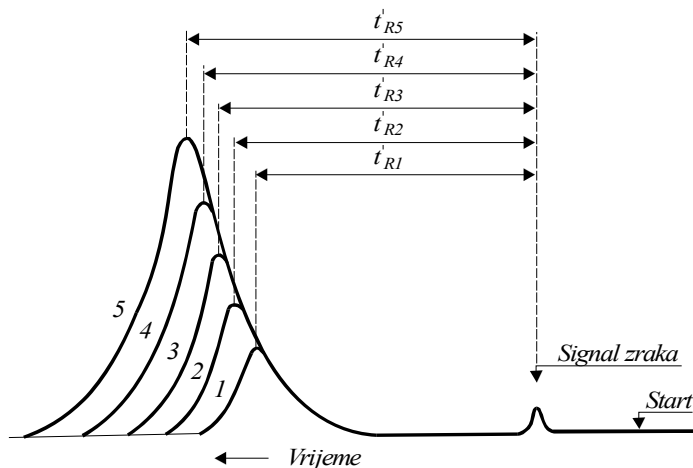
Slika 12.7. t_R vrijeme zadržavanja, t'_R reducirano vrijeme zadržavanja, V_R volumen zadržavanja, V'_R redukcijski volumen zadržavanja, $t_{R_{A/B}}$ relativno vrijeme (volumen) zadržavanja, ako je supstanca B uzeta kao standardna supstanca

Veza između pravog volumena zadržavanja date supstance V_N , njegovog razdjelnog koeficijenta k i volumena tečne faze u koloni V_L data je izrazom

$$V_N = k \cdot V_L \quad (74)$$

na osnovi kojeg se mogu kromatografskim putem odrediti razdjelni koeficijenti supstanci u datom sistemu.

Na vrijeme zadržavanja može utjecati više faktora, kao koncentracija uzorka, promjena temperature, promjena protoka plina nosača, loše injiciranje uzorka i drugo. Utjecaj veličine koncentracije uzorka na oblik kromatografskog pika i vrijeme zadržavanja prikazan je na slici 12.8.



Slika 12.8. Utjecaj koncentracije uzorka na vrijeme zadržavanja

Kod kromatografiranja velike teškoće mogu predstavljati lažni pikovi koji potječu od nečistoća u otapalu (rastvaraču), zaostalog materijala od prethodnog injiciranja (efekt memorije) i raspadanja tečne faze pod utjecajem otapala (rastvarča).

Za dobivanje pouzdanih podataka, kao i provjeru dobivenih rezultata primjenjuje se priređivanje raznih derivata supstance koja se ispituje. Kromatografiranje derivata se obavezno provodi na dvije kolone različitog polariteta.

12.1.9.2. Priređivanje derivata

Kada neka supstanca ima mali napon pare, što otežava kromatografiranje, priređuju se pogodni lako isparljivi derivati. Prednost imaju derivati koji se priređuju jednostavno i brzo, i pri ispitivanju plinskom kromatografijom imaju vrijeme zadržavanja koje se znatno razlikuje od vremena zadržanja supstance od koje su priređeni. Stvaranjem derivata obično se blokiraju polarne grupe te dolazi do boljeg razdvajanja, pojave oštih pikova, povećane osjetljivosti, što omogućava rad sa malim količinama materijala. Najčešće se koriste slijedeći derivati:

- **Schiff-ove** baze koje nastaju reakcijom karbonilnih spojeva sa primarnim aminima.
- **Ditiokarbamati i izotiocijanatni derivati** koji nastaju reakcijom primarnih i sekundarnih amina sa karbon disulfidom.
- **Oksazolidini** koji nastaju reakcijom ketona na sekundarne amine koji u alfa položaju imaju hidroksilnu grupu.
- **Karbinolamini** koji nastaju između sekundarnih amina i cikličnih ketona.
- **Siliniziranje** je postala univerzalna metoda za priređivanje derivata spojeva kao što su alkoholi, fenoli, amini u kojima se atom hidrogena u hidroksilnoj, fenolnoj, odnosno amino grupi zamjenjuje sa silicijem na koji su vezane obično metilne skupine i tako nastaju trimetilsilicij derivati.

Trimetilsilicij derivati su otporni na temperaturu, isparljivi, posjeduju malu polarnost i imaju dobra kromatografska svojstva pa se mogu ispitivati na raznim **nepokretnim** fazama.

12.1.9.3. Hidroliza

Izvjescni spojevi komplikovanije strukture mogu se prvo hidrolizirati kiselinskim ili alkalnim agensima i prevesti u jednostavnije molekule, koje se mogu direktno kromatografirati ili od njih priređivati derivate. Klasičan primjer za hidrolizu kiselina je razlaganje 1,4 –benzodiazepina sa 6M kloridnom kiselinom na benzofenone.

12.1.10. Kvantitativna analiza

Kod kvantitativnog rada radni uvjeti kolone i detektora moraju se pažljivo kontrolirati, jer na površinu i visinu maksimuma utječe temperatura kolone i detektora i brzina protoka plina nosača. Treba raditi u oblasti koncentracija u

kojima detektor pokazuje linearan odziv, tj. treba uzimati male uzorke. Uređaj za pojačavanje i ubilježavanje odziva detektora treba biti pouzdan i dovoljno osjetljiv. Širina krivulje se često može podesiti na odgovarajuću širinu podešavanjem brzine registriranja. Slaba preciznost može biti posljedica neodgovarajućeg sistema unošenja uzorka i njegovog nedovoljno brzog i potpunog isparenja u koloni.

Plinska kromatografija se može vrlo efikasno primjeniti za kvantitativnu analizu. Na točnost određivanja mogu utjecati razni faktori, kao: način pripreme i apliciranja uzorka, raspadanje komponenata, osjetljivost detektora, način mjerenja površine ispod signala i drugo.

Za mjerenje površine ispod signala (pika) postoji više načina, a to su: mjerenje površine ispod pika metodom triangulacije, mjerenje površine planimetrom ili pomoću mehaničkog ili elektronskog integratora, sjećanje površine signala (pika) i vaganja na analitičkoj vagi i drugi.

Prema metodi triangulacije površina kromatografskog pika određuje se množenjem visine pika (h) izmjerene u mm, sa širinom pika na polovici visine pika (W_h), također izmjerene u mm. Proizvod ove dvije veličine dat će oko 94 % ukupne površine pika. Metoda triangulacije najviše se upotrebljava i može se primjeniti u slučajevima ako su pikovi simetrični. Najčešće greške nastaju uslijed teškoće točnog mjerenja širine pika na polovici visine.

Mjerenje metodom triangulacije prikazano je na slici 12.9. Površina pika data je izrazom:

$$P = h \cdot W_h \quad (75)$$

gdje je:

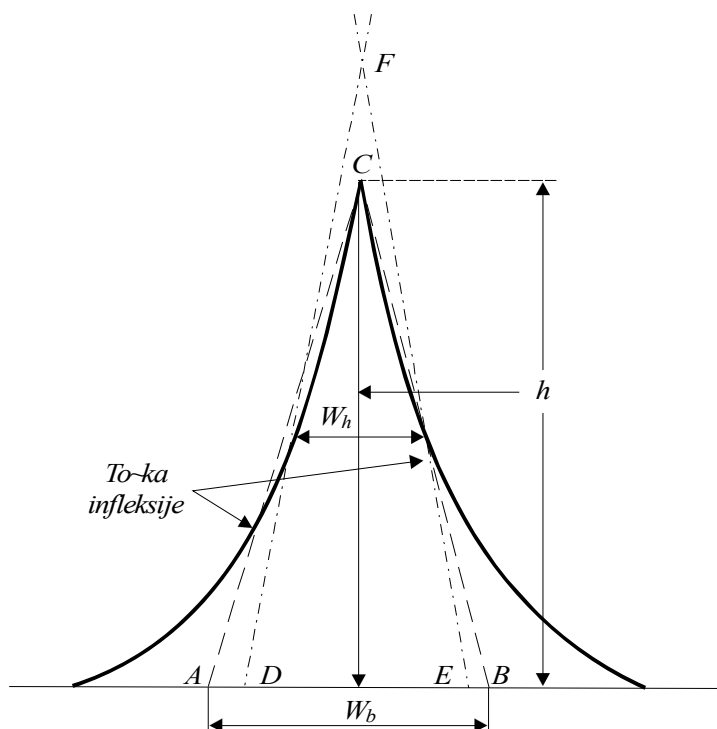
P = površina

h = visina pika

W_h = širina pika na polovici visine

Ako se dva pika djelimično prekrivaju, točan oblik i površinu pojedinih pikova je teško izračunati.

Mjerenje površine integratorom daje vrlo točne i brze rezultate. Površina se izražava brojem impulsa, a impuls predstavlja neku minimalnu jedinicu površine.



Slika 12.9. Mjerenje površine kromatografskog pika metodom triangulacije. Trokut DEF se u praksi teško može mjeriti pa se obično izračunava površina trokuta ABC

Kvantitativnu analizu je najpouzdanije provesti uz pristupstvo unutarnjeg standarda. Pik unutarnjeg standarda mora biti dobro odvojen od ispitivanog pika, a koncentracija unutarnjeg standarda približna koncentraciji koje se ispituje. Kod kvantitativne analize neophodno je prirediti standardnu krivulju (na apscisu se nanosi koncentracija ispitivane supstance, a na ordinatu odnos površine pika ispitivane supstance i unutarnjeg standarda).

12.1.11. Preparativna kromatografija

Razdvojena supstanca po izlasku iz kromatografske kolone može biti sakupljena i poslužiti za dobivanje informacija ako se radi o supstanci nepoznate strukture. Sakupljanje uzoraka se provodi tako da se prije izlaska iz kolone glavna količina

supstance odvodi u dio gdje se naglo hladi i kondenzira. Jedan mali dio supstance odlazi na detektor radi identifikacije. U ove svrhe služe posebni plinski kromatografi za preparativnu kromatografiju, koji imaju kolone većih dimenzija te je moguće aplicirati veću količinu uzorka. Ovi aparati imaju i poseban dodatak za sakupljanje razdvojenih uzoraka po izlasku iz kolone. Sakupljeni uzorci služe za identifikaciju ili određivanje strukture nepoznate supstance uz primjenu ultravioletne spektroskopije, infracrvene spektroskopije, nuklearne magnetske rezonance, fluorescentne spektroskopije i drugih metoda.

Kromatografi koji se nalaze u upotrebi mogu biti različito građeni kombinirajući razne kolone i detektorske sisteme.

A

acetilen 79
 aglomeracija 64
 aglomerat 64
 alikvot 101, 103, 104
Amici – eva prizma 57
 amplituda impulsa 130
 * rezonantne linije
 amplitudski diskriminatori i
 analizatori 131
 analitička krivulja 73, 92, 96, 97, 98
 * osjetljivost 38
 analiza plinova 51, 66, 184, 187, 202
 angstrom $\text{\AA}$ 44, 54, 67
 anioni (utjecaj) 106
 apsolutna granica detekcije 150, 187
 * greška 27, 150
 * osjetljivost 40, 65, 88, 149
 apsorbanca 96, 97, 102
 apsorbirani elektroni 145, 147, 149
 apsorpcija nuklearnog zračenja 22
 * plamena 105
 * rendgenskog zračenja 121
 * spektralnih linija 77
 * svjetlosti 21, 77
 * zračenja 22, 41, 84, 140
 * brida 120
 * čelija 93, 94
 * fotometrija 101, 105
 * kiveta 88
 * linija 106, 120
 * metoda 75, 94, 96
 * spektrometrija 41, 45, 55, 78, 83, 84
 apsorpcijski koeficijent 122, 123, 140
 * optički spektar 44
 * sistem 84
 * sloj 93
 area detektori 129
 argon 49, 51, 86, 87, 89, 178, 210
 aritmetička srednja vrijednost 26, 34
 astigmatizam 55, 57
ASTM 169, 170
 atenuacija 124
 atenuacijski koeficijent 124

atestacija 18
 atlas 23, 67
 atomska apsorpcija (AA) 45, 75, 78, 83, 91, 92, m 93, 94, 99, 106
 * emisija (AE) 45
 * fluorescencija 75
 * linija 49, 75, 91, 106
 * masa 150
 * para 79, 84, 93
 * razina 155
 * spektrometrija 42, 44, 91
 * težina 147
 atomski broj 117, 118, 138, 149
 * rezervoar 87, 89
 * sloj 149
 atomsko – apsorpcijska spektrometrija (AAS) 45, 78, 83, 84
 * jezgro 45, 154
 autostandardizacija 101
Auger – ovi elektroni 146, 147, 149

B

background 98
 baždarenje instrumenta 18
 baždarna krivulja 25, 71, 97
Beer – ov zakon 25
 berilij (toksičnost) 174
 berilioza 174
 bijelo zračenje 116, 163
 biološko djelovanje rendgenskih zraka 173
Blekney 175
 boat – tehnika 89
Boling 81
Braag W.H. 117, 125, 136, 142, 154, 160, 164
Bragag-ov zakon 161, 168
Brainbraidge 175
Bravais 159
 broj stupnjeva slobode 37
 brojači 127, 128
 brojačke metode (difraktometri) 165, 166
 brzina određivanja 15, 17, 20, 73

- * prostiranja zvuka 22
- * svjetlosti 43, 114, 115

Buerger – ova metoda 164

butan 78

C

centralna cijev 90

- * putanja 182
- * tendencija 26
- * vrijednost 26

centralni laboratorij 18

cijev sa tinjajućim pražnjenjem 51

cijev za pražnjenje 66

Compton – ov efekt 121, 123

Coolidge – ova cijev 111, 112

Cornu prizma 56

Č

čoper (sjekač) 84, 85

čvrste supstance (neprovodnici) 21, 52, 65, 66, 88, 215

D

de Jong i Bauman (retigrafička)
metoda 164

Debye – Scherrer kamera 166, 168

Dempster 175

denzitet 25

detekcija 146, 184

detektor 62, 85, 96, 126, 136, 137,
177, 182, 183, 187, 194,
209, 217

- * elektron privlačeći 219
- * plamenfotometrijski 219
- * plamenoionizacijski 210,
218, 219
- * toplinske provodljivosti 210,
217, 218
- * zračenja 45

devijacija 28, 29

dicijan 79

dielektrična konstanta 22

diferencijalno – termička analiza –
(DTA) 16, 22

difrakcija svjetlosti 22, 53

- * X – zraka 154, 160

difrakcijska linija 57

- * rešetka 53, 55, 56, 142

difrakcijske tehnike 157, 163

difrakcijski maksimum (minimum) 55,
129, 163, 167, 170, 171

difraktometri 165, 166, 167, 170, 171

difuzijski plamen 48

- * plamenik 79

diskriminator 136

disperzija 22, 54, 55, 61

disperzijska komponenta 46

disperzijski element 53, 55

DNA 173, 174

donja granica detekcije 23, 25, 39

dopunsko dodavanje 101

Doubl beam AC system 85

Duan – Hunt – ov zakon 115, 120

Duffendach 50

E

EDS (energy dispersion spectrometer)
123, 135, 146

ekscitacija 46, 47, 48, 49, 50, 64

ekscitirani atom 45

ekspozicija 25, 113, 127, 165

ekstenzivne veličine 21

ekvivalentna visina teorijskog platoa 213

elastični sudovi 121

električna iskra 50

- * provodljivost 22, 149, 151, 157
- * osobine 22

električni luk 49

- * oblak 49

elektrode (metalne) 49, 50, 66

- * (ugljene) 49, 50, 65, 66

elektromagnetni val 43

elektromagnetski spektar 42, 43

elektron 45

elektronska magnetna rezonanca 22

- * mikroanaliza 143, 151
- * mikrosonda 143, 152

elektronski mikroanalizator 143

elektrostatički analizator 181

elementarna ćelija 158

emisija ionizacije 120

- * zračenja 22, 45, 84, 124
- emisijaska optička spektralna analiza (EOSA) 46, 58
- * spektrometrija (spektroskopija) 41, 45, 77, 16
- emisijaski optički spektar 44
- * sistem 84
- energetski disperzivni spektrometar 138
- energija zračenja 43, 45, 129, 135, 149
- etalon 21, 170

F

Fabri-Perot-ov etalon 53

faktor plinskog pojačanja 128

- * proporcionalnosti 24

fazni prijelazi 23

film 61, 65

filmske metode 165

flint staklo 56

flotacija 64

fluorescencija 22, 126

fokusirajuća kamera 166

fon 129, 187

fosforescencija 22, 126

foto ploča 53, 60, 61, 65, 146

fotočelija (fotomultiplikator) 46, 47

fotodetektor 84

fotoelektrični efekat 121, 123

fotoemulzija 126

fotografska emulzija 47

fotometrija plamena 75, 91

fotometrijski sistem 84

fotomultiplikator 63, 146

foton 43, 45

Fourie 156

fragmentirani ioni 188

frekvencija emitirano zračenja 41, 43, 77

- * pojavljivanja pojedinih vrijednosti mjerenja 34
- * uzorkovanja 20

G

Gaiger - Müller-ov brojač 127, 142

gama zrake 109, 110

Gas Chromatograph - GC 194

Gauss-ova krivulja 34, 36

Goldstein 175

goniometar 136

grafitna kiveta - HGA 87, 89, 91

granica detekcije 21, 38, 39, 40, 49, 66, 67, 70, 88, 91, 92, 187

- * apsolutna 187
- * koncentracijska 187

greška 27

- * aparatura 31

greška eksperimentatora 31

- * metode 31
- * reagensa 31
- * uzorkovanja 38

greške u kvantitativnoj analizi 26

gustina zacrnjenja 47, 165

H

Hartman-ova dijafragma 68

Harvey-eva metoda 70

heksagonski sustav 159

herc 43

HGA 87, 88, 89, 91

hidrid(i) 93

hidridna tehnika 92

hidroliza 224

higroskopnost 31

Hilger-ov kvarcni spektograf 60

histogram 33

Hull 168

Huover 176

Hurter - Driffeld-ova krivulja; HiD transformacija 25

I

indeks loma 22

inducirana kuplirana plazma - ICP 40, 45, 64, 70, 91, 92

infra crveni spektar 43

integralna tehnička kontrola 18

intenzitet pojave 24

- * pozadine (fon) 39
- * spektralne linije 77, 84

intenzitet svjetlosti 25

interferencija svjetlosti 53
 interpolacijski interval 99, 100
 ionizacija 106
 ionizacijska komora 127
 * spektrometrija 42
 ionizacijski potencijal 49
 * spektar 49
 ionska veza 157
 ionske linije 49
 ionski izvori 178
 iskra 46, 47, 59, 64, 65
 ispitna stanica 18
 ispravnost dobivenog rezultata 27
 istosmjerni sistem sa jednom zrakom 85
 izmjenični sistem sa dvije zrake 88
 * sa jednom zrakom 85
 izotopska spektrometrija 42
 izotopski ioni 190
 izvori napajanja 131
 izvori zračenja (pobuđivanja) 47

K

K - zahvat 114
 kalibracija instrumenata 18, 96
 kamera s ravnim filmom 166
 kamerno sočivo (leća) 53, 54
 katodna lampa (šuplja katoda) 84, 85, 86
 katodoluminiscencija 145, 146, 147, 148
Knipping i Friedrich 159
 koeficijent varijacije 37, 38
 koks 19, 20
 kolimator 136, 137
 kolimatorski dio 53
 kolona kapilarna 194 195, 211
 * punjena 194, 195, 211
 komparacijski (referentni) spektri 67, 68
 komponente osnove 17
 * za fokusiranje 46
 koncentrat 64
 konduktometrija 22
 konkavna rešetka 63
 konstanta proporcionalnosti (vjerojatnoća prijelaza) 77
 konstantna greška 32
 kontinuirani emisijski spektar 113

 * rendgen spektar 114
 konvertor 23
 koordinacijski broj 158
 koprecipitacija 31
 kovalentna veza 157
Kossel - ova difrakcija 146, 147, 148
 krivulja normalne raspodjele 33, 34, 35, 36
 krivulja radna 72
 kromatograf 193
 kromatografija 207
 * adsorpcijska 207
 * elucijska 207
 * istisna 207
 * na ionoizmjenjivačima 207
 * plinska 195, 208
 kromatografija preparativna 226
 * razdjelna (particijska) 207
 kromatogram plinski 214, 216
 kromatogram totalne ionske struje 196, 200
 kubični sustav 159
 kut sjaja 160
 * skretanja 56
 kvadrupolni meseni analizator 181
 kvalitativna instrumentalna kemijska analiza 23, 64, 220
 * rendgenska fluorescentna analiza - RFA 138, 169
 * spektralna analiza 23, 61
 kvalitativni sastav 17
 kvalitativno ispitivanje materijala (analiza) 23, 61, 70, 149
 kvant energije 42, 45
 kvantitativna rendgenska fluorescentna analiza - RFA 138, 141, 172
 kvantna efikasnost 129
 kvantometar (obični) 58, 51
 * sa fiksnom izlaznom pukotinom 63
 * vakuumski 62

L

lampe sa šupljom katodom 85
 * bezelektrodnim pražnjenjem

EDL 85
 laser 46, 51, 64
Laue M. 110, 137, 163
 lavina 128
 lađica (sampling boat)
 leće 46, 56, 60
 linearni apsorpcijski koeficijent 122
 linijski spektar 116
Litrow prizme 56
LJvov B.V. 88
Lomakin 71
Lonsdale Kathleen 154
 luk (električni) 46, 47, 49, 59, 64, 65
 * istosmjernje struje 49, 67
 * izmjenične struje 50
Lumer - Gehrcke - ova ploča 53
 luminiscencija - radio, kemi, foto 126

M

magnetni analizatori 180
Marsh - ova proba 92
 masa 21
 * iona 192
 * izotopa 22
 masena fragmentografija 198
 * spektrometrija 175, 195, 201
 * spektrometrija 42
 maseni analizatori 179
 * apsorpcijski koeficijent 122
 * spektar - ugljen dioksida 191
 * spektar 175, 190
 * spektrografi 175
 * spektrometri 175, 177, 193, 194, 197, 199
Massman H. 88
 matični ion 190
 matriks 17,31
Mattanch 175
Max von Laue 159
Mayer 128
 mazut 19, 20
 međufaza (interface) 195, 199
 mediana 26, 27
 mehaničke osobine 22
 metali 65

metalna veza 157
 metastabilni ioni 189
 metoda adicije 101, 104
 * dodatka 73, 101, 102, 103, 104
 * dodavanja standarda 101
 * interpretacije rendgenograma 167
 * iskrenja 204
 * jednog standarda 99
 * mješavine 101
 * nepokretnog kristala (filma) 163
 * permanentnog grafika 73
 * pojave osjetljivih linija 69
 * pokretnog kristala 164
 * površinske ionizacije 204
 * praha 167
 * preklapanja pikova 192
 * selektivne difuzije 203
 * termičkog isparenja 204
 * tri standarda 73
 * zamrzavanja 203

metode dva standarda 100
 migracija 128
 mikroplazma 51
 mineral 65
MIT - Tablica 69
 mjerači srednje brzine brojanja 131
 mjerna mjesta 18
 moć razlaganja 54, 55, 185, 186
 molekulske trake 48, 49
 molekularni ioni 188
 molekulska spektrometrija 42
 monoklinski sustav 159
 monokromator 55, 56, 84, 85, 91, 146
 monokromatska svjetlost 46,47
Moseley H.G. 117, 118, 119
 mrtvo vrijeme 129
 multi element lampe 87
 Multiple Ion Monitoring (MIM) 198
Müller - ovi indeksi 125

N

nanogram - ng 91, 92
 nanometar 67
 nedisperzna rendgenska analiza 138
 neelastični sudari 121

negativni ioni 190
 neodređene (slučajne) greške 30, 32, 33
 nezavisne analize 32
Nier 175
 niketamid 200
 noseći plin 194
 nuklearna magnetska rezonanca NMR
 22, 156
 nuklearne osobine 22
 "nulovanje" 96

O

objektiv 59, 60
 određene (sistemske) greške 30, 31,
 32, 35
 određivanje intenziteta 69
 ogledalo (konkavno) 63
 oksidi 65
 okular 53, 59, 60
 optička rešetka 56
 optička spektrometrija 41, 44
 optička spektrometrijska analiza 44
 optički mikroskop 146
 * sistemi 53
 * spektar 43
 orbita elektrona 45
 ortorompski sustav 159
 osjetljivost 21, 25, 38, 187
 * analitička 25, 40
 * apsolutna 25
 * metode 38
 osnovni elementi aparata 53

P

Perkin - Elmer 89
 part pro million (ppm) 40
 pepel 19, 66
 pik 24
 pikogram - pg 91
 pisači 132, 136, 199
 plamen acetilen - zrak 48
 * 46, 47, 64, 65, 79
 * acetilen - kisik 48
 * didušikov oksid - acetilen 48

* fotometri 58
 * fotometrija 45, 46
 * zrak - propan 48
 plamenici 78, 79, 80, 90
Planck - ova konstanta 43, 77, 115
 plato 129
 plazma 46, 90, 92
 * spektrometri 58
 plin nosač 210
 plinovi 66
 plinska kromatografija 195
 plinski brojači 128
 * kromatograf 193, 194, 199
 ploteri 132
 pneumatički rašpršivači 78
 pobuđeno stanje 45
 područje variranja 28, 29
 pogonski laboratorij 18
 pogonski mjerni punktovi 18
 pojačalo AC 85
 pojačivači 131, 136
 polarografija 22, 24
 polikromator 55, 56
 polikromatska svjetlost 46, 47
Pope i Barlov 154
 populacija 34
 postotna devijacija 28
 postprecipitacija 31
 potencijal depolarizacije 24
 potenciometrija 22
 potenciometrijska "striping" analiza –
 PSA 22
Poul 181
 površinska koncentracija 122
 površinski napon 22
 povratni elektroni 149
 pozadinska emisija 98
 prag pobuđivanja 120
 pratitelji 17
 pred koncentriranje 203
 preuređeni ioni 189
 preciznost 27, 28, 29, 142
 prijemnik 47
 primarno pobuđivanje 120
 principi kvantitativnog određivanja 70
 prizma 46, 47, 53, 54, 56, 59, 60

procesor 25
projektor 60
propan 78
proporcionalna greška 32
proporcionalni brojač 127, 142
propušteni elektroni 149
prosječna derivacija 28
prostorna kristalna rešetka 158
provodljivost 23
pukotina (razrez) 46, 53, 54, 58, 60, 63
punilo za kolone 211

R

Röntgen W.C. 109
računari 133
radioaktivnost 22
radna krivulja 96
Raman-ov efekat 22
ramanska spektrometrija 41
rasipanje zračenja 22, 54
raspršivači 77, 80
 * direktni 76
 * indirektni 76
Rayleigh - ovo raspršenje 124
razdjelni koeficijent (K) - koeficijent
particije 209
razdvajanje 214
razlaganje 129
razrez (pukotina) 46, 53, 58, 60, 63
rešetka 46, 47, 53, 59
 * konkavna 63
 * refleksijska 63
 * transparentna 57
receptor zračenja 45
red refleksije 161
referentna zraka 85
referentni (komparacijski) spektri 67, 68
 * standard 99
refleksijske rešetke 57
refrakcija 22
rejtmetar 131
rekombinacija dviju zraka 85
relativna greška 27
 * obilnost 190, 192
 * osjetljivost 40

 * standardna devijacija (koeficijent
varijacije) 37
relativni intenzitet 69
relativno zadržavanje 214
rendgenogram 170, 171
rendgenska (ionska) cijev 110, 111,
 112, 115, 136, 137
 * fluorescentna analiza - RFA
 39, 46, 135
 * spektrometrija 42, 109, 135
 * strukturna analiza 153
rendgenski kvantometar 137
 * spektar 43
 * spektrometri 135
rendgensko zračenje 109, 110
reprezentativni uzorak 38
rezidualni elementi 17
rompski sustav 159
ROS (Reactive Oxygen Species) 173
rotacija polariziranog zračenja 22
rotirajuća anoda 111
Rowland - ov krug 63
ruda

S

Sauter i Schibod - ova metoda 164
Schiff - ove baze 224
scintilacijski brojač 126, 129, 146
sekundarni elektroni 148
**Selected (Single) Ion Monitoring
(SIM)** 197
seleksijski sistem 84
semikvantitativna analiza 17, 61, 69
separacija 64
servo amplifikator 63
servo motor 63
shematski prikaz AAS procesa 84
silikati 65
siliniziranje 224
silvin 56
Single Ion Recording (SIR) 96
sinkroton 113
sinter 64
sirovo željezo 19, 20
sistematske greške 30

sistemi za unošenje uzorka 215
 sjekač (čoper) 84
 skala potencijala 23
 skaleri i mjerači vremena 131, 136
 skanirajući kvantometar 63
 skening elektronski mikroskop 143
 slijepa proba (slijepo određivanje) 33, 40, 96, 99
 slit (ulazni razrez) 46, 53, 58, 63
 slučajne greške 30
 smetnje kod EOS i AAS 105, 106
 sočiva 46, 53, 60
 specifična težina 22
 spektar 42, 53
 * luka 49
 * rendgenskih zraka 113
 spektralni aparati 53
 spektri (referentni komparacijski) 67, 68
 spektrograf 55, 56, 58, 59
 spektrografija 23, 59
 spektrogram masa 200
 spektrometri 58
 spektrometrija plamena 47, 75
 spektrometrijska analiza 41, 46, 64
 spektroskop 46, 55, 56, 58, 63
 srednja vrijednost 26, 29, 30, 40
 stabilizacijski lukovi 51
 stacionarno stanje 45
 standard 21
 standardna devijacija (standardna greška) 28, 34, 35, 36, 38, 40
 standardna otopina 94
 standardni uzorak 27, 32
 stilometri 58
 "stripping" analiza 22
 stupanj pobuđivanja 49
 svjetleći plin 78

Š

šampači 132, 136
 šum instrumenta 187

T

"tape" metoda - mašina 64

tečnosti 66
 tehnička kontrola 18
 tehničke osobine 22
 tehnika rada 65
 tekućinski kromatograf 197
 teorija platoa (tavana) 213
 termička ekscitacija 77
 * ionizacija 77
 * provodljivost 22
 termogravimetrijska analiza - TGA 22
 termokemijske metode 23
 termometrijske titracije 22
 tetragonski sustav 159
Thompson J.J. 50, 175
Time of Flight (TOF) 180, 182, 197
 točka identifikacije 24
 točnost 21, 27, 29
 toplota kemijske reakcije 22
 toplotni efekti faznih prijelaza 22
 topologija molekule 156
Total Ion Monitoring (TIM) 197
 totalni apsorpcijski koeficijent 122, 123
 tragovi elemenata 65
 tragovi određivanja 38
 transmisijski elektronski mikroskop 143
 transparentne rešetke 57
 triklnski sustav 159
 troska 20

U

ulazni razrez (slit) 46
 ultraljubičasti spektar 43
 uzorkova zraka 85

V

vakancija 113, 116, 117, 119, 120, 124
 vakuumski kvantometar 62
 valna duljina (određivanje) 67
 valna duljina 23, 44, 53
 valni broj 44
Van der Valsove veze 157
 varijacija 28, 36, 37, 38, 39
 višestruko naelektrosani ioni 190
 vidljivi spektar 43
 viskozitet 22

visokopećni plin 19, 20
vizualni registrator 132
vlaga 19
vodik 79
volatili 19
volatilizacija 50
volumen zadržavanja 220

- * zadržavanja (korigirani) 221
- * zadržavanja (nekorigirani) 221
- * zadržavanja (specifični) 221
- * zadržavanja (pravi) 221

vrh 24
vrijednost individualnih mjerenja 34
vrijeme ekspozicije 25
vrijeme zadržavanja 213, 215, 222, 223

W

Washburn 176
WDS (Wavelength Dispersion Spectrometer) 123, 135
Weissenberg - ova metoda 164
West T. 89
Wien 175
Wilson - ova maglena komora 127

Z

zakon o djelovanju mase 76
zapremina 21

Ž

željezna ruda 19, 20

X

X - zrake 109, 111, 112, 142, 154,
159, 160, 161, 162

LITERATURA

1. ******Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry "The Cookbook"* Perkin - Elmer (1995)
2. ******Atom - Absorptions, Atom - Emissions und ICP - Massen Spectrometrie (AAS, ICP - OES, ICP - MS)* Perkin - Elmer Report 2/94
3. ******Hemijsko - tehnološki priručnik - Analitika*, Rad Beograd, (1986)
4. ******Hemijsko - tehnološki priručnik - Fizičkohemijske metode*, Rad Beograd, (1985)
5. ******Nomenklatura anorganske kemije IUPAC, Preporuke IUPAC 1990, Preporuke HKD 1995, Školska knjiga - Zagreb* (1996)
6. ******Techniques and Practice for Routine Analysis by Flame Atomic Absorption Spectroscopy VHS / NTSC*, (1965)
7. ******Techniques In Graphite Furnace, AAS,, Perkin - Elmer, Publication*, (1995)
8. Alkemade C., Milatz J.M., **J.Opt. Soc. Am.**, 45 (1995) 583
9. Atkins P.W., Chugston M.J.: *Načela fizikalne kemije*, Školska knjiga, Zagreb, (1990)
10. Balenović Z., *Osnovi atomske - absorpcione spektrofotometrije*, Zagreb (1972)
11. Barrow G.M.: *Physical Chemistry, The McGraw - Hill Companies, Inc.*, (1996)
12. Beritić T., *Medicina rada*, Sarajevo (1978)
13. Boling A., **Spectrochim. Acta** 23 B (1968) 495
14. Brown T.L., LeMay H.E., Jr, Bursten B.E.: **Chemistry**, Prentice - Hall International Inc. (1997)
15. Burce C.F., Hanaford P., **Spectrochim. Acta** 26 B (1971) 207
16. Burgnera J.L.: *Flow injection Atomic Spectroscopy*, Perkin - Elmer, (1996)

17. Charles B. Boss, Keneth. J. Fredeen; **Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry**, Perkin - Elmer (1989)
18. Clinton O.E., **Spectrochim. Acta** 16 (1960) 985
19. Cowley T.G., Fassel V.A., Kninseley R.N., **Spectrochim. Acta** 23 B (1968) 771
20. Đorđević S., Dražić V.: **Fizička hemija**, TMF, Beograd, (1987)
21. Fassel V.A. i dr., **Spectrochim. Acta** 25 B (1970) 559
22. Friedman D.: **Waste testing and Quality Assurance**, STP, (1996)
23. Gilbert P.T., **Analyt. Chem.** 5 (1962) 34
24. Gleston S.: **Udžbenik fizičke hemije**, Naučna knjiga, Beograd, (1967)
25. Harisson, Lord, Loofbourow,: **Praktična spektroskopija**, Naučna knjiga, Beograd, (1962)
26. Kahn H.L., Manning D.C., **At. Absorption Newslett.** 4 (1965) 264
27. Kettle S.T.A.: **Physical Inorganic Chemistry**, Spectrum, Oxford, (1996)
28. Kirkbright G.F., Sargent M.; **Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy**, Academic Press, London (1974)
29. Latscha H.P., Klein H. A.: **Anorganische Chemie**, Springer, Heidelberg, (1994)
30. Latscha H.P., Klein H.A.: **Analytische Chemie**, Springer, Heidelberg, (1995)
31. Ljvov B.V. - **Spectrochim. Acta** 23 B,53 (1968)
32. Massmann H. - **Spectrochim. Acta** 23 B 215 (1968)
33. Mišović I., Ast T.: **Instrumentalne metode hemijske analize**, ICS, Beograd, (1975)
34. Moore W.: **Fizička hemija**, Naučna knjiga, Beograd, (1962)
35. Nikolin B. – **Analitika lijekova**, "Sarajevo – Publishing", Sarajevo (1998)
36. Omanović M.: **Savremene metode ispitivanja sastava materijala II dio**, Dom štampe Zenica, (1985)
37. Poluektov N.S., **Analitičke metode plemene fotometrije**, Tehnička knjiga, Beograd (1973)

38. Ramirez J. - Munoz, ***Atomic Absorption Spectroscopy and Analysis by Atomic Absorption Flame Photometry***, Elsevier, Amsterdam (1968)
39. Richard D. Beaty, Jack D. Kerber, ***Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrometry***, Perkin - Elmer (1993)
40. Robert H. Dreisbach: ***Handbook of Poisoning***, Lange Medical Publications, Los Altos, California (1944) 193
41. Russel B.H., Shelton J.P., Walsh A., ***Spectrochim. Acta***, 8 (1957) 317
42. Savić J. – Savić M.: ***Osnovi analitičke hemije***, Svjetlost, Sarajevo (1990)
43. Slavin W.: ***Graphite Furnace AAS: A Source Book***, Perkin - Elmer (1995)
44. Sprague S., Slavin W., ***At. Absorption Newslett.*** 5 (1965) 293
45. Telišman S., ***Metali u biološkim uzorcima čovjeka, Znanstveni skup - Metali u hrani i okolišu***, Zbornik radova, Stubičke Toplice (1994) 169
46. Tomljanović M.: ***Atomsko-apsorpciona spektrofotometrija željeznih ruda***, Magistarski rad, Sarajevo, 1978
47. Vicković I. : ***Difrakcijske metode određivanja kristalnih struktura***, Zagreb, (1994)
48. Walker C.R., Vita O.A., ***Anal. Chim. Acta*** 43 (1968) 27
49. Walsh A., ***Sepectrochim. Acta***, 7 (1955) 108
50. Weltz B., ***Atomic Absorption Spectroscopy***, VCH, 1985
51. West T.S. Williams X.K.- ***Anal. Chem. Acta***, 45, 27 (1969)
52. Willis B., ***Anal. Chem.*** 34 (1962) 614
53. Willis J.B., ***Nature*** 207 (1965) 715
54. Yaacob I.I.: ***Basic X - ray diffraction For third Country Training Program Selangor***, Malaysia, (1997)
55. Žumberković Đ. i dr.: ***Rendgenografsko ispitivanje vatrostalnog materijala; Izvještaj o istraživanju***; Zenica, (1972)

D O D A T A K

POJMOVI I DEFINICIJE KORIŠTENI U OVOJ KNJIZI

POJMOVI I DEFINICIJE KORIŠTENI U OVOJ KNJIZI

ABERACIJA (lat. *aberratio*, *zastranjenje*) greška slike koju optički sistem zrcala ili leća daje u jednoj ravnini. Nastaje zbog nesavršenosti optičkog sistema.

AKCELERACIJA (lat. *acceleratio* - *pospješenje*, *ubrzanje*), promjena brzine gibanja u jedinici vremena. Ako se brzina povećava govori se o pozitivnoj akceleraciji; u protivnom slučaju govori se o negativnoj akceleraciji ili retardaciji.

AKUSTIČKI SPEKTAR. Prikaz amplituda (ili faza) pojedinih komponenata složenog zvuka kao funkcija frekvencije.

ALKALIMETRIJA - oblast analitičke kemije koja se bavi određivanjem koncentracije baza, ili slobodnih baza, ili prisutnih baza u nekoj tvari. Najčešće korištena metoda u alkalimetriji je *titracija*, sa standardnom otopinom neke kiseline.

AMORFAN, bezobličan, koji nema određenog, postojanog oblika. U kemiji amorfne tvari su one koje nemaju kristalnu strukturu. Pomoću difrakcije s rendgenskim zrakama u novije vrijeme je otkriveno da su i "amorfne" supstancije zapravo agregat submikroskopski kristaliziranih čestica. S toga podjela tvari na kristalne i amorfne danas više nije znanstveno opravdana.

ANALITIČKA KEMIJA - oblast kemije koja proučava kvalitativni i kvantitativni sastav materije. Obično se dijeli na kvalitativnu i kvantitativnu analitičku kemiju. *Kvalitativna* analitička kemija proučava od kojih se dijelova sastoji neki materijal, a *kvantitativna* koliko ima kojeg sastojka u određenoj količini neke materije; v. *analiza*

ANALITIČKA KRIVULJA, grafički prikaz odnosa između intenziteta jedne pojave i koncentracije one supstancije koja ih producira. Ovaj pojam ima nešto širi obim inače srodnog pojma: *radna krivulja*.

ANALITIČKA LINIJA, određena spektralna linija koja se koristi pri spektrokemijskoj analizi za kvalitativno i kvantitativno određivanje elementa.

ANALITIČKI RAZMAK, oblast između elektroda ekscitacijskog izvora u emisijskoj spektrokemijskoj analizi. Može se koristiti i naziv - elektrodni (međuelektrodni) razmak.

ANALIZA (grč. *rastavljanje*), rastavljanje, raščlanjivanje cijelovitog, kompleksnog, na njegove sastavne elemente. **Kemijska analiza** - skup metoda i operacija kojima se utvrđuje od čega se neka tvar sastoji - **kvalitativna analiza** i u kojem omjeru sadrži pojedine sastojke - **kvantitativna analiza**. Klasična kvalitativna analiza služi se suhim i mokrim reakcijama; u prvom slučaju ona zaključuje o nazočnosti određenih sastojina prema vladanju tvari pri grijanju, žarenju, taljenju s nekim reagencijama i sl., a u drugom se, za dokazivanje pojedinih sastojaka, služi reakcijama koje nastaju dodatkom različitih reagensija otopini istraživane tvari. U klasičnoj kvantitativnoj analizi određuje se sadržaj pojedinog sastojka time što se vrši reakcija sa sastojkom i onda odredi količina nastalog (netopljivog) produkta vaganjem (**gravimetrija**) ili količina utrošenog reagensa (**volumetrija: acidimetrija, alkalimetrija, oksidimetrija**), ili količina nastalog plinovitog produkta (**plinska volumetrija**). U suvremenoj kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi redovito se mjesto klasičnih metoda upotrebljavaju fizikalne analitičke metode, kao **fotoelektrična kolorimetrija, ultravioletna i infracrvena apsorpcijska spektrometrija, emisijska spektroskopija, polarimetrija, refraktometrija, interferometrija, konduktometrija, polarografija, kromatografija** i dr.

ANIZOTROPIJA, osobina nekih tijela da u raznim smjerovima imaju *različita* fizikalna svojstva, kao što su: elasticitet, indeks loma svjetlosti, magnetizacija, toplinska vodljivost itd. Anizotropna tijela su redovno kristali, drvo i razne vlaknate materije. Neka tijela su anizotropna u jednom, a izotropna u drugom vidu: u specijalnim uvjetima i amorfne materije, koje su inače izotropne, mogu postati anizotropne. Tako tanka staklena ploča, iskrivljena zbog pritiska ima promjenljiv indeks loma svjetlosti s obzirom na smjer; **v. izotropija**

APSORBANCIJA, APSORBANCA; opća teorija apsorpcije zasnovana je na jednadžbi koja se primjenjuje na apsorpciju energije zračenja: $P = P_0 \cdot 10^{-abc}$; gdje je: P_0 = jačina upadnog zračenja, P = jačina propuštenog zračenja. Iz ove jednadžbe je izveden **Lambert-Beerov zakon**: $\lg_{10} (P_0/P) = abc$ ili

$$A = abc$$

gdje je: A = apsorbanca koja je funkcija triju veličina:

a = konstanta koje je specifična za datu supstancu i datu frekvenciju

b = debljina sloja mjerene otopine

c = koncentracija

APSORPCIJA (lat. *absorbere* - upijati), upijanje, primanje u sebe pojedinih tvari (najčešće plinova), različitih vrsta zračenja, zvučnih valova i sl. Za razliku od **adsorpcije** koja se odvija samo na površinskom sloju, apsorpcija se vrši čitavom masom materije koja upija.

Apsorpcija plinova, fizikalno-kemijski proces otapanja plinova u tekućinama (rjeđe u čvrstim tvarima).

Apsorpcija zračenja, upijanje različitih vrsta zračenja (svjetlosnog, toplinskog, rendgenskog, alfa, beta i gama - zraka, radio-valova) koje se pri tome pretvara u toplinu i u druge oblike energije. Neka tijela selektivno apsorbiraju samo određene frekvencije elektromagnetskog zračenja. Tako npr. sve obojene površine pokazuju selektivnu apsorpciju stanovitih frekvencija svjetlosnog zračenja. Tijela koja uopće ne apsorbiraju vidljivu svjetlost prozirna su i bezbojna. Molekule tvari koja apsorbira svjetlosno zračenje prelaze u više energetske stanje; pri tome je intenzitet apsorpcije svjetlosti pojedinih frekvencija (**apsorpcijski spektar**) karakterističan za mnoge kemijske supstancije, a to se svojstvo mnogo primjenjuje u kvalitativnoj i kvantitativnoj analitičkoj kemiji. U astronomiji se mjerenjem apsorpcije svjetlosti koja se odvija u međuzvezdanoj materiji mogu izračunati daljine svemirskih tijela.

Apsorpcija zvuka, postepeno opadanje intenziteta zvuka širenjem kroz materiju; nastaje zbog unutarnjeg trenja i toplinske vodljivosti tvari.

APSORPCIJSKA TRAKA, oblast apsorpcijskog spektra u kojoj apsorbivnost prolazi kroz maksimum ili ima prevojnu točku (pokazuje infleksiju).

APSORPTIVNOST, apsorbancija pri jediničnoj dužini prozračenog sloja u jediničnoj koncentraciji, tj.

$$a = A/bc.$$

ASTIGMATIZAM (grč. *točka*), greška refrakcije oka. Nastaje kad se paralelne zrake svjetlosti koje ulaze u oko, ne sastaju u zajedničkom žarištu zbog nepravilno zaobljene rožnice ili leće, tako da je slika gledanog predmeta na mrežnici razvučena. Korigira se cilindričnim i kontaktnim staklima (vidi **aberracija**).

Astigmatizam se javlja kada je točka čija se slika promatra izvan optičke osi, kad optički sistem odstupa od idealnog rotacijsko-simetričnog oblika. Ako se slika točke proizvedena astigmatičnim optičkim sistemom promatra u prostoru, vidi se da je ta slika u obliku dvije međusobno okomite crtice, od kojih je jedna bliže, a druga dalje od optičkog sistema.

ATENUATOR (lat. *attenuare, osloboditi*), slog za smanjenje jačine akustičkih, električkih ili svjetlosnih signala u po volji odabrani manji opseg, a da se time ne mijenja njihov osnovni oblik.

ATOMSKA LINIJA (LUČNA LINIJA), spektralna linija proizvedena izračivanjem iz neutralnih atoma. Ovakve linije mogu se za pojedine atome obilježiti njihovim simbolom uz dodatak rimske jedinice. Npr. CaI, FeI i sl. kada se to želi naročito istaći.

CRNO TIJELO, tijelo kome je koeficijent apsorpcije za sve valne duljine svjetlosti gotovo jednak jedinici, tj. koje gotovo potpuno apsorbira vidljivu svjetlost.

Apsolutno crno tijelo je idealno tijelo koje potpuno apsorbira sve zračenje koje na njega padne.

DEFEKTOSKOPIJA (lat. *defectus nedostatak, mana*), skup metoda za otkrivanje nedostatka u kontroli različitih materijala i proizvoda. Defektoskopija otkriva npr. nehomogenost materijala, pukotine, naprsline, nedovoljno čvrsta mjesta, neispravne šavove itd. U tu se svrhu upotrebljavaju odgovarajući aparati (defektoskopi) koji rade na bazi kapilarnih, luminiscentnih, rendgenoskopskih, magnetskih, ultrazvučnih i drugih fizikalnih metoda.

DENZITOMETRIJA (lat. *densitas gustoća + - metrija*), mjerenje zacrnenja (optičke gustoće) fotografskih slojeva. Izvodi se fotometrijskim postupkom (usporedbom jačine svjetlosti prije i poslije prolaza kroz fotografski sloj) pomoću posebnih aparata (*denzitometara*) koji rade većinom na principu fotoelektriciteta. U spektralnoj analizi i u astronomskim istraživanjima upotrebljavaju se posebno osjetljivi *mikrodenzitometri*. Poluautomatski aparati koji daju krivulju zacrnjenja zovu se *denzografi*.

DETEKCIJA (lat. *detegere - otkriti*), pronalaženje, otkrivanje, npr. elektromagnetskih valova. Detekcija se obično vrši uz pomoć posebnih uređaja, v. *detektor*

DETEKTOR, električni slog u kojem se izvodi detekcija.

DETEKTOR SCINTILACIJSKI (scintilacijski brojač), detektor ionizirajućeg zračenja; osniva se na svojstvima scintilacije kristala (v. *scintilacija*). Iako je scintilacijski brojač u svom primitivnom obliku (zastor pokriven slojem ZnS) bio odavno poznat pod imenom *spintariskop*, njegova široka upotreba i razvoj datiraju od 1947, kada je H. Kallmann konstruirao scintilacijski brojač. Danas scintilacijski brojač predstavlja najvažniji i najrašireniji detektor ionizirajućeg

zračenja; tek u novije vrijeme taj primat mu oduzimaju poluvodički detektori. Glavni dio scintilacijskog brojača čine scintilacijski kristal i *fotomultiplikator*. Kada ionizirajuće zračenje prođe kroz kristal, ono u njemu izazove scintilacije. Intenzitet proizvedene svjetlosti u pravilu je proporcionalan energiji koju zračenje izgubi u kristalu (v. *zračenje*). Svjetlost iz scintilacijskog kristala aktivira fotomultiplikator, koji može dati električni impuls do nekoliko volta, koji se vodi u brojač ili analizator. Glavne su prednosti scintilacijskog brojača pred ostalim vrstama detektora: a) proporcionalnost naponskog impulsa s energijom koju je zračenje izgubilo u scintilacijskom kristalu, što omogućuje upotrebu scintilacijskog brojača u nuklearnoj spektroskopiji; b) dobra energetska rezolucija. Kao scintilacijski kristali najčešće se upotrebljavaju alkalični halogenidi (CsI, NaI itd) aktivirani taljenjem.

DETEKTABILNOST (APSOLUTNA OSJETLJIVOST), karakteristična osobina postupka ili metode izražena najmanjom količinom neke supstance koja se može dokazati datim analitičkim postupkom, izražena bilo kao masa ili koncentracija.

DETEKTOR U KROMATOGRAFIJI, uređaj koji u plinu nosaču registrira supstance po njihovom izlasku iz kolone. Postoje dva tipa detektora: *integralni* i *diferencijalni*. Ovaj posljednji je brojniji. Integralni daje integralni, a diferencijalni detektor diferencijalni kromatogram.

Kod plamenoionizacijskog detektora supstanca koja izlazi iz kolone sa plinom nosačem miješa se sa vodikom i zrakom i sagorijeva u plamenu. Prilikom sagorijevanja supstance dolazi do stvaranja iona i naglog protoka struje, što se registrira kao kromatografski signal u onom momentu kad je supstanca napustila kolonu.

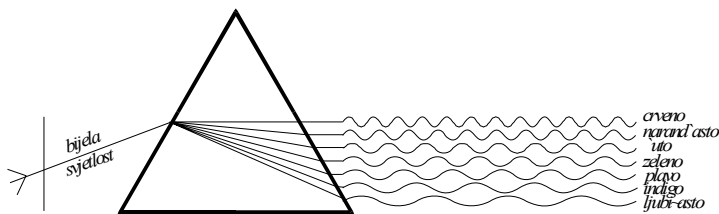
DIFUZNA SVJETLOST, *rasuta svjetlost*, odbijanjem sa neravnih površina ili prolaskom kroz nepotpuno optički homogene medijume.

DIJAFRAGMA (ZASTOR), neprovidan zastor za ograničavanje svjetlosnog snopa u optičkim sistemima.

DIJATOMEJSKA ZEMLJA, KREMENA ZEMLJA, bijeli organogeni sediment sastavljen od kremenih (silicijskih) kućica fosilnih dijatomeja, radiolarija i infuzorija. Upotrebljava se kao sredstvo za poliranje i pri proizvodnji dinamičnih patrona i u kromatografiji.

DISPERZIJA (lat. *dispersio* - *raspršenje, rasap*) razdvajanje zračenja, npr. svjetlosnog ili valova (zvučnih) na komponente različite energije ili frekvencije.

Disperzija svjetlosti, rasap složene (npr. bijele) svjetlosti koji nastaje prilikom loma, ogiba, totalne refleksije i dr. Zračenje veće valne duljine (crveno) lomi se slabije od onog s manjom dužinom vala (ljubičastog), jer je indeks loma obrnuto proporcionalan s valnom duljinom. S toga se bijela (Sunčeva) svjetlost lomom kroz optičku prizmu rastavlja na spek-



tar boja od kojih je sastavljena. Razlika između indeksa loma ljubičastog i crvenog zračenja u nekom optičkom sredstvu zove se **koeficijent disperzije ili Abbeov broj**. Uzrok diseperezije svjetlosti i povezanost te pojave s apsorpcijom objašnjeni su elektronskom teorijom; to je objašnjenje još precizirano primjenom kvantne mehanike.

DISPERZIJA KUTNA, $d\theta/d\lambda$, zavisi od upotrebljenog disperzijskog sistema i mjeri promjenu kuta skretanja θ upadne zrake svjetlosti sa promjenom valne duljine λ .

DISPERZIJA LINEARNA, $dl/d\lambda$, koja daje stvarnu razliku dl između dviju bliskih linija u spektru čija je razlika valnih dulja $d\lambda$. (vidi sliku 4.2.)

DISPERZIJA RECIPROČNA. Recipročna vrijednost linearne disperzije nazvana **faktor ploče** ili, katkad, **recipročna disperzija**, gotovo uvijek se upotrebljava u praksi kao mjerilo disperzije. Tako npr. 30 Å/mm predstavlja malu disperziju, dok 1 Å/mm odgovara relativno velikoj disperziji.

DUBLET, SPEKTRALNI, dvije relativno bliske spektralne linije istog elementa, nastale diobom istog spektralnog terma.

EKSCITACIJA (lat. *excitatio*), nadraživanje, podraživanje, uzbuđivanje. Dovodjenje sistema u aktivno (aktivirano) stanje u kome je u stanju da vrši emisiju elektromagnetskih zračenja.

EKSPOZICIJA (lat. *expositio*), izložba, izlaganje, tumačenje, razvijanje nekog pojma. U fotografiji osvjetljenje, izlaganje filma, ploče, papira svjetlosti.

EKSPOZICIJSKO VRIJEME, vremenski interval u toku kojeg prijemnik biva ozračivan. Važno je razlikovati ovaj pojam od pojma ekspozicija.

EKSTERNI (VANJSKI) STANDARD, kemijski element, odnosno jedna ili više njegovih spektralnih linija prisutnih u eksternom (vanjskom), drugom uzorku, iskoristivi kao referentni standard za kvantitativnu spektrokemijsku analizu - metoda eksternog standarda.

EKSTINKCIJA (lat. *extinctio*), gašenje, slabljenje (npr. ekstinkcija svjetlosti zbog prolaza kroz atmosferu). U fotometrijskoj kemijskoj analizi, omjer između logaritma količine svjetlosti koja ulazi u sloj neke materije (obično otopine) i neapsorbiranog dijela svjetlosti koji kroz taj sloj prolazi.

EKSTRAKCIJA (lat. *extractio*), iscrpljivanje, izvlačenje, vađenje. Laboratorijski ili industrijski postupak odvajanja željenih supstancija iz neke smjese (sirovine) pomoću prikladnih otopina (voda, alkohol, eter, petroleter, benzin, trikloretilen i dr.). Metode ekstrakcije: izmućivanje, izlučivanje, digestija. U laboratorijima se mnogo upotrebljava **Soxhletov aparat** za kontinuiranu ekstrakciju.

EKSTRAKT (lat. *extractum*), srž, izvod, izvadak, iscrpina, proizvod dobiven ekstrakcijom.

ELEKTRODA, vodljiva naprava (pločica, šiljak i dr.) na kojoj elektricitet prolazi iz jedne tvari ili sredine u drugu, pri čemu dolazi do spektrokemijskog ekscitiranja, ili električnog pražnjenja.

***** **AUTO (SAMOELEKTRODA)**, elektroda koja se sastoji od materijala koji se analizira.

***** **KONTRA (PROTIVELEKTRODA)**, elektroda u kojoj se ne nalazi ispitivani uzorak.

***** **ROTACIJSKA**, elektroda koja tijekom ekscitacijskog procesa rotira, obnavljajući tako izloženu površinu kako po mjestu ekscitiranja (pobuđivanja) tako i pridonošenju reprezentativnijoj ekscitaciji.

***** **NOSEĆA**, elektroda u koju se smješta ispitivani uzorak.

ELUIRANJE, ELUCIJA (lat. *elutio pranje*), u kemiji desorbiranje i otapanje tvari adsorbiranih na čvrstim sredstvima (npr. na kaolinu, aluminij hidroksidu,

ugljenu, filter papiru) pomoću prikladnih otapala. Primjenjuje se redovito u kromatografiji.

EMISIJA (lat. *emissio*), izdvajanje, stavljanje u promet, odašiljanje osobito elektromagnetskih valova (npr. radiostanica).

Proces zračenja, isijavanja zvučnih ili elektromagnetskih valova (fotona) ili čestica iz nekog sistema. Emisija je moguća samo ako sistem ima višak energije. Ako je sistem koji emitira podvrgnut kvantnim uvjetima (npr. atom, atomska jezgra), tako da iz karakterističnog početnog prelazi u karakteristično konačno kvantno stanje, emitirano zračenjem ima vrlo specifične osobine (energiju, prostornu raspodjelu i polarizaciju). Suprotan proces emisiji jest **apsorpcija**. Odnos između emisije i apsorpcije određuje **Kirchhoffov zakon**; v. *Kirchhoff*.

EMULZIJA, FOTOGRAFSKA (lat. *emulgere, izmusti*), tanki sloj, osjetljiv na svjetlo, na fotografskim filmovima, pločama i papirima, koji je zapravo suspenzija miroskopski sitnih kristalića srebro - halogenida u želatini, koldiju i sl.

FANTOMSKE LINIJE, parazitne linije koje se ponekad javljaju kod spektra dobivenih difrakcijskim rešetkama, i koje osjetno smetaju pri radu, a potiču od mehaničkih defekata rešetke.

FILTRACIJA (*filtriranje*), (lat. *filtrum - cjedilo*), procjeđivanje, razdvajanje smjese čvrstih i tekućih (ili plinovitih) tvari pomoću poroznog sredstva koje tekućinu (ili plin) propušta, a čvrste čestice zadržava. Uređaj za provođenje filtracije zove se **filtar**, tekućina koja prolazi kroz filtarski naziva se **filtrat**, a ostatak na filtru **talog** ili **filtarski kolač**. U laboratoriju služi kao filtarski porozni papir od čiste celuloze (filtarski papir) uložen u stakleni ili porculanski lijevak, ili posebni lijevci sa pločom od sinterovanog stakla. Kod smjesa koje se sporo razdvajaju filtracija se izvodi uz pomoć vakuumske sisaljke (**vakuumska filtracija**). U industriji se upotrebljavaju aparati u kojima je velika površina za filtraciju smještena na što manjem prostoru, a kao filtarsko sredstvo služi redovito tkanina (**filtarsko platno**).

FOTOMETRI, instrumenti za mjerenje jačine svjetlosti. Temelje se na uspoređivanju osvijetljenosti neke površine od strane poznatog izvora svjetlosti i osvijetljenosti koja potječe od nepoznatog izvora. Stariji tipovi fotometara mjere zatamnjenje, udaljšavanje ili primicanje izvora koje je potrebno da bi se izjednačila osvijetljenost dviju površina; mjerenje se vrši uz pomoć vizualnog uspoređivanja (**vizualni fotometri**). **Fotoelektrični fotometri** rade na principu mjerenja jakosti fotoelektričnih struja koje nastaju osvijetljivanjem fotoelektrične

površine (fotoćelije); primjenjuju se u kemijskim i fizikalnim istraživanjima i analizama (npr. kolorimetriji i spektrofotometriji).

FOTOMETRIJA (foto, gr. *pismo, spis* + - *metrija*), nauka o mjerenju svjetlosti. Prva je zadaća fotometrije određivanje ***jakosti izvora svjetlosti***. To se izvodi uspoređivanjem izvora svjetlosti s normalom koja služi kao jedinica jakosti. 1937. odredio je međunarodni odbor za utege i mjere da se kao jedinica jakosti izvora svjetlosti uzme ***kandela*** (cd).

FOTOMULTIPLIKATOR, fotoćelija i elektronski multiplikator u istoj evekuiranoj cijevi. U elektronskom multiplikatoru emisija sekundarnih elektrona služi za pojačavanje elektronske struje koju je emitirala osvijetljena fotoelektroda.

FOTON (*kvant svjetlosti*), kvant energije elektromagnetskog zračenja: svjetlosti, rendgenskih zraka, ili γ - zraka; kreće se brzinom svjetla i ima svojstva čestice (korpuskule):

masu $\frac{h \cdot v}{c^2}$, impuls $\frac{h \cdot v}{c}$, moment okretanja $\frac{h}{2\pi}$, (gdje je h = Plankova konst.,

v = frekvencija, c = brzina svjetlosti) nema ni električni naboj, ni magnetski moment.

Hipotezu kvanta svjetlosti uveo je 1905. A. Einstein, da bi objasnio fotoefekt, tj. pojavu da svjetlost, kada padne na neke metalne površine, oslobađa iz njih elektrone.

GRAVIMETRIJA (lat. *gravis težak* + - *metrija*) je analitički postupak kvantitativnog određivanja jednog, više ili svih prisutnih elemenata u datom jedinjenju ili komponenta u jednoj smjesi ili materijalu. Postupak se sastoji u slijedećem: prvo se kvalitativnom analizom utvrdi sastav date tvari (supstance), zatim se na analitičkoj vagi odvaže 0,2 do 0,6 g te tvari, sa točnošću 0,1 mg; to se otopi u pogodnom otapalu, obično u destiliranoj vodi ili nekoj kiselini (kloridna, dušična, sulfatna, octena) i po potrebi filtrira. U dobiveni filtrat se na uobičajeni način dodaje odgovarajući reagens kojim se izvrši potpuno kvantitativno izdvajanje traženog elementa u obliku taloga netopljivog u novostvorenoj sredini (***proces taloženja***). Talog se odvoji od tečnosti filtriranjem kroz filter-papir ili u specijalnom lončiću za filtriranje, kvantitativno ispere destiliranom vodom, da bi se odstranile sve primjese koje bi mogle utjecati na točnost analize, suši, po potrebi žari do konstantne težine, hladi i najzad važe. Dobiveni talog, koji se često naziva “mjerni oblik” ima točno definiran sastav i služi za izračunavanje količine traženog elementa u datom jedinjenju ili smjesi.

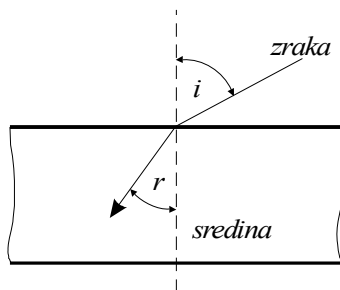
IDENTIFIKACIJSKI SPEKTROGRAM, spektrogram na karti, listu, filmu ili ploči, na osnovi kojeg se neposrednim poređenjem može izvršiti sigurna identifikacija pojedinih elemenata, odnosno spektralnih linija (kvalitativna spektrokemijska analiza).

INDEKS PRELAMANJA. Omjer kuteva koje zaklapaju upadna i prijelomna zraka svjetlosti sa okomicom na plohu koja razdvaja ove dvije sredine.

Može se izraziti jednačinom:

$$n_r = \sin i / \sin r$$

gdje je: (i) i (r) upadni i prijelomni kut zrake svjetlosti koja dolazi iz vakuuma i pada na ravnu površinu ispitivane supstance.



INFRACRVENA APSORPCIJSKA SPEKTROSKOPIJA. Infracrvene zrake, elektromagnetski valovi valne duljine između 0,8 μm (vidljive crvene svjetlosti) i oko 1 mm (najkraćih radio valova). U to područje idu apsorpcijski spektri koji odgovaraju rotacijskim i vibracijskim stanjima molekula. Infracrvena spektroskopija jedno je od najjačih sredstava za proučavanje građe molekula, a infracrvenim apsorpcijskim spektrima koristi se mnogo kemijska analiza, naročito organskih spojeva (vidi *spektrofotometrija*).

INSTRUMENT (lat. *instrumentum*), sprava, naprava, oruđe, alat; pomoćno sredstvo koje služi tehničkim ili naučnim svrhama, koje omogućuje da se lakše, bolje i točnije izvrši neki rad (mjerni, optički, kirurški instrumenti).

INTERFERENCIJA SVJETLOSTI. Optička pojava da koherentni svjetlosni valovi svojom superpozicijom proizvode novo, rezultirajuće svjetlosno zračenje sa povećanim, odnosno smanjenim amplitudama, u zavisnosti od eksperimentalnih uvjeta superpozicije.

INTERFERENTNA SPEKTROSKOPIJA. Spektroskopija zasnovana na pojavi interferencije, za razliku od (obične) refrakcijske i difrakcijske spektroskopije.

INTERFERENTNI FILTRI, optički filtri sa veoma uskom spektralnom oblašću propustljivosti.

INTERFEROMETRI (OPTIČKI), služe za mjerenje valne duljine spektralnih linija i njihove strukture, indeksa loma, apsolutnih i relativnih duljina, prividnih promjera zvijezda, za kontrolu kvalitete optičkih prizama i leća, metalnih površina itd. *Akustični interferometri* služe za mjerenje fazne brzine i koeficijenta apsorpcije zvučnih valova u tekućinama i plinovima.

INTERNI, UNUTARNJI STANDARD. Podesno odabrani element čijim se dodatkom u ispitivani uzorak omogućava egzaktno kvantitativno spektrometrijsko određivanje datog elementa.

IONSKI IZMJENJIVAČI, su po svom sastavu visokopolimerne smole, dobivene sintetskim putem, koje sadrže aktivne kiselinske ili bazne skupine čiji se ioni izmjenjuju s ionima iz otopine. Izmjenjivače koji izmjenjuju katione nazivamo *kationitima*, a one koji izmjenjuju anione - *anionitima*.

ISKRA, ELEKTRIČNA, je električno pražnjenje kroz prostor između dvije elektrode između kojih postoji velika razlika potencijala.

IZOTROPIJA (*izo* - + - *tropija*), osobina nekih tijela da u različitim smjerovima u prostoru pokazuju *jednaka* fizikalna svojstva (npr. indeks loma svjetlosti, toplinsku vodljivost, elasticitet); *v. anizotropija*.

IZVOR ZRAČENJA. Materija ekscitirana do tog stupnja da emitira elektromagnetska zračenja, iskoristiva spektroanalitički.

KATODA, ŠUPLJA. Specijalni tip ekscitacijskog izvora za spektralno analitičke svrhe (atomska apsorpcijska spektrometrija - AAS) kod kojeg se koristi svjetlost iz šuplje negativne elektrode - katode, podesno konstruirane (po potrebi i hlađene).

KEMIJA (*hemija*); od kasno grčkog; lat. *chymia*; grč. *lijev, tekućina*), prirodna nauka koja izučava sastav tvari, njihova svojstva i one njihove promjene kojima od njih nastaju druge tvari različitih svojstava (kemijske promjene); pronalazi zakone po kojima su tvari sastavljene, po kojima im svojstva ovise o sastavu i kojima se kemijske promjene pokoravaju.

KIRCHHOFF, *Gustav Robert* (1824-1887), njem. fizičar. Dao mnogo značajnih doprinosa u raznim granama fizike. Postavio zakon o termalnom zračenju tijela. Zaslužan je za otkriće i razvoj spektralne analize; objasnivši apsorpcijske linije u optičkim spektrima stvorio mogućnosti izučavanja sastava nebeskih tijela.

Kirchhoffovi zakoni:

1. omjer emitirane i asporbirane snage termalnog zračenja određene valne duljine isti je za sva tijela kod iste temperature i jednak emitiranoj snazi savršenog crnog tijela na toj temperaturi.
2. u svakoj čvornoj točki električnog sklopa zbroj ulaznih struja jednak je zbroju izlaznih.
3. u svakom zatvorenom strujnom krugu algebarski zbroj elektromotornih sila jednak je zbroju produkata otpora i struje u cijelom krugu.

KOLEKTOR (lat. *colligere sakupljati*), sakupljač, sabirač, uređaj ili naprava za sakupljanje nečega (npr. sabirna leća kod mikroskopa ili spektrografa i drugih optičkih instrumenata).

KOLIMACIJA (*iskvareno*, prema lat. *collineare upraviti*), proces dobivanja paralelnog snopa svjetlosti ili čestica iz prvotno divergentnog (međusobno udaljeno, neusaglašenog) snopa. Optička kolimacija potrebna je naročito u spektrometriji i spektrografiji; provodi se najjednostavnije akromatičnom (obezbojenom) sabirnom lećom (**kolimatorom**) tako da se izvor svjetlosti stavi u jedan njen fokus. Na taj se način izvor svjetlosti promatra kao da se nalazi u beskonačnosti.

KOLONE U KROMATOGRAFIJI, posude napravljene od različitog materijala, kao što su aluminij, nehrđajući čelik, bakar, staklo. Postoje tri različita tipa kolona i to: punjene kolone, kapilarne kolone i kolone na čijim je zidovima nanesen nosač i nepokretna faza.

KOLORIMetriJA (lat. *color boja* + - *metrija*), mjerenje boje; skup postupaka za mjerenje i određivanje boje. U analitičkoj kemiji; skup metoda za određivanje koncentracije tvari pomoću mjerenja jačine obojenja otopine (najčešće nakon dodatka nekog reagensa): intenzitet boje uspoređuje se s obojenjem otopine poznate koncentracije, ili se fotometrira svjetlost koja prođe kroz obojenu otopinu. Aparati za takva mjerenja nazivaju se **kolorimetri**; oni omogućavaju vizualno uspoređivanje jakosti boja otopina poznate i nepoznate koncentracije, ili intenzitet propuštenog svjetla registriraju fotoelektričnim putem.

KOMPARACIJSKA DIJAFRAGMA (HARTMANNOVA), pokretna dijafragma pred razrezom kolimatora koja omogućava egzaktno snimanje referentnih spektara prema određenom redosljedu, bez pomjeranja kasete sa pločom.

KONCENTRACIJA (lat. *concentratio usredotočenje*). Količina neke sastojine u jedinici volumena određene smjese (mješavine, otopine). Izražava se u postocima, gramima na litru (g/l), kilogramima na kubni metar (kg/m^3), molima na litru (**molaritet**), ekvivalentima na litru (**normalitet**), molovima na mol smjese (**molarni razlomak**).

KONDUKTOMETRIJA (*konduktometrijska titracija*; lat. *conducere voditi* + *-metrija*), volumetrijska metoda kemijske analize pri kojoj se završetak titracije (ekvivalentna točka) ustanovljuje pomoću promjene električne vodljivosti.

KONFIGURACIJA (RAZMJEŠTAJ, PROSTORNI). Prostorni razmještaj atoma ili atomskih skupina u određenoj molekuli ("molekulska konfiguracija", točnije konfiguracija atoma u molekuli).

KONSTITUCIJA, SASTAV. Osobina koja definira kakvoću (kvalitet) izgrađivačkih sastojaka jednog sistema.

KONTROLNA ANALIZA. Analiza kojom se vrši provjera jednog ili više parametara na zadatu vrijednost.

KRISTALI (grč. *led, kremen, prozirac*), tijela u čvrstom agregatnom stanju koja su izgrađena od pravilno raspoređenih atoma, iona ili molekula. Pravilni raspored čestica je termodinamički najstabilniji i zato sva tijela kod određenih uvjeta (tlaka, temperature) prelaze u kristalno stanje. Kristali nastaju u procesu **kristalizacije** rastom iz pothlađene pare, pothlađene tekućine, zasićene otopine, taljevine, nesređene (amorfne) čvrste faze ili manje stabilne kristalne faze. Unutarnji pravilni raspored daje kristalu određenu simetriju koja se iskazuje u svojstvima i u vanjskom obliku kristala. Fizička svojstva kristala mogu biti različita u različitim smjerovima. Na toj anizotropiji (vidi **anizotropija**) svojstava zasnivaju se fizičke metode identifikacije kristala, npr. kod rendgenske analize koristi se kutna ovisnost raspršenja rendgenskih zraka na atomima kristala.

Ako se rast kristala odvijao bez vanjskih zapreka, njihovi vanjski oblici su geometrijski pravilni (poliedri) što je odraz njihove pravilne strukture. Kristalni oblik karakterističan je za mnoge supstancije pa često omogućuje njihovu identifikaciju, što se osobito koristi u mineralogiji. Posve pravilni oblici susreću se samo kod **monokristala**; mnogo su češći **kristalni agregati (polikristali)** kod kojih svaki kristal nema sve svoje karakteristične plohe, a čitav polikristal gledan kao cjelina nema jedinstvenu kristalnu strukturu.

Kristalna rešetka, pravilni trodimenzijski raspored građevnih elemenata u kristalu. Prema vrsti veze i čestica razlikuju se metalne, atomske, molekularne i

ionske kristalne rešetke; npr. rešetka natrij klorida je ionska (građena od iona Na^+ i Cl^-), rešetka klorovodika je molekularna, dijamanta atomska itd. Atomi se nalaze u čvorovima kristalne rešetke koja se može dobiti beskonačnim ponavljanjem jedne elementarne ćelija - paralelepipeda. S obzirom na moguće elementarne ćelija postoji 14 kristalnih rešetki koje nose naziv **Bravaisovih rešetaka** (prema franc. mineralogu A. Bravaisu 1811-1863). Sedam od njih (triklinska, monoklinska, rompska, trigonska, tetragonska, heksagonska i kubna) nazivaju se primitivnima, jer imaju čvorove samo u kutevima elementarne ćelije.

KRISTALIZACIJA, općenito stvaranje kristala iz otopine, taljevina ili plinskih smjesa. U kemijskoj se tehnici napose naziva kristalizacijom dobivanje produkata u obliku kristala i odjeljivanja raznih otopljenih tvari na osnovi razlika u topljivosti.

KRISTALNA STRUKTURA (lat. *structura građa*), posebna prostorna periodska vrsta građe (konstitucije) materije koja se odlikuje strogo određenom prostornom raspodjelom atoma, iona i molekula, tj. raspodjelom unutar **prostornih rešetki**. Takva su čvrsta tijela: kristali, u kojih se pravilnost unutarnje građe manifestira njihovim geometrijskim oblikom, i kristalne materije koje se sastoje od sitnih kristalnih individua porednih bez neke pravilnosti unutar tijela. Kristali su nastali slaganjem jednakih karakterističnih elementarnih ćelija. To su ćelije karakteristične za svaki kristalni sistem.

KROMATOGRAFIJA (hromatografija), skup fizikalno kemijskih metoda za analitičko i preparativno razdvajanje supstancija iz smjese; princip kromatografskog izdvajanja sastoji se u tome da pokretna (mobilna) faza prelazeći preko nepokretne (stacionarne) faze prenosi otopljene tvari, koje se po stacionarnoj fazi kreću različitom brzinom pa se zbog toga pojedini spojevi porazmjestе na stacionarnoj fazi u zone koje se mogu razdvojiti mehanički, eluiranjem. Kao stacionarna faza služe aluminij oksid, silikagel, dijatomejska zemlja, škrob, celuloza, ionski izmjenjivači i dr., a kao mobilna faza većinom se primjenjuju organska otapala.

Prema naravi sila koje vežu tvari u toku postupka razdvajanja i prema tehnici izvođenja razlikuju se: **adsorpcijska kromatografija, razdjelna (particijska) kromatografija, kromatografija na stupcu, papirna kromatografija, plinska kromatografija, kromatografija s ionskim izmjenjivačima, kromatografija na tankom sloju, kromatografija na filmu** itd.

KVADRUPOLNI SPEKTROMETAR, DINAMIČKI MASENI SPEKTROMETAR, kod kojega se koristi dinamičko električno polje, za razliku od magnetnih instrumenata gdje se koriste statička magnetna i električna polja.

KVANTOMETAR EMISIJSKI. Fotoelektrični spektrometar sa pomoćnim uređajem za integriranje fotostruja, koje daju spektralne linije. To je u stvari spektrograf sa rešetkom. Foto struje koje nastaju u pojedinim pojačivačima (fotomultiplikatorima) tokom izgaranja uzorka u izvoru bivaju pojačane, a zatim se usmjeravaju na brojače. Očitavanja na brojčima, priključeni na druge fotomultiplikatorske cijevi, odgovaraju postotnom sadržaju pojedinih elemenata koji se određuju.

LAMPE, SPEKTRALNE. Električne lampe sa plinskim punjenjem pojedinih elemenata i podesno odabranim ekscitacijskim uvjetima da bi se proizvela monokromatska svjetlost (Na-lampa) ili svjetlost određene spektralne kvalitete.

LIJSKI PAR. Par spektralnih linija od kojih jedna može biti analitička linija određivanog elementa, a druga linija unutarnjeg standarda sa kojim se vrši poređenje (po apsorpciji, odnosno intenzitetu).

LUK, ELEKTRIČNI PLAMENI, kod kojeg zračenje prvenstveno potiče iz plamena ili lučnog prostora.

LUK, ELEKTRIČNI SA USIJANIM ELEKTRODAMA, kod kojeg su glavni izvori zračenja krajevi elektroda.

LUMINISCENCIJA (lat. *lumen svjetlo*), zajednički naziv za sve pojave emisije tzv. hladne svjetlosti, za razliku od termičkog zračenja. Prema uzroku i načinu postanka postoji više oblika luminiscencije: **bioluminiscencija**, **elektroluminiscencija**, **radioluminiscencija**, (posljedica djelovanja radioaktivnog zračenja), **triboluminiscencija** (nastaje prilikom lomljena nekih kristala), **luminiscencija trenja**; **kemijska luminiscencija** (nastaje u vezi s kemijskim promjenama u nekim tvarima), **kristaloluminiscencija** (nastupa kod kristalizacije nekih tvari), **termoluminiscencija** (nastaje zagrijavanjem nekih tvari, ali samo ako su prije bile izložene nekom zračenju, npr. djelovanju radioaktivnog zračenja), **fotoluminiscencija** (posljedica obasjavanja određenih tvari svjetlošću svih valnih duljina). Ako neke tvari luminisciraju još neko vrijeme i kad je pobuđivanje prestalo govorimo o **fosforescenciji**. Pojava da do emisije luminiscentne svjetlosti dolazi samo dok traje pobuđivanje, ili najviše 10^{-8} s nakon toga naziva se **fluorescencija**. Kvantna mehanika je uspjela riješiti neke od osnovnih problema, iako se sve teorije slažu u tome da do luminiscencije dolazi uvijek onda kada se iz molekule ili atoma na neki način ukloni jedan ili više elektrona. Ponovnim zahvatom nekog slobodnog elektrona, dio ili čitava energija pobuđenja emitira se u obliku svjetlosti. Ova pojava (luminiscencije) koristi se u konstrukciji različitih izvora svjetlosti.

MAGNETSKI SPEKTAR. Pojava koja nastaje kada katodne zrake nakon prolaza kroz magnetsko polje padnu na odgovarajući zaslon.

MANGANOMETRIJA ; v. oksidimetrija

MASENI ANALIZATOR je osnovni dio masenog spektrofotometra, jer se pomoću njega ostvaruje primarna funkcija masene analize - razdvajanje pojedinih masa iz ioniziranog uzorka i omogućavanje mjerenja njihovih obilnosti.

MASENI SPEKTAR. Ako se u zraci nalaze čestice različitog specifičnog naboja, one se pomoću magnetnog i električnog polja fokusiraju na različita mjesta zastora ili fotografske ploče u zavisnosti od naboja i mase. Na taj način nastaje *spektar masa*. Svaka linija u tom spektru odgovara jednoj sasvim određenoj vrijednosti specifičnog naboja. Uređaj koji služi za dobivanje masenog spektra, tj. za razdvajanje snopova iona prema njihovoj masi i naboju je *spektrograf mase (spektrometar mase)*. Najstariji uređaj koji je služio za razdvajanje snopova prema njihovoj masi i naboju bio je *Astonov spektrometar*. U današnje vrijeme najčešće je u uporabi *Nierov spektrometar*.

MASENI SPEKTROMETAR, predstavlja neku vrstu kemijskog reaktora u kojem se dešava različita razgradnja molekula. Osnovna funkcija mu je stvaranje naelektrisanih iona, razdvajanja nastalih iona prema odnosu mase i naelektrisanja kao i registriranje vrste i količine prisutnih iona.

MATRIKS, OSNOVA. Supstancija koja jako preovladava u ispitivanom uzorku tako da prilikom ispitivanja umnogome utječe na rezultate ispitivanja i ponašanje uzorka tijekom ispitivanja.

MOĆ RAZLAGANJA, spektroskopa definira se odnosom $\lambda/d\lambda$, pri čemu je $d\lambda$ razlika valnih duljina između dvije bliske linije sličnih intenziteta, koje još može razdvojiti dati instrument pri valnoj duljini λ .

MONOKROMATOR (*mono* - + grč. *boja*), optički instrument (uređaj) za izdvajanje zračenja sasvim uskog područja spektra, tj. za dobivanje monokromatske ("jednobojne") svjetlosti; najčešće je sastavni dio spektrofotometra i drugih instrumenata za mjerenje svjetlosti.

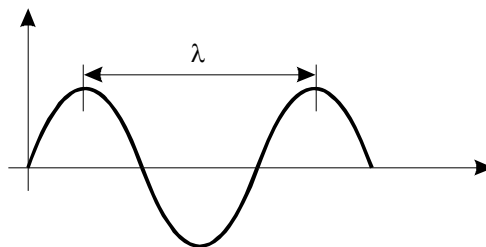
MULTIPLYET, SPEKTRALNI. Veći broj spektralnih linija jednog istog elementa, relativno bliskih, koje ukazuju na finu strukturu dotičnih spektara.

OKSIDIMETRIJA (*oksidacija + -metrija*) je analitička kemijska kvantitativna metoda čija je osnova primjena oksidacijsko-redukcijskih reakcija, odnosno oksidacija tvari koja se ispituje. Kao oksidacijsko sredstvo pri tome se često koristi kalij-permanganat, pa se oksidacija naziva i **manganometrija**.

OSJETLJIVOST, APSOLUTNA. Osobina metode izražena najmanjom količinom jedne supstancije koja se uopće može dokazati (sinonim za detektabilnost).

PERIOD VALA, vrijeme koje protekne između dvije uzastopne maksimalne vrijednosti amplitude zove se **period vala T** . Recipročna vrijednost perioda $\nu = 1/T$ zove se **frekvencija**. Brzina prostiranja c , valna duljina λ i frekvencija ν vezani su očiglednom relacijom $c = \nu \cdot \lambda$.

$$\begin{aligned} \text{Put} &= \text{brzina} \cdot \text{vrijeme} \\ \lambda &= c \cdot T \end{aligned}$$



POLARIMETRIJA, POLARIMETAR, optički instrument kojim se mjeri kut zakreta ravnine polarizacije kod zrake linearno polariziranog svjetla koja prolazi optički aktivnom tvari. Sastoji se od dva polarizatora (**polarizator i analizator**), između kojih se nalazi optički aktivna tvar. Ako polarizator i analizator stoje u skrštenom položaju kroz njih ne prolazi svjetlo. Ako se sada između njih stavi optički aktivna tvar, zakrenut će se u njoj ravnina polarizacije i svjetlo će proći kroz analizator. Zakretom analizatora do tog položaja da svjetlo ponovo ne prolazi dan je izravno kut zakreta ravnine polarizacije. Budući da je zakretanje zavisno od koncentracije otopine, može se kutom zakreta odrediti koncentracija otopine optički aktivne tvari. Ovakvi uređaji služe za mjerenje koncentracije optički aktivne otopine npr. saharometar za određivanje koncentracije šećera u otopini.

POLAROGRAFIJA, elektrokemijska analitička metoda; otkrio ju je i usavršio češki kemičar Heyrovski (Nobelova nagrada 1959.). Polarografski se mogu dokazati i odrediti mnogi metali npr.: bakar, cink, olovo, mangan, krom, molibden, volfram, nikal, kobalt, antimon, bizmut; zatim niz organskih jedinjenja, npr.: hinoni, ketoni, aldehidi, halogenska i nitro jedinjenja, C-vitamin itd. Preciznost polarografske metode je velika, pa se na ovaj način može odrediti mali sadržaj pojedinih supstancija. Polarografi nisu univerzalni instrumenti; mogu se sa velikom preciznošću upotrijebiti samo za reducirajuće supstance. Rad sa polarografom zasniva se na određivanju zavisnosti jačine struje i

elektrodnog potencijala u elektrolitskoj ćeliji. Jedna od elektroda je živa na dnu posude, a druga je živa koja kaplje iz kapilarne cijevi uronjene u elektrolit. Živa na dnu posude ne može se polarizirati, a živa koja kaplje stalno se polarizira i depolarizira. Povećanjem napona struje do momenta polarizacije (tada je jačina struje proporcionalna koncentraciji iona u otopini) može se, na osnovi jačine struje izračunati koncentracija iona u otopini.

PRECIZNOST. Osobina koja karakterizira u kolikoj mjeri jedan niz izvršenih mjerenja odstupa od njegove sopstvene srednje vrijednosti. Ova se veličina najčešće definira standardnom greškom (standardnom odstupanju).

PREDEKSPOZICIJA. Uvodno, pripremno ekscitiranje uzorka prije uključivanja glavne periode ekscitiranja, uglavnom radi smanjenja gubitka uzorka uslijed prskanja.

PRELIMINARNA KRIVULJA. Grafikon zavisnosti apsorbanci snimljenih linija u raznim poljima standardnog gradacijskog filtra, pomoću kojeg se vrši preračunavanje apsorbanci dotičnih linija u odgovarajuće intenzitete.

PUNILO ZA KROMATOGRFSKE KOLONE je najčešće dijatomejska zemlja, teflon, staklene kuglice, aluminijski oksid, silika-gel. To je stacionarna (nepokretna) faza. U trgovini ovi materijali nalaze se pod raznim imenima kao: Chromosorb G, Chromosorb W, Celit i dr.

RAMANOV EFEKT. Raman Ch. V. indijski fizičar. (Nobelova nagrada 1930.) otkrio je tzv. "Ramanov efekt"; neelastično raspršenje svjetlosti prilikom prolaska kroz neko prozirno sredstvo; služi kao jedan od metoda za ispitivanje strukture molekula i kristala.

RASPRŠIVAČ (ATOMISER). Uređaj za stvaranje aerosola (tečne prašine), npr. kod plamenfotometrijske i atomske apsorpcijske spektrofotometrije.

RAZLAGANJE U KROMATOGRAFIJI (R) je stupanj razdvojenosti krivulja eluiranja dvije supstancije A i B koje pokazuju približno Gaussovu raspodjelu.

RAZREZ, SLIT. Uski otvor na prednjem dijelu kolimatora čije preslikavanje kroz optički sistem spektrograфа "proizvodi" spektralne linije.

REFRAKTOMETRIJA (lat. *refractio* - ponovni prijelom + *metrija*), određivanje indeksa loma svjetlosti. Obavlja se refraktometrima, mjerenjem kuta pod kojim se lomi zraka svjetla pri prijelazu iz istraživane tekućine u staklenu prizmu poznatog indeksa loma. Budući da je indeks loma otopinâ razmjeran

njihovoj koncentraciji, refraktometrija služi i kao analitička metoda za određivanje koncentracije šećernih sokova, voćnih sirupa, masti u mlijeku, alkohola u alkoholnim pićima, također za određivanje čistoće glicerola, ugljikovodika, mineralnih i eteričnih ulja, voskova, masti i dr. Refraktometrija je također važna metoda za određivanje konstitucije organskih spojeva.

RENDGENSKA CIJEV, visokovakuumirana cijev čija je anoda od nekog čistog metala (srebro, molibden, krom itd.) bombardirana katodnim zracima. Osnovni eksitator sekundarnog rendgenskog zračenja.

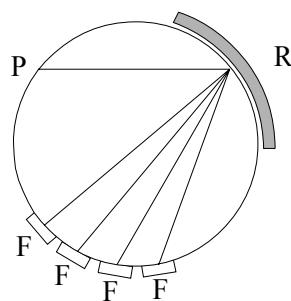
RENDGENSKA FLUORESCENTNA ANALIZA (RFA), analiza na rendgenskim spektrometrima pomoću primarnog rendgenskog snopa zraka koji dolazi iz rendgenske cijevi i pada na uzorak za ispitivanje.

RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA (RSA), ispitivanje strukturne građe materijala pomoću difraktiranog snopa rendgenskih zraka.

RENGENSKI ZRACI (X-ray), elektromagnetni valovi vrlo malih valnih duljina vrlo slični običnoj svjetlosti, ali nekoliko hiljada puta manjih valnih duljina; dobili ime po pronalazaču, fizičaru *Wilhelm Conrad Röntgen*, 1845-1923., Nobelova nagrada za fiziku 1901. g. On je 1895. eksperimentirajući sa katodnim zrakama, primjetio da kad katodne zrake padnu na metalnu zapreku, javljaju se nevidljive zrake koje imaju osobinu da prodiru kroz drvo, tanke metalne predmete i mekane dijelove čovječijeg tijela: bubrege, srce, želudac, jetru (mnogo slabije kroz kosti). Ove zrake nazvao je "X-zrakama". Upotrebljavaju se vrlo uspješno u znanosti i u tehnici; za određivanje kristalne strukture raznih materijala, za *defektoskopska* ispitivanja predmeta izrađenih od raznovrsnih materijala; imaju vrlo široku primjenu u medicini i biologiji.

RETENCIJSKI VOLUMEN, ZAPREMINA, je volumen pokretne faze, odnosno plina (ili otopine) nosača potrebna da se data supstanca eluira sa kromatografske kolone.

ROWLAND, Henry Augustus (1848 – 1901), američki fizičar. Konstruirao je konkavnu optičku rešetku koja nosi njegovo ime – Rowlandova rešetka (mrežica). Kod ove rešetke svjetlost se reflektira od sferičnog metalnog ogledala (R) na kojem su urezane paralelne crte. Pukotina (P) kroz koju se propušta svjetlost, nalazi se na kružnici (čelična šina), čiji je promjer jednak radijusu zakrivljenosti ogledala. Kružna šina ima na svim



mjestima uređaje za montiranje fotografskih ploča (brojača) (F), pa se mogu istodobno snimati spektri različitih redova, koji nastaju u različitim točkama na periferiji kružnice.

SEDIMENTACIJA (novolat. *sedimentatio*), mehaničko taloženje čestica raspršenih u tekućini. U medicini, ispitivanje taloženja eritrocita koje se obavlja kao važna dijagnostička metoda kod mnogih bolesti (skraćeno SE). Prema brzini taloženja može se zaključiti na određena patološka stanja.

SCINTILACIJA (lat. *scinillatio* - *trepetanje*), pojava da neke tvari nakon prolaska elektromagnetskog ili drugog ionizirajućeg zračenja i same emitiraju elektromagnetske valove u području vidljivog i ultravioletnog spektra. Pojava scintilacije tumači kvantna mehanika. Prema kvantnoj mehanici, elektroni su u čistim tijelima poredani u energetske vrpce. Prolaskom kroz scintilirajući materijal elektromagnetsko ili druga zračenja predaju dio svoje energije elektronima kristala, zbog čega oni prelaze u više energetske (ili pobuđeno) stanje. Nakon nekog vremena elektron se vraća u svoje osnovno stanje i emitira kvant elektromagnetskog zračenja. Te se emisije očituju kao slabe scintilacije u kristalu. To pojava služi kod scintilacijskih brojača.

SERIJA, SPEKTRALNA, niz spektralnih linija jednog istog elementa, koje su funkcionalno tako povezane da se mogu izraziti jednom serijskom formulom iz dva spektralna terma.

SILIKA-GEL, gel kremene (silicijeve) kiseline obično u obliku tvrdih zrnaca koja su kemijski inertna i jako higroskopna. Dobiva se taloženjem ili koagulacijom sol-oblika SiO_2 , ili razgradnjom nekih silikata. Pod povoljnim uvjetima u silika-gelu jedna molekula SiO_2 može vezati 330 molekula vode. U dehidriranom obliku silika-gel služi kao sredstvo za vezanje vode, za sušenje plinova, rafinaciju mineralnih ulja itd.

SONDA (franc. *sonder potapati u dubinu*), uređaj za ispitivanje dubinskih slojeva u nekom uzorku.

SPEKTAR (lat. *spectrum* *pojava, priviđenje*), niz elektromagnetskih zračenja, pravilno uređen po rastućim, odnosno opadajućim valnim duljinama.

Elektromagnetski spektar. Najčešće se pod tim pojmom podrazumijeva elektromagnetski spektar, tj. prikaz intenziteta elektromagnetskog zračenja kao funkcije njegove frekvencije, odnosno valne duljine. Takvi spektri tumače se sposobnošću jezgara atoma i molekula da emitiraju (ili apsorbiraju) različite energije zračenja (vidi *apsorpcija, emisija*). Elektromagnetski spektri obuhvataju sve vrste elektromagnetskih valova, od najniže energije zračenja do najviše;

prostiru se od niskofrekventnih radiovalova (dužine od nekoliko stotina metara) do visokofrekventnog rendgenskog zračenja (valne duljine do oko 1 pm) i gama - zračenja. Promjene u energetske nivoima elektrona odražuju se na ultraljubičastim i vidljivim spektrima, a od vibracijske i rotacijske energije molekule potječu infracrveni spektri. **Vidljivi spektar** (koji zamjećuje ljudsko oko) prostire se od ljubičastih valova (valne duljine 380 nm) preko plavih, zelenih, žutih i narančastih do crvenih (780 nm); odgovara nizu boja što nastaje rasapom bijele Sunčeve svjetlosti. Optički spektri koji nastaju raščlanjivanjem emitiranog zračenja užarenih tijela (npr. s pomoću prizme) nazivaju se **emisijski spektri**; oni su karakteristični za fizikalna i kemijska svojstva izvora koji ih zrači. Čvrste tvari emitiraju tzv. **kontinuirani spektar** u kojem su zastupljene sve frekvencije vidljivog, infracrvenog i ultraljubičastog područja; nasuprot tome, tvari u plinovitom stanju (dakle slobodni atomi) emitiraju **diskontinuirani, linijski** ili **atomske spektar**, tj. zrače samo na frekvencijama karakterističnim za pobuđeni atom. Mnoge tvari apsorbiraju kontinuirano elektromagnetsko zračenje na svojstven, selektivan način; s toga imaju i svoje **apsorpcijske spektre** u kojima se intenzitet apsorpcije zračenja prikazuje kao funkcija frekvencije ili valne duljine. Frekvencije kod kojih neko sredstvo apsorbira kontinuirano zračenje iz nekog izvora odgovaraju upravo onim frekvencijama koje bi to isto sredstvo emitiralo u usijanom stanju (Kirchhoffov zakon). Apsorpcijski spektri također mogu biti kontinuirani i diskontinuirani. Za tumačenje strukture molekula služi i **Ramanov spektar (Ramanov efekt)**.

SPEKTRALNI TERM. U spektroskopiji je uobičajeno da se pojedini atomski nivo ili term obilježava određenim termkim simbolom.

Simbol terma izražava, brojne vrijednosti različitih sumarnih kvantnih brojeva, L, S i J, od kojih zavisi energija i za koje su ustanovljena pravila izbora. Simbol terma izgleda ovako;

$$M_{L_J}$$

gdje je M = multiplentnost

SPEKTROFOTOMETAR omogućuje **fotoelektrična mjerenja** količine zračenja koju neka supstancija apsorbira na određenoj valnoj duljini. Svaki spektrofotometar sastavljen je od izvora zračenja, od uređaja za spektralno rastavljanje svjetla, s optičkim filtrima, primzom ili optičkom rešetkom (**monokromator**) i od fotometrijskog uređaja kojim se mjeri jačina svjetla; taj uređaj može biti vizualan, fotoelektrički ili termoelektrički.

SPEKTROFOTOMETRIJA, SPEKTROFOTOMETAR (*spektar + foto - + metar, - metrija*)

SPEKTROGRAFI je spektroskop opskrbljen fotografskom kamerom koja omogućuje fotografsko fiksiranje emisijskih ili apsorpcijskih spektara u ultraljubičastom, vidljivom i infracrvenom području. Optika je kod aparata za ultraljubičasto područje građena od kvarca, jer staklo ne propušta zračenje dužine vala ispod 300 nm. Spektrografi za infracrveno područje primjenjuju fotomaterijal osjetljiv na infracrveno zračenje (samo do valne duljine od oko 1050 nm). Gustoća zacrnljenja određuje se posebnim pomoćnim uređajem (denzitometrom), većinom na principu fotoelektriciteta (vidi *denzitometrija*).

SPEKTROMETAR je spektroskop sa skalom valnih duljina; njime je moguće točno odrediti valnu duljinu spektralnih linija i apsorpcijskih vrpca (traka). (Zasebni i sasvim različiti su tipovi instrumenata *beta - spektrometar*, koji služi za određivanje energijske raspodjele elektrona i pozitrona i *gama - spektrometar*, kojim se mjeri energijska raspodjela gama - zraka, emitiranih iz nekog izvora).

SPEKTROSKOP. Svaki instrument koji se upotrebljava za dobivanje spektra, vidljivog ili nevidljivog, naziva se *spektroskop*. Ponekad se riječ spektroskop upotrebljava u užem smislu, da označi instrument izrađen tako da se spektar može promatrati neposredno okom - *vizualni spektroskop*.

SPEKTROSKOPIJA (*spektrokemija; spektar + skopija, kemija*), naučna grana koja se bavi ispitivanjem emisijskih i apsorpcijskih spektara atoma i molekula. Spektroskopske metode upotrebljavaju se za razjašnjenje strukture molekula, a imaju široku primjenu i u analitičkoj kemiji, medicini, metalurgiji, astronomiji, itd. Spektrokemijska (spektralna, spektroskopska) analiza služi se relativnim mjerenjima energije zračenja kao funkcije valne duljine; može biti kvalitativna ili kvantitativna, emisijska ili apsorpcijska, a prema frekvenciji upotrijebljenog zračenja razlikuju se spektroskopske metode u infracrvenom, vidljivom, ultraljubičastom i rendgenskom području. U postupku emisijske spektralne analize ispitivana se tvar dovede do usijanja, a emitirana se svjetlost posebnim uređajima (prizme, rešetke) raščlani na emisijski spektar koji se zatim ispituje vizualno (spektroskopom) ili nakon snimanja na foto ploču (spektrografom); budući da svaka pojedina vrsta atoma emitira svoj karakterističan spektar, emisijski spektar neke smjese (npr. legure) odgovarat će adiciji spektra prisutnih sastojina. Za dokazivanje pojedinih elemenata dovoljno je pronaći njihove spektralne linije u ultravioletnom ili vidljivom području. Mnoge se supstancije mogu identificirati i kvantitativno odrediti i po svojim karakterističnim apsorpcijskim spektrima u ultraljubičastom, vidljivom i infracrvenom području; postupak se obično temelji na fotometriranju svjetlosti koja na pojedinim karakterističnim valnim duljinama prolazi kroz sloj ispitivane tvari (*apsorpcijska spektrofotometrija*); tako dobiveni apsorpcijski spektri

prikazuju se grafički kao krivulje različita oblika; na njima su za pojedine supstancije karakteristični položaji tzv. apsorpcijskih vrpca ili maksimalnih apsorpcija, tj. one valne duljine na kojima je zračenje najjače apsorbirano.

STANDARDNI UZORAK (STANDARD, ETALON), materijal poznatog sastava koji je veoma sličan po fizičkoj i kemijskoj prirodi materijalima sa kojima analitičar očekuje da radi i koji se koristi za kalibraciju. Standardni uzorak čiji je sastav provjeren od strane neke priznate ustanove za standardizaciju ili grupe laboratorija. Srednja vrijednost rezultata koji je dobiven analizom više, tih, neovisnih laboratorija, smatra se maksimalno točnom vrijednosti čija pouzdanost nije upitna.

TALOŽENJE, TALOG (lat. *sedimentum*), u kemiji provođenje reakcije kojom iz dviju ili više otopljenih tvari nastaje bar jedna koja je u otapalu netopljiva pa s toga iz njega “ispada”, “taloži se” ili “obara”. Npr., ako se pomiješa vodena otopina sode (natrij karbonata) s otopinom kalcij klorida, taloži se netopljivi kalcij karbonat, a u otopini ostaje natrij klorid. *Taložne reakcije* mnogo se upotrebljavaju u analitičkoj kemiji (sedimentacija).

TANDEM SPEKTROMETRIJA MASA. Povezivanjem u jednu liniju dva ili tri spektrometra masa, dobiva se sistem koji se zove tandem spektrometrija masa, čime se otvaraju nove mogućnosti na polju istraživanja, te u metabolizmu lijekova.

TEORIJSKI PLATO, TEORIJSKI TAVAN. Mali dio kromatografske kolone u kome se uspostavlja ravnoteža date supstancije između *pokretne* i *nepokretne* faze, prije nego što mali volumen *pokretne* faze sa svojim dijelom otopljene supstance pređe u susjedni dio kolone, gdje se proces ponavlja, naziva se teorijski plato ili teorijski tavan.

TITRACIJA (titriranje; **franc. titer nasloviti, nazvati**), provedba mjerenja u volumetrijskoj kemijskoj analizi. Pri tome se iz birete dodaje otopini analizirane tvari otopina reagensa poznate koncentracije (titra) do postignuća ekvivalencije. Ekvivalentna (završna) točka može se utvrditi promjenom boje dodanog indikatora, elektrokemijskim metodama (*potencimetrijska* i *konduktometrijska titracija*) ili drugim fizikalnim mjerenjima (utvrđivanjem viskoziteta, temperature, refrakcije, itd). *Nevodena* titracija izvodi se u bezvodnom mediju, uz primjenu drugih otapala.

VALNA DULJINA, prostorni razmak između dva brijega ili dola sinusoidalnog vala zove se *valna duljina λ* .

VALNI BROJ, broj valova na jedinicu dužine u vakuumu. Izražava se u cm^{-1} .

ZASTOR, v. *dijafragma*.

ZRAČENJE (*radijacija*), općenito se pod zračenjem ili radijacijom podrazumijeva bilo koja forma energije koju materijalne čestice ili valovi usmjereno nose kroz prostor. Danas se pod zračenjem najčešće razumiju elektromagnetski valovi, te usmjereni snopovi atomskih i subatomskih čestica.