

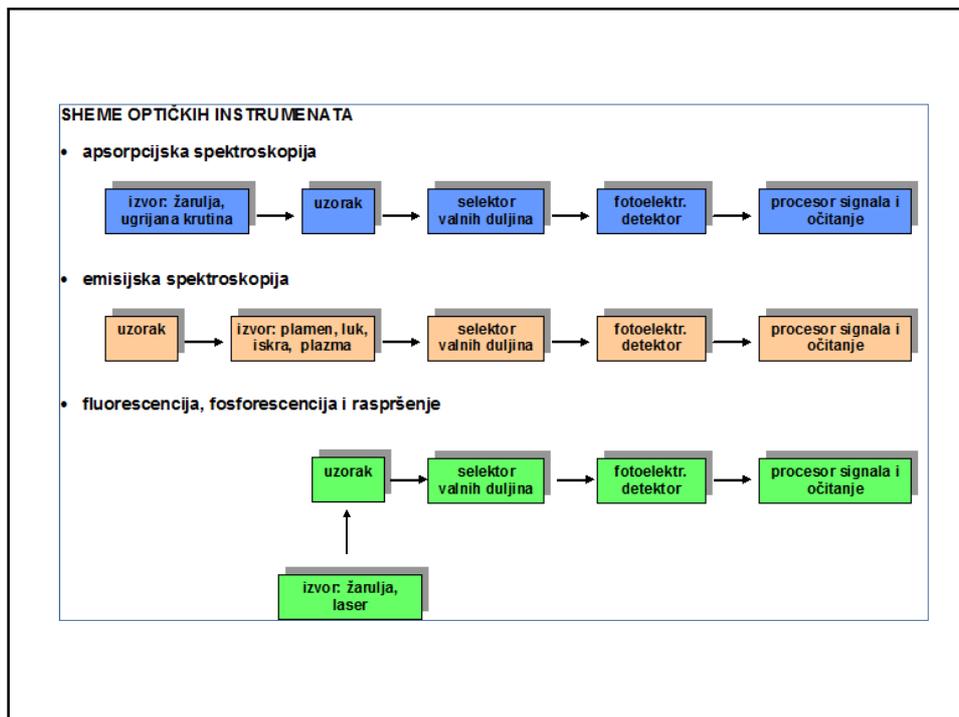
ANALITIČKA KEMIJA II

- ↘ uvodno predavanje
- ↘ općenito - uzorkovanje; norme i standardi; intelektualno vlasništvo
- ↘ BOLTZMANNOVA RAZDIOBA
- ↘ STATISTIKA - osnove
- ↘ EKSTRAKCIJA, KROMATOGRAFIJA - osnove
- ↘ ELEKTROANALITIČKE METODE
- ↘ SPEKTROSKOPIJA - osnove
- ↘ **OPTIČKI INSTRUMENTI - osnove**

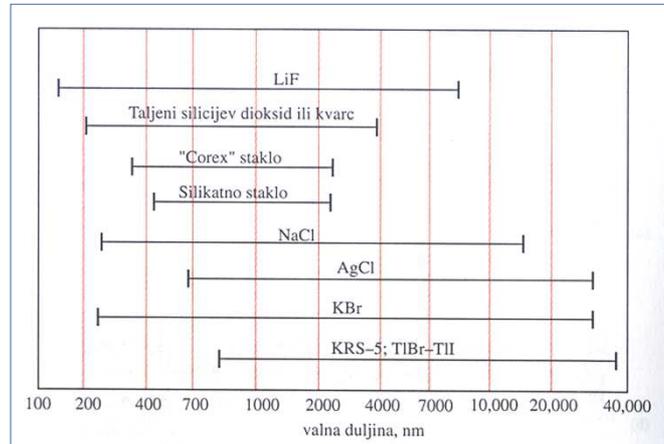
nositelj: prof.dr.sc. P. Novak
sastavila: dr.sc.V. Allegretti Živčić; šk.g. 2012/13.



Monochromator	Double out-of-plane Littrow monochromator
Grating	70x45 nm UV/VIS: 1200 lines/nm, blazed at 250 nm NIR: 300 lines/nm, blazed at 1192 nm
Beam Splitting System	Chopper (30 Hz)
Detectors	R928 PMT NIR: Coated PbS
UV-Vis Limiting Resolution (nm)	0.030
Stray Light (% T) At 220 nm (10 g/L NaI ASTM method)	0.000035 %
Wavelength Range (nm) (N ₂ purge required below 185 nm)	175-3300
Wavelength Accuracy (nm) UV-Vis (656.1 nm) NIR (1312.2 nm)	0.008 0.08
Wavelength Reproducibility (nm) (Peak separation of repetitive scanning of a UV-Vis line source) NIR	0.008 0.022
Photometric Accuracy (Abs) Using Double Aperture Method at 0.3 Abs	0.00011
Photometric Linearity (Abs) UV-Vis(500 nm, 1 second Signal Averaging Time) At 1.0 Abs At 3.0 Abs	0.00012 0.0011
Spectral Bandwidth Accuracy (nm) 0.1	0.11
Photometric Range (Abs) Photometric Display (Abs) %T	7.0 ± 9.99999 ± 200.0000
Photometric Stability	0.00008
Photometric Noise UV-Vis (500 nm) At 0 Abs At 3 Abs	0.000014 0.00010
Compartment Size (WxHxD)	160 mm x 433 mm x 215 mm
Access	top, front and base

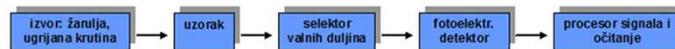


propusna područja materijala za izradbu dijelova optičkih instrumenata

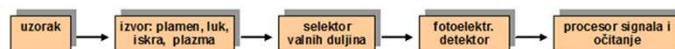


SHEME OPTIČKIH INSTRUMENATA

apsorpcijska spektroskopija



emisijska spektroskopija



fluorescencija, fosforescencija i raspršenje



IZVORI ELEKTROMAGNETSKOG ZRAČENJA

uvjeti kvalitete: **dovoljna snaga**
stabilnost

povoljno mjerenje
i detekcija

dodatno ⇒

razdvajanje u **dva snopa** zračenja

←
direktno na
pretvornik

←
prethodna interakcija
s uzorkom, pa na
drugi pretvornik

alternativa: jedan pretvornik, koji se
naizmjenično ozračava svakim
snopom

omjer izlaza s dva pretvornika je **analitički
parametar** (time se kompenzira efekt fluktuacije
izvora)

KONTINUIRANI IZVORI

- preko cijelog spektralnog područja
- apsorpcijski i fluorescencijski spektri
- *primjena:* **UV/VIS, IR**

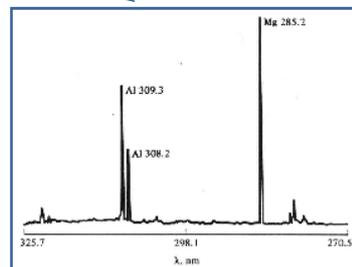
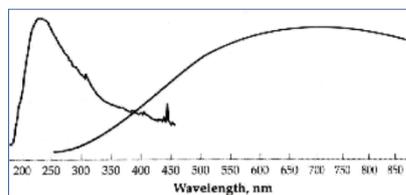
DISKONTINUIRANI ILI LINIJSKI IZVORI

- nekoliko diskretnih linija
- metalne pare, šuplje katode, laseri
- *primjena:* **AAS, Ramanova spektroskopija,
refraktometrija, polarimetrija**

dva osnovna tipa izvora:

kontinuirani (široko područje λ)

linijski (pojedinačne λ)

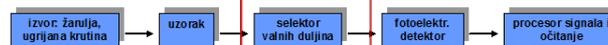


- ⇒ najčešće se temelje na zračenju crnog tijela
- ⇒ sve krutine emitiraju EMZ – intenzitet i valna duljina ovise samo o temperaturi
- ⇒ toplinska pobuda atoma/molekula

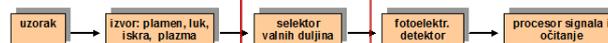
Izvor zračenja	Valno područje, nm	Vrsta spektroskopije
kontinuirani izvori		
kсенonova lampa	250–600	molekulska fluorescencijska; Ramanova
H ₂ i D ₂ lampa	160–380	UV molekulska apsorpcijska
volfram/halogen žarulja	240–2500	UV/VIS/bliski IR molekulska apsorpcijska
volframova žarulja	350–2200	VIS/bliski IR molekulska apsorpcijska
Nernstov štapić	400–20000	IR molekulska apsorpcijska
nikromska žica	750–20000	IR molekulska apsorpcijska
Globar	1200–40000	IR molekulska apsorpcijska
linijski izvori		
lampa sa šupljom katodom	UV/VIS	atomska apsorpcijska; atomska fluorescencijska
bezelektrodna lampa uz pražnjenje	UV/VIS	atomska apsorpcijska; atomska fluorescencijska
lampa s metalnim parama	UV/VIS	atomska apsorpcijska; molekul- ska fluorescencijska; Ramanova
laser	UV/VIS/IR	Ramanova; molekulska apsorpcijska; molekulska fluorescencijska

SCHEME OPTIČKIH INSTRUMENATA

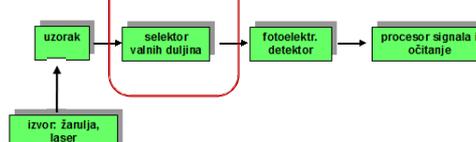
• apsorpcijska spektroskopija



• emisijska spektroskopija



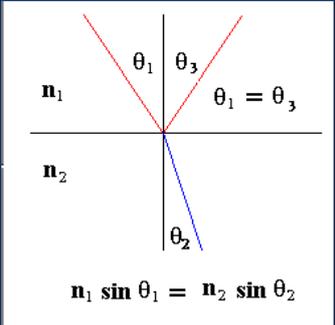
• fluorescencija, fosforescencija i raspršenje



osnovne optičke pojave:

- lom (refrakcija)
- zrcaljenje (refleksija)
- superpozicija
- interferencija
- difrakcija

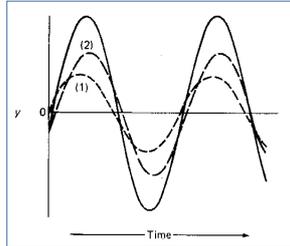
LOM



$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$

REFLEKSIJA (zrcaljenje)

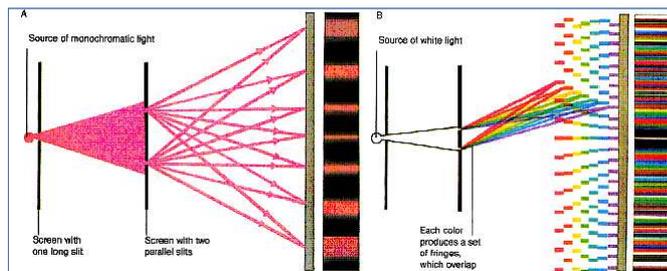
SUPERPOZICIJA



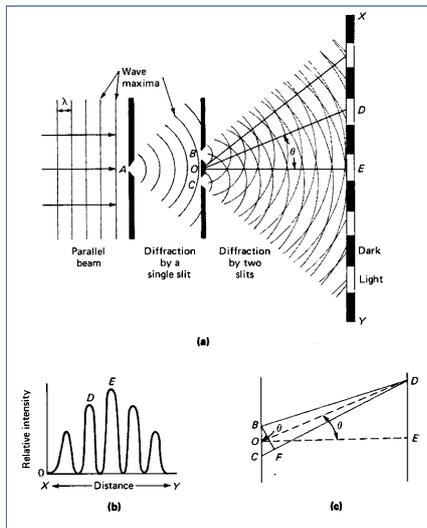
⇒ pri putovanju nekoliko valova prostorom, rezultatni val jednak je zbroju pojedinačnih valova

amplituda: $A_1 < A_2$
 fazni kut: $\phi_1 - \phi_2 = -20^\circ$
 frekvencija: $\nu_1 = \nu_2$
 rezultanta: periodička funkcija
 iste frekvencije ali
 veće amplitude

INTERERENCIJA



- **uvjet:** koherentnost izvora
 - dva izvora moraju imati identične frekvencije i valne duljine
 - fazni odnosi između dva snopa moraju biti vremenski konstantni
- **rezultantni val:**
 - maksimalno pojačanje: valovi u fazi
 - maksimalno slabljenje: razlika u fazi = 180°

DIFRAKCIJA (ogib)

$$\overline{CF} = \overline{BC} \sin \theta$$

- pojačanje za: $\lambda, 2\lambda, 3\lambda, \dots, m\lambda$
 $m = \text{red interferencije}$

na refleksiji, interferenciji i difrakciji temelje se **optičke rešetke**

- **uvjet:** zračenje pada okomito na površinu rešetke
- **d** = razmak između ureza = konstanta rešetke

propusna optička rešetka

opća jednačba za konstruktivnu interferenciju:

$$m\lambda = d \sin \theta$$

refleksijska optička rešetka

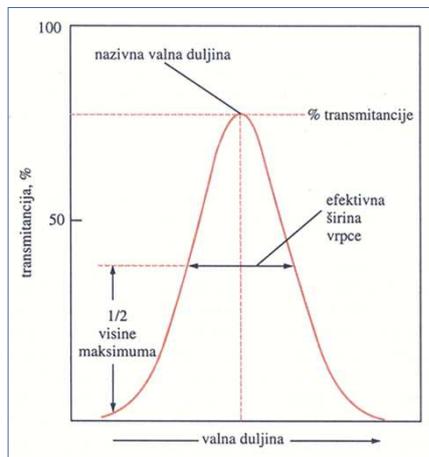
opća jednačba za konstruktivnu interferenciju:

$$m\lambda = d(\sin i + \sin r)$$

SELEKTORI VALNIH DULJINA

idealno ⇒ izdvajanje jedne jedine valne duljine

realno ⇒ Gaussova razdioba valnih duljina oko nominalne (nazivne) valne duljine



veličine koje karakteriziraju selektore valnih duljina:

- nominalna (nazivna) valna duljina (λ)
- efektivna širina vrpce
- transmitancija (% T)

FILTRI

apsorpcijski filtri



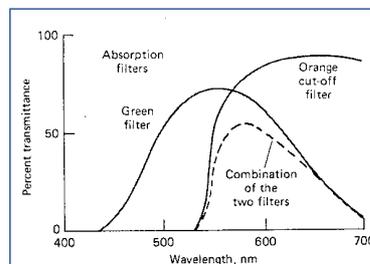
obojeno staklo ili boja suspendirana u želatini smještenoj između staklenih ploča

podjela

propusni ("bandpass")

odsječni ("cutoff")

kombinacija
apsorpcijskih
filtara



interferencijski filtri →

- staklene ploče
- polupropusni metalni filmovi
- propustan dielektrični sloj (CaF_2 , MgF_2)
→ debljina strogo kontrolirana jer određuje valnu duljinu propuštenog zračenja

račun valne duljine:

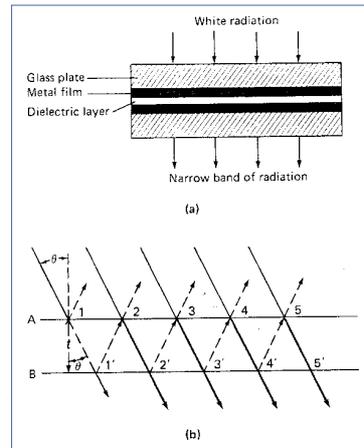
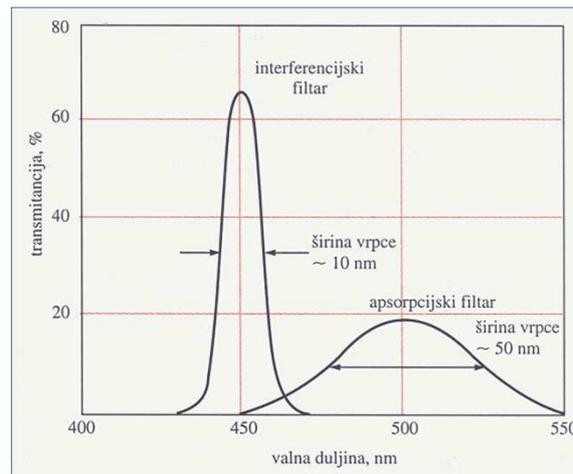
- $t \cos \theta$ = duljina puta zrake između dva sloja
- λ' = valna duljina u materijalu

- uvjet pojačanja: $m\lambda' = 2t \cos \theta$
- za $\theta = 0^\circ \Rightarrow m\lambda' = 2t$
- odgovarajuća λ u zraku: $\lambda = n\lambda'$

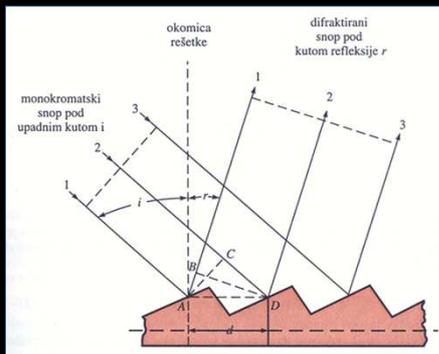
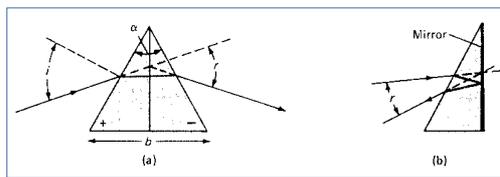
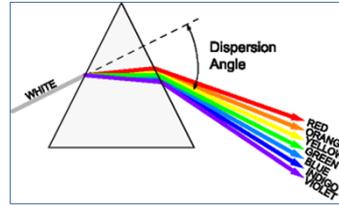
konačan izraz: $m\lambda = 2tn$



m = red interferencije
 n = indeks loma
 t = debljina

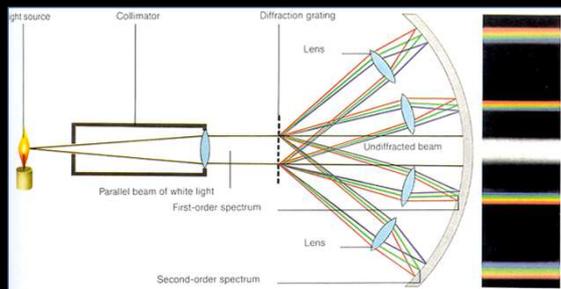
**usporedba značajaka filtara**

PRIZMA



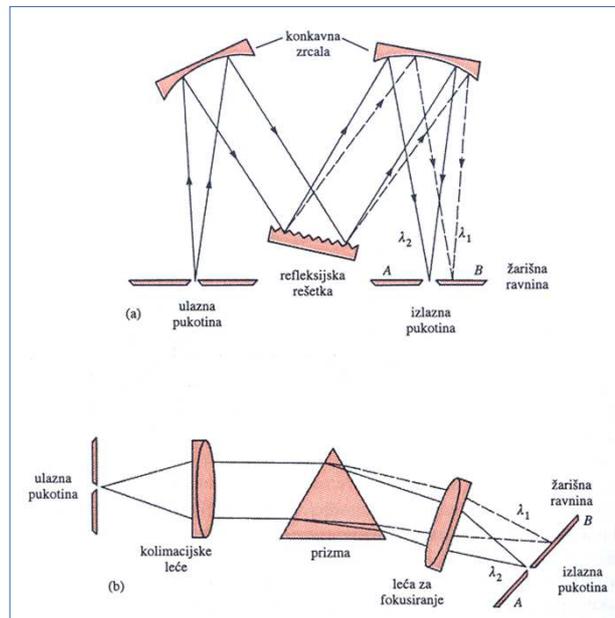
EŠELETNA REŠETKA

PROPUSNA DIFRAKCIJSKA REŠETKA



MONOKROMATORI

- ⇒ ulazna pukotina
- ⇒ kolimacijska zrcala ili leće
- ⇒ disperzni element (prizma, rešetka)
- ⇒ fokusirajuća zrcala (leće)
- ⇒ izlazna pukotina (žarišna ravnina)
- ⇒ ulazni i izlazni prozori (zaštita)

**MOĆ RAZLUČIVANJA**

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$

λ = prosječna valna duljina najbližeg para linija koje se mogu razlučiti
 $\Delta\lambda$ = razlika dvije najbliže valne duljine

PRIZMA ⇒ $R = b \frac{dn}{d\lambda}$ b = širina baze

REŠETKA ⇒ $R = m r$ m = red interferencije
 r = broj ureza

RADNE ZNAČAJKE MONOKROMATORA

kakvoća ovisi o:

- spektralnoj čistoći izlaznog signala
- sposobnosti razlučivanja susjednih valnih duljina
- spektralnoj širini vrpce, i dr.

sposobnost odvajanja (razlučivanja) valnih duljina ovisi o *dispertziji* prizme ili rešetke

linearna disperzija ⇒ promjena λ kao funkcije y (y = udaljenost duž žarišne ravnine; F = žarišna daljina monokromatora) = $dy/d\lambda$

angularna disperzija ⇒ promjena kuta loma ili refleksije s promjenom valne duljine = $dr/d\lambda$

REŠETKA

linearna disperzija ⇒ $D = \frac{dy}{d\lambda} = F \frac{dr}{d\lambda}$

recipročna linearna disperzija →

uobičajen način izražavanja mjere disperzije ⇒

$$D^{-1} = \frac{d\lambda}{dy} = \frac{1}{F} \frac{d\lambda}{dr}$$

$$m\lambda = d(\sin i + \sin r)$$

za $i = \text{konst.}$, diferenciranje ⇒

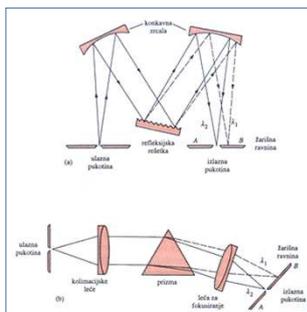
$$\frac{dr}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos r}$$

supstitucijom u gornju jednadžbu i uz uvjet da je $\cos r \approx 1$ (mali kutovi difrakcije) ⇒

$$D^{-1} = \frac{d}{mF}$$

linearna disperzija monokromatora s rešetkom je konstantna

linearna disperzija ⇒ promjena λ kao funkcije y (y = udaljenost duž žarišne ravnine; F = žarišna daljina monokromatora) = $dy/d\lambda$



PRIZMA

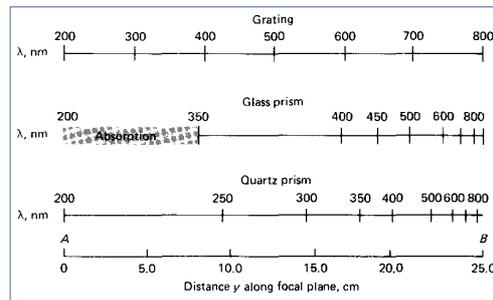
angularna disperzija \Rightarrow promjena kuta loma ili refleksije s promjenom valne duljine = $dr/d\lambda$

$$\text{angularna disperzija} \Rightarrow \frac{dr}{d\lambda} = \frac{dr}{dn} \cdot \frac{dn}{d\lambda}$$

$dr/dn \Rightarrow$ promjena kuta loma kao funkcija indeksa loma materijala prizme (*geometrijska disperzija*)

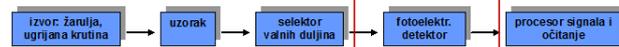
$dn/d\lambda \Rightarrow$ promjena indeksa loma s valnom duljinom (*optička disperzija*)

usporedba disperzije rešetke i prizme



SCHEMA OPTIČKIH INSTRUMENATA

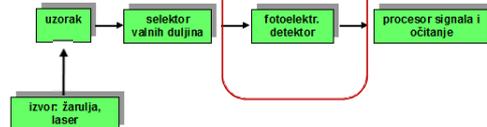
• apsorpcijska spektroskopija



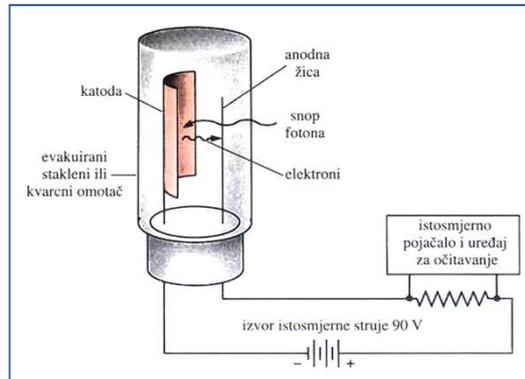
• emisijska spektroskopija



• fluorescencija, fosforescencija i raspršenje

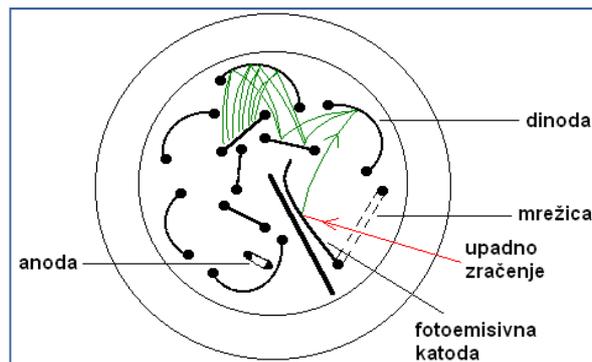


FOTONSKI DETEKTORI



fotocijev

- površina katode – fotoosjetljiva (alkalijski metali, metalni oksidi)
- uz primijenjen potencijal ($\approx 90\text{ V}$) svi emitirani elektroni prelaze na anodu
- fotostruja razmjerna snazi zračenja



fotomultiplikator

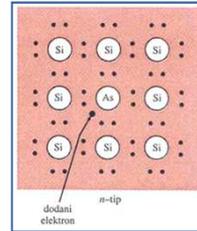
- svaka dinoda ima potencijal pozitivniji od prethodne (90 V)
- ubrzani fotoelektroni izbijaju elektrone sa sljedeće dinode
- ukupno svaki foton proizvede 10^6 - 10^7 elektrona
- skupljaju se na anodi
- veća osjetljivost od fotocijevi

silicijeve fotodiode

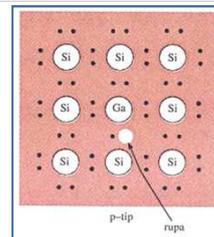
- Si – poluvodič
- 4. skupina – 4 valentna elektrona
- kristal Si – 4 kovalentne veze
- sobna temperatura – toplinska pobuda
- oslobađanje jednog elektrona koji putuje kroz kristal – on ostavlja za sobom pozitivnu “rupu” (pokretnjiva)

obogaćeni silicij

dominantni nositelj vodljivosti → elektron
(negativan naboj – n)



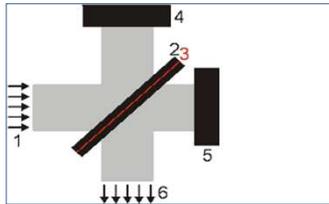
dominantni nositelj vodljivosti → “rupa”
(pozitivan naboj – p)



TOPLINSKI DETEKTORI

- tanka zacrnjena ploha koja apsorbira IR zračenje
- povišenje temperature (neznatno) pretvara se u električni signal
- smješteni u vakuumiranom kućištu zbog izolacije od vanjskog utjecaja
- termoelektrični element = skup termoelektričnih članaka
 - par spojenih različitih metala koji promjenom temperature stvaraju promjenu potencijala
- bolometar – vodljivi element = promjena električnog otpora s temperaturom
 - Ni ili Pt; ili poluvodiči, npr. oksidi nikla ili kobalta = termistori
- pneumatski detektor = cilindrična komora punjena ksenonom
 - crna opna apsorbira IR zračenje i zagrijava plin
 - drugi kraj cilindra ima fleksibilnu opnu koja se pomiče ovisno o promjeni tlaka plina prouzročenog promjenom temperature
- piroelektrični detektor = kristali piroelektričnih tvari (npr. barijev titanat)
 - kristal postavljen između para elektroda – jedna propusna za IR zračenje
 - nastaje temperaturno ovisan napon

MICHELSONOV INTERFEROMETAR



interferometar → optički uređaj koji međusobno dijeli, pomiče i ponovno prekriva snopove zračenja

najjednostavniji → Michelsonov interferometar
 ⇒ upadni paralelni snop zračenja 1 dijeli se na aktivnom sloju 3 djeljitelja 2 u dva ponajbolje jednako intenzivna dijela
 ⇒ jedan se dio reflektira na djeljitelju prema fiksnom zrcalu 4
 ⇒ drugi dio se propušta prema pomičnom zrcalu 5
 ⇒ oba se dijela reflektiraju natrag prema djeljitelju i sjedinjuju
 ⇒ ovisno o položaju pomičnog zrcala oba snopa imaju vremensku razliku odnosno razliku puta

shematski prikaz valova oba snopa zračenja pri izlasku iz interferometra uz fiksno vrijeme i promjenjivi put:

⇒ referentna zraka (sivo) s fiksne strane → ne mijenja se
 ⇒ mjerna zraka (ljubičasto) s promjenjivog zrcala → pomiče se u odnosu na referentnu
 ⇒ oba vala interferiraju u rezultatni val (crveno)

⇒ optička razlika putova jednaka nuli → konstruktivna interferencija → pojačanje
 ⇒ optička razlika putova jednaka polovici valne duljine (pomak zrcala za četvrtinu valne duljine) → destruktivna interferencija → slabljenje

