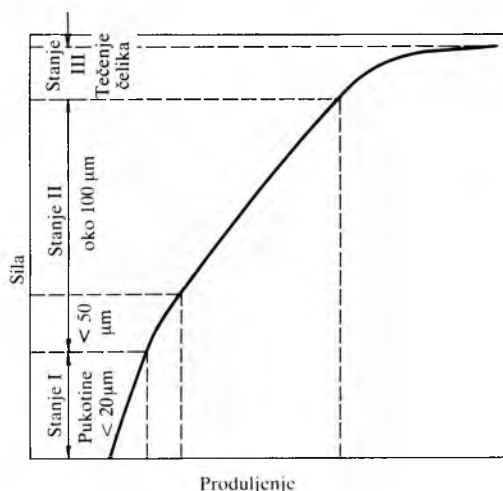


Građenje ferocementom sastoji se od četiri faze: a) postavljanje skeleta (okvirnog sustava) prema obliku buduće konstrukcije, b) postavljanje čeličnih šipki i slojeva mreža na skelet, c) zapunjavanje cementnim mortom (ručno ili pomoću mlaza i d) njegovanje.

Materijali. Osim čeličnih šipki od običnog betonskog željeza, za ferocement se upotrebljavaju različito pletene žičane mreže, istegnute metali ili bušeni tanki limovi. Mort se za zapunjavanje pravi od hidrauličnog cementa i pijeska dobra granulometrijskog sastava, s maksimalnom veličinom zrna obično do 2 mm. Maseni su omjeri cementa i pijeska 1 prema 1,5 do 2,5, a vodocementni je faktor između 0,35 i 0,5. Upotrebljavaju se uobičajeni dodaci betonu, kao plastifikatori i aeranti.

Ponekad se ferocement zapunjava mikroarmiranim mortom. Utiskivanje morta u slojeve mreža treba obaviti vrlo pažljivo da ne zaostanu nikakve šupljine u strukturi ferocementa. To iziskuje pažljiv i relativno dugotrajan rad, pa je takva tehnologija u široj upotrebi u zemljama gdje je radna snaga jeftinija.

Svojstva i primjena ferocementa. Glavne su karakteristike ferocementa velika elastičnost i otpornost na pojavu pukotina. Mnoga svojstva specifična za ferocement proizlaze iz njegove posebne strukture za koju je karakteristična gusta tanka armatura. Tipične su količine armature 400–500 kg/m³, s razmakom između žica od 5–10 mm. Sva mehanička svojstva zavise od međusobnog odnosa smjerova armiranja i smjera djelovanja sila.



Sl. 6. Radni dijagram vlačno opterećenog ferocementnog elementa

Nosivost ferocementnog elementa opterećenog na zatezanje ne zavisi od njegove debljine, jer mort (matrica) ispuca znatno prije nego što popusti element. Prve su pukotine male i raspodijeljene su po cijelom elementu. One, međutim, nisu takve da bi kroz njih prodro korozivni medij i korodirala armatura. Tek nakon povećanog opterećenja povećavaju se širine pukotina (sl. 6). Nosivost na vlak ferocementnog elementa jednaka je nosivosti same armature, tj. umnošku poprečnog presjeka armature u tom smjeru i granične čvrstoće čelika. Kad je ferocement opterećen na tlak, nosivost zavisi od omjera udjela armature i morta u presjeku, ali i od orijentacije presjeka prema smjeru armiranja.

Ferocement se primjenjuje u gradnji čamaca, brodova, silosa, spremnika, krovova posebnih oblika te montažnih elemenata i ćelija.

SPEKTROMETRIJA, grana analitičke kemije koja se bavi dobivanjem informacija o kemijskom sastavu i strukturi tvari na temelju separacije, detekcije i mjerenja energetskih promjena što se događaju u atomnim jezgrama, atomnom elektronskom omotaču ili u molekulama kao rezultat njihove interakcije s elektromagnetskim zračenjem ili sa česticama. Spektrometrija je svaki postupak mjerenja spektra, tj. intenziteta izdvojenih dijelova nekog zračenja u ovisnosti o nekom njegovu svojstvu (energiji, valnoj duljini, frekvenciji). Pritom se *zračenjem (radijacijom)* smatra bilo koji oblik energije koju materijalne čestice ili elektromagnetski valovi usmjereno nose kroz prostor.

Uz spektrometriju se veže niz pojmova od kojih neki, koji se češće susreću, mogu pojmovno izazvati nedoumice. *Spektroskopija* je grana fizike koja se bavi promatranjem, mjerenjem i tumačenjem spektara ili, doslovno, studijem spektara pomoću spektroskopa. Naziv spektroskopija često se susreće u istom značenju kao i naziv spektrometrija, iako je naziv spektroskopija ispravnije upotrebljavati kad promatranje, mjerenje i tumačenje spektara nema za neposredan cilj dobivanje analitičke informacije. Prednost upotrebe naziva spektrometrija podupiru, međutim, sljedeće definicije: *spektrometar* je svaki uređaj koji se primjenjuje u spektrometriji, a *spektroskop* je uređaj kojim se vizualno promatra spektar. Kad se naglašava kemijski aspekt analize spektra, često se upotrebljava izraz *spektrokemijska analiza*. *Spektrofotometrija* (bolje: *spektrometrija apsorpcije*) dio je spektrometrije. To je fotoelektrično mjerenje količine elektromagnetskog zračenja određene valne duljine što ga neka tvar apsorbira. Spektrofotometar (bolje: spektrometar apsorpcije) čest je naziv za instrument koji se upotrebljava u spektrofotometriji. *Spektrografija* je fotografsko bilježenje spektra i dio je spektrometrije. Instrument koji se upotrebljava u spektrografiji naziva se *spektrograf*.

Važnost je spektrometrije u istraživanju i analizi tvari izvanredna. Spektrometrijske tehnike čine najvažniju i najveću skupinu tehnika u instrumentalnoj kemijskoj analizi. One omogućuju dobivanje velikog broja kvalitativnih i kvantitativnih informacija o tvarima, bez obzira da li informacije potječu iz tehnološkog procesa, organizma ili okoliša. Već prema principu na kojem se osnivaju i izvedbi uređaja, spektrometrijske se tehnike mogu primjenjivati u laboratoriju, u industrijskom pogonu (procesna analiza) ili na terenu; mogu služiti za analize *in situ* (bez izdvajanja uzorka), za analize uzoraka različitih karakteristika (s obzirom na količinu i agregatno stanje uzorka, sastav, koncentraciju analita i dr.), za daljinske analize (npr. iz aviona, analiza onečišćenja na površini mora). Granica je identifikacije pojedinih tehnika različita i kreće se u vrlo širokom rasponu, od nekoliko pikograma analita po gramu uzorka (npr. spektrofluorimetrija) do nekoliko grama analita po gramu uzorka.

Začeci spektrometrije povezani su sa zapažanjima u vidljivom dijelu spektra i proučavanjem disperzije. Još je 1666. I. Newton zaključio da se bijela sunčana svjetlost sastoji od svjetlosnih zraka koje se razlikuju po boji, a boja je u vezi s njihovim indeksom loma. Prvi kemijski doprinos razvoju tako začete spektrometrije emisije daje 1762. A. S. Marggraf, koji opaža da natrij i kalij različito boje plamen. Prve korake u proširenju spektralnog područja čine F. W. Herschel (1800), koji na temelju mjerenja temperature Sunčeva zračenja u pojedinim dijelovima spektra zaključuje o postojanju nevidljivog dijela spektra koji se nadovezuje na crveni dio vidljivog spektra (danas poznato kao infracrveno područje), i J. W. Ritter (1801), koji na osnovi njegova djelovanja na srebro-klorid otkriva ultraljubičasto zračenje. U sljedećem razdoblju osim ostalih, važan doprinos daje i J. Fraunhofer, ne samo u proučavanju spektra već i u razvoju optičkih elemenata. W. H. F. Talbot (1825) može se pripisati zasluga za povezivanje prisutnosti nekog spoja s pojavom linije u spektru. Napreduje se korak po korak uz sudjelovanje niza istraživača, pa sredinom XIX. st. postaje jasna identičnost apsorpcijskih linija Sunčeva spektra i emisijskih linija iz plamena, u prvom redu na temelju linije D Sunčeva spektra i žute emisijske linije natrija iz plamena.

Godine 1859. svoje radove objavljuju G. R. Kirchhoff i R. W. Bunsen. Oni u svojim istraživanjima prvi upotrebljavaju spektroskop i smatraju se utemeljiteljima spektrometrije kao instrumentalne analitičke tehnike. Dalji napredak u tom području bio je povezan s otkrivanjem novih kemijskih elemenata pomoću spektrometrije i obilježen je nastojanjima za sve točnijim određivanjem valnih duljina karakterističnih linija elemenata u emisijskom spektru. Zahvaljujući razvoju fotografske tehnike, od 1880. primjenjuje se fotografska registracija spektra. Premda još 1874. J. N. Lockyer začine ideju

LIT.: ACI Manual of Concrete Practice, Part 5. American Concrete Institute, Detroit, Michigan 1987. – A. M. Neville, J. J. Brooks, Concrete Technology. Longman Group UK Ltd., London 1987.

o kvantitativnoj analizi na osnovi emisijskog spektra, tek početkom XX. st. W. N. Hartley, a zatim A. G. Leonard, J. H. Pollok i A. de Gramont razvijaju kvantitativnu analizu. Fotoelektrično mjerenje intenziteta linija uvodi 1929. H. G. Lundegardh. I pored svojih prednosti s obzirom na spektrometriju emisije ultraljubičastog i vidljivog zračenja, spektrometrija emisije rendgenskih zraka pobuđuje prvi interes kao analitička tehnika tek dvadesetih godina XX. st. (Hadding, 1923), da bi glavni razvoj doživjela istom pedesetih godina kada je tehnički razvoj instrumenata omogućio lakši rad u tom području.

Poticaj razvoju spektrometrije apsorpcije dali su svakako rezultati postignuti bezdisperznom tehnikom poznatom kao kolorimetrija. Još je 1838. W. A. Lampadius objavio metodu za određivanje željeza i nikla u kobaltnoj rudi, koja se osnivala na uspoređivanju boja uzorka i standarda. A. Beer 1852. formuliра zakon koji predstavlja temelj spektrometrije apsorpcije. Prvi kolorimetar konstruirao 1853. A. Müller, a konstrukcija prvog uređaja za spektrometriju apsorpcije može se pripisati C. Vierordtu (1870). Zanimljivo je da su spektrometriju apsorpcije za kvantitativnu analizu prvi primijenili J. F. Bahr i R. Bunsen još 1866. godine.

Elektromagnetsko zračenje. Elektromagnetsko je zračenje vrsta energije koja se prenosi kroz prostor najvećom mogućom brzinom. Da bi se okarakterizirala mnoga od svojstava elektromagnetskog zračenja, prikladno je pripisati im i valnu i korpuskularnu prirodu. Međutim, za razliku od drugih valnih pojava, kao što je npr. zvuk, elektromagnetsko zračenje ne zahtijeva tvari medij za svoje prenošenje i prolazi kroz vakuum.

Valna svojstva. Elektromagnetsko je zračenje prikladno promatrati kao izmjenično električno polje u prostoru; električnom polju pridruženo je, ali pod pravim kutom, magnetsko polje (v. *Optika*, TE 9, str. 654). Valni se karakter elektromagnetskog zračenja može opisati valnim parametrima: frekvencijom ν , brzinom širenja vala v , valnom duljinom λ i valnim brojem $\tilde{\nu}$. **Frekvencija** je omjer broja valova koji prolaze nekom točkom i vremena. Ona ovisi o izvoru zračenja, a ne ovisi o mediju kojim se zračenje širi. Suprotno tomu, **brzina širenja vala**, koja se definira kao brzina kojom se fronta vala giba kroz medij, ovisi i o frekvenciji i o mediju. **Valna duljina** je razmak između dvaju susjednih minimuma ili maksimuma vala. Množenje frekvencije s valnom duljinom daje brzinu širenja:

$$v = \nu \lambda. \quad (1)$$

Brzina širenja elektromagnetskog zračenja u vakuumu neovisna je o frekvenciji i ima maksimalnu vrijednost, a označava se simbolom c i iznosi po definiciji $2,99792458 \cdot 10^8$ m/s. U svakom je drugom mediju brzina širenja zračenja manja zbog interakcije zračenja i tog medija. Budući da je frekvencija zračenja neovisna o mediju i određena je izvorom zračenja, valna se duljina mora smanjiti kad zračenje iz vakuuma ulazi u neki medij. **Valni broj** σ recipročna je vrijednost valne duljine, a njegov je odnos prema ostalim valnim parametrima:

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{v}. \quad (2)$$

Tok (snaga, fluks) zračenja Φ omjer je energije zrake i vremena, a izražava se jedinicom W (vat). **Jakost (intenzitet) zračenja** I odnosi se na točkasti izvor zračenja i omjer je snage i prostornog kuta, a izražava se jedinicom W/sr. Tok i jakost često se pogrešno upotrebljavaju kao sinonimi. Jakost zračenja, pa tako i snaga zračenja, razmjerni su kvadratu amplitude vala. **Ozračenje (iradijancija)** E odnosi se na prijemnik zračenja. To je omjer snage zračenja i ozračene površine, a izražava se jedinicom W/m².

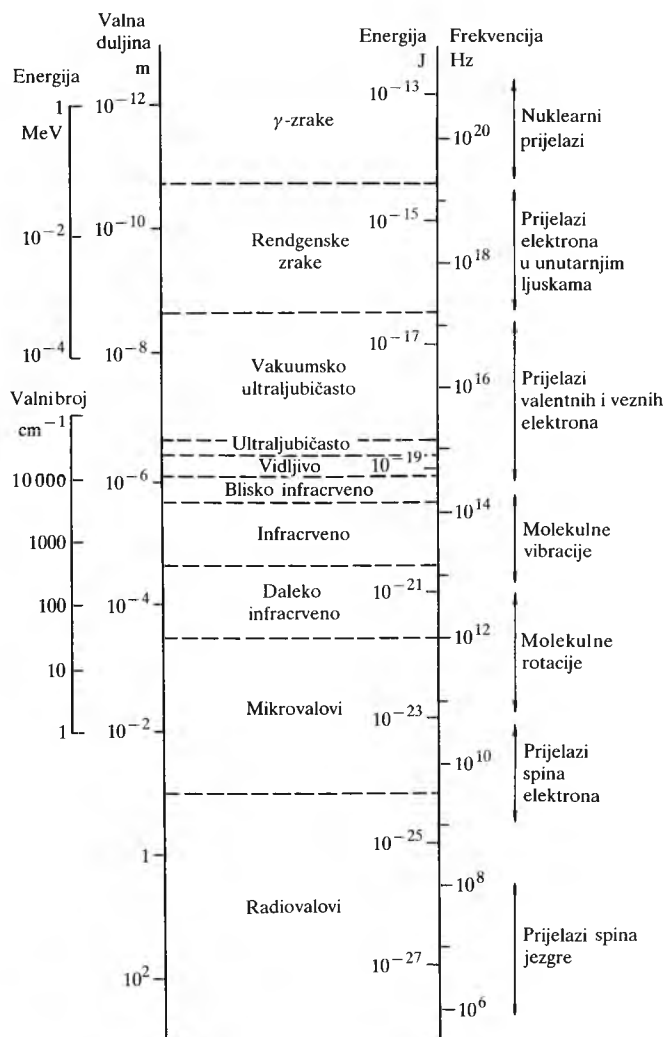
Elektromagnetski valovi mogu pod određenim uvjetima djelovati jedan na drugi, pri čemu nastaje superpozicija koja rezultira pojačavanjem ili slabljenjem njihova intenziteta, što ovisi o fazama valova koji čine rezultirajući val. Ta je pojava poznata kao **interferencija**. Elektromagnetsko se zračenje normalno širi pravocrtno. Međutim, kad zraka prolazi preko oštrog ruba ili kroz uski otvor, dio te zrake pojavljuje se u području koje je u sjeni objekta koji se nalazi na putu zrake. Ta se pojava naziva **ogib** ili **difrakcija**.

Korpuskularna svojstva. Elektromagnetsko se zračenje može promatrati kao diskretne čestice energije koje se nazivaju **fotoni (kvanti)**. Linijski i vrpčasti spektri dokazuju

postojanje kvantiziranih energetske stanja tvari i interakciju kvantizirane energije zračenja i tvari. Količina energije koju prenosi foton ovisi o frekvenciji zračenja i dana je izrazom

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

gdje je E energija, h Planckova konstanta ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Js), a ν frekvencija zračenja. Elektromagnetsko zračenje može imati veću ili manju snagu, što ovisi o omjeru količine fotona prema površini i vremenu, ali količina energije E po fotonu uvijek ostaje ista za određenu frekvenciju zračenja.



Sl. 1. Spektar elektromagnetskog zračenja

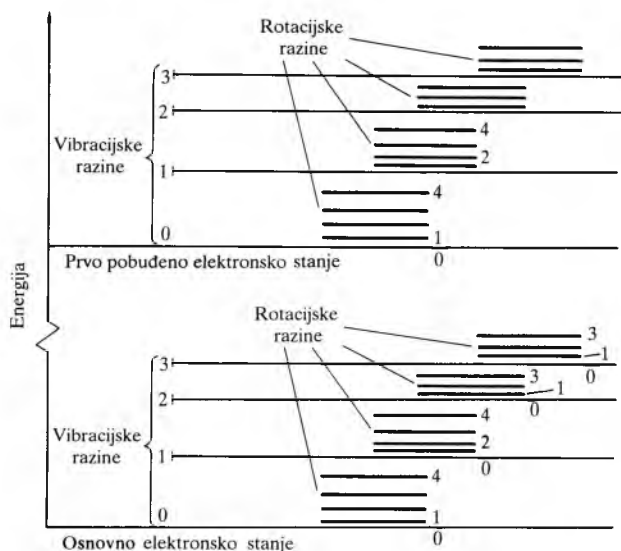
Energije elektromagnetskog zračenja, a i pripadne valne duljine i frekvencije, pokrivaju širok raspon vrijednosti, što pokazuje elektromagnetski spektar (sl. 1). Na slici su navedeni atomni i molekularni procesi s kojima je povezana apsorpcija i emisija elektromagnetskog zračenja. Elektromagnetski se spektar dijeli u više područja, premda je samo elektromagnetsko zračenje u osnovi isto u čitavu elektromagnetskom spektru. Ta je podjela umjetna i osniva se jedino na razlikama u instrumentaciji potrebnoj za proizvođenje i detekciju zračenja dane frekvencije, no i pored toga granice tako definiranih područja nisu oštre.

Energija atoma i molekule. Ukupna energija atoma ili molekule uključuje doprinose iz nekoliko izvora: iz unutrašnjosti jezgre, od interakcija elektrona i jezgre, od spina elektrona i jezgre, od vibracijskih i rotacijskih gibanja molekula i od translacijskoga gibanja atoma i molekula kroz prostor. Svi su ti oblici energije diskontinuirani ili kvantizirani. Prema kvantnoj teoriji, za svaki oblik energije može atom ili

molekula postojati u određenim, diskretnim, stanjima energije (kvantiziranim razinama), koja su definirana nizom kvantnih brojeva i u skladu s nizom matematičkih pravila. Iznosi različitih oblika energije i razlike među susjednim razinama znatno variraju, a mogu se prikazati ovim nizom: ΔE elektrona $> \Delta E$ vibracije $> \Delta E$ rotacije $> \Delta E$ elektronskog spina $> \Delta E$ spina jezgre. Razlike među razinama energije translacije ekstremno su malene i nisu važne za spektrometriju. Niz razina energije koji zaposjeda atom ili molekula pod okolnim uvjetima određen je pravilima kvantne teorije i Boltzmannovom jednadžbom. Prema toj jednadžbi relativna je napučenost razina energije:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (4)$$

gdje je n_1 i n_2 broj čestica (atoma, iona ili molekula) u stanju energije E_1 odnosno E_2 , ΔE razlika energija među tim razinama, g_1 i g_2 statističke težine tih razina, k Boltzmannova konstanta ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K), T termodinamička temperatura. Razlikuju se razina osnovnog stanja i više razine, koje se nazivaju razine pobuđenog stanja. Dio rasporeda energetskih razina prikazuje sl. 2.



Sl. 2. Različite energije elektrona, vibracija i rotacija molekula (prikaz nije u mjerilu i prikazane su samo prve dvije razine energije elektrona)

Interakcija zračenja i tvari. Mehanizmi su interakcije elektromagnetskog zračenja i tvari raznoliki i odvijaju se uz promjenu energije tvari (apsorpcija i emisija) ili uz promjenu smjera ili svojstva zračenja (lom, odbijanje, raspršivanje, interferencija, ogib i polarizacija). Kad zračenje dospje do površine djelića tvari, električni vektor elektromagnetskog zračenja stupa u interakciju s atomima i molekulama. Priroda interakcije ovisi o svojstvima tvari, pa zračenje može biti propušteno, apsorbirano, odbijeno ili raspršeno.

Brzina kojom zračenje prolazi kroz neku propusnu tvar (medij) manja je od brzine u vakuumu i ovisi o vrsti i koncentraciji prisutnih atoma, iona ili molekula. Ona je posljedica takve interakcije zračenja i tvari pri kojoj ne nastaje trajniji prijenos energije, pa nema ni promjene frekvencije. *Indeks loma* kod neke frekvencije medija mjera je njegove interakcije sa zračenjem i definiran je izrazom

$$n = \frac{c}{v}, \quad (5)$$

gdje je c brzina rasprostiranja zračenja u vakuumu, a v brzina u nekom mediju. Proces *propuštanja* (*transmisije*) elektromagnetskog zračenja može se pripisati izmjeničnom električnom polju zračenja koje uzrokuje oscilaciju elektrona s obzirom na njihovu tešku jezgru, što ima za posljedicu periodičnu polarizaciju čestica. Pod uvjetom da ne nastaje apsorpcija, energija potrebna za polarizaciju samo se trenutno zadržava

($10^{-14} \dots 10^{-15}$ s) i reemitira bez promjene kad se tvar vraća u izvorno stanje. Budući da u tom procesu nema čiste promjene energije, frekvencija se emitiranog zračenja ne mijenja, ali se brzina smanjuje. Zato se propuštanje kroz neki medij može promatrati kao stupnjeviti proces u kojem atomi, ioni ili molekule što osciliraju služe kao posrednici.

Promjena indeksa loma tvari s promjenom frekvencije ili valne duljine naziva se *dispersija*. Za krivulje disperzije tipična su dva područja: područje normalne disperzije, u kojem indeks loma postepeno raste s porastom frekvencije, i područje anomalne disperzije, u kojem se indeks loma naglo mijenja. Krivulje disperzije važne su pri izboru materijala za optičke komponente instrumenata. Tvari koje pokazuju normalnu disperziju u području upotrebljivih valnih duljina najprikladnije su za izradbu leća, dok su tvari s velikim indeksom loma i jako ovisnim o frekvenciji prikladne za izradbu prizama.

Kad zračenje prolazi iz jedne sredine u drugu različite optičke gustoće, smjer se zrake naglo mijenja zbog razlike u brzini širenja zračenja u tim dvjema sredinama. Veličina tog *loma zrake* (*refrakcija*) dana je izrazom:

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{v_1}{v_2}, \quad (6)$$

gdje su θ_1 i θ_2 upadni kut i kut loma mjereni prema okomici na granicu dviju sredina različite fizikalne gustoće, n_1 i n_2 indeksi loma dviju sredina, a v_1 i v_2 brzine u tim sredinama.

Pri prolasku zračenja kroz propusni sloj krutine, kapljevine ili plina neke frekvencije mogu biti selektivno uklonjene procesom koji se naziva *apsorpcija*. Tada se energija zračenja prenosi na atome ili molekule uzorka, što ima za posljedicu prevođenje tih čestica iz osnovnoga u pobuđeno stanje. Atomi, molekule ili ioni imaju vrlo velik broj diskretnih, kvantiziranih razina energije, a zračenje se može apsorbirati samo kad se energija pobuđujućeg fotona točno podudara s razlikom energije između osnovnog stanja i jednog od pobuđenih stanja apsorbirajuće vrste (čestice). Ako su E_1 i E_2 energije dviju razina (pri čemu je $E_2 > E_1$), a ΔE razlika među njima, frekvencija zračenja koje stupa u interakciju bit će

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu. \quad (7)$$

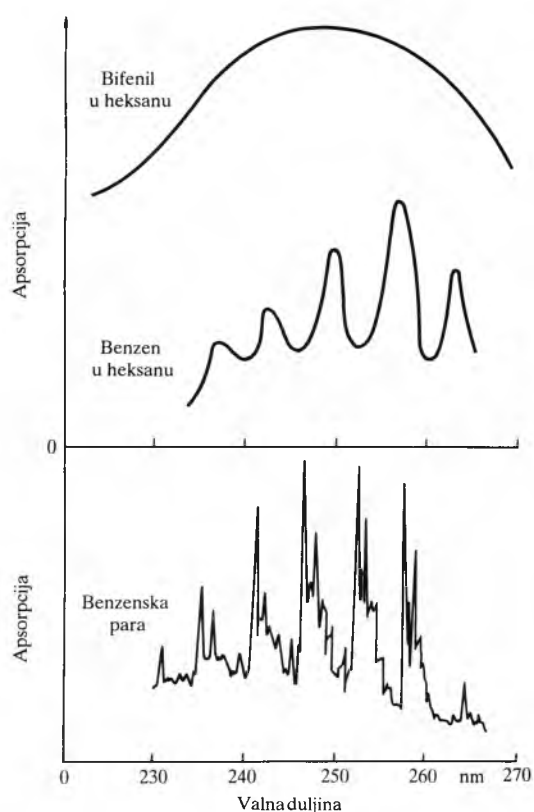
Pobuđeni atomi i molekule žive relativno kratko i teže da se vrate u osnovno stanje nakon $\sim 10^{-8}$ sekundi. Energija oslobođena u tom procesu najčešće se očituje u sustavu kao toplina. Pobuđene vrste mogu biti podvrgnute kemijskoj promjeni koja troši energiju (fotokemijska reakcija), ili zračenje može biti reemitirano (*fluorescencija* ili *fosforescencija*).

Budući da su razlike među kvantiziranim razinama energije jedinstvene za svaku kemijsku vrstu, studij frekvencija apsorbiranog zračenja omogućuje karakterizaciju konstituenta u uzorku tvari. U tu se svrhu eksperimentalno utvrđuje smanjenje snage zračenja (*apsorbancija*) u ovisnosti o valnoj duljini ili frekvenciji (*apsorpcijski spektar*, sl. 3). Opći oblik apsorpcijskog spektra može biti vrlo različit, što ovisi o složenosti, fizikalnom stanju i okolišu apsorbirajuće vrste. Prikladno je razlikovati dva tipa apsorpcijskih spektara, tj. spektre koji su rezultat atome ili pak molekularne apsorpcije. Neovisno o području valnih duljina, spektri atomne apsorpcije tipično se sastoje od ograničena broja vrlo oštih maksimuma (linija), dok su spektri molekularne apsorpcije često karakterizirani apsorpcijskim vrpčama (skupovima linija i skupovima vrpca), koje se protežu preko šireg područja valnih duljina.

Odbijanje (*refleksija*) nastaje kad zračenje pada na granicu dvaju medija različitih indeksa loma. *Reflektancija* (ρ) definira se kao omjer toka odbijenog zračenja Φ_r i toka upadnog zračenja Φ_i u najjednostavnijem primjeru okomitog upadanja monokromatskog zračenja na ravnu površinu neapsorbirajućeg medija:

$$\rho = \frac{\Phi_r}{\Phi_i} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}, \quad (8)$$

gdje su n_1 i n_2 indeksi loma dvaju medija. Kvaliteta površine utječe na odbijanje, pa uobičajeni zakon jednakih kutova upada i odbijanja vrijedi samo za pravilno odbijanje s glatke površine. Nepravilne površine pridonose difuznom odbijanju. Kad zračenje pada pod kutom na granicu medija, reflektancija se mijenja s kutom upada, a nastaje također polarizacija zrake i promjena u fazi, što se može zanemariti ako je zanimljiva samo ukupna reflektancija. Gubici se zbog odbijanja s površine stakla ili kremenja praktično ne mijenjaju s porastom kuta upada sve do 60° , pa npr. za staklo ($n \sim 1,5$) iznose $\sim 4\%$. Pod određenim uvjetima zračenje uopće ne prolazi kroz granicu dvaju transparentnih medija, već se potpuno odbija (*totalna refleksija*). To se događa kad zraka udara u granicu medija manjeg indeksa loma pod kutom većim od kritičnoga. *Kritični kut* jest onaj pri kojemu je prolazna zraka paralelna s granicom dvaju medija, pa snaga prolaznog zračenja praktično pada na nulu. U optičkim sustavima totalna unutarnja refleksija ima svoju primjenu, među ostalim, u prizmama koje totalno reflektiraju i u optičkim vlaknima (v. *Staklo*).



Sl. 3. Apsorpcijski spektri

Propuštanje zračenja već je opisano kao trenutno zadržavanje energije zračenja koje uzrokuje polarizaciju čestice, nakon koje slijedi reemisija u svim smjerovima uz povratak čestice u prvobitno stanje. Kad su čestice s obzirom na valnu duljinu zračenja malene, destruktivna interferencija uklanja gotovo sve reemitirano zračenje, osim onoga koje putuje u smjeru izvorne zrake, te vrlo malog dijela zračenja koje se propušta pod svim kutovima s obzirom na originalnu zraku (*raspršeno zračenje*), a kojemu jakost raste s veličinom čestica. Kad su čestice koloidne veličine, raspršivanje postaje dovoljno intenzivno da se može vidjeti prostim okom (*Tyndallov efekt*). Raspršivanje koje uzrokuju molekule ili nakupine molekula kojima su dimenzije mnogo manje od valne duljine zračenja naziva se Rayleighovo raspršivanje. Jakost toga raspršenog zračenja jako ovisi o valnoj duljini (obrnuto je razmjerno četvrtoj potenciji) te o polarizabilnosti i veličini čestice. Ako upadno zračenje pripada vidljivom ili ultraljubičastom području spektra, može se raspršiti i pritom

pretrpjeti kvantiziranu promjenu energije (*Ramanovo raspršivanje*). Te promjene potječu od prijelaza među vibracijskim i rotacijskim razinama energije u molekuli i posljedica su polarizacijskih procesa.

Elektromagnetsko zračenje nastaje kad se čestica više energije (atom, ion, molekula) vraća na razinu niže energije ili u svoje osnovno stanje (*emisija zračenja*). Razlikuju se tri tipa emisijskih procesa: emisija iz radioaktivne jezgre, emisija nakon apsorpcije elektromagnetskog zračenja (npr. ultraljubičastog zračenja) i emisija nakon neelektromagnetske pobude (npr. zagrijavanje u električnom luku ili u plamenu).

Jezgre tvari koje su prirodno radioaktivne ili su učinjene takvima (npr. bombardiranjem neutronima) mogu se spontano raspadati uz emisiju γ -zračenja visoke energije.

Kako je već navedeno pri razmatranju apsorpcije, tvar se iz pobuđenog stanja brzo vraća u osnovno stanje uz oslobađanje viška energije u obliku topline koja je rezultat kolizijskih procesa dezaktivacije molekula. Neke se molekule (oko 5–10%) dezaktiviraju jednim od emisijskih mehanizama: rezonantnom, fluorescentnom ili fosforescentnom emisijom. *Rezonantna emisija* vrlo je rijetka pojava koja nastaje kad se atom ili molekula koja je apsorbirala upadno zračenje izravno vraća u osnovno stanje uz emisiju zračenja iste frekvencije kao što je ona apsorbiranog zračenja. Ta je vrsta emisije ograničena gotovo jedino na sustave izoliranih atoma, gdje postoji mala ili nikakva mogućnost da pobuđena vrsta kolidira s drugom tvari prije emisije. *Fluorescentna* i *fosforescentna emisija* vremenski su pomaknute reemisije veće valne duljine od one apsorbiranog zračenja jer se dio energije gubi drugim oblicima dezaktivacije. Općenito je posljedica apsorpcije elektromagnetskog zračenja vibracijsko i elektronsko pobuđivanje molekule, pa ako tvar ima jedno pobuđeno elektronsko stanje stabilnije nego obično, pobuđena vrsta ima vremena za vibracijsku dezaktivaciju kolizijom sa susjednim vrstama. Kad molekula jednom dospije u osnovno vibracijsko stanje, ona često prelazi u osnovno elektronsko stanje uz emisiju preostale energije. Fluorescencija i fosforescencija obično se međusobno razlikuju po vremenu koje protekne između apsorpcije i emisije. Taj je vremenski pomak $10^{-4} \dots 10^{-8}$ s za fluorescenciju, a $10^{-4} \dots 10$ s i više za fosforescenciju. Fluorescencija se zato može smatrati praktično trenutnom reemisijom koja prestaje kada se ukloni izvor elektromagnetskog zračenja. Njena je pojava vezana za apsorpciju elektromagnetskog zračenja visoke energije (rendgensko zračenje i ultraljubičasto zračenje), a javlja se u području rendgenskog zračenja, ultraljubičastog i vidljivog zračenja.

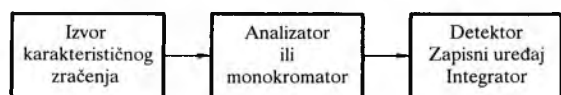
Najvažniji tipovi emisijskih spektara osnivaju se na pobudi atoma i molekula primjenom drugih oblika energije različitih od energije elektromagnetskog zračenja. To je u prvom redu pobuđivanje električnom i toplinskom energijom.

Kad su čestice koje zrače jedna od druge dovoljno udaljene, ponašaju se kao nezavisna tijela i često proizvode zračenje koje se sastoji od razmjerno malo specifičnih valnih duljina. Spektar koji nastaje kao rezultat takva zračenja diskontinuiran je i naziva se *linijski spektar*. *Kontinuirani spektar*, nasuprot tomu, jest onaj u kojem se pojavljuje mnoštvo linija u znatnom dijelu spektralnog područja, pa su pojedinačne linije međusobno vrlo blizu i slabo razlučive. Linijski spektri potječu od atoma i jednostavnih molekula, npr. u plinovitom stanju, dok kontinuirani spektri potječu ili od složenih molekula s mnogo bliskih energetske stanja, ili od krutina ili kapljevina, u kojima su atomi toliko blizu da se ne mogu nezavisno ponašati. Kontinuirani spektri mogu također potjecati od promjena energije čestica s nekvantiziranom kinetičkom energijom (npr. oslobođeni elektron). Obje su vrste spektara važne u spektrometriji. U tehnikama koje se osnivaju na interakciji elektromagnetskog zračenja i tvari upotrebljavaju se izvori koji daju kontinuirani spektar, dok su linijski spektri važni za identifikaciju i određivanje vrsta koje emitiraju zračenje.

Spektrometrijska analiza i instrumentacija. Čak i za najjednostavnije spojeve postoji mnogo energetskih razina, pa tako i mnogo mogućih energetskih prijelaza. Ti su prijelazi

povezani s različitim procesima u atomima i molekulama, a uključuju energetske promjene vrlo različitih iznosa. Tako zračenje može biti apsorbirano ili emitirano preko čitava područja elektromagnetskog spektra, od radiovalova niske energije do γ -zračenja visoke energije. Već prema prirodi zahtijevane analitičke informacije i mogućnostima instrumentacije studij elektromagnetskog spektra usmjeruje se na uže područje, odnosno na pojedine atomske i molekularne procese. Skup energetskih razina koje pripadaju nekoj tvari jedinstvena je karakteristika te tvari i određuje frekvenciju elektromagnetskog zračenja koje može biti apsorbirano ili emitirano. To omogućuje dobivanje informacija o sastavu i strukturi uzorka na temelju položaja i intenziteta linija ili vrpca, katkad i nekih drugih karakteristika spektra, npr. multipletnosti u spektrometriji nuklearne magnetske rezonancije ili stupnja polarizacije u Ramanovoj spektrometriji. Veličina odziva spektrometra, npr. intenzitet emitirane linije, u neposrednoj je vezi s brojem atoma i molekula podvrgnutih promjeni energije, što omogućuje kvantitativnu analizu. Broj i intenzitet linija koje se mogu pojaviti u spektru ovisi o napućenosti energetskih razina s kojih se događaju prijelazi i o kvantnomehaničkim pravilima selekcije.

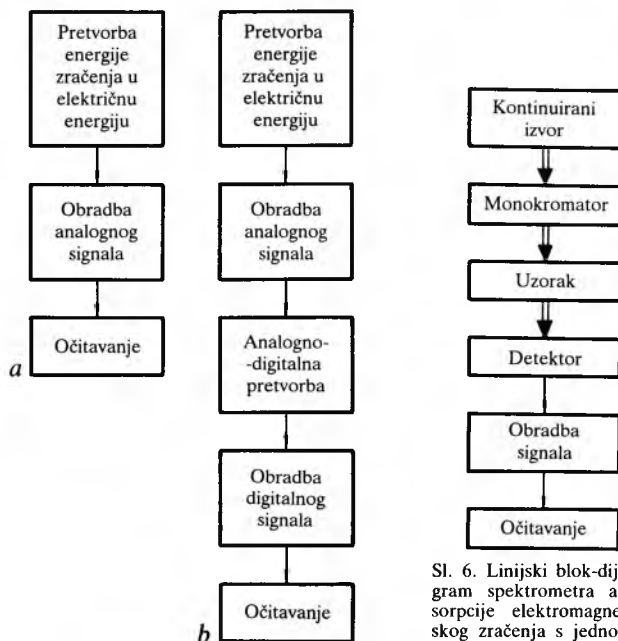
Konstrukcije instrumenata koji se upotrebljavaju u različitim granama spektrometrije, iako na prvi pogled vrlo različite, mogu se sustavnim pristupom svesti na jednostavan zajednički oblik i prikazati blok-dijagramom (sl. 4). Temeljne su funkcije svakog spektrometra: proizvodnje zračenja kojemu je frekvencija u skladu s promjenama energije u uzorku, spektralno ispitivanje zračenja radi kvalitativne analize uzorka te mjerenje jakosti zračenja odabranih frekvencija radi kvantitativne analize uzorka. Već prema spektrometrijskoj tehnici uzorak može sam ispunjavati funkciju izvora karakterističnog zračenja, može biti smješten između izvora i analizatora ili između analizatora i detektora.



Sl. 4. Temeljne jedinice spektrometra

Glavni su koraci spektrometrijskog mjerenja generiranje signala, njegovo detektiranje i/ili pretvorba, pojačanje, procesiranje ili modifikacija te izlaz ili očitavanje. *Signal* je u spektrometriji snop zračenja koje nosi informaciju o uzorku, a *informacija* je promjena koja nastaje kao rezultat interakcije uzorka i zračenja koje dolazi iz vanjskog izvora, ili je to neka karakteristika zračenja generiranog u uzorku nakon dovodenja nekog oblika energije. Signal u obliku snopa zračenja detektira se i, u pravilu, pretvara u električni signal (najčešće strujni ili naponski, jer se takvi signali pomoću elektronike lako modificiraju i pojačavaju), a zatim se električni signal pojačava prema potrebi. Procesiranje ili modificiranje signala sve je češće u spektrometrijskoj instrumentaciji, a taj korak, osim pretvorbe signala u oblik prikladan za pokretanje ili rad naprave za očitavanje (npr. zapisnog uređaja), često uključuje i preračunavanje sirovih podataka što ih nosi signal u potreban oblik informacije (npr. u koncentraciju). Već prema namjeni izlazni se signal očitava na napravi za očitavanje ili se vodi na drugo mjesto (upravljačko mjesto u procesu, centralni kontrolni laboratorij, dalja obradba na računaru i pohrana i dr.). Razina informacije ovisi o prethodnoj obradbi. Tako, npr., informacija može biti prezentirana kao iznos apsorbancije, pri višem stupnju obradbe kao koncentracija, a pri još višem kao statistički obrađena informacija u sklopu ostalih relevantnih informacija. Očitavanje može biti zapisnog i pokaznog tipa, a informacija u oba slučaja može biti u digitalnom ili analognom obliku (sl. 5). Tako je, npr., otklon kazaljke na mjernom instrumentu analogni pokaz, a spektrogram analogni zapis. Prilikom svakog mjerenja nisu potrebni svi koraci, a nije ni svaki korak nužno povezan s posebnim modulom ili sklopom instrumenta. Često pojedini modul ili sklop preuzima više funkcija. Tako, npr., fotomultiplikatorska

cijev detektira zračenje, pretvara ga u električni (strujni) signal i pojačava taj signal. Kao i druge instrumentalne tehnike, tako su i spektrometrijske tehnike relativne, što znači, za razliku od apsolutnih tehnika, kao što je npr., gravimetrijska analiza, da zahtijevaju uspoređivanje poznatog i nepoznatog uzorka. To se uspoređivanje može provesti pri svakom mjerenju, zatim na temelju kalibracije instrumenata za seriju mjerenja ili na temelju kalibracijske krivulje. Za uspoređivanje se upotrebljavaju standardni uzorci koji se mjere pod istim uvjetima kao i nepoznati uzorci. Sve varijable koje utječu na vrijednost fizikalnog svojstva ili na opažanje te vrijednosti moraju biti upravljane ili na neki način uzete u obzir. Kalibracijske se krivulje dobivaju serijom mjerenja na standardnim uzorcima i omogućuju otklanjanje utjecaja varijabli kojima se veličina ne može lako ocijeniti ili kojima pomaci ne mogu biti prikladno kontrolirani. Varijable se također mogu mijenjati od mjerenja do mjerenja, pa se tada upotrebljavaju tzv. slijepi uzorci, u pripremi identični nepoznatim uzorcima, samo ne sadrže analit.



Sl. 5. Tipična mjerna shema očitavanja analognog signala. a u analognom obliku, b u digitalnom obliku

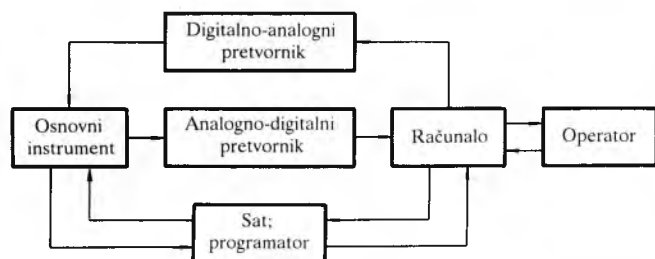
Sl. 6. Linijski blok-dijagram spektrometra apsorpcije elektromagnetskog zračenja s jednom zrakom (dvostruka strelica prikazuje tok zračenja, a jednostruka tok signala)

Spektrometri se prema rasporedu jedinica koje obavljaju temeljne funkcije mogu svrstati u one s jednom i s dvije zrake. U spektrometru s jednom zrakom jedinice su poredane u nizu i zračenje, odnosno signal, putuje od jedne jedinice do druge, što se može jednostavno prikazati linijskim blok-dijagramom (sl. 6). U spektrometru s dvije zrake tok se zračenja dijeli. Slijepi se uzorak stavlja u jedan snop, a nepoznati uzorak u drugi, što omogućuje njihovu istodobnu usporedbu. Stoga se u spektrometrima s dvije zrake, za razliku od onih s jednom, ne mora dva puta mjeriti da bi se dobio jedan analitički podatak. Obje konstrukcije imaju prednosti i nedostatke, ali će konstrukcija s dvije zrake svakako imati prednost kad su varijable koje utječu na mjerenje samo djelomično pod kontrolom, jer se smanjuju pogreške nastale zbog promjena napona, intenziteta izvora, odziva detektora i sl. Konstrukcija s dvije zrake upotrebljava se također kad se zahtijeva upotreba zapisne sprave i automatsko djelovanje, te kad je poželjno diferencijalno mjerenje.

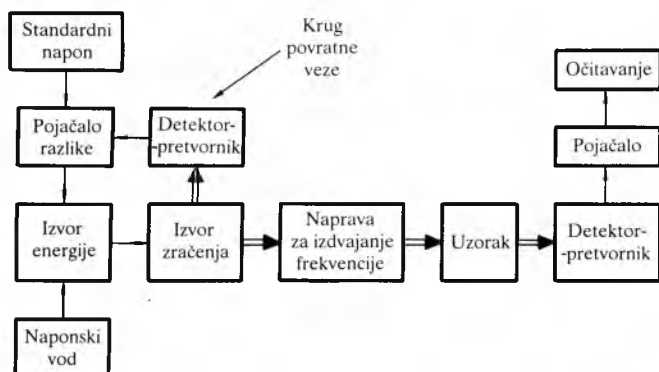
Sa stajališta preciznosti očitavanja, mogu se razlikovati postupci kompenzacije (princip izjednačavanja na nulu) i izravnog očitavanja. U instrumentima s kompenzacijom posebna naprava dopušta usporedbu mjernog signala sa standardnim signalom, a kompenzacija može biti optička (linearni i logaritamski oslabljivači zrake) i potencijometrijska.

Instrumenti s kompenzacijom su precizniji, ali složeniji i skuplji.

Upravljanje spektrometrom može biti ručno, automatizirano i pomoću računala. Prilikom ručnog upravljanja operator provodi bitne korake pri mjerenju. Zahvaljujući ugrađenim povratnim vezama i servomotorima spektrometar s automatiziranim upravljanjem ne zahtijeva posluživanje, te operator samo odabire način rada i pokreće spektrometar. Kad se rad spektrometra upravlja digitalnim računalom vezanim uz spektrometar, ono odabire uvjete prikupljanja podataka radi dobivanja potrebne informacije (sl. 7).

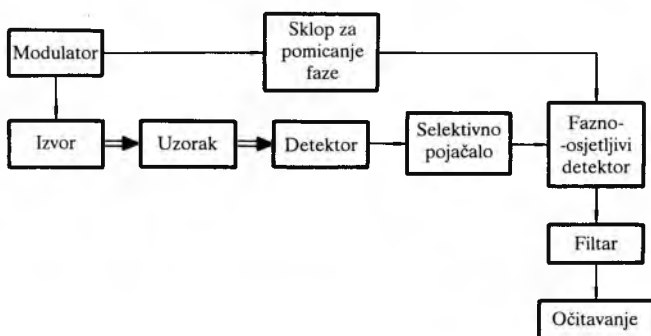


Sl. 7. Blok-dijagram instrumenta upravljanog računalom



Sl. 8. Linijski blok-dijagram spektrometra apsorpcije elektromagnetskog zračenja s jednom zrakom i stabilizacijom izvora zračenja povratnom vezom

Radi povećanja preciznosti instrumenti mogu biti različito modificirani. Često se primjenjuju stabilizacija izvora zračenja povratnom vezom (sl. 8) i faznoosjetljiva detekcija (sl. 9). Stabilizacija izvora zračenja potrebna je ako se želi postići visoka preciznost (bolja od $\pm 0,1\%$). Kad se zahtijeva mjerenje koje se približava granici detekcije, primjenjuje se faznoosjetljiva detekcija kojom se uveliko smanjuje šum. Sustav se osniva na moduliranju izvora zračenja, selektivnom pojačanju signala nastalog interakcijom zračenja i uzorka i na demodulaciji (detekciji) pojačanog signala u fazi s izvornom modulacijom. Glavna je svrha modulacije u spektrometrijskim sustavima pomicanje signala koji nosi informaciju u područje frekvencija gdje je šum niži, tj. gdje je omjer signala prema šumu povoljniji.



Sl. 9. Linijski blok-dijagram spektrometra apsorpcije s jednom zrakom i faznoosjetljivom detekcijom

U pojedinim područjima spektrometrije, osim jednokanalnih uređaja (s jednom ili s dvije zrake), upotrebljavaju se i višekanalni i multipleksni uređaji. S jednokanalnim uređajima dobiva se informacija mjerenjem na jednoj valnoj duljini ili se spektar kontinuirano snima za vrijeme postupne automatske promjene valne duljine. Ti uređaji mogu biti sa stalnom (nepretražni, neskanirajući) ili s promjenljivom valnom duljinom (pretražni, skanirajući). Višekanalni uređaji mjere spektralnu informaciju na više valnih duljina istodobno, a tu se svrstavaju i uređaji s višekanalnim detektorima. Multipleksni uređaji omogućuju da se u jednokanalnom uređaju radi s više valnih duljina, pri čemu se primjenjuju vremensko ili fazno razdvajanje za dobivanje spektralnih informacija (npr. spektrometrija s Fourierovom transformacijom).

Vrste spektrometrijskih tehnika. Prema vrsti informacija koje pružaju većina se spektrometrijskih tehnika može svrstati u *atomnu spektrometriju* ili u *molekulnu spektrometriju*. Tehnike atomne spektrometrije jesu one u kojima su valne duljine opaženih apsorpcijskih i emisijskih linija karakteristika nekog kemijskog elementa, a intenziteti spektralnih linija razmjerni broju atoma koji podliježu elektronskom prijelazu. Tehnike molekularne spektrometrije jesu one u kojima se molekule kemijskih spojeva karakteriziraju na osnovi linija i vrpca u apsorpcijskom spektru.

Prema mehanizmu na kojem se osnivaju, većina se spektrometrijskih tehnika dijeli na *spektrometriju apsorpcije* i *spektrometriju emisije*, s potpodjelom prema području spektra u kojem se nalaze analitičke linije ili vrpce, odnosno prema veličini promjene energije koja se zbiva u tvari (analitu). Premda se najčešće susreću u literaturi, te podjele nisu cjelovite i pretežno se odnose na najproširenije tehnike, tj. na one u kojima elektromagnetsko zračenje stupa u interakciju s tvari uzorka uz promjenu stanja njezine energije.

Polazeći od šireg poimanja spektrometrije, mjesto pojedine tehnike u cjelovitoj podjeli može se odrediti na temelju zračenja koje stupa u interakciju s uzorkom, zatim na temelju vrste (mehanizma) te interakcije i na temelju zračenja kojemu se svojstvo nakon interakcije mjeri. U interakciju s uzorkom mogu stupiti elektromagnetsko zračenje (fotoni), elektroni, protoni i ioni. Vrsta interakcije može biti apsorpcija, inducirana apsorpcija, emisija, raspršivanje i odbijanje. Nakon interakcije mogu se mjeriti svojstva elektromagnetskog zračenja (valna duljina, jakost, snaga), elektrona (energija) i iona (energija, omjer mase i naboja).

Na osnovi opisane podjele mogu se razlikovati osnovne spektrometrijske tehnike sa svojim najvažnijim podvrstama:

1. Tehnike u kojima se mjeri elektromagnetsko zračenje nakon apsorpcije

- 1.1. Spektrometrija apsorpcije γ -zračenja (Mössbauerova spektrometrija)
- 1.2. Spektrometrija apsorpcije rendgenskog zračenja
- 1.3. Spektrometrija apsorpcije ultraljubičastog i vidljivog zračenja
- 1.4. Spektrometrija atomne apsorpcije (engl. Atomic Absorption Spectrometry, AAS)
- 1.5. Spektrometrija apsorpcije infracrvenog zračenja
- 1.6. Spektrometrija apsorpcije mikrovalnog zračenja

2. Tehnike u kojima se mjeri elektromagnetsko zračenje nakon inducirane apsorpcije

- 2.1. Spektrometrija rezonancije elektronskog spina (engl. Electron Spin Resonance Spectroscopy, ESR)
- 2.2. Spektrometrija magnetske rezonancije jezgre (engl. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR)

3. Tehnike u kojima se mjeri emitirano elektromagnetsko zračenje

- 3.1. Spektrometrija emisije γ -zračenja
- 3.2. Spektrometrija emisije rendgenskog zračenja
 - 3.2.1. Pobuđivanje rendgenskim zračenjem (engl. X-Ray Fluorescence, XRF)
 - 3.2.2. Pobuđivanje elektronima (engl. Electron Microprobe Analysis, EMA)
 - 3.2.3. Pobuđivanje protonima (engl. Proton-Induced X-Ray Emission, PIXE)

- 3.2.4. Pobuđivanje ionima (engl. Ion-Induced X-Ray Spectroscopy, IIXS)
- 3.3. Spektrometrija emisije ultraljubičastog i vidljivog zračenja
 - 3.3.1. Pobuđivanje u plamenu
 - 3.3.2. Pobuđivanje u luku
 - 3.3.3. Pobuđivanje u iskri
 - 3.3.4. Pobuđivanje električnim izbojem pod sniženim tlakom
 - 3.3.5. Pobuđivanje u plazmi
 - 3.3.6. Pobuđivanje laserom
- 3.4. Spektrometrija atomske fluorescencije (engl. Atomic Fluorescence Spectrometry, AFS)
- 3.5. Spektrometrija molekularne luminescencije
 - 3.5.1. Spektrometrija molekularne fluorescencije
 - 3.5.2. Spektrometrija fosforescencije
4. Tehnika u kojoj se mjeri raspršeno elektromagnetsko zračenje
 - 4.1. Spektrometrija Ramanova raspršenja
5. Tehnike u kojima se mjeri polarizirano elektromagnetsko zračenje
 - 5.1. Spektropolarimetrija
 - 5.2. Spektrometrija cirkularnog dikroizma (engl. Circular Dichroism Spectrometry, CDS)
6. Tehnike u kojima se mjeri energija emitiranih elektrona
 - 6.1. Spektrometrija fotoelektrona
 - 6.1.1. Pobuđivanje rendgenskim zračenjem (engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)
 - 6.1.2. Pobuđivanje ultraljubičastim zračenjem (engl. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS)
 - 6.2. Spektrometrija Augerovih elektrona (engl. Auger Electron Spectroscopy, AES)
7. Tehnika u kojoj se mjeri energija odbijenih ili prolaznih elektrona
 - 7.1. Spektrometrija gubitka elektronske energije (engl. Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)
8. Tehnike u kojima se mjeri energija raspršenih iona
 - 8.1. Spektrometrija Rutherfordova povratnog raspršenja (engl. Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS)
 - 8.2. Spektrometrija unaprednog raspršenja (engl. Forward Recoil Spectroscopy, FRS)
9. Tehnika u kojoj se mjeri omjer mase i naboja iona
 - 9.1. Spektrometrija masa

TEHNIKE KOJE SE OSNIVAJU NA INTERAKCIJI ELEKTROMAGNETSKOG ZRAČENJA I TVARI

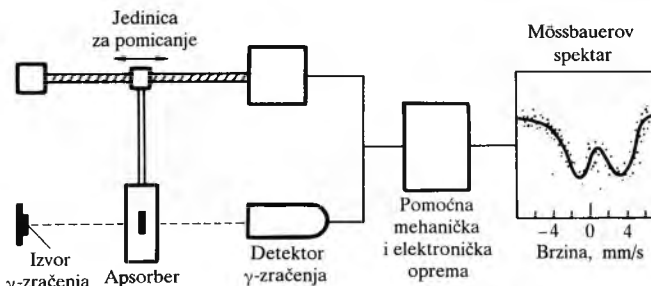
Spektrometrijske se tehnike mogu svrstati u dvije velike skupine, već prema tome da li se mjereno zračenje sastoji od elektromagnetskih valova ili od materijalnih čestica. U prvu skupinu ubrajaju se tehnike u kojima se mjeri elektromagnetsko zračenje nakon apsorpcije i inducirane apsorpcije, te emitirano, raspršeno i polarizirano zračenje.

Tehnike u kojima se mjeri elektromagnetsko zračenje nakon apsorpcije

Spektrometrija apsorpcije γ -zračenja (Mössbauerova spektrometrija). To je novija tehnika (u primjeni od 1962), koja se osniva na emisiji i rezonantnoj apsorpciji γ -zračenja.

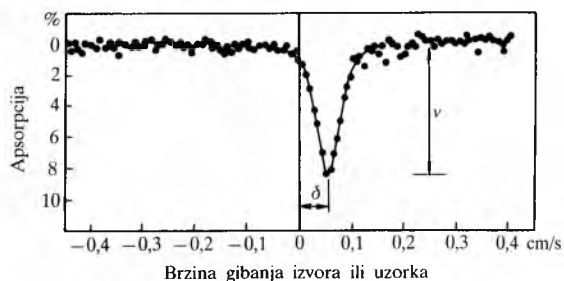
Brojni radionuklidi podliježu izomernim prijelazima prilikom kojih jezgre u pobuđenom stanju emitiraju γ -zrake i prelaze u osnovno stanje bez promjene masenog broja ili naboja. Mijenja se samo energija nuklida. Prilikom emisije fotona γ -zračenja iz izoliranog atoma gubi se energija zbog uzmaca jezgre emitira (slično trzaju oružja pri ispaljivanju metka), pa γ -zračenje koje pada na jezgu apsorbera, dakle na jezgu istog elementa u osnovnom stanju, ne može biti apsorbirano. Gubitak energije zbog uzmaca može se smanjiti do krajnje malih iznosa ako se emiter i apsorber γ -zračenja ugrade u kristalnu rešetku, kako je 1958. pokazao R. L. Mössbauer. Time se znatno povećava mogućnost apsorpcije, premda još uvijek ostaje mala razlika između energije emitiranoga γ -zračenja i energije pobuđivanja jezgre. Ta se

mala razlika može ukloniti nametanjem *Dopplerova efekta* (promjenom udaljenosti između izvora i apsorbera stalnom brzinom), čime je moguće za mali iznos mijenjati energiju γ -zračenja do postizanja uvjeta rezonancije.



Sl. 10. Shematski prikaz glavnih komponenta tipičnog Mössbauerova spektrometra

U Mössbauerovoj se spektrometriji kao izvor zračenja upotrebljava radionuklid koji emitira γ -zrake, a mjeri se apsorpcija monokromatskog γ -zračenja u uzorku koji sadrži isti element kojem pripada i emitirajući radionuklid izvora. Uzorci se stavljaju na nosač koji se, s obzirom na izvor, može gibati. Kao detektor služi scintilacijsko ili proporcionalno brojilo na koje se nadovezuje analizator energije (sl. 10). Mössbauerov spektar pokazuje ovisnost relativnog broja γ -zraka, koje u određenom vremenu prolaze kroz apsorber, o relativnoj brzini gibanja izvora s obzirom na uzorak. Na temelju *parametara Mössbauerova spektra*, tj. visine maksimuma apsorpcije ν , izomernog pomaka δ , kvadrupolnog cijepanja, magnetske hiperfine strukture i temperaturnih koeficijenata tih parametara (sl. 11), moguće je dobiti informacije o strukturi, kemijskim vezama i magnetskim svojstvima kristala. Mössbauerov efekt opažen je kod više od 30 elemenata, ali se najviše primjenjuje za spojeve željeza i kositra. Mössbauerova spektrometrija posebno je važna u metalurgiji i kemiji organometalnih spojeva (kristalna, kemijska i magnetska svojstva metala i intermetalnih spojeva), ali se primjenjuje i u drugim područjima (npr. u biologiji).



Sl. 11. Tipični Mössbauerov spektar. ν visina maksimuma apsorpcije, δ izomerni pomak

Spektrometrija apsorpcije rendgenskog zračenja. Ta se tehnika osniva na apsorpciji rendgenskog zračenja (X-zraka) koja se događa kad se elektron izbaci iz jedne od unutrašnjih atomnih orbitala, a ovisi o koncentraciji analita.

Intenzitet snopa rendgenskog zračenja pri prolazu kroz tvar slabi zbog fotoelektrične apsorpcije i raspršivanja. Prilikom fotoelektrične apsorpcije praktično se sva energija upadnoga kvanta rendgenskog zračenja pretvara u kinetičku energiju fotoelektrona izbačena iz unutrašnjih atomnih ljusaka (K, L, M). Tako nastala praznina u unutrašnjoj atomnoj ljusci popunjava se elektronom iz ljuske više energije. Pritom nastaje serija prijelaza ($L \rightarrow K, M \rightarrow L, N \rightarrow M$) do povratka atoma u osnovno stanje, što ima za posljedicu emisiju karakterističnih rendgenskih zraka. Opseg slabljenja intenziteta rendgenskog zračenja pri prolazu kroz tvar određen je *linearnim koeficijentom apsorpcije* μ , koji je za pojedini element jednak zbroju koeficijenta fotoelektrične apsorpcije i koeficijenta raspršivanja. Fotoelektrična apsorpcija najčešće

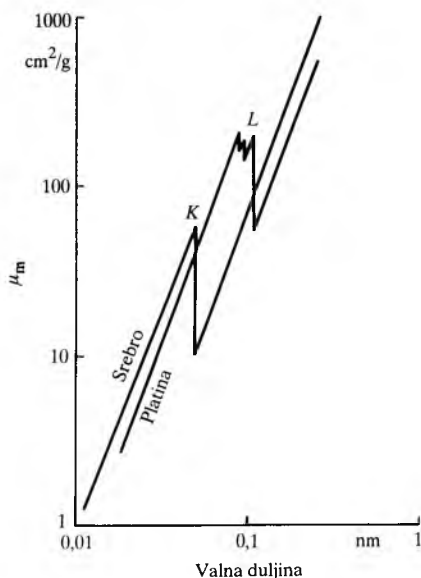
je prevladavajući proces (izuzetak: elementi s nižim atomnim brojem, velike valne duljine). Primjenom Beerova zakona i mjerenjem propuštanja rendgenskih zraka može se odrediti sastav ili debljina uzorka:

$$T = \frac{\Phi_t}{\Phi_i} = \exp(-\mu_m \rho b), \quad (9)$$

gdje je T transmitancija, Φ_i i Φ_t tok prolaznog i upadnog zračenja, μ_m maseni (specifični) koeficijent apsorpcije, ρ gustoća uzorka i b debljina. Vrijednosti masenog koeficijenta apsorpcije mogu se naći tabelirane u priručnicima. On ovisi o atomnim svojstvima apsorbirajuće vrste i o valnoj duljini:

$$\mu_m = B \lambda^{5/2} (Z^4/A_r), \quad (10)$$

gdje je B konstanta proporcionalnosti koja uključuje Avogadrovu konstantu, λ valna duljina zračenja koje se apsorbira, a Z i A_r atomni broj i relativna atomna masa apsorbirajućeg elementa. Grafički prikaz ovisnosti masenog koeficijenta apsorpcije o valnoj duljini (sl. 12) karakteriziran je diskontinuitetima koji su poznati kao *apsorpcijski pragovi*, a predstavljaju minimum energije fotona ili elektrona koja može izbaci elektron iz određene energetske razine u atomu. Svaki element ima više apsorpcijskih pragova (jedan prag K , tri praga L , pet pragova M), a valne duljine apsorpcijskih pragova za sve elemente mogu se naći tabelirane u priručnicima i mogu poslužiti za identifikaciju elemenata.



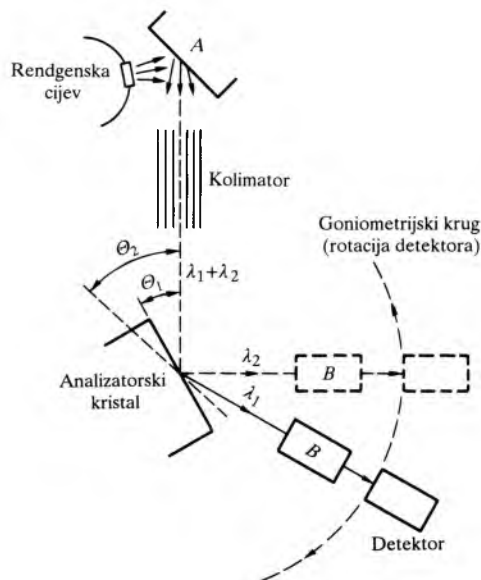
Sl. 12. Ovisnost masenog koeficijenta apsorpcije μ_m o valnoj duljini rendgenskog zračenja

Analitički postupci koji se osnivaju na mjerenju apsorpcije rendgenskog zračenja mogu se svrstati u tri skupine: polikromatski, monokromatski i diferencijalni (metode apsorpcijskog praga). *Polikromatski postupci* jesu oni pri kojima polikromatsko zračenje, koje nije specifično za pojedini element, stupa u interakciju s uzorkom. Ti postupci nisu spektrometrijski, a primjenjuju se u kontroli procesa (npr. za mjerenje debljine metalnih folija ili prevlaka). *Monokromatski postupci* uspješno se primjenjuju za analizu jednoga teškog elementa kad osnova uzorka sadrži lakše elemente (npr. određivanje olova u benzenu). To ograničenje primjene na jedan teški element proizlazi iz činjenice da je apsorpcija smjese na bilo kojoj valnoj duljini osjetljiva na promjenu koncentracije svih prisutnih elemenata. Naime, maseni koeficijent apsorpcije uzorka koji sadrži različite elemente određen je izrazom:

$$\mu_{m(u)} = \sum \mu_{m(i)} w_i, \quad (11)$$

gdje je $\mu_{m(i)}$ maseni koeficijent apsorpcije pojedinog elementa i na određenoj valnoj duljini, a w_i maseni udio pojedinog elementa. Kako sposobnost elemenata da apsorbiraju rend-

gensko zračenje raste s atomnim brojem, to će osjetljivost određivanja nekog elementa biti to bolja što je njegov atomni broj veći od atomnih brojeva ostalih elemenata u uzorku. Tako se, npr., u biološkim tkivima može odrediti fosfor u količini od samo 10^{-10} g. Spektrometar apsorpcije rendgenskog zračenja sličan je spektrometru emisije rendgenskog zračenja (sl. 13), s time da se posuda za uzorak smješta između kristala analizatora i detektora. Alternativno se može sklop pojednostavniti tako da se kao izvor monokromatskoga rendgenskog zračenja uzme filtrirano izlazno zračenje Coolidgeove cijevi ili zračenje prikladna radioaktivnog izotopa.



Sl. 13. Raspored elemenata spektrometra apsorpcije (A sekundarni emiter, B apsorpcijska ćelija) i emisije (A uzorak, B kolimator) rendgenskih zraka

Metoda apsorpcijskog praga osniva se na mjerenju intenziteta dviju valnih duljina rendgenskog zračenja od kojih se jedna nalazi na jednoj, a druga na drugoj strani apsorpcijskog praga elementa koji se određuje. Promjena masenog koeficijenta apsorpcije uzorka preko apsorpcijskog praga relativno je velika i mjera je koncentracije elementa na koji se odnosi apsorpcijski prag. Tim se postupkom u velikoj mjeri izbjegava utjecaj osnove uzorka.

Spektrometrija apsorpcije ultraljubičastog i vidljivog zračenja obuhvaća skupinu metoda koje se od svih spektrometrijskih metoda najviše upotrebljavaju, posebno u kvantitativnoj analizi. Osnivaju se na mjerenju apsorpcije elektromagnetnog zračenja u području valnih duljina od $10 \cdots 800$ nm, koja uzrokuje pobuđivanje vanjskih, valentnih elektrona. Pretežno iz fizioloških razloga područje se dijeli na vidljivo (veće od 400 nm) i ultraljubičasto (UV), nevidljivo za ljudsko oko. U ultraljubičastom području prikladno je razlikovati *daleko* ($10 \cdots 200$ nm) i *blisko* ($200 \cdots 400$ nm) područje. Daleko ultraljubičasto područje naziva se još i *vakuumsko područje*, zbog potrebe da se spektrometri prilikom snimanja na valnim duljinama manjim od 200 nm evakuiraju radi sprečavanja jake apsorpcije zračenja koju uzrokuje zrak.

Apsorpcija ultraljubičastog i vidljivog zračenja u molekula ovisi o njihovoj elektronskoj strukturi i mnogo je složenija od apsorpcije u pojedinačnim atomima, koji nemaju vibracijske i rotacijske energetske razine. Ukupna se energija može promatrati kao suma doprinosa elektronske energije molekule E_{el} , energije molekule u vezi s vibracijama E_v , te energije u vezi s rotacijom molekule oko svog težišta E_r :

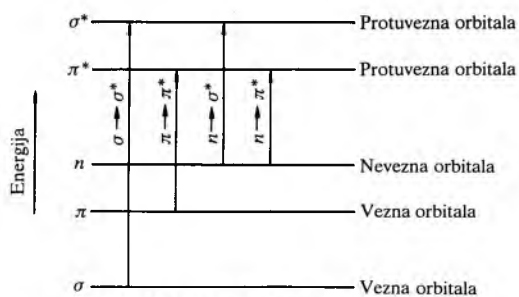
$$E_{uk} = E_{el} + E_v + E_r. \quad (12)$$

Za svako elektronsko stanje energije u molekuli postoji vrlo mnogo mogućih vibracijskih stanja, a za svako od njih više rotacijskih stanja. Tako je broj mogućih energetskih razina u

molekuli mnogo veći nego u atomu. Energije ultraljubičastog i vidljivog zračenja odgovaraju elektronskim prijelazima koji zahtijevaju mnogo veću energiju od vibracijskih i rotacijskih prijelaza. Elektronsko pobuđivanje molekule redovito je praćeno i promjenama njenih vibracijskih i rotacijskih energetske razine. Mnogo je mogućih promjena energetskog stanja molekule, pa se apsorpcijski spektar ultraljubičastog i vidljivog zračenja sastoji od mnoštva linija koje su toliko blizu da se opažaju kao sustav apsorpcijskih vrpca. Sudari među susjednim molekulama u otopini uzrokuju male promjene različitih energetskih razina, zbog čega se i dalje proširuju i stapaju apsorpcijske vrpce. Da bi se apsorbiralo ultraljubičasto ili vidljivo zračenje, potrebno je, osim podudaranja energije fotona s razlikom energija dviju razina, da apsorpcija bude popraćena promjenom električnog dipolnog momenta, dakle električnim radom. Kvantnomehanička izborna pravila određuju vjerojatnost pojedinog energetskog prijelaza. Razlikuju se dopušteni i zabranjeni prijelazi. Zbog unutarmolekulnih i međumolekulnih prijelaza nastaju odstupanja od pravila, pa se često mogu opaziti i zabranjeni prijelazi.

Ovisnost apsorpcije o strukturi. Određivanje molekularne strukture i identifikacija specifičnih funkcionalnih skupina izvanredno su važni u suvremenoj kemiji. U tome veliku ulogu ima interakcija ultraljubičastog i vidljivog zračenja s molekulom, koja ovisi o elektronskoj strukturi molekule.

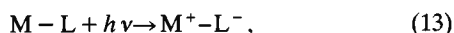
S obzirom na tvorbu kemijske veze u molekuli se mogu razlikovati četiri vrste elektrona: (1) elektroni u popunjenim ljuskama koji ne sudjeluju u vezi (s vrlo velikom energijom pobude, ne pridonose apsorpciji u ultraljubičastom i vidljivom području), (2) elektroni u kovalentnim jednostrukim vezama, σ -elektroni (s velikom energijom pobude, pridonose apsorpciji u dalekom ultraljubičastom području), (3) spareni nevezni elektroni u vanjskim ljuskama, n -elektroni (mogu biti pobuđeni ultraljubičastim i vidljivim zračenjem), (4) elektroni u π -orbitalama, π -elektroni, npr. u dvostrukim i trostrukim vezama (najlakše se pobuđuju i odgovorni su za većinu elektronskih prijelaza u ultraljubičastom području). Elektroni zaposjedaju orbitale, ali nisu sve orbitale u molekuli zaposjednute. Nezaopsjednute orbitale često su protuvezne (označuju se kao σ^* i π^*) i odgovaraju energetskim razinama pobuđenog stanja, pa je posljedica apsorpcije zračenja u tom području spektra prijelaz elektrona u protuveznu orbitalu. U bliskom ultraljubičastom području najčešći su prijelazi iz orbitala π i n u protuveznu orbitalu π^* , što se označuje kao prijelazi $\pi \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \pi^*$ (sl. 14).



Sl. 14. Molekularne elektronske razine energije

Osim apsorpcijskih vrpca, zbog spomenutih elektronskih prijelaza, u ultraljubičastom i vidljivom spektru mogu se još opaziti i vrpce uzrokovane prijenosom naboja i prijelazom u ligandnom polju.

Prijenos naboja vrlo je važan tip apsorpcijskog procesa za mnoge organske i anorganske vrste. Tom se prilikom elektron prenosi s jednog dijela sustava na drugi, npr. za kompleksni ion:

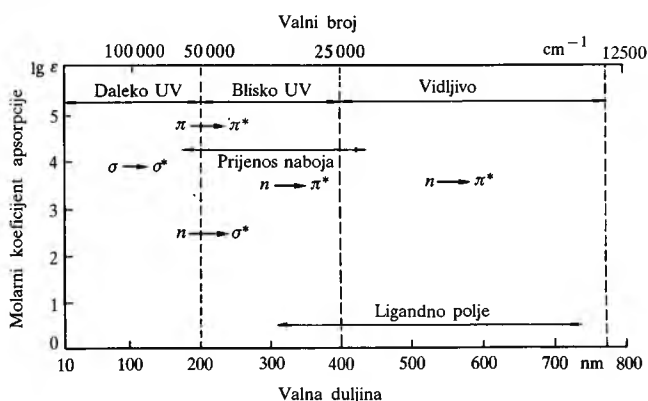


gdje je M metal, a L ligand. Moguć je i obrnuti primjer, tj. prijenos elektrona s liganda na metal.

U atomima ili ionima prijelaznih metala u prisutnosti liganda (kompleksni spojevi) cijepaju se energetske razine

d -orbitale, koje su inače, u odsutnosti vanjskog električnog polja, degenerirane. Iznos razlike energije d -orbitale nastalih cijepanjem ovisi o više faktora, npr. o valentnom stanju metalnog iona i položaju elementa (metala) u periodnom sustavu, ali posebno ovisi o jakosti ligandnog polja i simetriji stvorenog liganda. Ako je podorbitala d nepopunjena, apsorpcija zračenja prikladne valne duljine uzrokuje prijelaz elektrona između tih razina različite energije, pa se u spektru opažaju vrpce $d-d$ ligandnog polja.

Prema intenzitetu apsorpcijskih vrpca u spektru i prema području spektra u kojem se javljaju moguće je općenito zaključiti o tipu prijelaza koji je povezan s apsorpcijom, i obratno (sl. 15).



Sl. 15. Tipovi najčešćih apsorpcijskih vrpca u ultraljubičastom (UV) i vidljivom području spektra

Tablica 1
PRIMJERI KROMOFORNIH SKUPINA,
VALNE DULJINE MAKSIMUMA
APSORPCIJE I MOLARNI
KOEFIČIJENTI APSORPCIJE
U MAKSIMUMU

Kromoforne skupine	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon_{\max}$ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
$\text{C}=\text{C}$	185	8000
$\text{C}\equiv\text{C}$	175	6000
$\text{C}=\text{O}$	188	900
$-\text{NH}_2$	195	2500
$-\text{CHO}$	210	20
$-\text{COOH}$	205	60
$-\text{COOR}$	205	50
$-\text{N}=\text{N}-$	252 i 371	8000 i 14
$-\text{N}=\text{O}$	300 i 665	100 i 20
$-\text{NO}_2$	270	14
$-\text{Br}$	205	400

Atomne skupine u molekuli koje su odgovorne za apsorpciju nazivaju se *kromoforne skupine* (tabl. 1), a skupine koje same ne apsorbiraju zračenje, ali mogu utjecati na intenzitet apsorpcije ili položaj maksimuma apsorpcije, kad su vezane za kromofornu skupinu, nazivaju se *auksokromne*. Prilikom većih strukturnih promjena u molekuli ili promjena koje su vrlo blizu kromofornoj skupini nastaju i promjene u spektru. To može biti *batokromni pomak* (pomak maksimuma apsorpcije prema većim valnim duljinama), *hipsokromni pomak* (pomak maksimuma apsorpcije prema manjim valnim duljinama), *hiperkromizam* (porast intenziteta apsorpcije) i *hipokromizam* (pad intenziteta apsorpcije). Molekule koje sadrže dvije ili više kromofornih skupina mogu dati apsorpcijsku vrpcu kao rezultat sumiranja njihovih individualnih apsorpcija (kad su skupine međusobno separirane) ili kao rezultat njihove interakcije (djeluju kao nova kromoforna skupina). Na apsorpciju može utjecati otapalo (poznata je, npr., interakcija polarnog otapala i polarne kromoforne skupine) i sterička građa molekule (npr. različita apsorpcija izomera *cis* i *trans*).

Najveća primjena spektrometrije apsorpcije za organske spojeve osniva se na prijelazima $n \rightarrow \pi^*$ i $\pi \rightarrow \pi^*$, jer su potrebne energije takve da se apsorpcijske vrpce javljaju u najprikladnijem području ultraljubičastog i vidljivog spektra (između 200 i 750 nm). Za oba su prijelaza potrebne nezasićene funkcionalne skupine kakve sadrže mnogi organski spojevi, npr. alkeni, alkini, aldehidi, ketoni, aromatski i azo-spojevi. Prijelazi $n \rightarrow \sigma^*$ karakteristični su za zasićene spojeve koji sadrže nevezne elektrone, kao što su npr. spojevi s heteroatomima (sumporom, kisikom, dušikom, bromom i dr.). Vrpce se javljaju u istom području kao i vrpce za prijelaz $\pi \rightarrow \pi^*$, ali su mnogo slabijeg intenziteta.

Apsorpcija ultraljubičastog i vidljivog zračenja vrlo je važna i za kvantitativnu analizu anorganskih spojeva, posebno metalnih kompleksa. U metalnim se kompleksima apsorpcija može pripisati pobuđivanju metalnog iona, pobuđivanju liganda i prijenosu naboja. Pobuđivanje metalnog iona odnosi se na prijelaze u ligandnom polju, a opažaju se kod prijelaznih elemenata (vrpce $d-d$) te kod aktinida i lantanida (vrpce $f-f$). Za prijelaze u ligandnom polju karakteristično je da od svih prijelaza odgovornih za apsorpciju u ultraljubičastom i vidljivom području daju vrpce najmanjeg intenziteta. Ligandi su najčešće organski kelati, a njihovo pobuđivanje karakteriziraju ranije spomenuti prijelazi $\pi \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \pi^*$. Intenzivna boja metalnih kompleksa može se pripisati apsorpciji uzrokovanoj prijenosom naboja. Takve prijelaze mogu ostvariti kompleksni spojevi kojima metalni ion i ligandi imaju, s obzirom na elektrone, različita svojstva, jedan elektron-donorska, a drugi elektron-akceptorska (npr. 1,10-fenantrolin, kompleksni spoj željeza(II)).

Kvantitativni aspekti mjerenja apsorpcije. Sposobnost kemijske vrste da apsorbira elektromagnetsko zračenje neke valne duljine najbolje izražava **molarini koeficijent apsorpcije** (molarina apsorptivnost) ϵ . Taj koeficijent funkcija je udarnog presjeka apsorbirajuće kemijske vrste i vjerojatnosti prijelaza. Udarni je presjek prosječne organske molekule $\sim 10^{-15} \text{ cm}^2$, što za vjerojatnost prijelaza $P = 1$ daje $\epsilon \approx 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Najveće poznate vrijednosti molarnog koeficijenta apsorpcije iznose nekoliko stotina tisuća $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, dakle upravo tog reda veličine. Zato se smatra da vrijednosti za ϵ veće od $10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($P = 0,1 \dots 1$) odgovaraju vrlo jakoj apsorpciji, vrijednosti od $10^3 \dots 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($P = 0,01 \dots 0,1$) jakoj apsorpciji, a vrijednosti manje od $10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($P = 0,01$ ili manje) slaboj apsorpciji.

Na temelju doprinosa što su ih dali P. Bouger, I. G. Lambert i A. Beer postavljen je osnovni zakon apsorpcije elektromagnetskog zračenja koji se može primijeniti ne samo u otopinama već i u plinovima i krutinama. Zakon je, najčešće poznat kao **Beerov zakon**, dan izrazom:

$$A = \lg(\Phi_i / \Phi_t) = \epsilon b c = a b \gamma, \quad (14)$$

gdje je A apsorbanacija, Φ_i i Φ_t tokovi upadnog i prolaznog zračenja, ϵ molarini koeficijent apsorpcije, a koeficijent apsorpcije, b put zračenja kroz uzorak, c množinska i γ masena koncentracija apsorbirajuće kemijske vrste. Logaritmom omjera intenziteta upadnog i prolaznog zračenja naziva se **apsorbanacija** i označava simbolom A . Beerov zakon može se primijeniti i na otopine koje sadrže više apsorbirajućih kemijskih vrsta, s pretpostavkom da među njima nema interakcije. Za višekomponentni sustav ukupna će apsorbanacija tada biti jednaka zbroju apsorbanacija pojedinih apsorbirajućih vrsta. Apsorbanacija je povezana s **transmitancijom** T :

$$A = \lg(1/T), \quad (15)$$

jer se transmitancija definira kao omjer tokova prolaznog i upadnog zračenja (9).

Prema Beerovu zakonu dijagram ovisnosti apsorbanacije o množinskoj koncentraciji trebao bi dati pravac s nagibom ϵb koji prolazi ishodištem. Međutim, moguća su odstupanja od linearne zakonitosti, pa se tada nelinearna radna krivulja dobiva nakon mjerenja pomoću otopina poznate koncentracije,

što omogućuje da se koncentracija nepoznate otopine odredi na temelju apsorbanacije izmjerene pod istim eksperimentalnim uvjetima. Osnovno ograničenje Beerova zakona proizlazi iz činjenice da je empirijski koeficijent apsorpcije funkcija indeksa loma n i pravog koeficijenta apsorpcije ϵ_p :

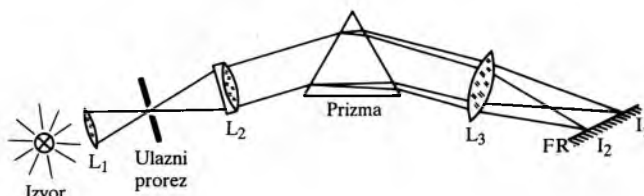
$$\epsilon = \epsilon_p n / (n + 2)^2. \quad (16)$$

Budući da se indeks loma mijenja s promjenom koncentracije, mijenja se i ϵ . U praksi se promjene indeksa loma za koncentracije manje od $0,01 \text{ mol/dm}^3$ mogu smatrati zanemarljivima, pa u tom području Beerov zakon vrijedi striktno. Odstupanje od Beerova zakona nastaje i zbog toga što nisu uvijek ispunjeni uvjeti pod kojima zakon vrijedi, tj. da apsorpcija bude jedini mehanizam interakcije elektromagnetskog zračenja i analita, da se primjenjuje monokromatsko zračenje, da otopljene apsorbirajuće kemijske vrste djeluju jedna o drugoj neovisno, te da apsorpcija bude ograničena na uzorak jednolika presjeka. Međutim, ti uvjeti ne bivaju uvijek ispunjeni zato što mogu nastati i drugi oblici interakcije, tj. rezonantna emisija, fluorescencija i raspršivanje, zatim što u praksi širina vrpce ili dijela spektra ovisi o pojedinom tipu instrumenta i okolnostima analize, što može postojati interakcija apsorbirajućih kemijskih vrsta međusobno i s prisutnim neapsorbirajućim vrstama, te što se uzorak smješta i u cilindrične ćelije.

Instrumentacija. Polazeći od shematskog prikaza (sl. 4), spektrometar apsorpcije ultraljubičastog i vidljivog zračenja može se prikazati linijskim blok-dijagramom (sl. 6).

Izvori zračenja svrstavaju se u toplinske izvore gdje je zračenje rezultat visoke temperature (npr. izvor s volframnom niti kao najčešće upotrebljavani izvor zračenja u vidljivom području) i izvore koji se osnivaju na električnom izboju kroz plinove (npr. vodikov izvor, deuterijski izvor).

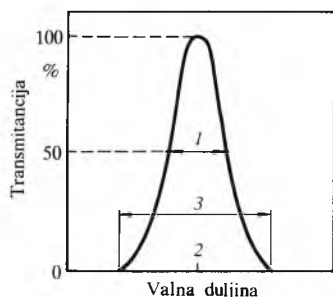
Monokromator proizvodi snop zračenja visoke spektralne čistoće (male širine vrpce), s mogućnošću mijenjanja valne duljine po volji. Osnovni su elementi monokromatora ulazni prorez, sklop za kolimaciju, dispergentni element, sklop za fokusiranje i izlazni prorez. Ulazni prorez oštro izdvaja snop heterokromatskog ulaznog zračenja, koji zatim pada na sklop za kolimaciju, gdje postaje paralelan i usmjeruje se prema dispergentnom elementu. Taj element (*prizma* ili *optička rešetka*) razdvaja heterokromatsko zračenje na monokromatske komponente. Tako separirano zračenje prolazi kroz sklop za fokusiranje, koji u ravnini izlaznog proreza stvara oštru monokromatsku sliku ulaznog proreza. Zakretanjem dispergentnog elementa odabire se valna duljina izlaznog zračenja (sl. 16). To zračenje nije striktno monokromatsko, jer iz monokromatora umjesto spektralno čistog zračenja jedne jedine valne duljine izlazi zračenje kao *vrpca valnih duljina*.



Sl. 16. Shematski prikaz jednostavnog monokromatora s prizmom. L_1 , L_2 , L_3 sklopovi leća za koncentriranje, kolimiranje i fokusiranje zračenja, I_1 i I_2 monokromatske slike ulaznog proreza. FR fokusna ravnina na kojoj je smješten izlazni prorez

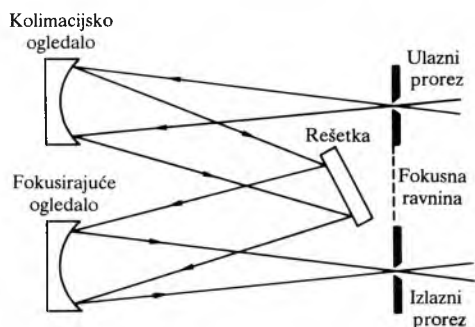
Širina te vrpce ovisi o disperziji prizme ili rešetke i o širini izlaznog proreza, a disperzija ovisi o svojstvima dispergentnog elementa, ali se povećava s porastom njegove udaljenosti od izlaznog proreza. Širina izlaznog proreza određuje širinu vrpce valnih duljina koja će pasti na uzorak i detektor. Razlikuju se nominalna valna duljina i spektralna širina vrpce (sl. 17). **Nominalna valna duljina** namješta se na instrumentu zakretanjem dispergentnog elementa, pa je to valna duljina koja odgovara maksimumu intenziteta zračenja koje prolazi kroz prorez. Intenzitet zračenja valnih duljina s obje strane nominalne valne duljine opada. **Spektralna širina vrpce** jest

širina vrpce valnih duljina zračenja koje prolazi kroz prorez na polovini intenziteta nominalne valne duljine. Treba također razlikovati spektralnu širinu proreza od mehaničke širine proreza koji propušta zračenje. Spektralna širina vrpce i spektralna širina proreza prilikom upotrebe rešetke kao dispergentnog elementa praktično su konstantne za sve valne duljine danoga spektralnog reda uz konstantnu mehaničku širinu proreza. To, međutim, nije tako kad se prizma upotrebljava kao dispergentni element jer se disperzija mijenja s promjenom valne duljine.

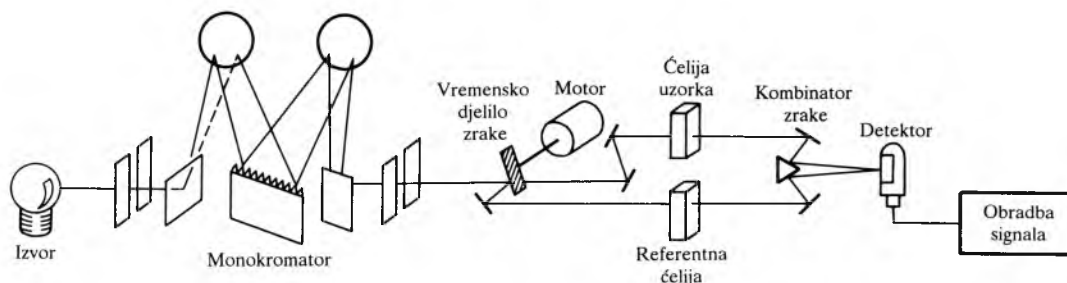


Sl. 17. Raspodjela valnih duljina zračenja koje napušta prerez monokromatora. 1 spektralna širina vrpce, 2 nominalna valna duljina, 3 spektralna širina proreza

Izvedbe monokromatora mogu biti različite i ovise o postavljenim zahtjevima i o tipu dispergentnog elementa. Glavni se zahtjevi odnose na moć razlučivanja, disperziju i širinu proizvedene spektralne vrpce. I prizme i difrakcijske rešetke imaju kao dispergentni elementi svoje prednosti i nedostatke. Disperzija prizme ovisi o valnoj duljini zračenja, materijalu od kojeg je načinjena i o geometrijskom obliku, a disperzija rešetke ovisi o omjeru broja utora prema duljini.



Sl. 18. Czerny-Turnerov monokromator s ravnom rešetkom



Sl. 19. Spektrometar apsorpcije elektromagnetskog zračenja s dvije zrake dijeljene po vremenu s prethodnom selekcijom valne duljine

Prizme daju visoku čistoću spektra (valne duljine se ne preklapaju), ali im disperzija nije linearna, tj. više zakreću zračenje kraćih valnih duljina. Difrakcijske rešetke omogućuju bolju rezoluciju i linearne su disperzije, ali im se spektralni redovi preklapaju. U spektrometrima s dva monokromatora mogu se kombinirati pozitivna svojstva prizme i rešetke, pa se npr., prizma upotrebljava za prethodno razvrstavanje spektra po redovima. Rešetke mogu biti propusne i refleksijske. Danas se upotrebljavaju praktično samo refleksijske rešetke zbog mogućnosti da se iz originalno

izrađene rešetke načini više jeftinih kopija. Refleksijske rešetke mogu biti ravne i konkavne. Konkavne rešetke omogućuju da se izostave kolimacijski i fokusirajući sklopovi, jer preuzimaju i njihovu ulogu, čime se gubitak jakosti zračenja u monokromatoru znatno smanjuje. Refleksijske rešetke omogućuju izradbu kompaktnijih monokromatora kao što je npr. Czerny-Turnerov monokromator s ravnom rešetkom (sl. 18). U instrumentima koji rade u vidljivom i ultraljubičastom dijelu spektra svi propusni optički elementi (prozori, leće, prizme, ćelije za uzorak) izrađeni su od stakla (za područje od 350 nm do 2,2 μ m) ili od kremenja (za područje od 190 do 350 nm).

Detektor ili prijemnik naprava je koja proizvodi signal kao odziv na upadno zračenje i s njom počinje stvarno mjerenje zračenja. U vidljivom i ultraljubičastom području upotrebljavaju se tri tipa detektora: fotonaponska ćelija (naziva se i ćelija sa zaprečnim slojem), fotocijev i fotomultiplikatorska cijev. Fotonaponska ćelija najmanje je osjetljivosti i najčešće se upotrebljava u spektrometrima koji su bez monokromatora, koji, dakle, rade s polikromatskim zračenjem (bezdisperzni spektrometri). Fotomultiplikatorska cijev odlikuje se izvanrednom osjetljivošću i vrlo kratkim vremenom odziva (10^{-9} s).

U spektrometriji apsorpcije vidljivog i ultraljubičastog zračenja primjenjuju se spektrometri s jednom ili s dvije zrake, koji mogu biti s izravnim očitavanjem i s kompenzacijom. Spektrometri s jednom zrakom konkuriraju u kvantitativnoj analizi jednostavnih uzoraka spektrometrima s dvije zrake, a ako su izrađeni od kvalitetnih optičkih komponenata, mogu ih u točnosti i pouzdanosti i nadmašiti. U spektrometrima s dvije zrake većinom se referentna zraka vodi kroz referentnu ćeliju (sl. 19), a samo se u nekim uređajima zraka iz izvora izravno (bez prolaza kroz referentnu ćeliju) mjeri referentnim detektorom, pri čemu se postiže samo kompenzacija pogreške koja nastaje zbog fluktuacije intenziteta izvora.

Uzorci su u pravilu kapljevit (otopine), a smještaju se u ćelije različite izvedbe (standardne, mikro, cilindrične, protočne). Standardne su ćelije pravokutna presjeka, debljine 1 cm i obujma 4,5 mL. Ćelije za uzorke izrađuju se od stakla (za vidljivo područje) ili od kremenja (za ultraljubičasto područje). Mnoga su otapala prikladna za pripremu uzoraka, a najčešće se upotrebljava voda (za zračenje s valnom duljinom većom od 200 nm), etanol (>195 nm), cikloheksan (>212 nm) i 1,4-dioksan (>220 nm).

Primjena. Spektrometrija apsorpcije vidljivog i ultraljubičastog zračenja uglavnom se primjenjuje u kvantitativnoj analizi. Tvari koje ne apsorbiraju u tom području mogu se ipak određivati, i to tako da se stvore prikladni produkti koji apsorbiraju, npr. kompleksiranjem metalnog iona odgovaraju-

ćim organskim reagensom. Iako joj je, u usporedbi s klasičnim analitičkim metodama, gravimetrijom i titrimetrijom, točnost manja, osjetljivost i brzina analize su veće i često odlučuju u njenom izboru. Osjetljivost spektrometrije apsorpcije vidljivog i ultraljubičastog zračenja dopušta određivanje koncentracija u području 10^{-4} ... 10^{-6} mol/L, dok je točnost, već prema instrumentu i postupku, od $\pm 0,2$ do $\pm 1\%$. I unatoč svojim nedostacima (široke vrpce bez karakterističnih značajki) spektri vidljivog i ultraljubičastog zračenja mogu se katkada primijeniti u kvalitativnoj analizi (npr. identifikacija

benzena u alkoholu ili cikloheksanu). Identifikacijom kromofornih skupina mogu se ti spektri, u kombinaciji sa spektrima apsorpcije infracrvenog zračenja i spektrima magnetske rezonancije jezgre, te drugim fizikalnim i kemijskim informacijama, upotrijebiti za objašnjenje strukture organskih spojeva. Spektrometrija apsorpcije vidljivog i ultraljubičastog zračenja također se primjenjuje u studiju kinetike kemijskih reakcija, određivanju konstanti disocijacije, relativne molekule mase, empirijskih formula (Jobova metoda kontinuiranih varijacija) i dr. Spektrometrijsko mjerenje apsorpcije u tom području može poslužiti i za određivanje točke završetka titracije (fotometrijska titracija).

Spektrometrija apsorpcije u dalekom ultraljubičastom području nema veće primjene u prvom redu zbog posebnih zahtjeva i problema u vezi s instrumentacijom (pomanjkanje izvora koji bi pokrivaio čitavo područje i bio dovoljno stabilan, uži izbor transparentnih materijala, potreba da se radi u atmosferi plemenitog plina ili u vakuumu). Ta je metoda prikladna za analizu supstancija koje se inače ne mogu odrediti spektrometrijom apsorpcije u vidljivom i bliskom ultraljubičastom području (npr. metan, koji apsorbira samo na 135 nm), zatim za studij elektronske strukture, određivanje energije disocijacije itd.

Spektrometrija atomne apsorpcije osniva se na apsorpciji vidljivog ili ultraljubičastog zračenja koje prolazi kroz atomnu paru uzorka. Ona pripada skupini tehnika koje daju informacije o atomima neovisno o molekulnim oblicima u kojima se nalaze u uzorku. Iako je apsorpcija u atomnoj pari opažena još u 19. stoljeću, njezina šira primjena počinje 1959. proizvodnjom prvoga komercijalnog spektrometra s atomizacijom u plamenu.

Kada elektromagnetsko zračenje, karakteristično za prijelaze elektrona u vanjskim orbitalama atoma nekog elementa, prolazi kroz atomnu paru tog elementa, dio će zračenja određenih frekvencija biti oslabljen. Apsorbirano zračenje pobuđuje elektrone iz osnovnog stanja u različita viša energetska stanja, a stupanj apsorpcije kvantitativna je mjera koncentracije nepobuđenih atoma (atoma u osnovnom stanju) u pari uzorka. Budući da samo atomi u osnovnom stanju daju odziv, uvjeti isparivanja i dekompozicije uzorka moraju biti takvi da uzrokuju njegovu minimalnu ionizaciju i maksimalnu atomizaciju (raspršenost u atome). To se na zadovoljavajući način postiže atomizacijom u plamenu ili elektrotermičkom atomizacijom. Prema Maxwell-Boltzmannovoj jednadžbi (4) za većinu će elemenata jako mnogo atoma (skoro 100%) biti u osnovnom stanju pri temperaturi do 2400 K (npr. plamen smjese zraka i acetilena). Izuzetak su elementi koji se lako ioniziraju (alkalijski i zemnoalkalijski elementi), tj. kojima su energije prvog pobuđenog stanja relativno blizu energijama osnovnog stanja. Mjera u kojoj će zračenje neke frekvencije biti apsorbirano atomnom parom ovisi o duljini puta kroz paru i koncentraciji apsorbirajućih atoma u pari. Tu postoji analogija s Beerovim zakonom (14) koji vrijedi u molekularnoj spektrometriji za otopljene uzorke. Apsorbancija kao parametar koji se mjeri u analitičke svrhe jest

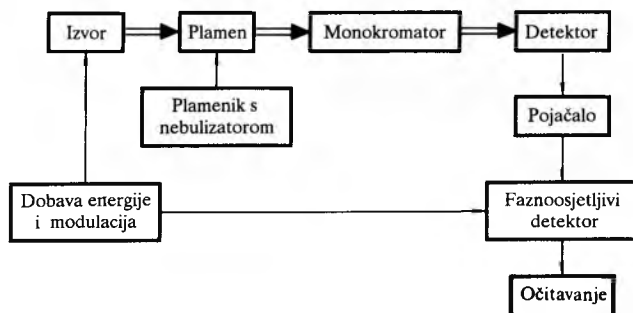
$$A = 0,434 k_v b, \quad (17)$$

gdje je b duljina puta zrake kroz atomnu paru, a k_v koeficijent apsorpcije zračenja frekvencije v . Treba naglasiti da atomna apsorpcija praktično ne ovisi o valnoj duljini apsorbiranog zračenja. Mjerenje apsorpcije ovisi o temperaturi samo posredno jer temperatura utječe na reakcije s plinovima u plamenu i na Dopplerov efekt.

Smetnje koje se pojavljuju prilikom analize mogu biti spektralne, kemijske i fizikalne. Spektralne se smetnje definiraju kao zračenje koje dolazi u detektor, a nije rezultat interakcije s analitom. Tome pripada i utjecaj pozadinskog zračenja, tj. signal koji se javlja i kad nema analita. Noviji instrumenti automatski provode korekciju s obzirom na pozadinsko zračenje. Kemijske su smetnje uzrokovane kemijskim spojevima koji se nalaze ili nastaju u plamenu i koji smanjuju broj slobodnih atoma analita. Fizikalne su smetnje

posljedica promjene fizikalnih svojstava otopine (viskoznosti, napetosti površine, gustoće, napetosti pare) uzrokovanih prisutnošću kemijskih supstanci (npr. soli, organskih spojeva), a očituje se u promjeni transporta tvari i brzine isparivanja.

U spektrometru atomne apsorpcije (sl. 20) izvor zračenja obično je *izvor sa šupljom katodom*, iako se za neke elemente (arsen, selen, telur) upotrebljava *izvor s bezelektrodnim izbojem*, jer je izlazno zračenje izvora sa šupljom katodom premalog intenziteta. Izvor sa šupljom katodom daje linijski spektar elementa od kojeg je načinjena elektroda ili njezina površina. Izvori se proizvode za većinu elemenata periodnog sustava, a mogu biti jednoelementni ili višeelementni. Oni daju vrlo uske atomne linije, kojima širina na polovici maksimuma može biti svega 0,001...0,002 nm. Izvor s bezelektrodnim izbojem linijski je izvor velikog intenziteta, 20...50 puta većeg od intenziteta izvora sa šupljom katodom. Emitirani linijski spektar i ovdje ovisi o elementu koji se u maloj količini stavlja u izvor, a pobuđuje se u plazmi koja se stvara u mikrovalnom ili radiovalnom polju. Relativno je nov linijski *izvor s toplinskim gradijentom*, koji je konstruiran za elemente visoke hlapljivosti (arsen, kadmij, fosfor, sumpor, selen, telur, cink). Mala se količina elementa zagrijava, a pobuđuje se elektrodnim izbojem. Taj izvor ima približno isti intenzitet kao izvor s bezelektrodnim izbojem, ali uže linije i kraće vrijeme zagrijavanja. Izvori su obično modulirani na polovicu radnog ciklusa iz pulsirajućeg izvora energije, a prijašnje su izvedbe upotrebljavale mehanički prekidač zrake. Jedan je od nedostataka te tehnike potreba da se za svaki element ili manji skup elemenata upotrijebi drugi izvor zračenja.



Sl. 20. Blok-dijagram sustava za spektrometriju atomne apsorpcije s jednom zrakom

Atomizator je uređaj u kojem se zagrijavanjem uzorka stvaraju slobodni atomi. Atomizatori mogu biti pulsirajući (diskontinuirani) i kontinuirani. Za kontinuirane su atomizatore uvjeti atomizacije stalni, dok se za diskontinuirane atomizatore ti uvjeti mijenjaju s vremenom. Pomoću kontinuiranih atomizatora uzorak se najčešće uvodi kontinuirano. Za to služi *nebulizator*, koji pretvara otopinu uzorka u fino raspršene kapljice. Kod diskontinuiranih se atomizatora uzorak uvodi skoro jedino diskontinuirano (mikropipetom). Od diskontinuiranih se atomizatora najčešće upotrebljavaju elektrotermički, a od kontinuiranih plameni atomizatori, od kojih prvi osiguravaju oko tisuću puta veću gustoću slobodnih atoma analita od plamenih atomizatora, ali su i efekti osnove uzorka također veći. *Monokromator* izolira odabranu emisijsku liniju iz niza karakterističnih linija koje emitira izvor, a kao detektor upotrebljava se fotomultiplikatorska cijev.

Spektrometrija atomne apsorpcije najšire je primjenjivana tehnika za kvantitativno određivanje metala u tragovima (0,1...100 ppm) u širokom rasponu tvari (npr. uzorci prašine, hrane, površinskih voda).

Spektrometrija apsorpcije infracrvenog zračenja jedna je od najvažnijih tehnika za rješavanje problema molekularne strukture i kemijske identifikacije. Primjenjuje se najčešće za analizu organskih spojeva, iako se može primijeniti i za analizu anorganskih spojeva koji sadrže višeatomne katione ili anione. Posljedica je apsorpcije infracrvenog zračenja

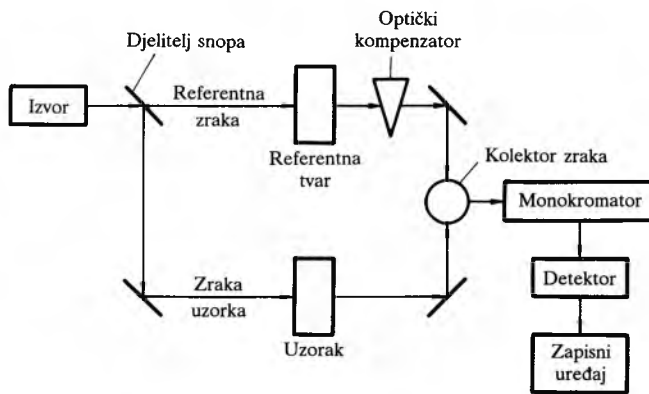
promjena energija vibracije i rotacije molekula. Područje apsorpcije zračenja proteže se od 0,75 do 1000 μm i dijeli se na blisko infracrveno područje (0,75...2,5 μm , pretežno odgovara vibracijama gornjih tonova), osnovno infracrveno područje (2,5...25 μm , pretežno odgovara osnovnim vibracijama) i daleko infracrveno područje (25...1000 μm , pretežno odgovara vibracijama skeleta i rotacijama). Ako se upotrebljava naziv tehnike bez atributa daleki i bliski, uvijek se razumijeva tehnika koja se osniva na mjerenju apsorpcije u osnovnom području infracrvenog spektra. Molekule mogu apsorbirati energiju samo ako postoji promjena dipolnog momenta pri određenoj vibraciji. Rotacijski energetski prijelazi pridonose apsorpciji u osnovnom dijelu spektra pridružujući se vibracijskim prijelazima i stvarajući finu strukturu opaženog spektra, što se više očituje pri većoj slobodi rotacije molekula. Promjena dipolnog momenta μ ($\mu = qr$ za dva jednaka i protivna naboja, gdje je q naboj, a r razmak između efektivnih centara naboja) nastaje u gotovo svim tvarima. Izuzetak su monoatomne i homopolarne molekule kao što su Ne, He, N_2 i H_2 . Ne postoje dva spoja s istim infracrvenim spektrom, osim optičkih izomera i nekih visokomolekulnih polimera koji se neznatno razlikuju u molarnoj masi, pa se raspoloživom opremom ne mogu razlikovati.

Molekule mogu vibrirati na dva načina: istezanjem i savijanjem veze. Istezanja mogu biti simetrična i antisimetrična, a poseban je način istezanja veze prstenastih molekula tzv. disanje prstena. Savijanja veze mogu biti s deformacijom i bez deformacije veze, a to se može događati u ravnini i izvan ravnine veze. Teorijski je broj osnovnih načina vibracije molekule s N atoma $3N-6$ za nelinearnu, a $3N-5$ za linearnu molekulu. Opaženi broj vibracija često je manji od teorijskoga, a katkad je i veći. Intenzitet apsorpcijskih vrpce mjeri se vjerojatnosti vibracijskog prijelaza koja ovisi o veličini promjene dipolnog momenta. Slabe molarne apsorptivnosti ($\epsilon \approx 10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) karakteristične su, npr., za vibracije istezanja veze C-C i C-H, dok visoke vrijednosti ($\epsilon \approx 100 \dots 1000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) imaju visokopolarne skupine kao Si-O i C-F. Intenzitet je vibracijskih vrpce u infracrvenom spektru apsorpcije 2 do 3 reda veličine manji od najintenzivnijih vrpce koje odgovaraju elektronskim prijelazima u ultraljubičastom i vidljivom spektru. U mnogim osnovnim načinima vibracije glavni su sudionici samo dva atoma s kemijskom vezom među sobom. Ostali atomi vezani za promatrane atome slabo utječu na frekvencije, pa se frekvencijama vibracije karakteriziraju odgovarajuće skupine. Iako su vibracijska gibanja po svojoj prirodi neharmonijska, mogu se približno odrediti na temelju klasične analogije s mehaničkim oscilatorom, pa će frekvencija vibracije izražena jednadžbom harmonijskog oscilatora biti u prvoj aproksimaciji:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}}, \quad (18)$$

gdje je k konstanta sile veze, a m_r reducirana masa. Reducirana je masa za dva atoma kvocijent umnoška i sume njihovih masa. Konstanta sile mjeri se jakosti ili krutosti veze kad su atomi u normalnom ravnotežnom položaju. Konstante

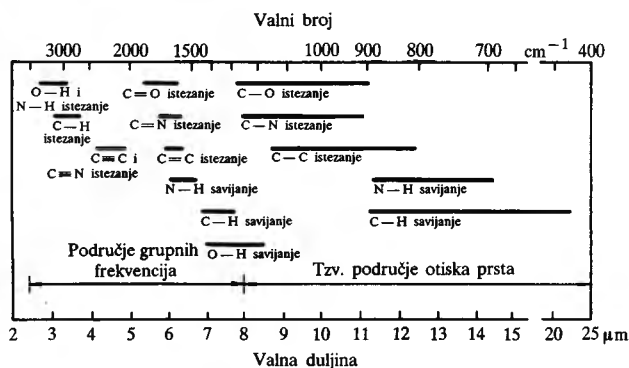
sile za istezanje desetak su puta veće od onih za savijanje, a iznose, npr., 5N/cm za vezu C-C, 10N/cm za vezu C=C, a 15N/cm za vezu C $\equiv$ C. Na temelju jednadžbe (18) može se izračunati da su osnovne vibracije istezanja u području od 2,5...12,5 μm , a osnovne vibracije savijanja u području od 6,0...25 μm . U osnovnom području spektra infracrvenog zračenja može se razlikovati područje grupnih frekvencija (2,5...8 μm) i tzv. područje otiska prsta (područje *fingerprint*, 8...25 μm). Korelacije nekih vibracija prikazane su na sl. 21. U području grupnih frekvencija apsorpcijske su vrpce karakteristične za specifične skupine atoma i relativno su neovisne o sastavu ostatka molekule. U području otiska prsta na frekvencije vibracije utječe molekularna struktura kao cjelina, pa se apsorpcijske vrpce u tom području mogu smatrati više specifičnim za molekulu nego za određenu funkcionalnu skupinu.



Sl. 22. Shematski prikaz spektrometra apsorpcije infracrvenog zračenja s dvije zrake

Premda spektrometri apsorpcije infracrvenog zračenja sadrže sve osnovne elemente koje sadrže i spektrometri apsorpcije ultraljubičastog i vidljivog zračenja (sl. 22), ipak postoje neke bitne razlike. Njihov se monokromator nalazi između uzorka i detektora (radi otklanjanja lutajućeg zračenja), instrumenti su s dvije zrake i kompenzacijom, koja je najčešće optička (otklanjaju se interferencije zbog vlage i ugljik-dioksida u atmosferi), a u pravilu su automatski sa zapisnim uređajem (zbog dominirajuće primjene u kvalitativnoj analizi i zbog složenosti spektra). Kao izvori zračenja najčešće se upotrebljavaju Nernstov štapić (smjesa oksida cirkonija, itrija i torija, radna temperatura do 1900 °C), globar (silicij-karbid, 1200...1400 °C) i užarena žica (slitina nikal-krom, 800...900 °C). Za razdvajanje valnih duljina u monokromatoru služe prizme i difrakcijske rešetke. Svi transparentni materijali moraju biti ionski kristali, a njihova je upotreba određena graničnom valnom duljinom propuštanja infracrvenog zračenja. Najčešće se u tu svrhu upotrebljavaju: litij-fluorid (6 μm), natrij-klorid (15,5 μm), kalij-bromid (25 μm) i cezij-jodid (50 μm). Kao detektori služe termopar, bolometer i pneumatski detektori različitih izvedbi koji se osnivaju na širenju obujma plina s porastom temperature. Mogu se mjeriti uzorci u sva tri agregatna stanja. Plinovi se smještaju pod sniženim tlakom u ćelije duljine 10...40 cm u kojima se put zrake povećava višestrukom refleksijom. Kapljevina se, već prema hlapljivosti, stavlja u obliku kapljice između solnih pločica ili u ćelije debljine 0,1...1 mm. Otapala moraju biti suha i transparentna u danom području, a najčešće se upotrebljavaju ugljik-disulfid, ugljik-tetraklorid i kloroform. Krutine se pripremaju u obliku paste usitnjavanjem i miješanjem s prikladnim sredstvom, npr. s nujolom (teško ugljikovodično ulje) ili u obliku tableta s kalij-bromidom. Tanki filmovi ili tvari glatke površine mogu se analizirati primjenom tzv. jedinice za oslabljenu totalnu refleksiju (engl. Attenuated Total Reflectance, ATR).

Spektrometrija apsorpcije infracrvenog zračenja primjenjuje se za određivanje strukture, za kvalitativnu i kvantitativnu analizu, studij kinetike i studij asocijacije molekula. Za



Sl. 21. Raspored nekih frekvencija vibracija u osnovnom infracrvenom području

određivanje strukture potrebni su čisti uzorci te drugi kemijski i fizikalni podaci o tvari. Ta se tehnika najviše primjenjuje u kvalitativnoj analizi koja se osniva na snimanju spektra nepoznatog uzorka (spoja ili smjese) i njegovu uspoređivanju s korelacijskim kartama i spektrima poznatih spojeva. To se temelji na činjenici da je spektar svakog spoja jedinstven i da je spektar smjese najčešće jednostavna adicija ili djelomičan preklap spektara komponenata. Kvantitativna analiza ima ograničenu primjenu zbog osjetljivosti koja je mnogo manja nego kod apsorpcije ultraljubičastog i vidljivog zračenja (zbog niske energije zračenja, nepovoljnog omjera signala prema šumu i dr.), pa se komponente s masenim udjelom manjim od 1% ne detektiraju. Međutim, ponekad kvantitativna analiza spektrometrijom apsorpcije infracrvenog zračenja može biti vrlo prikladna, kao npr. u analizi smjese izomera bruto-formule C_8H_8 .

Spektrometrija apsorpcije u bliskom području infracrvenog zračenja važna je za analizu funkcionalnih skupina koje sadrže jedan vodikov atom. U instrumentima za to područje kao izvor zračenja služi volframna žarulja. Elementi monokromatora građeni su od kremenja, litij-fluorida i kalcij-fluorida, a kao detektor služi fotovodljiva ćelija s olovo-sulfidom. Spektrometrija se primjenjuje za studij vodikovih veza i organometalnih kompleksa, te za kvalitativnu i kvantitativnu analizu. Moguće je, npr., u ugljikovodicima na temelju apsorpcije skupina C-H, N-H i O-H odrediti 0,1% benzena, 0,04% olefina, 0,005% kiseline ili 0,004% vode.

Šira primjena *spektrometrije apsorpcije u dalekom području infracrvenog zračenja* ograničena je instrumentalnim problemima. Tom području pripadaju osnovne frekvencije vibracije mnogih organometalnih i anorganskih tvari. U području od 50...300 μ m kao izvor zračenja služi živin luk, a kao materijal za optičke elemente polietilen i dijamant; kao disperzijski element upotrebljavaju se rešetke, a za detekciju piroelektrični detektor. Iako su konkurentni i u osnovnom infracrvenom području, *spektrometrija s Fourierovom transformacijom* imaju velike prednosti u dalekom infracrvenom području. To su interferometri u funkciji multipleksnog spektrometra u kojem se sve valne duljine zračenja mjere istodobno, a najpoznatiji je Michelsonov interferometar. Glavna je prednost tih instrumenata veća propusnost energije i povoljniji odnos signala prema šumu. Spektrometrija apsorpcije u dalekom infracrvenom području primjenjuje se za studij fizikalnih svojstava krutina, anorganskih i organometalnih spojeva, za kvalitativnu analizu sličnih spojeva, izomera i polimera te za studij rotacijskih spektara lakih plinova.

Spektrometrija apsorpcije mikrovalnog zračenja (mikrovalna spektrometrija). Mikrovalno područje elektromagnetskog zračenja leži u području valnih duljina od 1...100 mm, odnosno frekvencija od 300...3 GHz. Najviše se radi u području od 10...50 GHz. U mikrovalnom području apsorbiraju slobodnorotirajuće molekule, pri čemu se mijenja njihova rotacijska energija. Spektrometrija apsorpcije mikrovalnog zračenja ograničena je uglavnom na plinove s molekulama koje imaju stalan dipolni moment. Simetrične molekule kao što su N_2 , CO_2 i CH_4 ne daju mikrovalni spektar (izuzetak je molekula kisika). Složenost spektra nelinearnih molekula raste s povećanjem njihove asimetričnosti. Plinoviti uzorci (pod niskim tlakom) daju oštre spektralne linije, što omogućuje dobivanje niza informacija o strukturi molekule. Za molekulu su karakteristične oštre apsorpcijske spektralne linije (tzv. otisak prsta molekule), koje omogućuju njezinu identifikaciju, a analiza širine linije, oblika i razmaka omogućuje određivanje parametara molekule kao što su kutovi veze, međuatomi razmaci i molekularni dipolni momenti. Primjena mikrovalne spektrometrije u kvantitativnoj analizi manje je važna. Osnovni elementi mikrovalnog spektrometra razlikuju se od onih za spektrometre koji se upotrebljavaju kod kraćih valnih duljina, što proizlazi iz svojstava mikrovalnog zračenja koje ne pripada optičkom dijelu spektra. Kao izvor zračenja najčešće se upotrebljava oscilator klistron na koji se nadovezuje kavitacijsko mjerilo mikrovalova. Mikrovalovi se usmjeruju kroz plinoviti uzorak

slobodan od kisika i pod tlakom od 10^{-2} Pa, iza kojeg se smješta detektor (najčešće kristalna dioda), pojačalo i osciloskop ili zapisni uređaj.

Tehnike u kojima se mjeri elektromagnetsko zračenje nakon inducirane apsorpcije

Spektrometrija rezonancije elektronskog spina (spektrometrija elektronske spinske rezonancije), poznata i kao *spektrometrija elektronske paramagnetske (ili magnetske) rezonancije*, osniva se na mjerenju inducirane apsorpcije mikrovalnog zračenja. Smještanjem uzorka u magnetsko polje nastaje cijepanje energetske razine spinskih stanja nesparenih elektrona u atomima, molekulama ili ionima. Slobodni se elektron ponaša kao rotirajuća, električno nabijena čestica s rezultirajućim magnetskim momentom (protivnim onome pozitivno nabijene čestice). Spinski je kvantni broj elektrona 1/2, pa elektron, slično protonu, ima dva spinska stanja. Rezonanciju elektronskog spina pokazuju samo nespareni elektroni, jer se magnetski momenti sparenih elektrona poništavaju. Nespareni su elektroni prisutni u slobodnim radikalima, u nekim plinovima kao što su NO , O_2 , NO_2 i u kemijskim oblicima prijelaznih metala.

Slobodni radikali, što su nestabilne paramagnetične tvari s nesparenim elektronima koje se stvaraju kao intermedijarne u kemijskoj reakciji ili ozračivanjem molekule sa sparenim elektronima, mogu se tom tehnikom određivati brzo i točno, a zahvaljujući njezinoj osjetljivosti, i u vrlo niskim koncentracijama. Radikali koji žive duže od 1 μ s određuju se rutinski, a oni s kraćim životom određuju se na niskim temperaturama u čvrstom stanju. Podaci se crpe iz intenziteta, položaja i multipletne strukture spektralnih linija, a intenzitet je proporcionalan koncentraciji slobodnih radikala ili paramagnetične tvari. Prilikom kvantitativne analize uspoređuju se površine ispod maksimuma (brijega) za uzorak i standardnu tvar koja ima poznat broj nesparenih elektrona. Uobičajena je standardna tvar difenilpicrilhidrazil (engl. akronim DPPH), relativno stabilan slobodni radikal s $1,53 \cdot 10^{21}$ nesparenih elektrona po gramu. Uz uobičajene radne uvjete (0,34 T i 9500 MHz) moguće je detektirati manje od 1 ng DPPH. Tako velika osjetljivost posljedica je velikoga magnetskog momenta elektronskog spina (skoro 700 puta veći od protonskog, a iznosi 1836 nuklearnih magnetona). Položaj spektralnih linija, tj. frekvencija zračenja koje se apsorbira, ovisi o magnetskoj indukciji B primijenjenog magnetskog polja. Zahvaljujući velikome magnetskom momentu energija cijepanja je velika i iznosi

$$E = h\nu = g\mu_B B, \quad (19)$$

gdje je g Landéov ili spektroskopski faktor cijepanja (bezdimenzijska konstanta kao fizikalno svojstvo elektrona i parametar koji upravlja položajem rezonantne apsorpcije u spektru rezonancije elektronskog spina; iznosi za slobodni elektron približno 2, a za prijelazne elemente i rijetke zemlje 1...8), a μ_B Bohrov magneton ($9,274 \cdot 10^{-24}$ JT $^{-1}$). Vrijednost g neke linije može se približno mjeriti usporedbom položaja linije uzorka s položajem linije referentne tvari poznate vrijednosti g (npr. prah DPPH, $g = 2,0039$). Od multipletnih struktura važne su tzv. hiperfine strukture (s vrlo malom razlikom energija među multipletnim stanjima) koje se pojavljuju kod kristala i slobodnih radikala i daju korisne informacije o elektronskim strukturama, a posljedica su utjecaja slaboga magnetskog polja susjedne jezgre na nespareni elektron.

Osnovna je karakteristika spektrometra rezonancije elektronskog spina da radi s konstantnom frekvencijom izvora (oscilator klistron snage 30...300 mW) i da mu se magnetska indukcija može mijenjati u širokom rasponu (0,005...0,55 T). Energija se prenosi pomoću pravokutne bakrene ili mjedene cijevi dimenzija primjerenih valnoj duljini zračenja. Uzorak se smješta u rezonantnu šupljinu u kojoj se mikrovalno zračenje koncentrira višestrukom refleksijom. Poluvodički kristalni detektor djeluje kao ispravljač i pretvornik snage mikrovalnog zračenja u istosmjernu struju koja se mjeri.

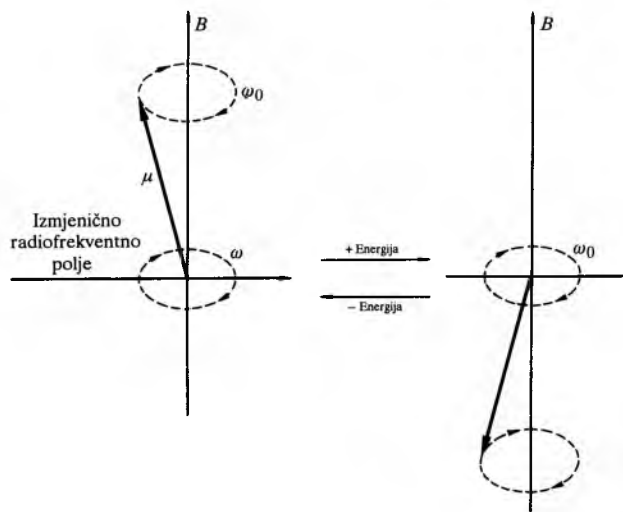
Magnetsko se polje primjenjuje okomito na polje mikrovalnog zračenja.

Tom se tehnikom, najčešće u čvrstim i kapljevitim uzorcima, analiziraju slobodni radikali, zatim prijelazni elementi, atomi i molekule s neparnim brojem elektrona te druge paramagnetične tvari (npr. metali i poluvodiči kojima je paramagnetičnost uzrokovana vodljivim elektronima).

Tehnika u kojoj se kombiniraju dobre karakteristike spektrometrije rezonancije elektronskog spina i spektrometrije magnetske rezonancije jezgre zove se *dvostruka rezonancija elektrona i jezgre* (engl. Electron Nuclear Double Resonance, ENDOR). Mjeri se signal rezonancije elektronskog spina pri prijelazima magnetske rezonancije jezgre. Ta tehnika pruža veću osjetljivost za studij rezonancije jezgre zbog mnogo većeg magnetskog momenta elektrona s obzirom na jezgru. Manja širina linije od one koju ima spektar spinske rezonancije elektrona omogućuje pak veliko poboljšanje u razlučivanju spektra spinske rezonancije elektrona mjerene tom tehnikom.

Spektrometrija magnetske rezonancije jezgre (često se naziva samo *nuklearna magnetska rezonancija*, NMR) apsorpcijska je tehnika u kojoj jezgre atoma analiziranog uzorka smještenog u snažno magnetsko polje apsorbiraju elektromagnetsko zračenje. Bez takva magnetskog polja spinska su stanja jezgre degenerirana, tj. imaju jednaku energiju, pa nisu mogući prijelazi među energetskim razinama. U prisutnosti snažnoga magnetskog polja (najčešće 0,5...2,5 T, pa čak i do 7 T, ovisno o jezgri koja se proučava) energija se spinskih stanja magnetskih jezgri cijepa, pa elektromagnetsko zračenje primjerene frekvencije može uzrokovati prijelaze između spinskih stanja, tj. može biti apsorbirano. Promjenama energije koje se pri takvoj apsorpciji zbivaju odgovara radiovalno zračenje (5...100 MHz ili 60...3 m). Jezgre mnogih nuklida imaju svoj unutarnji spin. Tom spinu pridružen je magnetski moment jezgre. Ako se rotirajuća nabijena čestica stavi u homogeno magnetsko polje, os nuklearnog spina otklonit će se pod nekim kutom s obzirom na smjer polja, pa će čestica precesirati oko osi narinutog magnetskog polja. Pritom će frekvencija precesije biti izravno proporcionalna jakosti primijenjenoga magnetskog polja, a neće ovisiti o kutu otklona. U skladu sa zakonima kvantne mehanike dopuštene su samo neke orijentacije u magnetskom polju, a određene su spinskim kvantnim brojevima. Spinski kvantni broj jezgre rezultanta je spinova protona i neutrona koji čine jezgru (spinovi neutrona i protona su 1/2), a ukupni spinski broj ovisi o tome da li su spinovi paralelni ili antiparalelni (spinski broj jezgre poprima vrijednosti 0, 1/2, 1, 3/2,...). Odnos između frekvencije precesije ν_p i primijenjene magnetske indukcije B opisuje Larmorova jednačica

$$\omega_0 = 2\pi\nu_p = \gamma B, \quad (20)$$



Sl. 23. Interakcija radiofrekventnog polja s protonom koji precesira u primijenjenom magnetskom polju

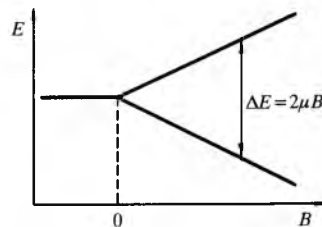
$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{hI}, \quad (21)$$

gdje je ω_0 kutna brzina precesije (sl. 23), γ magnetožirski omjer, μ magnetski moment, h Planckova konstanta, a I spinski kvantni broj.

Magnetska rezonancija protona. Ako se izmjenično radiofrekventno polje pod pravim kutom primijeni na jednoliko magnetsko polje i ako je frekvencija radiofrekventnog polja jednaka precesijskoj frekvenciji ($\nu_p = \nu_{rf} = \nu$), radiofrekventna energija bit će apsorbirana (za rotirajući proton, kao najjednostavniji primjer, dopuštene su dvije orijentacije, sl. 23) i jezgra će prijeći u položaj više energije koji odgovara nuklearnome magnetskom momentu orijentiranom antiparalelno vanjskom polju. Frekvencija radiofrekventnog zračenja koje će neka jezgra apsorbirati može se izračunati iz (20) i (21), a razlika energija bit će

$$\Delta E = h\nu = \mu B/I. \quad (22)$$

Za $I = 1/2$ razlika energija bit će $2\mu B$. Dakle, razlika energija među razinama koje nastaju cijepanjem u magnetskom polju ovisit će za određenu jezgru ($\mu = \text{const.}$) o magnetskoj indukciji B (sl. 24).



Sl. 24. Cijepanje energetskih razina jezgrenog spina u homogenom magnetskom polju

Spektri magnetske rezonancije jezgre složeniji su od drugih vrsta apsorpcijskih spektara. Linije u spektru omogućuju dobivanje niza informacija jer pojava magnetske rezonancije jezgre ne ovisi samo o nuklearnim svojstvima. Te informacije proizlaze iz položaja spektralne linije (kemijski pomak), njezina intenziteta (površina ispod maksimuma) i multipliciteta (cijepanje maksimuma).

Kemijski pomak jedna je od najvažnijih veličina koje se mjere u spektru magnetske rezonancije jezgre i analogna je mjerenju valne duljine, npr. u spektrometriji apsorpcije ultraljubičastog zračenja. To je frekvencija spektralne linije u spektru s obzirom na referentnu tvar. Među referentnim tvarima s nepromjenljivim položajima linija najčešće se upotrebljavaju tetrametilsilan (TMS), $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, koji je netopljiv u vodi, i natrij-2,2-dimetil-2-silapentan-5-sulfonat (DSS), $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$, koji je topljiv u vodi.

Elektronska okolina jezgre utječe na frekvenciju rezonancije tako da se magnetsko polje koje jezgra osjeća razlikuje od primijenjenog magnetskog polja. Većina spektrometara magnetske rezonancije jezgre radi sa stalnom frekvencijom, pa je iznos za koji treba promijeniti magnetsko polje da se zadovolje uvjeti rezonancije određen gustoćom elektrona oko jezgre, odnosno stupnjem magnetskog zastiranja. Veličina magnetskog zastiranja može biti izražena pomoću *konstante zastiranja* (zasjenjenja) σ

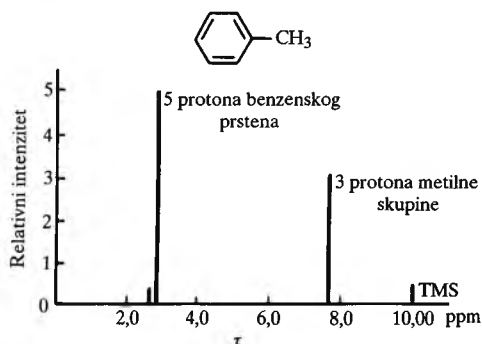
$$H = H_0(1 - \sigma), \quad (23)$$

gdje je H lokalno magnetsko polje uz jezgru, a H_0 primijenjeno magnetsko polje. Konstanta σ može se mijenjati od 0 (nema zastiranja) do 1 (potpuno zastiranje). Kako elektronsko zastiranje ovisi o jakosti primijenjenog polja H_0 , razlikuju se i kemijski pomaci mjereni instrumentima s različitim jakostima polja ili frekvencijama oscilatora. Stoga se kemijski pomaci najčešće izražavaju pomoću *parametra kemijskog pomaka* δ (u dijelovima na milijun, ppm), što je omjer frekvencije kemijskog pomaka, u odnosu na referentnu tvar,

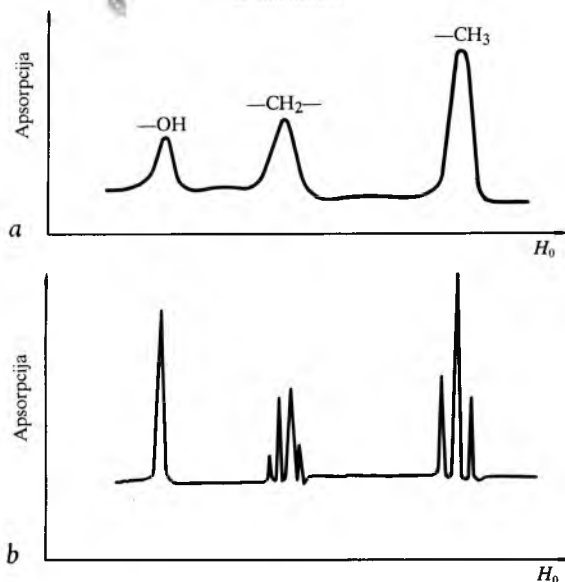
prema frekvenciji spektrometra. U upotrebi je i τ -skala (sl. 25), na kojoj tetrametilsilan ima vrijednost 10 ppm. Tada se kemijski pomak nekog maksimuma prema tetrametilsilanu može dovesti u vezu s δ -skalom prema izrazu

$$\tau = 10 - \delta. \quad (24)$$

Iako su kemijski pomaci jako maleni, radiofrekventna tehnika omogućuje mjerenje razlika u položaju linija s točnošću od 0,1 Hz. Na temelju korelacijskih karata kemijskih pomaka funkcijskih skupina mogu se preliminarno procijeniti veze u strukturi organske molekule. Relativni je intenzitet linija (površina ispod maksimuma) u spektru u istom međusobnom omjeru kao broj protona koji su odgovorni za svaku od tih linija (u spektrometriji magnetske rezonancije protona; sl. 25). Multiplicitet linija daje podatak o broju protona na susjednim ugljikovim atomima, pa sadrži strukturnu i stereo-kemijsku informaciju. On je posljedica interakcija spin-spin s protonima na susjednim ugljikovim atomima. Odvojenost susjednih maksimuma multipla izražena u hercima zove se *konstanta sprezanja*. Za strukturnu je analizu povoljno da je, s obzirom na konstantu sprezanja, kemijski pomak između dviju skupina u interakciji velik (sl. 26).



Sl. 25. Linijski spektar protonске magnetske rezonancije toluena u deuterokloroformu, TMS tetrametilsilan

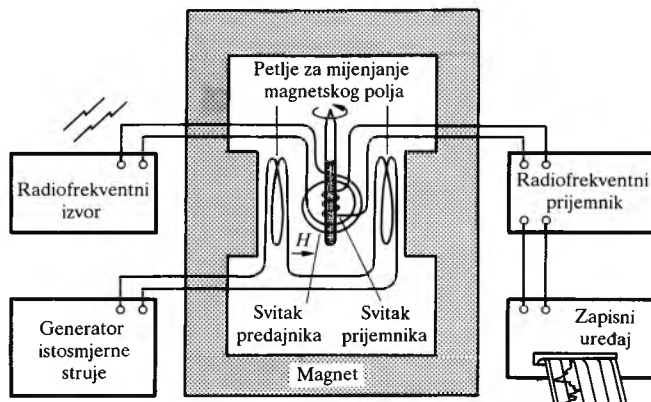


Sl. 26. Spektar protonске magnetske rezonancije etanola kod frekvencije od 60 MHz. a razlučivanje $\sim 1:10^6$, b razlučivanje $\sim 1:10^7$

Magnetska rezonancija drugih jezgri. Da bi neki nuklid pokazivao efekt magnetske rezonancije jezgre, mora spin jezgve jezgre biti različit od nule. Magnetski se momenti mogu mjeriti za ~ 100 različitih vrsta nuklida. Na podobnost nekog nuklida određenog za primjenu u spektrometriji utječe više faktora: veličina magnetskog momenta jezgre (npr. za nuklid ^1H $\mu = 2,793$, a za nuklid ^{13}C $\mu = 0,702$ nuklearna magnetona), prirodna zastupljenost nuklida (povoljno je da

bude što veća), spinski kvantni broj (visoko razlučivanje zahtijeva $I = 1/2$) i vrijeme relaksacije (povoljno je da bude što kraće). Šire se primjenjuju spektrometrije koje se temelje na nuklidima ^{13}C , ^{14}N , ^{19}F i ^{31}P .

Osnovni elementi spektrometra magnetske rezonancije jezgre (sl. 27) jesu radiofrekventni oscilator (izvor), magnet koji daje jako, stabilno i homogeno polje, sklop za smještanje uzorka, generator istosmjerne struje te radiofrekventni prijemnik (detektor) sa zapisnim uređajem. Jakost magnetskog polja mijenja se s promjenom jakosti istosmjerne struje koja prolazi kroz par petlji smještenih paralelno s površinom magneta. Jakost polja mijenja se u rasponu od nekoliko desetaka μT . Sklop za smještanje uzorka sadrži spomenute petlje za promjenu magnetskog polja, petlju izvora (predajnika) i petlju detektora (prijemnika), koje su međusobno prostorno raspoređene pod pravim kutom oko rotirajuće staklene cijevi s uzorkom. Kao otapala se upotrebljavaju tetraklormetan i deuterirani spojevi deuterokloroform (CDCl_3) i deuterobenzen (C_6D_6).



Sl. 27. Shematski prikaz spektrometra magnetske rezonancije jezgre

Spektrometrija magnetske rezonancije jezgre primjenjuje se za strukturnu i kvalitativnu analizu u sprezi sa spektrometrijom apsorpcije infracrvenog i ultraljubičastog zračenja i spektrometrijom masa, za kvantitativnu analizu (ograničena primjena zbog potrebnih razmjerno visokih koncentracija), za studij kinetike te studij svojstava ispitivanog uzorka (moment jezgre, solvatacija, relaksacijski procesi).

Tehnike u kojima se mjeri emitirano elektromagnetsko zračenje

Spektrometrija emisije γ -zračenja općenito ima kapljeviti ili čvrsti scintilator kao detektor, pa se često naziva i *spektrometrija scintilacije*. Temelji se na ispitivanju γ -zraka koje se emitiraju kao fotoni visoke energije kad se pobuđene atomne jezgre vraćaju u svoje osnovno stanje. Emisija γ -zraka karakterizirana je diskretnim, dobro definiranim energijama. Ta se tehnika primjenjuje za kvalitativnu i kvantitativnu analizu radioaktivnih uzoraka slično kao spektrometrija emisije u drugim područjima spektra. Kvalitativna analiza izvodi se mjerenjem energije (ili valne duljine) emitiranih γ -zraka, a kvantitativna analiza mjerenjem intenziteta (obično broja impulsa u minuti) relevantnih γ -zraka. Ta tehnika daje vrijedne podatke u studiju osnovnih nuklearnih svojstava tvari (npr. sheme raspada), a posebno je korisna kad se traži velika sposobnost detekcije i visoka selektivnost pri analizi radioaktivnih uzoraka.

Scintilacijski spektrometri mogu biti jednokanalni (mjere u jednom trenutku samo jedno područje energije) i višekanalni (istodobno mjere više područja). Osnovni su elementi instrumenta posudica s radioaktivnim uzorkom, scintilacijski kristal, fotomultiplikatorska cijev sa sustavom pojačala, analizator visine impulsa te skaler (elektronički krug koji omogućuje brojanje velikog broja impulsa) ili linearni brojač.

Spektrometrija emisije rendgenskog zračenja osniva se na mjerenju karakterističnih rendgenskih zraka emitiranih prili-

kom prijelaza koji uključuju elektrone ljusaka K i L . Emisija karakterističnih rendgenskih zraka može se postići na više načina: bombardiranjem uzorka primarnim snopom rendgenskih zraka, γ -zrakama prikladne energije ili česticama visoke energije kao što su elektroni ili α -čestice. Primarne rendgenske zrake mogu se proizvesti bombardiranjem mete strujom elektrona visoke energije (20–100 keV). Interakcijom elektrona i mete, kao posljedicom niza energetskih prijelaza u širokom području, nastaje kontinuirani emisijski spektar na koji su superponirane emisijske linije karakterističnih energija (prijelazi K i L) elemenata sadržanih u meti. Valne duljine λ linija (maksimuma) povezane su s atomnim brojem Z emitirajućeg atoma prema Moseleyjevoj jednadžbi, što služi kao osnova kvalitativne analize materijala u meti:

$$\lambda^{-1/2} = a(Z - b), \quad (25)$$

gdje je a konstanta, a b specifična vrijednost za sve linije u jednoj seriji (za linije K_α iznosi 1,0, a za linije L_α 7,4). U uvjetima kontroliranog bombardiranja mete mjerenje intenziteta maksimuma može se primijeniti za kvantitativnu analizu.

Kad se primarne rendgenske zrake (ili γ -zrake prikladne energije) usmjere na sekundarnu metu (uzorak), dio će se upadnih zraka apsorbirati (stvara se šupljina u ljusci K ili L atoma nakon izbacivanja elektrona). Nakon toga pobuđeni se atomi relaksiraju (vraćaju u osnovno stanje), pri čemu mnogi od njih gube višak energije u obliku fotona sekundarnih rendgenskih zraka (elektron iz više orbitale popunjava šupljinu u ljusci K ili L). Reemisija rendgenskih zraka na taj način poznata je kao fluorescencija rendgenskih zraka, a analitička je tehnika koja se osniva na mjerenju tog zračenja *spektrometrija fluorescencije rendgenskih zraka*. Svi se pobuđeni atomi ne relaksiraju reemisijom rendgenskih zraka, pa je odnos intenziteta apsorbiranog primarnog zračenja I_a i intenziteta fluorescentne emisije I_f određen faktorom iskorištenja fluorescencije:

$$\varphi = \frac{I_f}{I_a}. \quad (26)$$

φ može biti od 0,5 za teške elemente do 0,01 za lake elemente ($Z < 15$). Konkurentni relaksacijski proces, poznat kao Augerov efekt, sadrži prijelaze kojima je posljedica izbacivanje valentnih elektrona, a ne emisija zračenja. Zbog apsorpcijskih efekata svako je emitirano zračenje oslabljeno osnovom (matricom) uzorka, što treba uzeti u obzir pri interpretaciji rezultata mjerenja. Odnos intenziteta upadnog zračenja I_0 i fluorescentnog zračenja I_f dan je izrazom

$$I_f = \frac{I_0 \varphi \mu_m w}{\mu_{m0} + \mu_{m0}}, \quad (27)$$

gdje je μ_m maseni specifični koeficijent apsorpcije nekog elementa za upadno zračenje, w maseni udio elementa, a μ_{m0} i μ'_{m0} maseni su koeficijenti apsorpcije osnove za upadno, odnosno za fluorescentno zračenje.

Spektrometri za emisiju i apsorpciju rendgenskog zračenja mogu se u principu međusobno malo razlikovati, kao na sl. 13 koja prikazuje osnovne elemente i njihov raspored u spektrometru s disperzijom po valnim duljinama za obje namjene. Osim primarnih rendgenskih zraka širokog spektra energija, za pobudu fluorescencije rendgenskih zraka mogu se upotrijebiti i γ -zrake iz prikladna radioaktivnog izvora, npr. s nuklidom ^{241}Am . Radioaktivni izvori koji mogu, ovisno o upotrijebljenom nuklidu, emitirati monoenergetske rendgenske zrake (npr. ^{55}Fe emitira zrake MnK), upotrebljavaju se u procesnim i terenskim uređajima. Za analizu emitiranih karakterističnih rendgenskih zraka upotrebljava se kristal kao disperzivni element. Disperzija je posljedica difrakcije rendgenskih zraka s kristalnih ploha, a odnos kuta difrakcije Θ prema valnoj duljini zračenja λ i razmaku među kristalnim plohami d određen je Braggovom jednadžbom:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta, \quad (28)$$

gdje je n prirodni cijeli broj. Da bi se osiguralo široko područje valnih duljina upotrebljavaju se različiti kristali (npr. litij-fluorid za područje 0,076–0,378 nm, kalcij-sulfat za područje 0,29–1,43 nm). Osim *disperzije po valnoj duljini*, gdje se rendgenske zrake identificiraju nakon što se izvorna zraka rasprši pomoću analizatorskoga kristala, može se u konstrukciji instrumenta primijeniti i *disperzija po energiji*, gdje se ne upotrebljava disperzivni element (analizatorski kristal), nego sve zračenje istodobno dospijeva u detektor (poluvodički detektor, npr. Ge(Li)). Detektor je spojen s višekanalnim analizatorom visine impulsa, pa se spektar dobiva elektroničkom analizom smjese naponskih impulsa (svrstavaju se u 100–1000 energijskih grupa). U analizi rendgenskim zrakama općenito se upotrebljavaju tri vrste detektora: *plinsko-ionizacijski* (*Geigerovo brojilo* i *proporcionalna brojila*), *scintilacijski* i *poluvodički*. Prednost je disperzije po energiji uz upotrebu poluvodičkog detektora i mogućnost simultane multielementne analize i niska osjetljivost na pripremu površine uzorka, dok disperzija po valnoj duljini osigurava pored ostalog veću moć razlučivanja za većinu elemenata.

Spektrometrija fluorescencije rendgenskih zraka služi za elementarnu analizu bez razaranja čvrstih i kapljevitih uzoraka, i to i za makrokonstituente i za mikrokonstituente. Primjenjuje se u rutinskoj analizi metalurških i mineraloških uzoraka, uz upotrebu poluautomatskih ili automatskih uređaja. Najprikladnija je za analizu teških elemenata u lakim osnovama, npr. olova u nafti.

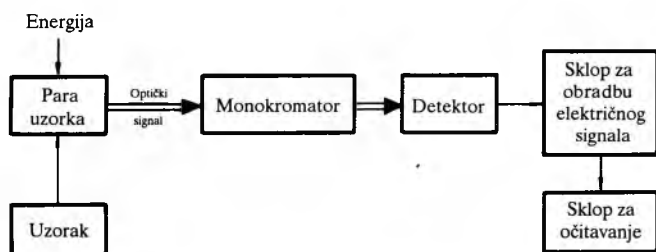
Detekcija i mjerenje rendgenskih zraka karakterističnih za materijale pobuđene elektronima bogatima energijom osnova su *elektronske mikroanalize* ili *mikroanalize s elektronskim uzorkovanjem* (engl. Electron-Probe Microanalysis). Bitno je obilježje te tehnike pobuda ograničena na mali obujam ($1 \mu\text{m}^3$) uz površinu uzorka pomoću fino fokusiranog snopa elektrona. Elektronska se mikroanaliza instrumentalno povezuje s *pretražnom (skanirajućom) elektronskom mikroskopijom* (engl. Scanning Electron Microscopy, SEM), što omogućuje dobivanje vizualne slike površine uzorka i provedbu elementarne analize promatranog dijela uzorka. U elektronskom mikroskopu s pretraživanjem (skaniranjem) slika se uzorka može dobiti pomoću unazad raspršenih elektrona ili pomoću propuštenih elektrona. Za određivanje elementarnog sastava najčešće se upotrebljava energijsko-disperzni spektrometar rendgenskih zraka. Mogućnost elementarne analize u odabranoj točki važna je za praćenje promjena sastava uzorka na malim razmacima (npr. raspodjela teških metala unutar stanične strukture bioloških uzoraka ili promjena sastava u zoni površinskih defekata metalnih materijala). Ta se tehnika u praksi najčešće primjenjuje za analizu elemenata s atomnim brojem višim od magnezija, pri čemu je granica detekcije 50–100 dijelova na milijun. Kvantitativna se analiza može provesti s točnošću od ~1% ako su raspoloživi prikladni standardi.

Upotreba pozitivnih iona visoke energije za pobuđivanje emisije karakterističnih rendgenskih zraka niske i srednje energije iz uzorka važna je za analizu strukture površina materijala, a također i u ekologiji. Za pobudu se mogu upotrijebiti protoni s energijom 100 keV–5 MeV (*spektrometrija emisije rendgenskih zraka potaknute protonima*; engl. Proton-Induced X-Ray Emission, PIXE). Važno je obilježje pobude pozitivnim ionima visoka osjetljivost za elemente s niskim atomnim brojem i mala dubina analize uzorka (100 nm–1 μm). Pobuda α -česticama i pozitivnim ionima višeg atomnog broja (*spektrometrija emisije rendgenskih zraka potaknute ionima*; engl. Ion-Induced X-Ray Spectroscopy, IIXS) ima prednosti, jer vjerojatnost emisije fotona koja je posljedica prodiranja nabijene čestice kroz tvar (*kožno zračenje* poznato pod njemačkim nazivom Bremsstrahlung) naglo opada s povećanjem mase čestice-projektila. Ta emisija čini znatan dio pozadinskog zračenja, pa njezino smanjenje pridonosi povećanju osjetljivosti za analizu tragova elemenata.

Spektrometrija emisije ultraljubičastog i vidljivog zračenja najstarija je spektrometrijska tehnika začeta opažanjima A. S. Marggrafa 1762. godine. Ona danas obuhvaća niz varijanata od kojih su neke uvedene tek posljednjih desetljeća, npr. varijanta s pobuđivanjem laserom ili u mikrovalnoj plazmi. Pripada skupini tehnika koje se nazivaju atomnom spektrometrijom jer se osnivaju na spektrokemijskim pojavama u kojima sudjeluju slobodne atomne vrste koje su obično u parovitom stanju. Spektrometrija emisije ultraljubičastog i vidljivog zračenja, za razliku od, npr., spektrometrije emisije rendgenskih zraka, koja također pripada atomnoj spektrometriji, pripada i skupini optičkih spektrometrija, jer poput drugih tehnika koje se osnivaju na mjerenju ultraljubičastog, vidljivog i infracrvenog zračenja upotrebljava slične konvencionalne optičke materijale za dispergiranje, fokusiranje i usmjeravanje zračenja (staklo, kremenasto staklo i kristale alkalijskih halogenida).

Emisija elektromagnetskog zračenja u vidljivom i ultraljubičastom području rezultat je promjene energije pri prijelazu elektrona unutar vanjskih orbitala pobuđenog atoma. Spektre karakteriziraju oštre linije, a njihova složenost ovisi o broju pobuđenih stanja. Valne duljine opaženih emisijskih linija karakteristične su za određeni element, a intenzitet pojedine linije proporcionalan je broju atoma koji podliježu određenom prijelazu.

Polazeći od općeg shematskog prikaza spektrometra (sl. 4) i elemenata tog prikaza, emisijske se tehnike mogu definirati kao one u kojima je sam uzorak u funkciji proizvođenja zračenja s frekvencijom koja je u skladu s promjenama energije u uzorku. U tu se svrhu uzorku dovodi energija potrebna za što uspješniju atomizaciju analita (idealno 100%) i za pobuđivanje analita. Dakle, emisijski izvor u širem smislu čini sklop za uvođenje i smještanje uzorka (npr. stativ sa šupljom elektrodom prilikom pobude u luk ili komora za raspršivanje i miješanje prilikom pobude u plamenu) i izvor energije sa sklopom za kontrolu i stabilizaciju. Poželjno je da se energija pobude može po potrebi kontrolirati mijenjati, da nema pozadinske emisije i da se izvor može primijeniti na uzorke u svim agregatnim stanjima. Pobuđivanje u velikoj mjeri utječe na analitička svojstva emisijske spektrometrije, jer ono najčešće određuje količinu analita koja se prevodi u oblik pogodan za spektrometrijsko kodiranje (prevođenje koncentracije analita u optički signal), odnosno za mjerenje koje slijedi (sl. 28). Stoga se spektrometrija emisije ultraljubičastog i vidljivog zračenja najsvrsishodnije svrstava prema načinu pobude (str. 156).



Sl. 28. Shema optičkog emisijskog spektrometra

Spektrometrija emisije iz plamena (engl. Flame Emission Spectrometry) tehnika je kod koje se za pobuđivanje upotrebljava plamen. Plamen je među izvorima energije bio prvi koji se mogao kontrolirati, pa je tako i spektrometrija energije iz plamena najstarija spektrometrijska tehnika. Plamen koji se upotrebljava u spektrometrijskoj analizi vrući je plamen (1900–3100 K) od jako egzotermnih kemijskih reakcija u plinovitoj fazi u kojima sudjeluju gorivo (vodik, acetylen, propan) i oksidans (kisik, zrak, N_2O). Uzorci u obliku otopine uvode se u plamen pomoću sklopa od raspršivača i plamenika. Gorivo i oksidans najčešće se miješaju prije, ali se mogu miješati i u samoj zoni paljenja. Uzorak se raspršuje u zonu plamena visoke temperature, gdje se desolvatira, hlapi i atomizira. Kao disperzivni elementi mogu se upotrijebiti

prizme i rešetke, a za detekciju fotočelije i fotomultiplikatori. Mnogo se upotrebljavaju i jednostavne nedisperzivne (polikromatske) izvedbe uređaja (plameni fotometri). Spektrometrija emisije iz plamena primjenjuje se za analizu metala u otopinama, posebice alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, npr. u kliničkim i biološkim uzorcima, te uzorcima tla. Nedostatak je te tehnike osjetljivost na promjene temperature plamena i sastava osnove uzorka.

Nakon pobuđivanja plamenom najstariji je način pobuđivanja električnim lukom i iskrom (*spektrometrija emisije iz luka i iskre*, engl. Arc and Spark Emission Spectrometry). Tim je načinom dvadesetih godina ovog stoljeća omogućeno pobuđivanje gotovo svih stabilnih elemenata periodnog sustava. Električni luk koji se upotrebljava u spektrometrijskoj analizi električni je izboj između dviju ili više vodljivih elektroda. Jedna od elektroda obično sadrži uzorak u obliku praha, čvrste smjese ili isparnog ostatka. Intenziteti emitiranog zračenja obično se integriraju fotografski (spektrografija) ili elektronički za čitava trajanja gorenja luka. Luk može gorjeti slobodno (na zraku), u inertnoj atmosferi ili u kontroliranoj atmosferi, a razlikuju se luk istosmjerne struje, luk izmjenične struje i isprekidani luk.

Luk istosmjerne struje upotrebljava se najčešće i u njemu se postižu temperature između 3000 i 8000 K. Ima dobru detektibilnost, ali slabu preciznost, uglavnom zbog lutanja luka po površini elektrode. Selektivno hlađenje, koje nije uvijek nepoželjno, može se otkloniti upotrebom spektrometrijskih pufera, npr. alkalijskih karbonata. Upotreba inertne atmosfere argona ili helija uklanja emisiju cijanidnih (CN) vrpci, smanjuje kontinuiranu emisiju i omogućuje postizanje više temperature. Pobuda lukom u kontroliranoj atmosferi (smjesa argona i kisika) omogućuje povećanje preciznosti i osjetljivosti analize (poznat je Stallwoodov uređaj s mlazom plina). Luk izmjenične struje može biti visokonaponski (2000–4000 V) ili niskonaponski (100–400 V).

Za razliku od luka istosmjerne struje, *luk izmjenične struje* gasi se na kraju svake polovice ciklusa. Dok se visokonaponski luk pali sam s porastom napona, niskonaponski luk se ponovno pali na svakoj polovici ciklusa pomoću iskre. Svako se paljenje luka događa na drugom dijelu uzorka, pa je uzorkovanje bolje nego kod sporolutajućeg luka istosmjerne struje, što pogoduje većoj preciznosti analize. Zbog promjene polariteta elektrode osjetljivost je manja, ali se ona može povećati upotrebom *isprekidanog luka*. On je sličan luku izmjenične struje, ali se polaritet ne mijenja na svakoj polovici ciklusa. Isprekidanim se lukom postiže osjetljivost luka istosmjerne struje, a zadržava preciznost kakvu omogućuje luk izmjenične struje.

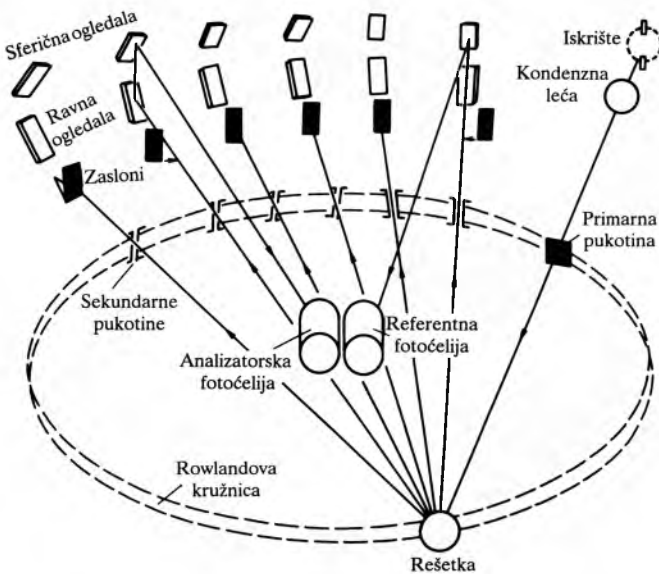
Visokonaponska iskra već se dugo upotrebljava kao izvor pobuđivanja, posebno u industriji željeza i čelika, a omogućuje isparivanje i pobuđivanje mnogih čvrstih uzoraka. Karakteristike iskričnog izboja (frekvencija i struja izboja) određene su kapacitetom, induktivitetom i otporom u krugu izvora, što ima za posljedicu vremenski ovisnu atomnu emisiju. Prosječna je struja visokonaponske iskre obično mnogo manja nego struja tipičnog luka, ali trenutna struja (jedan izboj traje nekoliko mikrosekundi) početnog pulsa može biti viša od 1000 A, a temperatura u strujnici može doseći 4000 K, pa se u toku izboja, uz spektre neutralnih atoma, pojavljuju vrlo intenzivni ionski spektri, što je karakteristično za iskrične izvore. Iskrični izvori pobuđivanja, u usporedbi s lučnim izvorima, omogućuju veću preciznost analize (jer su stabilni i reproducibilni), a uzorkovanje u toku uzastopnih izboja događa se na različitim slučajnim zahvaćenim površinskim točkama, ali se njima postiže manja osjetljivost, pa su pogodni za kvantitativnu analizu. Budući da se ionska i atomna emisija mogu s vremenom jako mijenjati, u toku iskričnog izboja u nekim se slučajevima pojavljuje vremenski razlučena emisija analita. Tada vremenski razlučeno mjerenje signala emisije analita može poboljšati omjer signala prema osnovi (šumu). Obično je poželjno vremensko razlučivanje u trajanju od 1 μ s ili manje, što se postiže, npr., rotirajućim ogledalom (*vremenski razlučena spektrometrija*).

U izvorima pobuđivanja koji se temelje na *električnom izboju pri sniženom tlaku* uzorak se prevodi u parovito stanje tako što pozitivni ioni plina udaraju u površinu uzorka i izbacuju čestice materijala. Najrašireniji je izvor takva tipa *izvor s tinjajućim izbojem* (izboj pri malim gustoćama struje). Tinjajući izboj nastaje između dviju ravni elektroda u cilindričnoj staklenoj cijevi ispunjenoj plinom, najčešće argonom, do tlaka od nekoliko stotina paskala. Elektrode su povezane s izvorom istosmjerne struje, a tok se struje kontrolira serijom otpora, pa se izboj događa pri jakosti struje $10^{-4} \dots 10^{-2}$ A, uz pad napona od nekoliko stotina volti. Poznata je *Grimmova izvedba* izvora s tinjajućim izbojem koja omogućuje jednostavno umetanje vodljivoga čvrstog uzorka, npr. čelika, kao elektrode. Za mnoge se elemente postižu granice detekcije reda veličine mikrograma po gramu uzorka. *Izvor sa šupljom katodom* pripada istom tipu izvora pobuđivanja, a upotrebljava se kao izvor i u spektrometriji atomsne apsorpcije. Za primjenu u spektrometriji emisije mora biti konstruiran tako da se katoda koja je izrađena od materijala koji se analizira ili je njime prevučena, može lako mijenjati. Nedostatak je te vrste izvora što zamjena katode, evakuiranje i punjenje plinom oduzimaju dosta vremena.

Trenutačni intenziteti linija u emisijskom spektru mijenjaju se slučajno, brzo i neovisno o vrsti uzorka i načinu pobuđivanja. Pogreške koje iz toga proizlaze mogu se smanjiti integriranjem signala koji dolazi iz detektora kroz više sekundi ili minuta (istodobno se to čini i za unutarnji standard). Najčešće se primjenjuju dva tipa detekcije i integriranja: fotografski i fotoelektrični. Fotografska emulzija djeluje i kao detektor-pretvornik i kao integrator, dok fotočelija djeluje samo kao detektor-pretvornik, pa treba biti povezana s prikladnim električnim integratorom. Pozitivno je svojstvo fotografske metode što istodobno daje cijelo područje spektra i što ono ostaje trajno zabilježeno. U kvalitativnoj su analizi za identifikaciju elementa potrebne dvije ili tri emisijske linije. Za najosjetljivije linije spektra dani su u standardnim tablicama za pojedine elemente podaci o valnim duljinama i relativnim intenzitetima linija emitiranih iz luka istosmjerne struje i visokonaponske iskre. Spektar analita najčešće se uspoređuje sa spektrom željeza radi utvrđivanja položaja linija, za što se upotrebljava poseban projektor, tzv. *spektralni komparator*. Kvantitativna analiza koja se osniva na mjerenju intenziteta, tj. stupnja zacrnljenja snimljene linije, zahtijeva kalibraciju emulzije u području valnih duljina koje su interesantne (za odabrani izvor, valnu duljinu i tip emulzije) te pripremu radne krivulje pomoću serije standarda. Stupanj zacrnljenja linije kvantitativno se mjeri pomoću *transmisijskog denzitometra* ili *mikrofotometra*, pri čemu je stupanj zacrnljenja ili gustoća linije jednaka logaritmu omjera intenziteta svjetlosnog izvora (mikrofotometra) koji prolazi kroz neekspozirani dio fotografske ploče prema intenzitetu minimuma propuštene svjetlosti dane spektralne linije. Da bi se povećala točnost analize, u nepoznati se uzorak i u kalibracijski standard stavlja unutrašnji standard (element, različit od analita, koji se dodaje u poznatoj količini). Fotografska detekcija karakteristična za emisijske uređaje s lučnim i iskričnim izvorom, naročito starijih izvedbi, i unatoč nedostacima za rutinsku analizu (potrošak vremena), važna je zbog širine svojih mogućnosti za razvoj postupaka i studij spektara te za posebne analize.

Primjena fotoelektrične detekcije i u spektrometriji emisije omogućila je njezinu automatizaciju, pa su razvijeni *sekvencijalni multielementni spektrometri* i *multikanalni spektrometri s izravnim očitavanjem*. Sekvencijalni spektrometri najčešće su opremljeni zakretnim monokromatorom. Njegov položaj određuje valnu duljinu koja se mjeri fotomultiplikatorom (ovisno o intenzitetu linije odabire se i vrijeme integriranja). Spektrometri s izravnim očitavanjem omogućuju vrlo brzu istodobnu analizu niza elemenata za koje je instrument programiran. Glavne su komponente takva uređaja: spektrometar sa stalkom za pobuđivanje uzorka i s detektorima, generator energije za pobuđivanje i mjerno-upravljački sklop. Optički sklop jedne od konstrukcija automatskog spektrometra

prikazan je na sl. 29. Raspored elemenata kao za istodobnu analizu omogućuje da se zahvaljujući upotrebi sklopa ogledala i pomičnih zasloni, smještenih uz proreze, uzastopce analizira programirani broj elemenata, obično do dvadeset, bez zakretnog monokromatora i posebnog fotomultiplikatorskog sklopa uz svaku izlaznu pukotinu (sa samo dva fotomultiplikatora, jednim za referentnu, a drugim za liniju uzorka).



Sl. 29. Optički sustav automatskog spektrometra (kvantometra)

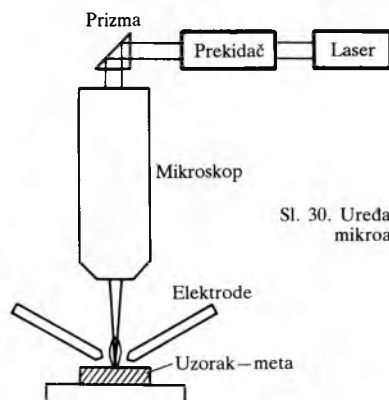
Plazmeni izvori proizvode plamenu sličnu plazmu, ali, u usporedbi s njim, s mnogo višim temperaturama plina i s kemijski manje reaktivnim okolišem. Plazma je na vrlo visokim temperaturama djelomično ionizirani plin, koji dobro vodi električnu struju i podliježe utjecaju magnetskog polja. Od plazmenih je izvora najrašireniji onaj z *induktivno spregnutom plazmom*. U njemu se uzorak, najčešće u obliku otopine, raspršuje u struju argona koja prolazi kroz kremenu cijev okruženu indukcijskom spiralom u koju se dovodi energija iz radiofrekventnog generatora (najčešće frekvencije 27 MHz i izlazne snage 1...5 kW). Nakon pokretanja izboja pomoću Teslinog transformatora inducirane vrtložne struje zagrijavaju plin nosilac na visoku temperaturu (7000...10000 K) koja omogućuje održavanje ionizacije potrebne za postizanje stabilne plazme. U induktivno spregnutoj plazmi razlikuju se tri zone: jezgra s vrlo visokom temperaturom gdje se događa uspješna atomizacija uzorka, sekundarna zona (1...3 cm iznad indukcijske spirale) gdje se opaža većina analita i gdje je najpovoljniji omjer signala i šuma, te niskotemperaturni, tzv. repni plamen koji se upotrebljava za elemente koji se lako pobuđuju. Osim što se upotrebljava kao izvor pobude u spektrometriji emisije, induktivno spregnuta plazma upotreb- ljava se i kao ionizacijski izvor u spektrometriji masa.

Iako jeftiniji, drugi se plazmeni izvori manje primjenjuju zbog slabijih analitičkih svojstava. *Mikrovalna plazma* izvor je pobuđivanja koji općenito radi s nižim snagama nego induktivno spregnuta plazma, što mu je i glavna prednost. Razlikuju se dva takva tipa izvora: kapacitivno spregnuta plazma i mikrovalno inducirana plazma, od kojih se posljednji više upotrebljava, radi s frekvencijom od 2450 MHz i mikrovalnom snagom od samo 25...250 W, a može se pri atmosferskom tlaku proizvesti argonom, helijem ili dušikom. Mikrovalno inducirana plazma primjenjuje se i kao detektor u plinskoj kromatografiji.

Mlazni plazmeni izvor pobuđivanja ili *plazma istosmjerne struje* djeluje tako da se tok djelomično ioniziranog plina velikom brzinom usmjeruje kroz mali otvor, a plazma, u koju se uzorak uvodi odvojeno, stvara se izbojem istosmjerne struje između dviju ili više elektroda. Novija konstrukcija takva izvora s tri elektrode dopušta i rad s organskim

otopinama, te otopinama s velikim udjelom čvrste tvari. Instrumenti s plazmenim izvorima mogu biti u jednokanalnoj i višekanalnoj izvedbi s fotoelektričnom detekcijom i često su opremljeni mikroprocesorom ili mikrokomputerskim sustavom. Razina kompjutorizacije mijenja se od modela do modela i kreće se od sakupljanja i obrade podataka o emisiji, do korekcije matičnih efekata i izbora najpovoljnije valne duljine, te potpunog vođenja analitičkog postupka od uvođenja uzorka do izlaza informacije.

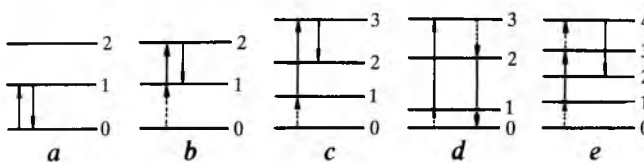
Pobuđivanje laserom pripada novijim načinima pobuđivanja u spektrometriji emisije. Najviše obećavaju *laserska mikroanaliza* (engl. Laser Microprobe) i *spektrometrija laserom potaknutog raspada* (engl. Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS). U laserskoj mikroanalizi (sl. 30) pulsni laserski snop visoke snage usmjeren na površinu malog promjera ($5\cdots 50\ \mu\text{m}$) može ispariti čvrsti materijal i kad uzorak nije električno vodljiv te stvoriti emitirajući oblak pare. Uspješnost u primjeni povećava se dodatnim pobuđivanjem stvorenog oblaka iskrom. Spektrometrija laserom potaknutog raspada relativno je novija tehnika, gdje se laser upotrebljava za dielektrični raspad plina. Zahvaljujući velikim gustoćama snage zračenja u fokusu laserskog snopa (nekoliko MW/cm^2), moguće je razaranje većine plinova, pa i okolišnog zraka. Mala iskra koja nastaje pobuđuje ione i atome na emisiju u trajanju od nekoliko mikrosekunda nakon laserskog pulsa koji traje nekoliko nanosekunda. Važna je primjena te tehnike za analizu čestica prašine u okolišnoj atmosferi.



Sl. 30. Uređaj za lasersku mikroanalizu

Spektrometrija atomne fluorescencije osniva se na mjerenju zračenja iz atomne pare nakon pobuđivanja apsorpcijom fotona. Tu je tehniku prvi preporučio za upotrebu u kemijskoj analizi 1962. C. Th. J. Alkemade. Razlikuje se pet osnovnih tipova fluorescencije: *rezonantna fluorescencija*, *nerezonantna izravna fluorescencija*, *nerezonantna stupnjevita fluorescencija*, *senzibilizirana fluorescencija* i *multifotonska fluorescencija*. Prilikom rezonantne fluorescencije iste više i iste niže energetske razine sudjeluju u ekscitacijsko-dezeksitacijskim procesima, pa su valne duljine apsorpcije i emisije jednake (sl. 31a i b). Nerezonantna izravna fluorescencija pojavljuje se kad iste više energetske razine sudjeluju u ekscitacijsko-dezeksitacijskom procesu (sl. 31c), a nerezonantna stupnjevita fluorescencija jest ona prilikom koje različite više energetske razine sudjeluju u ekscitaciji i emisiji (sl. 31d). Senzibilizirana fluorescencija pojavljuje se kad donorska atomna vrsta pobuđena apsorpcijom fotona prenosi energiju akceptorskom atomu koji se dezaktivira emisijom zračenja. Multifotonska fluorescencija jest ona prilikom koje dva ili više fotona prevode jedan atom u pobuđeno stanje, nakon čega on emitira foton. Unutar tih pet osnovnih tipova fluorescencije mogu se još razlikovati podtipovi.

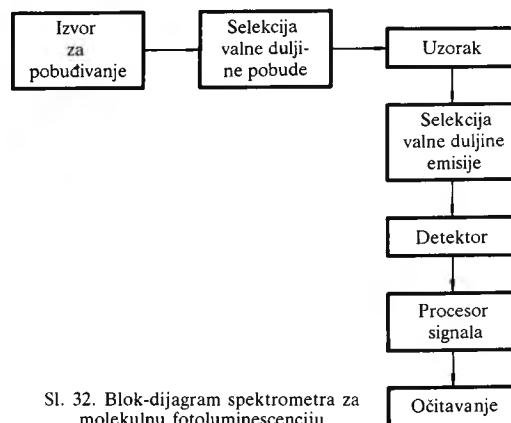
Naziv *pobuđenog stanja* ima onaj tip fluorescencije u kojemu se stanja više i niže energije ubrajaju u pobuđena stanja (sl. 31b, c i e). Nazivi *Stokes* i *anti-Stokes* opisuju fluorescenciju u kojoj su valne duljine pobuđivanja manje, odnosno veće, od valne duljine emitirano zračenja (sl. 31c, d i e). Ako u ekscitacijskom procesu sudjeluje radijacijsko pobuđivanje na koje se nastavlja termičko pobuđivanje, takva



Sl. 31. Neki tipovi elektronskih prijelaza u atomnoj fluorescenciji (razmaci su među razinama hipotetski). a rezonantna fluorescencija, b rezonantna fluorescencija pobuđenog stanja, c Stokesova izravna fluorescencija pobuđenog stanja (nerezonantna), d anti-Stokesova stupnjevita fluorescencija (nerezonantna), e termički potpomognuta Stokesova stupnjevita fluorescencija

se fluorescencija naziva *termički potpomognuta fluorescencija* (sl. 31e). Rezonantna je fluorescencija najčešća u analitičkom radu, ali je često popraćena nerezonantnom fluorescencijom. Nerezonantna fluorescencija može poslužiti za razlučivanje raspršenoga od fluorescentnog zračenja jer su valne duljine pobuđivanja i emisije različite. Senzibilizirana i multifotonska fluorescencija nisu toliko važne zbog malih snaga zračenja. Vrlo male snage fluorescentnog zračenja ($10^{-6}\cdots 10^{-9}$ dijelova snage pobuđujućeg zračenja) zahtijevaju prikladne izvore i detektore te visoku kvalitetu obradbe signala. Kao izvor najčešće se upotrebljava izvor sa šupljom katodom i izvor s bezelektrodnim izbojem, a u posljednje vrijeme laseri i izvor s induktivno spregnutom plazmom. Zračenje se iz izvora fokusira na atomizator, obično plameni ili atomizator induktivno spregnute plazme, u koji se unosi uzorak. Dio se proizvedenih fluorescentnih fotona skuplja i kroz monokromator upućuje na detektor (fotomultiplikatorska cijev). Monokromator izolira fluorescenciju analita od pozadinske emisije i fluorescencije ostalih elemenata. Ta se tehnika pretežno upotrebljava u istraživačkim laboratorijima za one oblike uzoraka za koje se upotrebljava i spektrometrija atomne apsorpcije i spektrometrija atomne emisije.

Spektrometrija molekulne luminescencije. Pod tim se nazivom misli na mjerenje emisije fotona iz molekule, pri čemu ta emisija može biti rezultat pobuđivanja nastalog apsorpcijom fotona (*fotoluminescencija*) ili pobuđivanja proizvedenog kemijskom reakcijom (*kemiluminescencija*). *Spektrometrija fluorescencije* i *spektrometrija fosforescencije* vrste su spektrometrije fotoluminescencije. Dok fluorescencija podrazumijeva emisiju kao rezultat promjene stanja jednakog multipliciteta (npr. prijelaz među singletnim stanjima), fosforescencija podrazumijeva prijelaze među stanjima različita multipliciteta (singletnog i tripletnog). Iako su pojave fotoluminescencije poznate stoljećima (fosforescenciju je opazio Cellini 1568. god.), njezina spektrometrijska primjena datira od pedesetih godina ovog stoljeća (prvi komercijalni spektrofotometar je uveden 1955. god.). Na konstrukciju spektrometara za fotoluminescenciju (spektrofotometara i spektrofotofotometara) utjecala je potreba detektiranja vrlo niskih snaga zračenja, obično reda veličine pikovata ili manje (za usporedbu: prilikom mjerenja molekulne apsorpcije te su snage $1\cdots 1000\ \text{nW}$). Blok-dijagram spektrometara prikazan je na sl. 32. Prilikom fotoluminescentnih mjerenja luminescentni signal, tj. snaga luminescentnog zračenja Φ_L , razmjerna je



Sl. 32. Blok-dijagram spektrometra za molekulu fotoluminescenciju

snazi zračenja koju apsorbira analit i za niske apsorpcije ($ab\gamma < 0,01$) iznosi

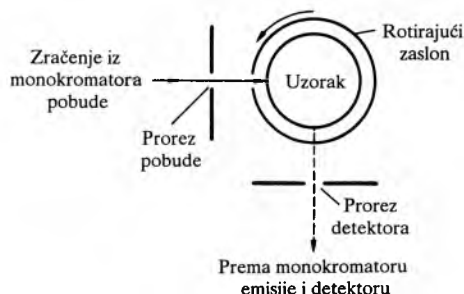
$$\Phi_L = 2,303 k \Phi_0 ab\gamma = k' \Phi_0 \gamma, \quad (29)$$

gdje su a , b i γ veličine iz Beerova zakona (jednadžba 14), Φ_0 snaga upadnog zračenja, a k konstanta koja ovisi o kemijskoj vrsti i njezinoj okolišu i povezana je s uspješnosti s kojom se pobuđeni atom ili molekula vraćaju u osnovno stanje emisijom fotona. Za niske je apsorpcije snaga luminescentnog zračenja upravo razmjerna koncentraciji analita i snazi upadnog zračenja.

Spektrometrija molekule fluorescencije (spektrofluorimetrija) osniva se na mjerenju snage fluorescentnog zračenja i omogućuje kvantitativno određivanje tragova anorganskih i organskih tvari. Karakteristika je te tehnike velika osjetljivost ($0,1 \dots 0,001$ dijelova na milijun), uz jednaku selektivnost kao u drugih tehnika, često i bolju. Primjena je, međutim, ograničena samo na one kemijske sustave koji mogu fluorescirati. Većina anorganskih fluorimetrijskih određivanja osniva se na stvaranju fluorescentnih kelata s nefluorescentnim ligandima (npr. s benzoinom, 8-hidroksikinolinom, 2,2'-hidroksiazobenzenom). Tehnika se rutinski primjenjuje za određivanje mnogih vrsta organskih molekula i posebno je proširena u kliničkom i biokemijskom području (steroidi, enzimi, vitamini, proteini, medicinski agensi). Analiza se provodi s otopinama uzoraka ili uzorcima adsorbiranim ili imobiliziranim na čvrstoj površini.

Spektrometrija fluorescencije može se povezati i s drugim tehnikama. Tako se pri upotrebi fluorescentnih indikatora u titrimetriji (kiselo-baznoj, redukcijsko-oksidacijskoj, kompleksometrijskoj, taložnoj) može spektrofluorimetar upotrijebiti za detekciju točke završetka titracije (*spektrofluorimetrijska titracija*). Spektrofluorimetar može poslužiti i kao detektor za kapljevinsku kromatografiju visokog učinka.

Spektrometrija fosforescencije (spektrofosforimetrija) osniva se na mjerenju vremenski pomaknute luminescentne emisije. Dok je tipično vrijeme života pobuđenog elektronskog stanja oko 10^{-8} s, tvari emitiraju fluorescentno zračenje u trajanju od $10^{-8} \dots 10^{-4}$ s, a fosforescentno u trajanju duljem od 10^{-4} s, pa čak 20 s i više. Premda snaga fluorescencije ovisi o temperaturi (s porastom temperature ona opada), ta ovisnost nije tako jaka kao prilikom fosforescencije. Te činjenice određuju i izvedbu instrumenta, koji osim osnovnih elemenata spektrofluorimetra mora imati i sklop koji omogućuje vremenski pomak između vremena ozračivanja i vremena detekcije fosforescencije (rotirajući zaslon, sl. 33), te čeliju za uzorak koja omogućuje mjerenje fosforescencije na temperaturi ukapljenog dušika. Kako je mjerenje eksperimentalno složenije, a komercijalna oprema novije izvedbe, to je i primjena spektrofosforimetrije manje proširena od spektrofluorimetrije, iako se za neke složenije uzorke odlikuje većom selektivnošću. Spektrofosforimetrija se najviše primjenjuje u biologiji i medicini.



Sl. 33. Upotreba rotirajućeg zaslona u provedbi mjerenja fosforescencije

Tehnika u kojoj se mjeri raspršeno elektromagnetsko zračenje

Spektrometrija Ramanova raspršenja. Ta se tehnika osniva na mjerenju Ramanova raspršenog zračenja koje može nastati

kad se molekule ozrače prikladnim monokromatskim zračenjem. Ramanovo raspršeno zračenje mali je dio ($< 1\%$) ukupnoga raspršenog zračenja, a frekvencija mu je različita od frekvencije upadnog zračenja. Razlika između novih frekvencija (Ramanove linije ili vrpce) i izvornih frekvencija karakteristična je za ozračene molekule i jednaka je određenim vibracijskim i rotacijskim frekvencijama molekule. Za razliku od Rayleighova raspršenja, koje je posljedica elastičnog sudara, Ramanovo raspršenje uključuje neelastični sudar molekule i fotona (nastaje promjena energije). Promjena energije može biti pozitivna ili negativna, tj. raspršeno zračenje može imati manju frekvenciju (Stokesova linija) ili veću frekvenciju (anti-Stokesova linija). Da bi neki način molekule vibracije bio aktivan u Ramanovu spektru, mora se pri toj vibraciji mijenjati polarizabilnost molekule. **Polarizabilnost** (električna) molekule je sposobnost molekule da se polarizira pod djelovanjem električnog polja, kakvo je izmjenično električno polje elektromagnetskog zračenja, a može se definirati pomoću induciranog električnog dipolnog momenta p i jakosti električnog polja E upadnog zračenja:

$$p = \alpha E, \quad (30)$$

gdje je α električna polarizabilnost molekule. Spektrometrija Ramanova raspršenja pripada u tehnike na koje je razvoj instrumentacije najviše utjecao. To se posebice odnosi na uvođenje laserskih izvora, ali i na razvoj rešetki za monokromatore i sustava za detekciju signala. Standardni Ramanov spektrometar novije izvedbe sastoji se od laserskog izvora (argon-ionski laser ili kripton-ionski laser), čelije za uzorak, selektora valnih duljina, detektora i sustava za procesiranje signala. Raspored je komponenata u instrumentu takav da se raspršeno zračenje mjeri pod kutom (najčešće 90°) prema upadnom zračenju. Izbor valne duljine izvora tu je posebno važan radi postizanja velikih intenziteta Ramanovih linija uz što manji fotoraspad uzorka, fluorescenciju i apsorpciju. Selektori valne duljine moraju postizati potrebnu rezoluciju (tipična je $< 5 \text{ cm}^{-1}$) i odvajati relativno slabe Ramanove linije od Rayleighova raspršenog zračenja. Dvostruki, pa i trostruki monokromatori upotrebljavaju se za postizanje potrebnog odvajanja lutajućeg zračenja. Uvođenje holografskih rešetki u moderne spektrometre bitan je napredak u otklanjanju lutajućeg zračenja. Kao detektori najčešće se primjenjuju fotomultiplikatorske cijevi.

Premda Ramanovi spektri i spektri apsorpcije infracrvenog zračenja imaju mnogo zajedničkoga, među tim tehnikama postoji i više bitnih razlika, osobito u instrumentaciji i rukovanju uzorcima. Neke od glavnih prednosti Ramanove spektrometrije prema spektrometriji apsorpcije infracrvenog zračenja jesu: mogućnost upotrebe vode kao otapala, stakla i kremenog stakla kao materijala za optičke elemente i čelije, upotreba standardnih detektora za ultraljubičasto i vidljivo područje (npr. fotomultiplikatorskih cijevi, što omogućuje studij kratkoživućih i prijelaznih vrsta te praćenje kinetike brzih reakcija), mogućnost pokrivanja čitava područja vibracijskih frekvencija jednim instrumentom, jednostavnost spektara zbog slabih intenziteta vrpce viših i kombiniranih tonova, mogućnost studija potpuno simetričnih vibracija koje se ne mogu opaziti u spektrometriji apsorpcije infracrvenog zračenja. Prednost je i to što su intenziteti Ramanovih linija upravo razmjerni koncentraciji analita. Prednosti su pak spektrometrije apsorpcije infracrvenog zračenja prema Ramanovoj spektrometriji veća osjetljivost na male strukturne razlike i općenito niža cijena instrumenta te mogućnost uspoređivanja rezultata dobivenih različitim instrumentima, što nije moguće s Ramanovim spektrometrima zbog velike ovisnosti o snazi lasera, geometriji čelije i karakteristikama instrumenata. Zbog navedenih se svojstava te tehnike međusobno dopunjuju.

Dok većinu linija u različitim spektrometrijskim tehnikama karakteriziraju dvije osnovne veličine: frekvencija (valna duljina) i intenzitet, Ramanove linije karakterizira još i treća osnovna veličina: *stupanj (valne) polarizacije* ili *faktor (valne)*

depolarizacije. Naime, Ramanove linije imaju zanimljivo i vrijedno svojstvo da se mogu polarizirati, što znači da je Ramanovo zračenje većeg intenziteta u jednoj ravni vibracije nego u drugoj. Mjerenje polarizacije Ramanovih linija daje korisne dodatne informacije jer stupanj polarizacije izravno ovisi o simetriji molekularnih vibracija od kojih linija potječe. Stupanj polarizacije definira se prema tome da li je upadno zračenje prirodno, nepolarizirano (iz živinog lučnog izvora) ili planpolarizirano (iz laserskog izvora).

Kad se radi s laserskim izvorom, Ramanova se spektrometrija može upotrijebiti za mikrouzorke, za analizu površina, tankih slojeva, prahova, otopina i plinova, dok je ranije bila ograničena na bistro, bezbojne i nefluorescentne otopine većeg obujma uzorka i relativno većih koncentracija. Ramanova se spektrometrija široko primjenjuje u kvalitativnoj, kvantitativnoj i strukturnoj analizi organskih i anorganskih uzoraka, a važna joj je primjena i u biologiji, npr. za praćenje vezanja metalnih iona na različitim položajima u strukturi nukleinskih kiselina.

Ramanova spektrometrija s mikrouzorkovanjem (engl. Raman Microprobe) tehnika je u kojoj se kombinira Ramanov spektrometar s optičkim mikroskopom, a važna je za istraživanje površine uzorka, npr. za studij uključaka u mineralima. **Rezonantna Ramanova spektrometrija** odlikuje se znatnim pojačanjem nekih Ramanovih linija, koje mogu biti $10^2 \dots 10^6$ puta intenzivnije, što omogućuje postizavanje niskih granica detekcije ($10^{-6} \dots 10^{-8}$ mol/dm³ za neke kemijske vrste). Za razliku od običnog ili spontanog Ramanova raspršenja koje je linearan proces, nelinearni Ramanov efekt opaža se tek prilikom visokih laserskih ozračivanja, kad je jakost električnog polja veća od 10^9 V/m. Na nelinearnim Ramanovim procesima osniva se, npr., **stimulirano Ramanovo raspršenje** (pojačanje do 10^{13}) ili najviše primjenjivana nelinearna Ramanova tehnika, **koherentna anti-Stokesova Ramanova spektrometrija** (engl. akronim CARS).

Od ostalih tehnika koje se osnivaju na molekulnom raspršenju elektromagnetskog zračenja (uz vrlo raširene polikromatske, tj. bezdisperzne tehnike, turbidimetriju i nefelometriju) sve se više šire tehnike laserskog raspršenja. Među njima je za određivanje veličine čestica važna **spektrometrija fotonske korelacije**, poznata još i kao kvazielastično raspršenje svjetla (engl. Quasi-Elastic Light Scattering, QLS). Ta tehnika omogućuje brzo dobivanje informacija o veličini čestica, s njihovim svrstavanjem po veličini promjera u rasponu od 5 nm do 2 μm. Tehnike osnovane na raspršenju laserskog zračenja sve se više primjenjuju za daljinska mjerenja, kao npr. za promatranje iz aviona onečišćenja atmosfere ili površinskih voda. Analiza se može osnivati na mjerenju Ramanova raspršenja, Rayleighova raspršenja (promjer čestica manji od 0,05 valne duljine i relativno malen indeks loma), Mieova raspršenja (promjer čestica veći od valne duljine i relativno velik indeks loma) te na mjerenju fluorescencije ili diferencijalne apsorpcije.

Tehnike u kojima se mjeri polarizirano elektromagnetsko zračenje

Spektropolarimetrija je tehnika kojom se optičko zakretanje (optička rotacija) mjeri kao funkcija valne duljine, pa se time razlikuje od polarimetrije (v. *Instrumentalne metode analitičke kemije*, TE 6, str. 504), kad se ono mjeri kod samo jedne valne duljine. Velik broj tvari optički je aktivan, odnosno posjeduje moć optičkog zakretanja ravnine polariziranog elektromagnetskog zračenja koje kroz njih prolazi, što je posljedica smanjene simetrije njihove molekularne ili kristalne strukture. Za neki kemijski spoj opseg zakretanja ovisi o broju molekula na putu prostiranja zračenja, odnosno, za otopine, o koncentraciji i duljini puta zračenja kroz uzorak, a također ovisi o valnoj duljini zračenja i temperaturi. Ovisnost optičkog zakretanja o valnoj duljini zove se i **optička rotacijska disperzija** (ORD). **Kut optičkog zakretanja** (moć optičkog zakretanja) α , izražen u stupnjevima, dan je izrazom

$$\alpha = \frac{180b}{\lambda} (n_L - n_D), \quad (31)$$

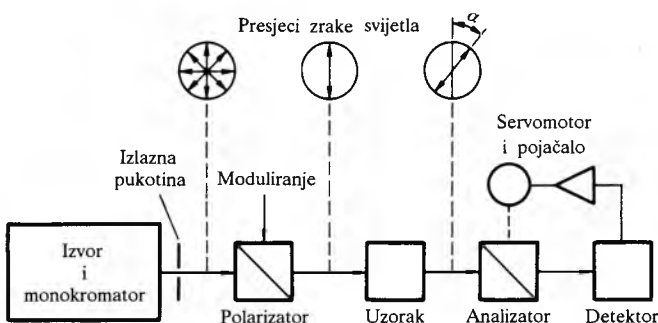
gdje je b duljina puta kroz uzorak, λ valna duljina upadnog zračenja, a n_L i n_D indeksi loma lijeve i desne cirkularne komponente polariziranog zračenja. Krivulje optičke rotacijske disperzije, na kojima se temelji primjena te tehnike, predstavljaju ovisnost molekularne optičke rotacije o valnoj duljini. Kut optičkog zakretanja α , sveden na određenu duljinu puta kroz uzorak i na određenu koncentraciju, može se izraziti kao **specifično optičko zakretanje**

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{b\gamma}, \quad (32)$$

gdje je b put u dm, a γ masena koncentracija u g/cm³. Za čiste kapljevine koncentracija se u jednadžbi (32) zamjenjuje gustoćom. **Molekulno zakretanje** Φ može se izraziti kao

$$\Phi = \frac{[\alpha] M_r}{100}, \quad (33)$$

gdje je M_r relativna molekularna masa. Krivulje optičke rotacijske disperzije mogu biti ravne krivulje i krivulje Cottonova efekta (v. *Instrumentalne metode analitičke kemije*, TE 6, str. 505).



Sl. 34. Shematski prikaz spektropolarimetra s presjecima zrake na naznačenim pozicijama

Instrumenti koji se upotrebljavaju u spektropolarimetriji, **spektropolarimetri** (sl. 34), većinom su sposobni i za mjerenje optičke rotacijske disperzije i cirkularnog dikroizma.

Spektrometrija cirkularnog dikroizma. Cirkularni dikroizam (CD), za razliku od optičke rotacijske disperzije, apsorpcijska je pojava. Polarizirana zraka koja prolazi kroz neku sredinu može se razlučiti u dvije cirkularne komponente koje su koherentne i imaju obrnut smisao rotacije. Po izlasku iz te sredine obje se komponente spajaju i daju izvornu planpolariziranu zraku. Ako u nekoj sredini indeksi loma za obje cirkularne komponente nisu jednaki, ravnina će se polarizacije zakrenuti. To je tzv. **optičko zakretanje** na kojem se zasniva optička rotacijska disperzija. Ako postoji razlika u apsorpciji dviju cirkularnih komponenata u toj sredini, pojavit će se cirkularni dikroizam, tj. eliptična polarizacija zračenja. **Kut eliptičnosti** ϑ može se izraziti kao

$$\vartheta = \frac{\pi}{\lambda} (a_L - a_D), \quad (34)$$

gdje je λ valna duljina upadnog zračenja, a a_L i a_D koeficijenti apsorpcije lijeve i desne cirkularne komponente polariziranog zračenja. Krivulje cirkularnog dikroizma, na kojima se temelji primjena te tehnike, predstavljaju ovisnost molekularne eliptičnosti o valnoj duljini.

Analogno specifičnom optičkom zakretanju može se **specifična eliptičnost** $[\vartheta]$ izraziti kao

$$[\vartheta] = \frac{\vartheta}{b\gamma}, \quad (35)$$

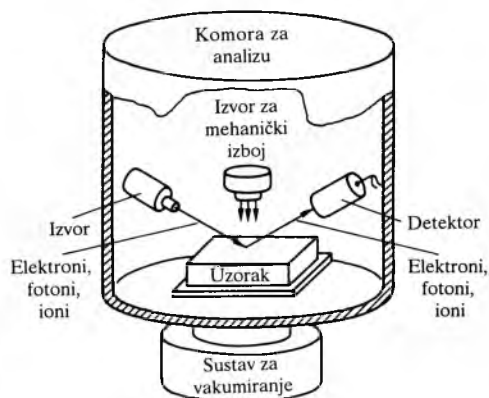
gdje je b put u dm, a γ masena koncentracija u g/cm³. Analogno molekulnom zakretanju, **molekulna eliptičnost** Ψ može se izraziti kao

$$\psi = \frac{[\vartheta] M_r}{100}, \quad (36)$$

gdje je M_r relativna molekularna masa optički aktivne tvari. Kao i spektropolarimetrija, tako se i spektrometrija cirkularnog dikroizma može primijeniti za kvantitativnu analizu (posebno šećera), određivanje identiteta i čistoće tvari, studij brzine kemijskih reakcija i ravnoteže optički aktivnih tvari. Često se rezultati dobiveni tom tehnikom kombiniraju s podacima koje pruža spektropolarimetrija ili druge tehnike.

TEHNIKE KOJE SE OSNIVAJU NA INTERAKCIJI ČESTICA I TVARI

Tehnike koje se osnivaju na interakciji tvari i čestica (elektrona, neutrona i iona) vrlo su važne za analizu strukture i sastava površine materijala, odnosno površinskog sloja mikrometerske debljine, jer je poznato da površinska područja i područja u blizini površine utječu na mnoga mehanička i kemijska svojstva krutina, npr. korozivnost, trenje, tvrdoću. Postoji više eksperimentalnih tehnika za analizu krutina, a temelje se na interakciji čestica upadnog snopa i uzorka. Pri tome čestice upadnog i izlaznog snopa mogu biti iste vrste, npr. kad upada i izlazi ion, kao u spektrometriji Rutherfordova povratnog raspršenja, ili različite vrste, npr. kad upada elektron, a izlazi rendgensko zračenje, kao u spektrometriji emisije rendgenskog zračenja pobuđene elektronima (sl. 35).



Sl. 35. Raspored izvora zračenja i detektora u spektrometriji koja se zasniva na interakciji čestica i tvari

Snop čestica koji pogađa metu (uzorak) rasipa se elastično ili uzrokuje elektronski prijelaz u atomu. Čestica iz rasutog snopa ili energija izlazne radijacije sadrži karakteristiku atoma u meti, pa se mjerenjem spektra energije izlaznog zračenja može identificirati atom. Broj atoma po četvornom centimetru u meti, tj. uzorku, N_s (ili $N \cdot s$ gdje je N broj atoma po kubnom centimetru, a s debljina sloja u centimetrima), određuje se na temelju broja interakcija i , broja upadnih čestica N_u , i udarnog presjeka σ . Udarni presjek po atomu za neki proces određen je vjerojatnošću sudara P , pa je $P = i/N_u$, i kvantitativna je mjera interakcije upadne čestice i atoma. Za cilj, koji sadrži $N \cdot s$ centara interakcije po jedinici površine okomite na upadnu zraku s N_u čestica, bit će broj interakcija

$$i = N_s N_u \sigma. \quad (37)$$

Poznavanje djelotvornosti detekcije pri mjerenju izlazne radijacije koja sadrži karakteristiku energetskog prijelaza omogućuje određivanje broja atoma i sastava mete. Mnoge komore za analizu (sl. 35) sadrže opremu za eroziju uzorka (npr. mehaničkim izbojem ionima) te uređaj za otparivanje i depoziciju materijala na čistu podlogu u vakuumu.

Tehnike koje se osnivaju na interakciji čestica i tvari imaju različite mogućnosti s obzirom na identifikaciju kemijskih vrsta, određivanja koncentracije, utvrđivanja strukture i raspodjele analita po dubini, pa će izbor tehnike ovisiti o prirodi problema koji treba riješiti. Jedna je od zapaženih

Tablica 2
ENERGETSKI EKVIVALENTI MASE MIROVANJA
ČESTICA I LAKIH JEZGRI

Čestica	Znak	Energetski ekvivalent mase mirovanja MeV
Elektron	e ili e^-	0,511
Proton	p	938,3
Neutron	n	939,6
Deuteron	d ili ${}^2\text{H}^+$	1875,6
α -čestica	α ili ${}^4\text{He}^{2+}$	3727,4

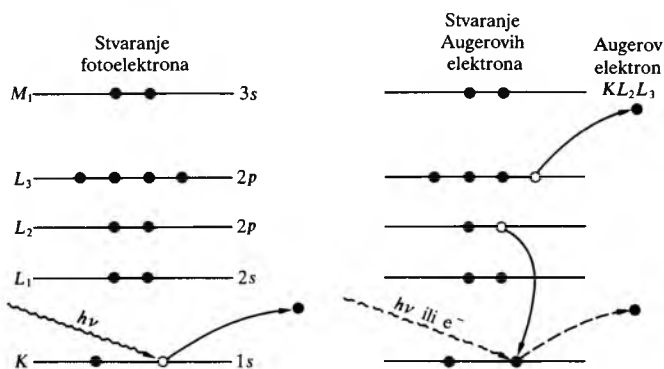
mogućnosti nekih od tih tehnika, npr. spektrometrije Rutherfordova povratnog raspršivanja, dobivanje tzv. dubinskog profila, tj. atomnog sastava ili koncentracije nečistoća kao funkcije udaljenosti od površine (dubine). Efektivna je dubina uzorkovanja, već prema tehnici, od 1 do 10 nm. Masa čestica i lakih jezgri koje se najčešće primjenjuju kao upadno zračenje može se izraziti pomoću energije Einsteinovom jednadžbom $E = mc^2$ (tabl. 2).

Tehnike u kojima se mjeri energija emitiranih elektrona

Tehnike u kojima se mjeri energija emitiranih elektrona (spektrometrija elektrona) obično se razlikuju prema tipu izvora za pobuđivanje elektrona koji napuštaju površinu uzorka i imaju točno određenu energiju. Za pobuđivanje može služiti rendgensko ili ultraljubičasto zračenje (spektrometrija fotoelektrona) te elektroni (spektrometrija Augerovih elektrona). Te se tehnike osnivaju na mjerenju raspodjele energije elektrona izbačenih iz uzorka, pri čemu karakterističnu energiju za informaciju o analitu imaju samo oni elektroni koji su nesmetano napustili površinu uzorka, bez gubitka energije, neelastičnom kolizijom. Zato je dubina uzorkovanja kod tih tehnika određena tzv. dubinom izmicanja (engl. escape depth), koja predstavlja debljinu materijala kroz koju emitirani elektron može prijeći bez neelastičnog sraza. Emitirani elektroni s energijama reda veličine 100 eV imaju dubine izmicanja reda veličine 1 nm. Izborom prikladnih parametara upadne zrake i analizatorsko-detektorskog sklopa spektrometrije elektrona postaju izvanredno osjetljive tehnike za analizu površine. Razlozi su širenja primjene tih tehnika u tome što se elektroni lako fokusiraju u snop, uspješno se detektiraju i broje, a mogu se analizirati sa stajališta kutne i energijske raspodjele upotrebom prikladnih leća i otklonskih sklopova. Osim izvora pobuđivanja, konstrukciju elektronskog spektrometra karakterizira analizator energije elektrona. On selektira elektrone po energiji i djeluje analogno monokromatoru u spektrometru elektromagnetskog zračenja. Analizatori energije elektrona najčešće su elektrostatičkog tipa, a mnogo se upotrebljava analizator sa cilindričnim zrcalom (engl. Cylindrical Mirror Analyser, CMA). U njemu se elektroni emitirani iz uzorka elektrostatički fokusiraju primjenom napona koji stvara cilindrično električno polje između koaksijalnih elektroda. Vanjski se cilindar drži na potencijalu koji je negativan s obzirom na unutrašnji, pa do detektora na izlazu iz cilindričnog električnog polja dolaze elektroni s uskim područjem energija (razlučivanje 0,1–1%).

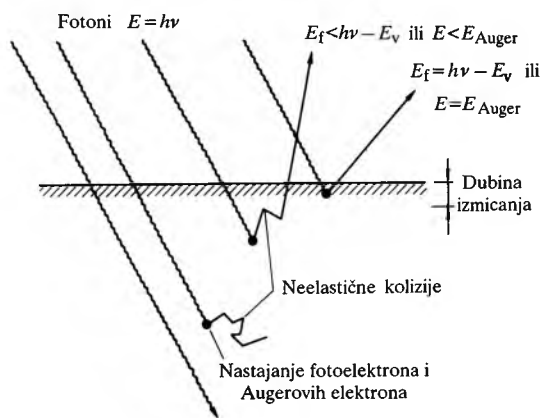
Spektrometrija fotoelektrona. Od te skupine tehnika najširu primjenu ima spektrometrija fotoelektrona izbačenih rendgenskim zrakama, koja se naziva i spektrometrija elektrona za kemijsku analizu (engl. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA). Iako omogućuje jednostavnu kemijsku analizu, ona se najviše primjenjuje za kvantitativno određivanje parametara atoma ovisnih o njegovu kemijskom okolišu (energije vezanja, naboj, valentna stanja i dr.). Važno svojstvo te tehnike jest mogućnost izravnog uzorkovanja valentnih i unutrašnjih elektrona. To se uglavnom postiže fotoelektričnim procesom. Kad se materijal bombardira fotonima s energijom većom od energije vezanja elektrona u danoj atomnoj ljusci ili podljusci, postoji određena vjerojatnost da upadni foton bude apsorbiran od atoma i da time

jedan njegov elektron bude podignut na nezaposjednutu razinu ili izbačen kao fotoelektron (primarni fotoelektron; sl. 36). Vjerojatnost fotoelektrične apsorpcije ovisi o energiji upadnog zračenja i atomnom broju elementa koji je ozračen.



Sl. 36. Stvaranje primarnih fotoelektrona i Augerovih (sekundarnih) elektrona u atomu

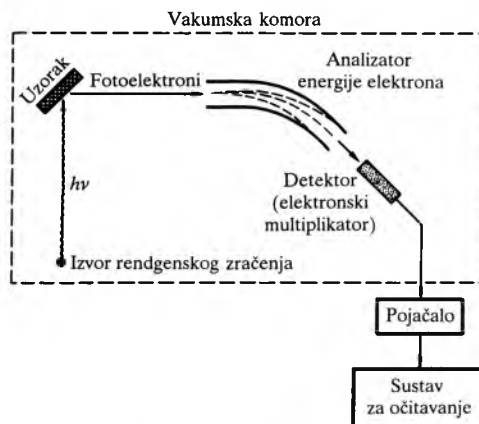
Kinetička energija fotoelektrona E_f , jednaka je, u prvoj aproksimaciji, ako se zanemare efekti čvrstog stanja i relaksacije, razlici energije upadnog fotona $h\nu$, i energije vezanja elektrona u određenoj ljusci E_v , dakle, $E_f = h\nu - E_v$. Prema tome, za monoenergijski upadni foton mora i izbačeni fotoelektron biti monoenergijski. Spektri fotoelektrona sadrže, za tu tehniku relevantne, signale fotoelektrona koji su put od točke pobuđivanja do površine prošli nesmetano, ali i signale elektrona koji su na tom putu doživjeli neelastični sraz i izgubili dio energije. Ti signali doprinose signalu pozadine ili razvlačenju spektra, a iznos im je nekoliko stotina elektronvolta niži od maksimuma karakterističnog signala. Opisane interakcije u uzorku prikazuje sl. 37.



Sl. 37. Prikaz interakcija u uzorku koje rezultiraju fotoelektronima energije E_f , Augerovim elektronima energije E ili elektronima smanjene energije zbog kolizije

Za pobuđivanje se najčešće primjenjuju karakteristične K-linije što ih emitira aluminijska ili magnezijaska anoda izvora rendgenskog zračenja. Kao i za ostale tehnike spektrometrije elektrona, za rad se zahtijeva visok vakuum (općenito oko 10^{-6} Pa, a često i do 10^{-8} Pa), koji treba osigurati i čistoću površine uzorka. Osim čistoće površine, prilikom mjerenja apsolutnih vrijednosti energije na nevodljivim uzorcima treba voditi računa o električnoj nabijenosti površine, što utječe na kinetičku energiju mjerenih fotoelektrona. Naboj se otklanja instrumentalnim postupkom ili prikladnom pripremom uzorka, npr. prevlačenjem uzorka vrlo tankim slojem plemenitog metala. Kao analizator energije elektrona najčešće se upotrebljava analizator sa cilindričnim zrcalom, a kao detektor elektronski multiplikator, npr. kanalni elektronski multiplikator. Shematski prikaz uređaja za spektrometriju elektrona za kemijsku analizu (ESCA) prikazan je na sl. 38. Ta tehnika omogućuje elementarnu analizu (od litija do urana), a njezina prije spomenuta sposobnost uzorkovanja iz

elektronskih struktura tvari omogućuje i široku primjenu u stereokemiji, geokemiji, kristalografiji i fizici čvrstog stanja. Tomu pridonosi i mogućnost uzorkovanja tvari u različitim stanjima, od slobodnih atoma do krutina. Važna je i primjena za ispitivanje površinskih pojava, npr. katalitičkih svojstava.



Sl. 38. Elektronski spektrometar za kemijsku analizu (ESCA)

Kutno ovisna spektrometrija fotoelektrona pobuđenih rendgenskim zračenjem (engl. Angular Dependent X-Ray Photoelectron Spectrometry, ADXPS). Za razliku od konvencionalne spektrometrije fotoelektrona pobuđenih rendgenskim zračenjem, gdje je kut pod kojim se fotoemitirani elektroni skupljaju analizatorom energije elektrona stalan, u toj se tehnici taj kut sustavno mijenja, čime se osjetljivost povećava do 10 puta. Tehnika se može primijeniti za svaki čvrsti uzorak relativno ravne površine s promjerom najmanje 2 mm.

Kad se za pobuđivanje emisije fotoelektrona primjenjuje ultraljubičasto zračenje, tehnika se naziva *spektrometrija fotoelektrona izbačenih ultraljubičastim zračenjem* ili samo *spektrometrija fotoelektrona*. Mehanizam nastajanja primarnih fotoelektrona analogan je onome kad se za pobuđivanje primjenjuje rendgensko zračenje (sl. 36). Za pobuđivanje se najčešće upotrebljavaju rezonantne linije helija što ih emitira helijski izvor (energije 21,2 eV i 40,8 eV), a konstrukcija instrumenata slična je onoj na sl. 38. Ta je tehnika zbog svoje izvanredno visoke sposobnosti razlučivanja posebno prikladna za studij strukture valentnih ljuski. Njen se nedostatak (niska energija izvora) nadoknađuje kombiniranjem dobivenih informacija s informacijama koje daje spektrometrija fotoelektrona pobuđenih rendgenskim zračenjem (veća energija izvora, ali manja moć razlučivanja).

Spektrometrija Augerovih elektrona. Prilikom deaktivacijskog procesa u atomu emisiju fotoelektrona prati emisija rendgenskih zraka ili emisija Augerovih elektrona (sekundarni elektroni, sl. 36). Iako emisija Augerovih elektrona nastaje i pri pobuđivanju rendgenskim zrakama, posebno lakših elemenata, pri primjeni elektrona visoke energije ona je dominantna. Tehnika se osniva na mjerenju raspodjele energije emitiranih Augerovih elektrona, kojima je energija određena razlikama u energijama vezanja relevantnim za promjene elektronske strukture nastale u procesu dezaktivacije. U primjeru na sl. 36 Augerov elektron nastaje nakon što se primarni fotoelektron izbaci iz unutrašnje ljuske (prikazano crtkanom linijom), nastala šupljina popuni elektronom iz više ljuske (L_2), a višak energije, umjesto da bude emitiran kao rendgenske zrake, istodobno prenese na drugi elektron (Augerov elektron, u tom primjeru iz L_3 podljuske, pa se označuje sa KL_2L_3). Dakle, ti elektroni imaju poput fluorescentnih rendgenskih zraka karakteristične energije za svaki element i za svaku atomnu ljusku. Međutim, Augerovi su spektri mnogo složeniji. Vrlo je važno da se Augerove linije mogu po nekim karakteristikama razlikovati od fotoelektronskih linija s kojima se najčešće zajedno nalaze u spektrima. Tako je, npr., položaj Augerovih linija neovisan o energiji

upadnog fotona. Kao i kod drugih spektrometrija elektrona, debljina sloja uzorka u kojem se provodi opažanje iznosi 1...3 nm i određena je dubinom izmicanja. Kao izvor za pobuđivanje upotrebljava se tzv. elektronska puška, kao analizator energije elektrona najčešće se upotrebljava analizator sa cilindričnim zrcalom, a kao detektor multiplikator elektrona. Uređaj je obično opremljen i tzv. ionskom puškom za mehaničko izbijanje čestica s površine uzorka (skidanje atomnih slojeva), što omogućuje određivanje dubinskog profila sastava uzorka, a to je glavna primjena te tehnike. Ona je osjetljiva, s obzirom na površinu uzorka, poput spektrometrije elektrona za kemijsku analizu, pa se njome mogu određivati elementi u monosloju, npr. apsorbirani kontaminanti, ugljik, dušik i kisik.

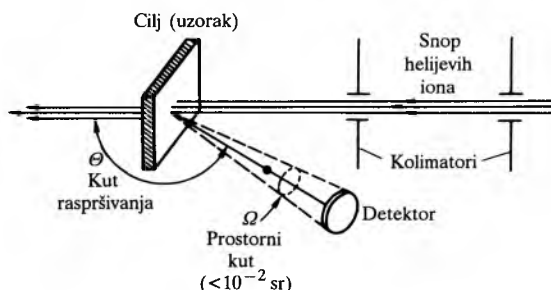
Tehnika u kojoj se mjeri energija odbijenih ili prolaznih elektrona

Spektrometrija gubitka elektronske energije. Tehnika se osniva na mjerenju gubitka energije elektronskog snopa koji prolazi kroz tanki sloj (film) čvrste tvari ili se odbija od njene površine. Karakterističan gubitak energije daje informaciju o prirodi čvrste tvari i relevantnim energijama vezanja. Raspon energija te tehnike iznosi približno 1...100 keV. Režim niskih energija primjenjuje se u prvom redu za one analize površine gdje je ispitivanje usmjereno na energije vibracijskih stanja molekula koje su apsorbirale energiju. Takav spektar sadrži diskretne maksimume koji odgovaraju vibracijskim stanjima tih molekula. Pri režimu viših energija dominantan maksimum u spektru odgovara gubicima energije elektrona u kvantiziranim iznosima (plazmonima) zbog kolektivne pobude plina vodljivih elektrona (oscilacija plazme). Ta tehnika nije najjednostavnija ili najosjetljivija za određivanje prosječnog sastava ili tragova nečistoća, ali je njezina glavna prednost u analizi malih površina (npr. s promjerom manjim od 100 nm) za otkrivanje mikroprecipitata ili promjena sastava uzorka.

Tehnike u kojima se mjeri energija raspršenih iona

Spektrometrija Rutherfordova povratnog raspršenja. Tehnika se osniva na mjerenju spektra povratno raspršenih iona koji se kao kolimirani snop upućuju iz akceleratora na metu (uzorak). Kao upadne čestice najčešće se upotrebljavaju ioni helija. Monoenergetski ioni upadnog snopa sudaraju se s atomima mete i raspršuju prema natrag (sl. 39) u detektorsko-analizatorski sklop kojim se mjeri energija čestica. Obično se upotrebljava poluvodički detektor nuklearnih čestica. Od čestice koja se giba energija se prilikom sudara prenosi na stacionarni atom u meti. Smanjenje energije raspršene čestice ovisi o masama čestica koje stupaju u interakciju i daje informaciju o identitetu atoma u meti. Broj atoma po četvornom centimetru N_s , povezan je s ukupnim brojem detektiranih čestica Q_d , brojem upadnih čestica Q_u , udarnim presjekom raspršivanja σ kod kuta Θ , te s prostornim kutom Ω detektora. Za idealnu detekciju (uspješnost 100%), kada omjer Q_d/Q_u predstavlja vjerojatnost sraza kojemu je posljedica raspršenje, vrijedi izraz

$$Q_d/Q_u = \sigma(\Theta) \Omega N_s. \quad (38)$$

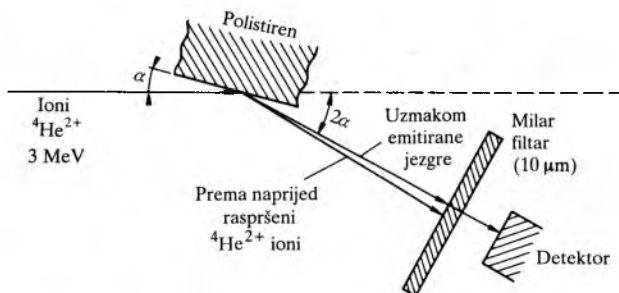


Sl. 39. Raspored elemenata za spektrometriju Rutherfordova povratnog raspršenja

Mjerenja povratnog raspršenja neosjetljiva su na elektronsku konfiguraciju i kemijsku vezu unutar mete. Ta tehnika daje informacije o elementima od berilija do urana. Kako je Rutherfordovo raspršenje rezultat repulzivnog djelovanja pozitivnih naboja upadne čestice i jezgre atoma u meti, potrebno je da čestica dobro prodre u unutrašnje orbitale elektrona u atomu, jer je inače elektronsko zastiranje jezgre preveliko. Korekcija zbog zastiranja može se zanemariti pri analizi s helijevim ionima ako je energija dosegla 2 MeV. **Mehanički izboj** (engl. sputtering), pojava je u kojoj ion bogat energijom, koji se sudara s krutinom, stvara kolizijsku kaskadu zbog srazova pod malim kutom, pri čemu dio sekundarnih iona stječe dovoljnu količinu gibanja da napusti krutinu, što pridonosi procesu erozije. To je nepoželjna pojava koja toj tehnici ograničava osjetljivost. Spektrometrija Rutherfordova povratnog raspršenja također omogućuje dobivanje podataka o sastavu po dubini uzorka (dubinskog profila). To se postiže utvrđivanjem gubitaka energije dE/dx lakih iona (H^+ , d , He^+) kod visokih energija (0,5...5 MeV) pri njihovom prolasku kroz krutinu do dubine x . Gubitak energije u toku prodiranja upravo je razmjernan debljini materijala kroz koji je čestica prošla, pa se mjerilo dubine može izravno i kvantitativno pridodati spektru energije detektirane čestice. Količina povratno raspršenih čestica razmjerna je udarnom presjeku raspršenja, pa se o dubinskom profilu sastava uzorka može doznati iz gubitka energije i udarnog presjeka.

Budući da ioni s energijom reda veličine megaelektronvolta mogu prodirati u krutinu do dubine reda veličine mikrometra, ioni niske energije (~keV) raspršuju se pretežno s površinskog sloja i korisni su za analizu površinskog monosloja. Ta se tehnika naziva **raspršenje iona niske energije**, (engl. Low Energy Ion Scattering, LEIS).

Spektrometrija unaprednog raspršenja. Ta je tehnika slična spektrometriji Rutherfordova povratnog raspršenja, ali se umjesto energije raspršenih helijevih iona mjeri energija nakon sraza uzmaklih lakših jezgri (jezgre vodika, deuterija). Prilikom elastičnog sraza čestice se ne raspršuju unazad ako je masa upadne čestice jednaka ili veća od mase atoma u meti. Upadna se energija prenosi u prvom redu na lakši atom u meti koji pri srazu uzmiče. Također se upadna čestica helija i lakše čestice »emitiraju« (uvjetno rečeno) prema naprijed. Energija se uzmaklih čestica mjeri tako da se ravna površina mete smješta pod malim kutom (15°) prema smjeru upadne zrake, a detektor se postavlja nasuprot i pod dvostruko većim kutom (sl. 40). Folija milara debljine ~10 μm smješta se ispred detektora da bi se spriječio prolaz brojnih raspršenih helijevih iona do detektora. Spektrometrija unaprednog raspršenja omogućuje detektiranje vodika i deuterija u površinskim prevlakama te dobivanje dubinskog profila tih elemenata u krutinama.



Sl. 40. Određivanje dubinskih profila jezgri vodika i deuterija u polistirenu spektrometrijom unaprednog raspršenja

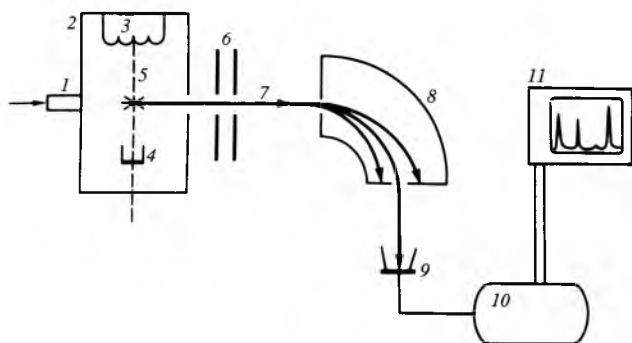
Tehnika u kojoj se mjeri omjer mase i naboja iona

Spektrometrija masa ili masena spektrometrija analitička je tehnika u kojoj se u plinovitoj fazi mjeri relativna masa i količina iona nastalih ionizacijom atoma i molekula te raspadom ioniziranih molekula nekog uzorka. Na temelju takvih mjerenja, koja se provode nakon razdvajanja različitih

iona prema omjeru njihove mase i naboja (m/z), mogu se odrediti sastav i struktura tvari i njihovih smjesa.

Prve spektrometre masa konstruirali su početkom XX. st. J. Thomson (1912), A. Dempster (1918) i F. Aston (1918), a prvi velik uspjeh primjene te tehnike bilo je tada senzacionalno otkriće o postojanju stabilnih izotopa kemijskih elemenata. Bez spektrometrije masa teško je zamisliti identifikaciju i strukturnu analizu mnogih vrsta složenih kemijskih spojeva, posebno organskih. Tako je, npr., danas moguće analizirati biokemijske spojeve s relativnim molekulnim masama i do 14000. Velika je prednost te tehnike njezina visoka osjetljivost. Čak i uzorak od 10^{-12} g daje još reproduktivan spektar, pa je spektrometrija masa vrlo korisna kad je količina uzorka vrlo ograničena ili kad treba detektirati vrlo niske koncentracije neke tvari.

Uobičajeni spektrometar masa, koji se upotrebljava za analizu plinovitih ili hlapljivih kapljevitih i čvrstih uzoraka, sastoji se od 5 osnovnih dijelova (sl. 41): od ulaznog sustava (služi za unošenje uzorka), ionskog izvora (stvara ione), analizatora masa (razdvaja različite ione), detektora (registriira razdvojene ione) i sustava za obradbu i očitavanje signala. Nehlapljive tvari, kao što su npr. metali i minerali, analiziraju se posebnim spektrometrom koji nema ulaznog sustava, a razlikuje se od uobičajenog spektrometra masa i po specijalnim metodama ionizacije uzorka.



Sl. 41. Spektrometar masa s magnetskim analizatorom. 1 ulazni sustav, 2 ionski izvor, 3 katoda, 4 anoda, 5 elektronski snop, 6 ubrzavanje iona, 7 ionski snop, 8 magnetski analizator, 9 detektor, 10 elektronička obradba signala, 11 zapis spektra

U spektrometru masa vlada visoki vakuum (tlak je reda veličine 10^{-4} Pa ili niži). Uz takve je okolnosti srednji slobodni put iona oko 100 m, pa u instrumentu duljine ~1 m ioni nesmetano prevaljuju put do detektora, bez nepoželjnih sudara s molekulama dušika i kisika iz zraka u kojima bi ioni mogli izgubiti svoj naboj i postati neupotrebljivi za analizu.

Ulazni sustav služi za unošenje plinova ili hlapljivih tvari u instrument. Uzorak treba biti plinovit ili se treba u to stanje prevesti, da bi njegove molekule bile slobodne i takve se ionizirale. Stoga se kapljevine isparuju u ulaznom sustavu pod sniženim tlakom, obično uz zagrijavanje, a pare kontrolirano struje u ionski izvor kroz mikroporoznu pregradu ili kroz kapilaru. Hlapljive čvrste tvari unose se pomoću posebnog uređaja izravno u ionski izvor, pa se tamo isparuju uz zagrijavanje.

Ionski izvor dio je spektrometra masa u kojem se uglavnom ioniziraju plinoviti ili ishlapljeni uzorci, tj. njihove se molekule (M) prevode u ione, dakako istog sastava i nepromijenjene mase. To su tzv. *molekulni ioni*, koji mogu biti jednostruko ili višestruko električki nabijeni, pozitivni (nastali gubitkom elektrona) ili negativni (nastali primanjem elektrona). Ionizacijom se stvara najviše pozitivnih, jednostruko nabijenih iona, pa je većina spektrometara masa konstruirana za snimanje samo takvih iona.

U ionskom se izvoru, osim ionizacije, zbiva i niz drugih reakcija. Naime, u spektru masa registriraju se samo oni molekulni ioni koji nakon stvaranja u ionskom izvoru ostaju stabilni, te neraspadnuti putuju do kolektora. Međutim, dio molekula obično prima u izvoru mnogo više energije nego što

je potrebno za ionizaciju. Zbog tog viška unutrašnje energije takvi su molekulni ioni nestabilni i mogu se kidanjem veza među svojim atomima raspasti na različite dijelove. Pri svakom takvom raspadu nastaju dva dijela:



od kojih jedan zadržava naboj, pa je to novi ion s manjom masom (*fragmentni ion*), a drugi je dio neutralna čestica (radikal ili manja molekula) koja se kao električki nenabijena ne registrira, a vakuumsom se pumpom uklanja iz sustava. To nisu svaki put isti dijelovi jer se ne kidaju uvijek iste veze. I mnogi od stvorenih fragmentnih iona također imaju višak unutrašnje energije, pa se i oni dalje raspadaju u nove, manje fragmente. Tako u ionskom izvoru od molekula uzorka nastaje mnoštvo fragmentnih iona, a ta se pojava naziva *fragmentacijom*. Fragmentni se ioni razlikuju po količini i masi te nakon detektiranja čine karakterističan spektar masa neke tvari. Spektar se kao ovisnost intenziteta iona o omjeru m/z grafički prikazuje kao skup vrhova (engl. *peak* vrh) koji se nazivaju maksimumima.

Stvoreni molekulni ioni koji se ne raspadnu odmah nakon ionizacije te fragmentni ioni koji nastaju raspadom molekulnih iona s viškom energije potiskuju se iz ionskog izvora u sustav elektroda koje stvaraju gradijent potencijala od 2000 do 8000 V. Tom se potencijalnom razlikom ioni jako ubrzavaju (brzina 10^5 m/s) i putuju prema analizatoru.

Upotrebljavaju se mnoge metode ionizacije, a ovdje će se spomenuti samo najvažnije. Za plinovite i hlapljive uzorke to su ionizacija elektronskim udarom, kemijska ionizacija i ionizacija u električnom polju, a za nehlapljive uzorke ionizacija desorpcijom u električnom polju, bombardiranjem brzim česticama i ionizacija laserom.

Ionizacija elektronskim udarom (engl. Electron Impact, EI) od svih se metoda ionizacije u spektrometriji masa najviše primjenjuje, posebno za rutinske analize. Molekule se ioniziraju sudarom s elektronima koji se u obliku snopa emitiraju iz žarne niti (najčešće volframne ili renijske, ugrijane na $\sim 2000^\circ\text{C}$) te s energijom od 70–100 eV putuju prema anodi (sl. 41). Brzina elektrona s takvim energijama iznosi $\sim 10^6$ m/s, tako da udaljenost koja odgovara promjeru organske molekule prijeđu za 10^{-16} s. U tom se vremenu molekule pobuđuju i ioniziraju, najčešće gubitkom jednog elektrona. Ionizacijom elektronskim udarom nastaju u prvom redu pozitivni ioni, a mali broj negativnih iona se uklanja.

Spektri su bogati fragmentnim ionima, pa je ta metoda, osim za rutinsku identifikaciju, posebno prikladna za strukturnu analizu organskih molekula.

Kemijska ionizacija provodi se kemijskom reakcijom u plinovitoj fazi između molekula uzorka i reagensnog iona. U ionski se izvor kontinuirano uvodi smjesa isparena uzorka i nekoga reagensnog plina R (metan, amonijak, dušik, izobutan) u omjeru $1:10^3$. Pri tlaku ~ 100 Pa smjesa se bombardira elektronskim snopom. Zbog mnogo veće količine reagensnog plina nastaju uglavnom samo reagensni ioni koji zatim sudaranjem s neutralnim molekulama uzorka (*ionsko-molekulne reakcije*) uzrokuju ionizaciju. Osobito su izražene reakcije u kojima molekula uzorka prima ili gubi atom vodika i u kojima se udružuje s reagensnim ionima.

Spektri dobiveni kemijskom ionizacijom odlikuju se smanjenom fragmentacijom, ali povećanim intenzitetom kvazimolekulnih iona ($M + H^+$) i ($M - H^+$). Osim toga, ta je tehnika vrlo prikladna za dobivanje spektara negativnih iona jer relativno visoki tlak u ionskom izvoru usporava elektrone do termičkih energija pa nastaju povoljni uvjeti za uхват elektrona.

Ionizacija u električnom polju (engl. Field Ionization, FI) tehnika je ionizacije u kojoj se molekule uzorka ioniziraju prilikom prolaska kraj šiljastih metalnih anoda koje stvaraju jako i koncentrirano električno polje (jakost polja 10^8 V/cm). Nastali molekulni ioni male su energije, pa su u spektru dobro izraženi, dok je fragmentacija neznatna.

Ionizacija desorpcijom u električnom polju u principu je slična običnoj ionizaciji u električnom polju, a od nje se razlikuje po tome što se njome ioniziraju nehlapljivi ili toplinski nestabilni uzorci koji se u obliku otopine nanose na šiljastu anodu.

Ionizacija u električnom luku i iskri vrlo je prikladna kao metoda ionizacije prilikom analize metalnih uzoraka. Između dviju elektroda, od kojih jedna sadrži metal koji treba analizirati, uspostavlja se električni luk ili preskače iskra, pa se dio iona iz luka ili iskre kontinuirano odvodi u analizator spektrometra masa.

Ionizacija brzim česticama primjenjuje se za ionizaciju nehlapljivih uzoraka (čvrstih, kapljevih ili razrijeđenih u kojem teško hlapljivom otapalu, npr. glicerolu) nanosenih obično na metalnu podlogu. Snopom brzih čestica velike energije (do 10 keV) bombardira se površina uzorka, izbijaju se ioni i usmjeruju u analizator spektrometra masa. Kao brze čestice mogu poslužiti ioni, atomi, makroskopske čestice metala i produkti nuklearne fisije (npr. produkti fisije radionuklida elementa kalifornija, ^{252}Cf). Brzi ioni obično su ioni plemenitih plinova ili kisika koji se proizvode u nekom primarnom ionskom izvoru, a zatim se ubrzavaju i usmjeruju na površinu uzorka, gdje uzrokuju izbijanje iona. To su tzv. sekundarni ioni, pa se tehnika naziva *spektrometrijom masa sekundarnih iona* (engl. Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS). Ta je tehnika vrlo prikladna za analizu površina čvrstih uzoraka (određivanje promjene sastava po površini, određivanje tragova, profil sastava po dubini). *Bombardiranje brzim atomima* (engl. Fast Atom Bombardment, FAB) slično je bombardiranju brzim ionima, ali se ioni (najčešće ksenona ili argona) prije sudara s površinom uzorka provode kroz plinsku komoru s istovrsnim neutralnim atomima kojima predaju svoj naboj i neutraliziraju se u brze atome. Bombardiranje brzim atomima postalo je nezamjenjivo u dobivanju spektara masa mnogih nehlapljivih i polarnih organskih spojeva velikih relativnih molekularnih masa (>10000), posebno bioloških uzoraka, npr. peptida.

Ionizacija laserom vrlo je osjetljiva tehnika ionizacije s mogućnošću višestruke primjene. *Laserska ionizacija desorpcijom* upotrebljava se za analizu uzoraka nanosenih u obliku tankog filma na metalni nosač. Mijenjanjem gustoće laserskog snopa može se kontrolirati fragmentacija stvorenih iona. Zanimljiva je i *multifotonska laserska ionizacija*, kojom se molekule ioniziraju nakon apsorpcije nekoliko fotona. Promjenom valne duljine laserskog snopa mogu se selektivno ionizirati pojedini spojevi u smjesi.

Analizator masa. Taj bitni dio spektrometra masa nalazi se između izvora iona i detektora. U njemu se ioni razdvajaju prema omjeru svoje mase i naboja m/z . Glavni su tipovi analizatora magnetski, kvadrupolni, brzinski i ion-ciklotronski rezonantni analizator.

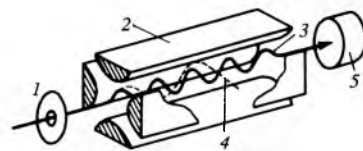
Magnetski separator od svih se analizatora najviše upotrebljava. U njemu se ioni separiraju na temelju poznate pojave savijanja putanje električki nabijenih čestica što se gibaju kroz magnetsko polje (sl. 41). Polumjer zakrivljenosti putanje raste s porastom omjera m/z , pa se putanje težih iona jednakog naboja manje savijaju u magnetskom polju od putanja lakših iona. Magnetski je analizator obično građen kao elektromagnet u kojem je moguće gibanje iona samo jednom putanjom (s polumjerom r). Uz zadani potencijal ubrzanja iona V i magnetsku indukciju B kroz magnetsko će polje proći samo ioni kojima omjer mase i naboja m/z zadovoljava jednadžbu

$$\frac{m}{z} = k \frac{r^2 B^2}{V}, \quad (40)$$

gdje je k konstanta proporcionalnosti. Kutovi su otklona magnetskog polja većinom 60° , 90° ili 180° . Spektar se snima uz kontinuiranu promjenu magnetske indukcije i konstantan potencijal ubrzanja, pa se tako redom ioni različita omjera m/z jedan za drugim propuštaju kroz magnetsko polje i dovode do detektora.

Bitna je karakteristika analizatora njegovo *razlučivanje*, tj. sposobnost da snop istovrsnih iona što bolje fokusira na jedno mjesto i tako ga odvoji od snopova drugih iona. Takvo fokusiranje ne može biti idealno jer svi ioni ne nastaju na istom mjestu u ionskom izvoru, pa nisu podvrgnuti jednakom potencijalu ubrzanja te su im različite kinetičke energije u času nastajanja. To je tzv. jednostruko fokusiranje, samo po smjeru, a ne i po energiji. Zbog toga maksimumi u spektru nisu oštre linije, nego su prošireni. Karakteristika je magnetskog analizatora da se s povećavanjem omjera m/z razmak među maksimumima u spektru smanjuje, pa se maksimumi počinju i preklapati. Zato se razlučivanje definira omjerom $R = m/\Delta m$, gdje je Δm razlika između dvaju susjednih, još razlučenih maksimuma, a m je srednja vrijednost njihovih masa. Tako, npr., razlučivanje $R \approx 500$ znači da su u spektru još dobro odvojeni maksimumi iona m/z 500 i 501. Takvo je razlučivanje dovoljno za jednostavnu analizu mnogih spojeva i može se lako postići prosječnim rutinskim spektrometrom masa. Međutim, ponekad je potrebno snimiti spektre s mnogo većim razlučivanjem (čak i do $R = 100000$). Za to se upotrebljavaju spektrometri s *dvostrukim fokusiranjem* (po smjeru i po energiji). U njima se osim magnetskog analizatora nalazi i električni sektor (električno polje između dviju zakrivljenih, suprotno nabijenih elektroda). On služi za sužavanje raspona energija istovrsnih iona, pa se tako snimaju spektri s visokim razlučivanjem.

Analizator u kojem ionski snop prolazi kroz elektromagnetsko polje s dinamičkim rasporedom zove se analizator sa stabilnom putanjom, a često i maseni filter. Kroz njega mogu proći samo ioni koji postižu stabilnu putanju, dok se ostali ioni s nestabilnom putanjom uklanjaju (filtriraju). Jedan je od takvih uređaja *kvadrupolni (četveropolni) analizator* (sl. 42). Sastoji se od četiri elektrode postavljene paralelno s ionskim snopom. Elektrode su okrugla ili hiperbolična presjeka, a omeđuju prostor kojim prolazi ionski snop. Elektrode su međusobno električki križno povezane i na te se dvije skupine povezanih elektroda istodobno priključuje istosmjerni električni potencijal i, u fazi pomaknut, izmjenični radiofrekvencijski napon. Elektrode čas privlače, čas odbijaju prolazeće ione, oblikujući njihovu putanju. Zbog toga ioni sve više osciliraju i skoro svi konačno udaraju u jednu od elektroda te se izbijaju. Uz određenu kombinaciju potencijala amplituda oscilacije ostaje malena samo za ione određenog omjera m/z , pa samo ti ioni prolaze kroz kvadrupolni analizator do detektora. Razlučivanje kvadrupolnog analizatora obično je ~ 700 , maksimalno je 2000, a gornja je granica snimanja do m/z 1200. Glavna mu je prednost mogućnost brzog snimanja spektra, koji se može snimiti u nekoliko milisekundi.



Sl. 42. Kvadrupolni analizator. 1 ulazna pukotina, 2 hiperbolične elektrode, 3 putanja iona koji se detektiraju, 4 putanja iona koji se ne detektiraju, 5 detektor

Budući da ioni napuštaju ionski izvor s približno jednakim kinetičkim energijama, ioni različitih masa moraju se gibati različitim brzinama, pa vrijeme potrebno za prelazanje određenog puta ovisi o masi iona. Na tome se temelji djelovanje *brzinskog analizatora masa*, odnosno analizatora s vremenom preleta (engl. Time-of-Flight Analyzer). Ioni ulaze u vremenski strogo upravljanim pulsovima u evakuiranu ravnu cijev i iz nje izlijeću nakon različitih vremena te udaraju u detektor. Razlučivanje iona različite mase po vremenu općenito je manje od $1 \mu\text{s}$.

Separacija iona u *ion-ciklotronskom rezonantnom analizatoru* (engl. Ion-Cyclotron Resonance, ICR) osniva se na

istodobno primjeni magnetskog polja okomitog na smjer gibanja iona i na primjeni oscilirajućeg električnog polja okomitog na smjer magnetskog polja i smjer gibanja iona. Kao rezultat djelatnih sila ioni se kroz analizator gibaju cikloidnom putanjom. Pod uvjetima rezonancije, kad frekvencija oscilacije polja postane jednaka frekvenciji gibanja iona u cikloidnoj putanji, ioni mogu apsorbirati energiju oscilirajućeg električnog polja. Tada se kinetička energija, kutna brzina i polumjer gibanja iona povećavaju. Jakost magnetske indukcije pri rezonantnoj frekvenciji razmjerna je omjeru m/z iona. Analizator je dugačak nekoliko centimetara i ion u njemu provede $1 \cdot 10^{-10}$ ms, a katkad i do 1 s. Duže zadržavanje iona omogućuje njihovu međusobnu koliziju i reakciju, pa se ta tehnika upotrebljava za studij ionsko-molekulnih reakcija. Gornja granica snimanja ion-ciklotronskim rezonantnim analizatorom obično je manja od m/z 400.

U posljednje se doba sve više upotrebljava nova vrsta analizatora. To je tzv. *ionska stupica* (engl. Ion Trap), u kojoj se ioni mogu među elektrodama električnog i magnetskog polja zadržavati duže vrijeme (nekoliko sekundi, pa čak i više dana). Spektar se snima povećavanjem radiofrekvencijskog napona, pa ioni sa sve većim omjerom m/z postižu nestabilnu putanju, izlaze iz stupice i stižu na detektor.

Detektor. Kao detektori u spektrometriji masa najčešće se upotrebljavaju Faradayev kolektor, elektronski multiplikator, scintilacijski detektor i fotografska ploča.

Faradayev kolektor najjednostavniji je među detektorima. Sastoji se od metalne posudice koja se drži na potencijalu različitom od potencijala ostalih dijelova spektrometra. Ioni koji dolaze iz analizatora udaraju u posudicu, a prenesena se struja pretvara u električni potencijal i elektronički pojačava te zatim iskazuje u napravi za očitavanje. Taj detektor služi za mjerenje ionskih struja jakosti od 10^{-15} A i viših.

U primjeni je više tipova vrlo raširenih *elektronskih multiplikatora*. Oni djeluju slično fotomultiplikatoru, no umjesto fotona emisiju elektrona uzrokuju upadni ioni nakon udara na katodu. Poznati su još elektronski multiplikator s dinodnim nizom i kanalni elektronski multiplikator.

Scintilacijski detektor temelji se na mjerenju emitiranog zračenja potaknuta bombardiranjem fosfornog zaslona ionima iz analizatora masa pomoću fotomultiplikatora.

Fotografska ploča rijetko se upotrebljava, a služi za istodobnu registraciju iona u čitavu području omjera m/z .

Primjena spektrometrije masa. Područja u kojima se spektrometrija masa primjenjuje mnogobrojna su i raznolika, zahvaljujući u prvom redu njezinoj analitičkoj primjeni. Tom se tehnikom mogu vrlo točno odrediti relativne atomne i molekulske mase, elementarni sastav i bruto-formula kemijskih spojeva, izotopni sastav i struktura molekula, prisutnost primjesa u tragovima te sastav složenih i mnogokomponentnih smjesa. Osim u analitici, spektrometrija masa upotrebljava se, ponekad i kao jedini izvor podataka, u istraživanju ionskih i radikalskih kemijskih vrsta, njihovih reakcija i struktura u plinovitoj fazi, zatim pri studiju prijelaznog stanja, fenomena ionizacije, za određivanje termokemijskih veličina itd. Ovdje se opisuje samo najvažnija analitička primjena spektrometrije masa.

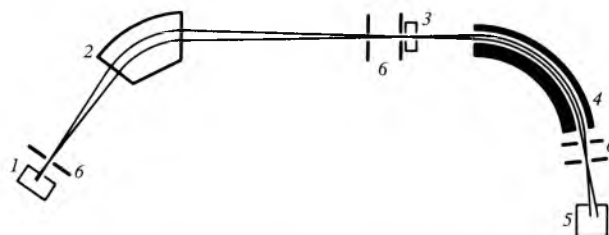
Određivanje relativne molekulske mase. U mnogim spektrima masa posljednji veći i izraženiji maksimum potječe od molekulnog iona, tj. od iona koji je nastao ionizacijom molekule, a koji se nije raspao na fragmente. Prema tome, omjer m/z jednostruko nabijenih ($z=1$) molekulnih iona izravno daje vrijednost relativne molekulske mase analiziranog kemijskog spoja. To je tzv. nominalna masa, dakle, masa s točnošću od jedne cjelobrojne masene jedinice. Snimanjem spektara s visokim razlučivanjem u spektrometru s dvostrukim fokusiranjem mogu se relativne molekulske mase odrediti vrlo točno, npr. s točnošću od 6 decimalnih mjesta. Zbrajanje i kombiniranje vrlo točnih relativnih atomnih masa i usporedba s izmjerenom vrijednošću daje mogućnost za određivanje vrste i broja atoma koji čine molekulu, pa tako i sastava i bruto-formule kemijskih spojeva.

Određivanje izotopnog sastava. Poznato je da se mnogi kemijski elementi ne sastoje samo od istovrsnih atoma, nego su, zapravo, smjese stabilnih izotopa, dakle atoma različitih masa zbog različitog broja neutrona u atomnoj jezgri. Kako je spektrometrija masa upravo tehnika koja razdvaja različite mase, stabilni izotopi daju karakteristično obilježje spektrima masa i utječu na intenzitet maksimuma u spektru.

Određivanje strukture spojeva pomoću spektrometra masa temelji se na ovisnosti fragmentacije molekula o njihovoj strukturi. Prednost imaju, naravno, energetske najpovoljnije fragmentacijske reakcije. To su općenito reakcije u kojima stvoreni ioni mogu stabilizirati svoj naboj ili reakcije u kojima nastaju male stabilne molekule (H_2O , CO_2 , HCN). Za fragmentaciju je važna i jakost veza koje se kidaju. Tako se, npr., lakše kidaju veze C-C od veza C-H. Osim jednostavnih fragmentacijskih reakcija, u kojima se veze samo kidaju, poznate su i reakcije pregrađivanja, u kojima se istodobno, također po određenim pravilnostima, stvaraju i nove veze, pa nastaju fragmenti kakvih u početnoj molekuli nije bilo.

Veliku pomoć u određivanju strukture daju *metastabilni ioni*. To su ioni koji se ne raspadaju kao ostali u ionskom izvoru, nego se raspadaju za vrijeme svog putovanja u prostoru između izvora i analizatora. Takav metastabilni prijelaz iona m_1 u ion m_2 rezultirat će u spektru slabim, širokim i lakoprepoznatljivim maksimumom na mjestu koje je određeno izrazom $m^* = m_2^2/m_1$. Očito je da maksimumi koji potječu od metastabilnih prijelaza pokazuju izravnu povezanost pojedinih dijelova analizirane molekule, što bitno pridonosi rješavanju njezine strukture.

Velike analitičke mogućnosti daje *tandemna spektrometrija masa*, poznata i pod akronimom MS/MS, koja se također bavi analizom metastabilnih iona, odnosno produkata njihovih raspada. Tandemni spektrometar masa većinom sadrži najmanje dva analizatora masa u nizu (u tandemu), od kojih jedan služi za izolaciju, a drugi za karakterizaciju iona. Moguće su različite kombinacije magnetskog i kvadrupolnog analizatora te električnog polja koje, uz prikladnu instrumentalnu izvedbu, također služi za razdvajanje masa. Posebno je zanimljiva izvedba sa samo jednim analizatorom (ionskom stupicom).



Sl. 43. Tandemni spektrometar masa obrnute geometrije. 1 ionski izvor, 2 magnetski analizator, 3 kolizijska ćelija, 4 analizator s električnim poljem, 5 detektor, 6 pukotina za prolazak ionskog snopa

Spektri se obično snimaju tako da se mijenja vrijednost polja u jednom od analizatora (uključujući i polje visokog napona za ubrzavanje iona). Moguća je i tzv. povezana promjena polja kojom se vrijednosti (dvaju ili više) polja pri snimanju istodobno i povezano mijenjaju uz konstantan međusobni odnos. Najčešće se radi tako (sl. 43) da se snop svih iona nastalih u ionskom izvoru prvo uvodi u magnetski analizator, pa se kroz njega propušta samo ion koji se želi analizirati, a svi se ostali ioni uklanjaju. Zatim se izabrani ion potakne na raspad *kolizijskom aktivacijom* (namjernim sudarima, npr. s molekulama dušika). Konačno se ionski produkti raspada razdvajaju u analizatoru s električnim poljem, koje ih, zapravo, razdvaja prema različitim kinetičkim energijama, a energije su u tom primjeru razmjerne masama. Tako se, zapravo, snima spektar iona-potomaka nastalih izravno od nekog odabranog iona. Prikladnim se rasporedom analizatora može snimiti i spektar svih iona-predaka, tj. ustanoviti koji sve ioni svojim raspadom izravno stvaraju neki odabrani ion. Mogu se snimati i spektari koji će pokazivati sve one ione koji svojim raspadom gube istu neutralnu česticu.

U ionskoj se stupici isti procesi, tj. izolacija, kolizijski aktiviran raspad i karakterizacija iona događaju u istom prostoru, ali u različito vrijeme. To je također, s obzirom na vremenski slijed, tandemna tehnika koja se, zahvaljujući mnogim prednostima, u posljednje doba snažno razvila.

Na temelju opisanih snimanja tandemnom spektrometrijom masa dobiva se precizan uvid u nastajanje fragmentacije bilo kojeg iona u spektru, što je od neprocjenjive koristi u određivanju strukture ispitivanog spoja. Ta tehnika pruža velike mogućnosti za analizu smjesa, posebno smjesa organskih spojeva, jer se u istom instrumentu sastojci smjese i odjeljuju i karakteriziraju. Bit je analize u tome da se prikladnom ionizacijom stvore samo molekularni ioni sastojaka, a zatim se svaki posebno analizira već opisanim postupkom.

Kvalitativna i kvantitativna analiza pomoću spektrometra masa ne primjenjuju se samo u kemiji nego i u biokemiji, toksikologiji, ekologiji i sličnim područjima. Za kvalitativnu analizu uspoređuje se snimljeni spektar s poznatim spektrima, za što se upotrebljavaju banke podataka i elektronička računala. Kvantitativna analiza temelji se na proporcionalnosti mjerene ionske struje s parcijalnim tlakom uzorka u ionskom izvoru. Spektrometrija masa zbog svoje je velike osjetljivosti vrlo prikladna za analizu tragova primjesa, a može registrirati i velike razlike koncentracija.

Različite složene smjese mogu se vrlo uspješno analizirati spektrometrijom masa. Pritom se često ne radi samo o određivanju komponenata smjese nego i o skupnoj analizi pojedinih vrsta spojeva, npr. u smjesama ugljikovodika pri analizi naftnih derivata.

Analiza smjesa pomoću tandemne spektrometrije masa već je opisana u poglavlju o određivanju strukture kemijskih spojeva. Posebno mjesto u analizi smjesa zauzimaju tzv. *vezane tehnike*, u kojima se spektrometrija masa povezuje s kromatografskim tehnikama. Tako se kombiniraju dobra svojstva spektrometra masa kao detektora (specifičnost, osjetljivost) s odlikama kromatografa (moć odjeljivanja). Najpoznatija je vezana tehnika plinska kromatografija–spektrometrija masa (engl. Gas Chromatography–Mass Spectrometry, GC/MS), u kojoj se komponente smjese odjeljuju na koloni plinskog kromatografa i iz nje izravno, bez izolacije, ulaze u spektrometar masa na analizu. Za takvu je analizu dovoljna koncentracija tvari u dijelovima na bilijun ($1:10^{12}$), a može se provesti u kratkom vremenu, pogotovo ako su detektor i uređaj za očitavanje spektrometra izravno vezani na elektroničko računalo. Zato su tom vezanom tehnikom moguće analize složenih smjesa od stotinjak sastojaka, koje su klasičnim tehnikama analize praktički neizvedive.

U posljednje se doba i kapljevinska kromatografija uspješno kombinira sa spektrometrijom masa (LC/MS) povezivanjem tih instrumenata posredstvom superkritičnih kapljevine te zahvaljujući specijalnim tehnikama ionizacije kao što su toplinsko raspršivanje (engl. Thermospray), bombardiranje brzim atomima s konstantnim strujanjem i ionizacija pri atmosferskom tlaku.

Novije spektrometrijske tehnike

Poznato je više novijih spektrometrijskih tehnika za koje se očekuje da će biti sve važnije, posebno u analizi tragova.

Fotoakustična spektrometrija (engl. Photoacoustic Spectrometry, PAS) tehnika je u kojoj je mjereni signal razmjeran onom dijelu apsorbaranog zračenja koji se, nakon pobuđivanja atoma, u procesu deaktivacije na kraju pretvara u toplinu. Ako se izvor pobuđivanja modulira, uzorak se periodično grije i hladi, a kao posljedica nastaju tlačni valovi iste frekvencije kao što je frekvencija modulacije izvora. Tlačni se valovi detektiraju pomoću akustičnog pretvornika (mikrofon, piezoelektrični sklop). Iako je o fotoakustičnom efektu izvjestio A. G. Bell još 1880, do sredine 70-ih godina ovog stoljeća nije za nj bilo većeg zanimanja. Ta se tehnika upotrebljava za studij apsorpcijskih svojstava plinovitih, kapljeviti i čvrstih uzoraka u ultraljubičastom, vidljivom i infracrvenom području. Osjetljivost tehnike pokazuje podatak

da je u plinovitim uzorcima u ćeliji duljine 10 cm moguće mjeriti apsorpcijske koeficijente čak do 10^{-10} cm^{-1} . U analitičkoj primjeni najčešće se određuju plinoviti onečišćivači, pri čemu se, uz upotrebu laserskog izvora, dosežu granice detekcije od 0,1–10 dijelova na milijardu za kemijske vrste kao što su metan, amonijak, dušik-monoksid i sumpor-dioksid.

Spektrometrija toplinskom lećom (engl. Thermal Lensing Spectrometry) osniva se na efektu toplinske leće koji je otkriven sredinom 60-ih godina ovog stoljeća. Efekt se sastoji u tome da se kapljeviti uzorak postavljen na put laserske zrake ponaša kao divergentna leća. Naime, ako se na put laserske zrake postavi kapljevina koja slabo apsorbira, ona se zbog optičke apsorpcije zagrijava. U njoj se uspostavlja temperaturni profil koji se poklapa s profilom intenziteta lasera, a taj se može opisati Gaussovom funkcijom. Zbog zagrijavanja kapljevine se širi, pa nastaje gradijent indeksa loma u uzorku. Većina kapljevine ima pozitivan koeficijent toplinskog širenja i negativan temperaturni koeficijent indeksa loma, pa to stvara efekt divergentne leće. Budući da je signal uzrokovan efektom toplinske leće jači od signala obične (normalne) apsorpcije, ta se tehnika primjenjuje za analizu tragova. Ako je molarni apsorpcijski koeficijent velik ($\geq 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), mogu se detektirati tvari u koncentraciji reda veličine $10^{-11} \text{ moldm}^{-3}$. Moguća je i primjena te tehnike u vezanom sustavu s kapljevinskom kromatografijom visokog učinka.

Mnogo su unapređenju spektrometrije pridonijele tehnike u kojima je uklonjeno Dopplerovo proširenje linija, koje često onemogućuje dobivanje dijela informacija o strukturi tvari. U tu skupinu pripadaju *spektrometrija kolimirane zrake molekula* (engl. Collimated Molecular Beam Spectroscopy), gdje se uzorak uvodi na put laserske zrake kao dobro kolimirana zraka molekula, zatim *spektrometrija zasićenja* (engl. Saturation Spectroscopy), gdje se za dobivanje spektra bez Dopplerova proširenja linija primjenjuje selektivno zasićenje molekularnih prijelaza, te neke druge tehnike koje se temelje na primjeni laserskog izvora.

LIT.: H. H. Willard, L. L. Merritt, J. A. Dean, Instrumental Methods of Analysis. Van Nostrand, London 1965. – G. W. Ewing, Instrumental Methods of Chemical Analysis. McGraw-Hill, New York 1969. – W. F. Pickering, Modern Analytical Chemistry. Dekker, New York 1971. – D. A. Skoog, D. M. West, Principles of Instrumental Analysis. Holt, Reinhardt, Winston, New York 1971. – H. A. Strobel, Chemical Instrumentation: A Systematic Approach to Instrumental Analysis. Addison-Wesley, Reading Massachusetts 1973. – E. D. Olsen, Modern Optical Methods of Analysis. McGraw-Hill, New York 1975. – F. W. Fifield, D. Kealey, Principles and Practice of Analytical Chemistry. International Textbook, London 1975. – H. H. Bauer, G. D. Christian, J. E. O'Reilly, Instrumental Analysis. Allyn and Bacon, Boston 1978. – L. C. Feldman, J. W. Mayer, Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis. North-Holland, New York 1986. – R. D. Braun, Introduction to Instrumental Analysis. McGraw-Hill, New York 1987. – J. D. Ingle, Jr., S. R. Crouch, Spectrochemical Analysis. Prentice-Hall, London 1988. – Autorenkollektiv, Analytikum. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1990.

D. Maljković

SREBRO (Argentum, Ag), kemijski element s atomnim brojem 47 i relativnom atomnom masom 107,868. Nalazi se u IB podskupini periodnog sustava elemenata, između bakra i zlata i pripada skupini plemenitih metala. Prirodno se srebro sastoji od dva stabilna izotopa: ^{107}Ag (51,83%) i ^{109}Ag (48,17%). Od radioaktivnih izotopa srebra praktičnu važnost ima samo izotop ^{110}Ag s vremenom poluraspada 253 dana. Elektronska konfiguracija atoma srebra je $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$. Energija ionizacije za prijelaz $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^{3+}$ iznosi 7,574 eV, 21,5 eV, odnosno 34,82 eV. U svojim je kemijskim spojevima srebro pretežno jednovalentno, mada su poznati spojevi u kojima je srebro dvovalentno i trovalentno.

Srebro koje se u prirodi pojavljuje u samorodnom obliku bilo je poznato još i prije 3000. god. Ono je osim zlata i bakra prvi metal koji je čovjek pronašao i počeo upotrebljavati, prije svega za izradbu ukrasnih predmeta.