

Valentin Eugen GHIȘA
Marius Călin BELC

FIZICA ÎN CERCETAREA ARHEOLOGICĂ

STUDIUL UNOR OBIECTE
ARHEOLOGICE PRIN METODELE ALE
FIZICII ATOMICE ȘI NUCLEARE

- EDIȚIE REVIZUITĂ ȘI ADĂUGITĂ -



CUPRINS

PREFAȚĂ de Prof. univ.dr. Ion V. Popescu	11
NOI DESCOPERIRI CE POT CONDUCE LA RESCRIEREA ISTORIEI ANTICE de Prof. univ. dr. ing. Ionel Nicolae	15
CÂT DE DEPARTE AR FI PUTUT MERGE PREOCUPĂRILE ȘTIINȚIFICE ALE LUI VALENTIN EUGEN GHIȘA? de Dr. Valer Rus	19
INTRODUCERE.....	23

CAPITOLUL I SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

1.1	„GENERALITĂȚI ALE METODELOR DE ANALIZĂ SPECTRALĂ	31
1.2	SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ÎN UV-VIS.....	34
1.3	METODA ABSORBȚIEI INTEGRALE	36
1.4	METODA MĂSURĂRII LA CENTRUL LINIEI DE ABSORBȚIE	40
1.5	RELAȚIILE DINTRE COEFICIENTUL DE ABSORBȚIE A LUMINII ȘI DENSITATEA ATOMICĂ	42
1.6	SPECTRE DE ABSORBȚIE.....	47
1.7	CONCENTRAȚIA. DENSITATEA OPTICĂ.....	49
1.8	ELEMENTE DE CHIMIE ORGANICĂ UTILIZATE ÎN AAS	52
1.9	SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ	55
1.10	ANALIZA PRIN ABSORBȚIE ATOMICĂ (AA).....	59
1.11	AVANTAJELE ANALIZEI PRIN ABSORBȚIE ATOMICĂ.....	60
1.12	DEZAVANTAJELE METODEI	63
1.13	PRINCIPIUL SPECTROMETRIEI DE ABSORBȚIE ATOMICĂ.....	65
1.14	APARATURA UTILIZATĂ ÎN AAS.....	66
1.14.1	TIPURILE ȘI DURATA DE VIAȚĂ ALE TUBULUI DE GRAFIT.....	70
1.15	TEHNICA DE LUCRU ÎN AAS.....	71
1.15.1	METODA ATOMIZĂRII MOSTRELOR	71
1.15.2	SELECTAREA FLĂCĂRII	72
1.15.3	RAPORTUL AMESTECULUI OXIDANT-GAZ CARBURANT	73
1.15.4	MOSTRA STANDARD.....	74
1.15.5	PREGĂTIREA CURBEI DE CALIBRARE ȘI METODA DE DETERMINARE.....	75
1.15.5.1	METODA CURBEI DE CALIBRARE.....	75
1.15.5.2	METODA ADAOSULUI STANDARD.....	76
1.15.6	CONCENTRAȚIA CURBEI DE CALIBRARE	76
1.15.7	CONDIȚII DE MĂSURARE	77
1.16	INTERFERENȚA ÎN SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ	77
1.16.1	METODE DE CORECȚIE	78

1.16.2	INTERFERENȚA FIZICĂ.....	80
1.16.3	INTERFERENȚA CHIMICĂ ȘI METODA DE CORECȚIE A EI.....	81
1.16.4	METODE EVOLUATE.....	82

CAPITOLUL II

SPECTROMETRIA DE FLUORESCENȚĂ X (XRF)

2.1	PRINCIPIUL METODEI XRF.....	87
2.2	PRODUCEREA DE FLUORESCENȚĂ DE RAZE X.....	94
2.3	TRANSMISIA DE FOTONI.....	95
2.4	GEOMETRIA DE MĂSURARE.....	97
2.5	TIPURI DE SURSE.....	99
2.6	ABSORBȚIA RADIAȚIEI X ȘI RADIAȚIA DE FLUORESCENȚĂ.....	103
2.7	RANDOMENTUL DE FLUORESCENȚĂ. PROCESUL AUGER.....	105
2.8	CORECȚIILE PENTRU ATENUAREA ÎN PROBĂ. EFECTE ALE ATENUĂRII ÎN PROBĂ.....	107
2.9	ECUAȚIILE GENERALE ALE ANALIZEI.....	108
2.10	METODE DE CORECȚIE PENTRU ATENUARE.....	111
2.11	TEHNICILE XRF.....	113
2.12	SPECTROMETRE CU DISPERSIE DUPĂ LUNGIMEA DE UNDĂ.....	116
2.13	SPECTROMETRE CU DISPERSIE DUPĂ ENERGIE.....	120
2.14	APARATE DE ANALIZĂ XRF CARE UTILIZEAZĂ FILTRE.....	125
2.15	METODA PIXE.....	126
2.15.1	EMISIA RADIAȚIILOR X SUB ACȚIUNEA PARTICULELOR GRELE ÎNCĂRCATE.....	126
2.15.2	SECȚIUNEA EFICACE DE IONIZARE A ATOMILOR CU PARTICULE ÎNCĂRCATE.....	130
2.15.3	FENOMENE CONCURENTE ÎN PROCESUL PIXE.....	133
2.16	ACCELERATOARE DE PARTICULE ÎNCĂRCATE.....	135
2.16.1	ACCELERATOARE DIRECTE.....	135
2.16.2	ACCELERATOARE CICLICE.....	139
2.17	SPECTRE DE RADIAȚII X CARACTERISTICE INDUSE DE PARTICULE ÎNCĂRCATE.....	140
2.18	ALEGEREA ENERGIEI OPTIME A PARTICULELOR PROIECTIL ÎN ANALIZELE PIXE.....	143
2.20	ANALIZA PIXE CALITATIVĂ ȘI CANTITATIVĂ.....	145
2.21	EFECTE DE MATRICE. RADIAȚIA DE FUNDAL.....	151
2.22	PREGĂTIREA PROBELOR.....	153
2.23	ANALIZA SPECTRELOR DE RADIAȚII X.....	154
2.24	SPECTROMETRIA PIXE ÎN ARHEOLOGIE.....	155
2.24.1	APLICAȚII ALE PIXE ÎN ARHEOLOGIE.....	158

CAPITOLUL III

SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ

3.1	GENERALITĂȚI.....	161
3.2	DISOCIEREA ȘI IONIZAREA.....	163
3.3	INTENSITATEA LINIILOR SPECTRALE.....	167

3.4	ANALIZA ÎN FLACĂRĂ.....	171
3.5	ANALIZA SPECTRALĂ ÎN ARC ȘI SCÂNTEIE.....	177
3.6	DISPOZITIVELE EXPERIMENTALE.....	181
3.7	ANALIZA CHIMICĂ CALITATIVĂ.....	185
3.8	PLASMA CUPLATĂ INDUCTIV (ICP).....	190

CAPITOLUL IV METALURGIA ÎN EPOCA BRONZULUI ȘI ÎN EPOCA FIERULUI

4.1	INTRODUCERE.....	193
4.2	CUPRUL ȘI ALIAJELE PE BAZĂ DE CUPRU ÎN ANTICHITATE.....	194
4.3	MINEREURILE.....	198
4.4	IDENTIFICAREA ȘI EXTRAȚIA MINEREURILOR.....	200
4.5	OPERAȚII PRELIMINARE REDUCERII. REDUCEREA.....	202
4.6	ALIEREA – ANALIZE METALOGRAFICE.....	204
4.7	OBȚINEREA PIESELOR FINITE.....	206
4.8	DEZVOLTAREA ÎN TIMP A METALURGIEI.....	207
4.9	CIVILIZAȚIA LA ȚÈNE TIMPURIE ÎN ROMÂNIA.....	210
4.10	METALURGIA FIERULUI.....	211
4.11	FABRICAREA FIBULELOR ÎN PERIOADA LA ȚÈNE.....	212
4.12	PRELUCRAREA METALELOR ÎN DACIA PREROMANĂ.....	216
4.13	FABRICAREA FIBULELOR ÎN DACIA PREROMANĂ.....	218
4.14	TIPOLOGIA FIBULELOR DESCOPERITE ÎN EUROPA CENTRALĂ ȘI ÎN DACIA.....	222
	4.14.1 DESCRIEREA ȘI CARACTERISTICILE FIBULELOR.....	223
	4.14.2 DATAREA FIBULELOR.....	224
	4.14.3 TIPOLOGIA FIBULELOR.....	229
4.15	TIPOLOGIA FIBULELOR DESCOPERITE ÎN MAREA BRITANIE.....	242

CAPITOLUL V STUDIUL ANALITIC PRIN (AAS) AL UNOR URME DE UNELTE DIN CÂTEVA SIMBOLURI ANTICE DESCOPERITE ÎN TEMPLUL DE LA ȘINCA VECHÈ, ROMÂNIA

5.1	INTRODUCERE.....	247
5.2	TEMPLUL PREDACIC DE LA ȘINCA VECHÈ.....	249
5.3	ELEMENTE DE MORFOLOGIE A SOLULUI.....	252
5.4	EXPERIMENTUL AAS ȘI REZULTATELE OBȚINUTE.....	255
	5.4.1 DIGESTIA PROBELOR. METODE DE SEPARARE ȘI ANALIZĂ ÎN URME.....	257
	5.4.2 MOD DE LUCRU.....	257
	5.4.3 ALGORITMUL DE PRELUCRARE A DATELOR OBȚINUTE EXPERIMENTAL.....	258
	5.4.4 CARACTERISTICILE SOFTULUI AA – 6200.....	259
5.5	REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	261
5.6	CONCLUZII.....	269

CAPITOLUL VI

STUDIUL ASUPRA UNOR FIBULE ROMANE DESCOPERITE LA TOMIS-CONSTANȚA ȘI ÎN ZONA DOBROGEI, PRIN TEHNICA FLUORESCENȚEI DE RAZE X (XRF)

6.1	INTRODUCERE	271
6.2	FIBULELE ROMANE DESCOPERITE LA TOMIS	273
6.2.1	DESCRIERE ISTORICĂ.....	273
6.2.2	TEHNICA DE FABRICARE A FIBULELOR ROMANE.....	275
6.3	STUDIUL ASUPRA UNOR FIBULE ROMANE DESCOPERITE LA TOMIS – CONSTANȚA, PRIN TEHNICA FLUORESCENȚEI DE RAZE X (XRF) ȘI METODA METALOGRAFICĂ.....	276
6.3.1	MODUL DE LUCRU. DATE EXPERIMENTALE.....	276
6.3.2	STUDIUL METALOGRAFIC	278
6.3.3	REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	283
6.4	STUDIUL UNOR FIBULE DESCOPERITE ÎN DOBROGEA PRIN METODA XRF.....	287
6.4.1	INTRODUCERE	287
6.4.2	REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	289
6.4.3	CONCLUZII.....	298
6.5	ANALIZA PRIN FLUORESCENȚĂ DE RAZE X (XRF) A UNOR OGLINZI ROMANE DESCOPERITE LA TOMIS – CONSTANȚA	300
6.5.1	INTRODUCERE	300
6.5.2	PARTEA EXPERIMENTALĂ.....	303
6.5.3	REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	305
6.5.4	CONCLUZII.....	308

CAPITOLUL VII

STUDIUL UNOR OGLINZI ROMANE ȘI AL UNEI SECERI DACICE DESCOPERITE ÎN DOBROGEA, PRIN METODA SPECTROMETRIEI DE EMISIE OPTICĂ (OES)

7.1	OGLINZILE ROMANE DESCOPERITE LA TOMIS	311
7.1.1	INTRODUCERE	311
7.1.2	PARTEA EXPERIMENTALĂ.....	313
7.1.3	REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	315
7.1.4	CONCLUZII.....	322
7.2	SECERA DACICĂ DESCOPERITĂ LA MEDGIDIA	323
7.2.1	INTRODUCERE	323
7.2.2	ANALIZA PRIN SPECTROMETRIA DE EMISIE OPTICĂ (OES) A SECERII DACICE.....	326
7.2.3	REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	328

CAPITOLUL VIII

CONCLUZII

BIBLIOGRAFIE.....	341
ANEXE.....	353

CAPITOLUL I

SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

1.1 „GENERALITĂȚI ALE METODELOR DE ANALIZĂ SPECTRALĂ

Interacțiunea cu materia a diferitelor radiații, pe diversele sale domenii spectrale, a constituit o sursă bogată de informații privind proprietățile și compoziția chimică ale materialelor, dar și ale mediului ambiant.

O mare parte din informațiile cantitative pe care le deținem la ora actuală privind structura atomilor, a moleculelor sau a materialelor au fost obținute prin excitarea substanței cu o anumită formă de energie electromagnetică – deci prin metodele spectrale (optice).

De altfel, și în metodele electrochimice, substanțelor li se aplică din exterior energie electrică sau sunt aduse în situația de a reacționa și a emite energie.

Analog stau lucrurile și în metodele optice. De exemplu, radiația infraroșie posedă o energie potrivită pentru a face

atomii moleculelor din aer să intre în vibrație. Cedând energie, lumina infraroșie scade în intensitate. Energia nu dispare, ci se transformă treptat în energie de agitație termică – formă spre care tinde orice energie furnizată materiei. Pe de altă parte, lumina ultravioletă (*UV*), anume cea cu lungimi de undă sub *200nm*, are o energie potrivită pentru a excita electronii din atomii componenți ai moleculelor (covalente) din substanțele aflate în stare gazoasă în aer. Molecula excitată are un timp de viață scurt, $10^{-8}s$. După acest interval, aceasta revine la starea fundamentală, în care a existat inițial, emițând la rândul ei (cedând) energie, dar de astă dată în toate direcțiile. Aceasta este radiația difuzată. Anumite molecule, ca dioxidul de sulf, de exemplu, nu revin direct în starea fundamentală, deoarece au nivele intermediare. Acestea, când revin din starea intermediară la starea fundamentală, emit o altă lungime de undă față de lumina primită, în general mai săracă în energie, deci de lungime de undă mai mare. Spunem, în acest caz, că s-a emis o radiație de fluorescență. Așadar, în domeniul *UV* moleculele din aer absorb lumină din cauza salturilor electronilor din atomi pe nivele energetice mai înalte. Față de alte domenii ale energiilor luminoase, substanțele pot fi transparente [1,2].

În funcție de natura interacțiunii radiațiilor cu substanțele, metodele spectrale se pot clasifica în:

- metode de absorbție (pe domenii diverse: raze *X*, vizibil, *UV*, *IR*, *RMN* etc.);
- metode de emisie a radiației electromagnetice (tot pe diverse domenii);
- metode de fluorescență (*UV*, *VIS*, *X* etc.), fosforescență sau luminescență;
- metode de difracție (cu raze *X*, cu electroni, cu neutroni);
- refractometria și interferometria;
- polarimetria;

- metode bazate pe difuzia luminii;
- metode combinate.

Tabelul 1. Domenii spectrale folosite în analizele instrumentale

Lungimi de undă		Denumirea domeniului spectral	Tipul spectrometriei	Tipuri de tranziții
în cm	în mărimi uzuale			
$10^2 - 10^3$	1m-10m	Radio	RMN	Reorientări de spin nuclear
10^{-1}	1mm	Microunde	RES	Reorientări de spin electronic
10^{-2}	100 μ m	IR îndepărtat	IR	Rotații moleculare
$10^{-3} - 10^{-4}$	1 μ m-10 μ m	IR apropiat	IR	Vibrații moleculare
$10^{-4} - 10^{-5}$	400-750nm	Vizibil	VIS	Energii ale electronilor de valență
10^{-5}	100-400nm	UV apropiat	UV	Energii ale electronilor de valență
10^{-6}	10nm	UV îndepărtat	UV	Energii ale electronilor interiori
$10^{-7} - 10^{-8}$	1nm-1 Å	Raze X	Röntgen	Energii ale electronilor interiori
$10^{-9} - 10^{-10}$	0,1-0,01nm	Raze γ	Gamma	Energii ale nucleonilor

Metodele optice dau și alte informații valoroase privind substanțele, de exemplu: compoziția (concentrații, componenți, faze), viteze de reacție, constante de echilibru, structuri ale combinațiilor (distanțe între atomi, între plane de atomi, energii de legătură) [3].

1.2 SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ÎN UV-VIS

Una dintre primele metode instrumentale apărute și utilizate frecvent în practica laboratoarelor de analize fizico-chimice din zilele noastre este metoda bazată pe absorbția luminii din domeniul vizibil (domeniu notat în literatura internațională *VIS*). Se cunosc mai multe variante importante pentru această metodă: colorimetria, fotometria și spectrometria. Colorimetria, una dintre tehnicile extrem de mult utilizate în practica analitică, reprezintă varianta în care intensitatea culorii probei se compară vizual sau instrumental, în lumină albă, cu un set de soluții etalon – preparate în condiții absolut identice cu proba. Aceasta este o metodă subiectivă și mai puțin selectivă, pentru că rezultatele depind mult de persoana care execută analiza. Se remarcă faptul că sensibilitatea ochiului omenesc atinge maximul pentru domeniul 550–560nm (domeniul culorii verzi), lucru important când compararea probei cu etalonul se face vizual. În această tehnică se pot realiza măsurători, prin comparație vizuală, chiar în eprubetă la lumina zilei, rezultând analize chimice cu exactități mai slabe decât 1%. Cu cât există mai multe soluții etalon, pentru comparație, cu atât metoda este mai exactă. Există, după cum am amintit, și metode colorimetrice instrumentale, obiective, dar acestea sunt tot mai puțin folosite. În schimb, se folosesc aparate care utilizează metode colorimetrice bazate pe reacții executate pe hârtie de filtru, pe substanțe aflate în stare adsorbită pe suporturi granulare, în cazul gazelor, și chiar pe reacții de culoare în soluții.

Fotometria și spectrofotometria măsoară instrumental lumina transmisă de o soluție colorată lucrând cu o sursă de lumină monocromatică. Când lumina incidentă este filtrată, prin filtre optice, având un spectru mai larg, avem de a face cu o

fotometrie, iar când domeniul filtrat este mai îngust (utilizând monocromatoare), vorbim de spectrofotometrie. În ultima variantă, este posibilă fixarea mai precisă a lungimii de undă la care se lucrează. Cu ambele variante se poate chiar trasa un spectru de absorbție, adică o curbă obținută prin măsurarea semnalului în funcție de lungimea de undă a radiației incidente. În literatura de specialitate, uneori se folosește pentru ambele metode și denumirea de metodă colorimetrică (sau chiar spectrocolorimetrică), ceea ce uneori poate crea confuzii. În domeniul *UV*, ochiul omenesc nepercepând lumina, se utilizează doar spectrofotometria. Întrucât principiile sunt identice iar aparatele sunt în multe privințe similare în cele două domenii, în ultimul timp, în afară de aparatele dedicate domeniului *VIS* sau de cele pentru *UV*, de multe ori se utilizează un singur instrument pentru ambele intervale de lungimi de undă, ceea ce a dus la denumirea din titlu. Construcția instrumentelor are în general două variante, anume: spectrometrele monocanal, cu un singur drum optic, și cele comparative, prevăzute cu două canale. În spectrometrele comparative printr-o singură măsurătoare, proba etalon cu cea de analizat se compară utilizând două radiații care-și au originea în aceeași sursă (coerente) [4].

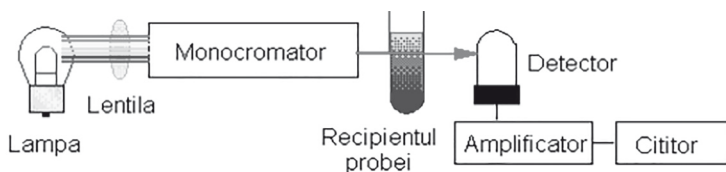


Fig 1.1 Schema unui spectrometru cu un singur fascicul în UV-VIS

Se observă (fig.1.1) că radiația incidentă, monocromatică, realizată cu ajutorul monocromatorului, trece prin cuveta cu probă, unde intensitatea scade față de situația în care în locul

probei de analizat se pune o așa-numită probă martor (sau probă oarbă) – o probă de referință de concentrație zero. Apoi fasciculul cade pe detector, unde semnalul optic este transformat în semnal electric. Semnalul rezultat, după o amplificare, poate fi în final măsurat și înregistrat. Înregistrat nu mai înseamnă astăzi întotdeauna preluarea semnalului cu un înregistrator, ci mai degrabă introducerea acestuia în memoria unui calculator, urmând de regulă prelucrarea automată a datelor.

Materialele din care sunt alcătuite diferitele părți componente ale spectrometrelor sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2. *Componentele unui spectrometru de absorbție în vizibil și în ultraviolet*

Domeniu spectral	Sursă (lampă, bec)	Monocromator (prismă)	Cuvă	Detector
UV	cu H ₂ sau D ₂	cuarț\NaCl, rețea densă	cuarț	celulă fotoelectrică\ fotomultiplicator
VIS	filament din W	sticlă\cuarț, rețea medie	sticlă\ cuarț	

Se poate remarca faptul că detectorii sunt identici, iar cuva de cuarț permite lucrul în ambele domenii. Doar sursele diferă. Prin înglobarea ambelor surse – lampa cu deuteriu și cea cu wolfram – s-a reușit realizarea spectrofotometrelor *UV-VIS* [5,6].

1.3 METODA ABSORBȚIEI INTEGRALE

Se știe că intensitatea fasciculului de radiații transmis printr-un nor de vapori atomici absorbanți scade exponențial cu lungimea l a stratului de substanță străbătut, în conformitate cu legea de absorbție a lui Lambert-Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-k_\nu l} \quad (1.3.1)$$

Aici, I_0 și I sunt, respectiv, intensitatea fasciculusului incident și a celui transmis iar k_ν este coeficientul de absorbție al mediului absorbant pentru radiația de frecvență ν . Dependența coeficientului de absorbție k_ν de frecvența radiației (sau de lungimea de undă) determină conturul liniei spectrale de absorbție. Lărgimea $\Delta\nu$ a conturului liniei în locul unde coeficientul de absorbție scade la jumătate din valoarea sa maximă k_0 (de la centrul liniei) determină semilărgimea liniei de absorbție. Mărimea $\int_0^\infty k_\nu d\nu$ este proporțională cu aria mărginită de conturul liniei și poartă denumirea de *coeficient de absorbție integrală*.

Teoria arată că, independent de procesele care determină conturul liniei de absorbție, atât coeficientul de absorbție integrală $\int_0^\infty k_\nu d\nu$, cât și coeficientul de absorbție la centrul liniei depind direct proporțional de concentrația N_0 a atomilor absorbanți, fiind exprimați de relațiile:

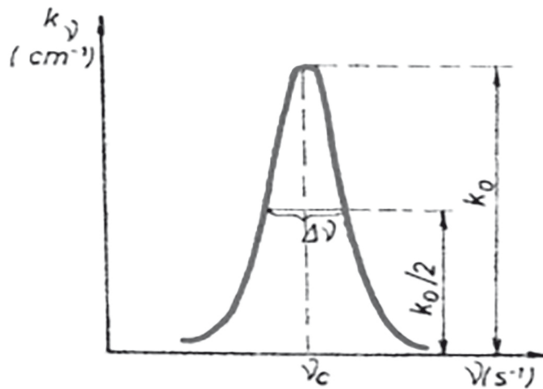


Fig. 1.2 Dependența coeficientului de absorbție al mediului de frecvența radiației

$$\int_0^{\infty} k_{\nu} d\nu = \frac{\pi \cdot e^2}{mc} N_0 f \quad \text{și} \quad k_0 = \frac{b}{\Delta\nu} \cdot \frac{\pi \cdot e^2}{mc} N_0 f \quad (1.3.2)$$

Aici e și m sunt, respectiv, sarcina și masa electronului, c – viteza luminii în vid, f – o mărime constantă numită tăria oscilatorului, $\Delta\nu$ – semilărgimea liniei de absorbție iar b este un coeficient constant pentru toate liniile spectrale ale aceluiași element în condiții experimentale date [7].

Coeficientul de absorbție k_0 are valorile cele mai mari pentru liniile spectrale care corespund tranzițiilor de stare fundamentală (în care se află aproape toți atomii) în diferite stări excitate. Aceste linii poartă denumirea de linii de rezonanță. Liniile de rezonanță au cea mai mare sensibilitate de absorbție și de aceea se folosesc, de cele mai multe ori, în calitate de linii analitice. Relațiile 1.3.2 stau la baza a două metode de analiză spectrală prin absorbție atomică: una bazată pe măsurarea absorbției integrale $\int k_{\nu} d\nu$, alta bazată pe măsurarea coeficientului de absorbție maxim k_0 la centrul liniei de absorbție. Principiul metodei de analiză spectrală bazată pe măsurarea coeficientului de absorbție integrală este următorul: în calitate de sursă spectrală se folosește o lampă cu spectru continuu (de exemplu: lămpi cu incandescență, cu hidrogen, cu deuteriu sau cu xenon) iar în calitate de aparat spectral se folosește un spectrograf cu putere de rezoluție mare. Substanța de analizat este adusă în stare de vapori cu ajutorul unui cuptor cilindric de grafit încălzit electric prin efect Joule la temperatură suficient de mare pentru evaporarea substanței și disocierea moleculelor. Spectrul de absorbție, obținut după trecerea fasciculului de radiații prin vaporii probei de analizat, se înregistrează pe o placă fotografică alături de spectrul de emisie al sursei. Pe spectrogramele obținute se măsoară intensitățile I și I_0 pentru diferite frecvențe

din cadrul liniei analitice iar apoi, pe baza formulei 1.3.2, se calculează valorile coeficientului de absorbție k_0 și se reprezintă grafic în funcție de frecvența ν . Se obține astfel conturul liniei de absorbție de forma celui reprezentat în figură [8,9]. La utilizarea acestei metode ne lovim însă de mari dificultăți experimentale din cauză că liniile atomice de absorbție au o lărgime foarte mică. Într-adevăr, teoria arată că în condițiile create în mod curent pentru transformarea substanței în stare de vapori atomici, și anume temperaturi de $2000-4000^\circ\text{C}$ și presiuni de o atmosferă sau mai mici, conturul liniilor spectrale de absorbție este determinat în principal de efectul Doppler și, în mai mică măsură, de efectul Lorentz. Din expresiile care dau lărgimile liniilor produse de aceste efecte se găsește că lărgimea unei linii spectrale de absorbție, în condițiile date, este de ordinul sutimilor de angstrom. Celelalte cauze care contribuie la lărgirea liniilor pot fi neglijate, deoarece contribuția lor este incomparabil mai mică în raport cu cele menționate. Astfel, de exemplu, lărgimea naturală a liniilor nu depășește 10^{-4}\AA . Rezultă deci că pentru trasarea precisă a conturului unei linii spectrale de absorbție, cu lărgimea de ordinul sutimii de angstrom, este necesar un aparat spectral cu o putere de separație foarte mare. Astfel, de exemplu, dacă linia de rezonanță utilizată la măsurători are lungimea de undă $\lambda = 5000\text{\AA}$ și lărgimea $\Delta\lambda \approx 0,01\text{\AA}$, pentru trasarea precisă a conturului liniei trebuie să utilizăm un aparat spectral cu putere de separație $\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \approx 500000$ [10].

1.4 METODA MĂSURĂRII LA CENTRUL LINIEI DE ABSORBȚIE

Cealaltă metodă de analiză spectrală de absorbție, bazată pe măsurarea coeficientului de absorbție k_0 la centrul liniilor de absorbție, s-a dezvoltat extraordinar de mult în ultimii ani datorită, pe de o parte, calităților ei remarcabile, iar pe de altă parte, faptului că în această metodă nu se cere aparatură spectrală de înaltă putere de rezoluție.

Întemeietorii acestei noi tehnici de analiză spectrală au arătat că măsurarea coeficientului de absorbție la centrul liniilor de absorbție se poate face cu aparate spectrale obișnuite, dacă în calitate de surse de radiații se folosesc lămpi spectrale capabile să emită radiații monocromatice înguste, de lungimi de undă corespunzătoare centrelor liniilor de absorbție. Aceste cerințe sunt cel mai bine îndeplinite de lămpile spectrale cu catod cavită, care funcționează pe baza unei descărcări electrice la presiune joasă. Catodul lămpilor este realizat din elementul de analizat sau conține în compoziția sa acest element. În calitate de sisteme pentru transformarea substanțelor în stare de vapori atomici se folosesc evaporatoare speciale, sau flăcări întreținute cu diferite amestecuri de gaze combustibile. Temperatura sistemului de atomizare trebuie să fie suficientă doar pentru disocierea substanței de analizat, dar nu și pentru producerea unei excitații intense a atomilor, așa cum se cere în spectrometria de emisie. Temperatura diferitelor sisteme de atomizare este cuprinsă aproximativ între 1800 și $5000^\circ C$.

Pentru a obține o disociere cât mai complexă a moleculelor substanței de analizat, de cele mai multe ori este necesar ca probele solide să fie dizolvate în acizi potriviți pentru a obține săruri ușor volatile (cloruri sau azotați) solubile în apă distilată. Substanța de analizat aflată în soluție se introduce în mod

uniform în flacără cu ajutorul unui pulverizator pneumatic sau ultrasonor ca și în spectrometria de emisie în flacără. Spre deosebire însă de arzătoarele folosite în emisie, cele folosite în absorbție sunt prevăzute cu o fantă lungă și îngustă, astfel încât fasciculul de radiații emis de sursa spectrală să străbată prin flacără un drum suficient de lung [10,11].

Datorită efectelor Doppler și Lorentz, liniile de absorbție ale atomilor din flacără sunt de câteva ori mai largi decât liniile din spectrul de emisie al lămpilor cu catod cavitătar. În aceste condiții, măsurarea coeficientului de absorbție la centrul liniilor de absorbție devine posibilă. (Trebuie făcută observația că, datorită deplasărilor diferite ce însoțesc lărgirile liniilor de emisie și de absorbție prin efect Lorentz, coeficientul de absorbție nu se măsoară chiar la centrul liniei de absorbție, ci într-un punct determinat al conturului acestei linii, situat în imediata vecinătate a centrului ei.)

Pentru măsurarea absorbției, fasciculul de radiații emis de sursa spectrală este dirijat prin flacăra în care se pulverizează soluția substanței de analizat și apoi pe fanta de intrare a unui monocromator. Acesta este reglat astfel încât să separe linia de rezonanță aleasă pentru măsurători de celelalte linii din spectrul sursei și al flăcării. Radiația separată de fanta de ieșire a monocromatorului cade pe catodul unui fotomultiplicator sensibil în domeniul spectral în care se află linia analitică. Circuitul electric de măsură, în care se află montat fotomultiplicatorul, permite măsurarea curentului fotoelectric în prezența atomilor absorbbanți în flacără (I) și în absența acestora (I_0). Deoarece pentru majoritatea elementelor liniile de rezonanță se găsesc în domeniul ultraviolet și vizibil, componentele optice care se folosesc prin transmisie, inclusiv fereastra lămpii, trebuie realizate din materiale transparente în acest domeniu [12].

1.5 RELAȚIILE DINTRE COEFICIENTUL DE ABSORBȚIE A LUMINII ȘI DENSITATEA ATOMICĂ

Când radiația de o anumită intensitate parcurge un mediu format din mai mulți atomi în starea fundamentală, o parte din această radiație este absorbită de către atomi.

Intensitatea absorbției este determinată de densitatea atomică.

Absorbția radiațiilor electromagnetice de o anumită frecvență ν poate fi caracterizată cu ajutorul legilor absorbției. Astfel, fluxul energetic ce corespunde unui anumit interval de frecvență ν și $\nu + d\nu$ poate fi scris ca $\Phi(\nu)d\nu$, iar micșorarea acestui flux la trecerea printr-un strat absorbant de grosime infinit mică dl , figura 1.3, după cum urmează:

$$d[\Phi(\nu)d\nu] = -\chi \cdot \Phi(\nu)d\nu \cdot l \quad (1.5.1)$$

Integrând, obținem pentru fluxul energetic care a trecut prin stratul absorbant de grosime l , $\Phi_l(\nu)d\nu$, expresia:

$$\Phi_l(\nu)d\nu = \Phi_0(\nu)d\nu \cdot e^{-\chi l} \quad (1.5.2)$$

Mărimea χ se numește coeficient de absorbție și, conform electrodinamicii clasice, este egal cu:

$$\chi_\nu = \frac{\pi \cdot e^2}{m_e \cdot c} N_\nu \quad (1.5.3)$$

unde N_ν reprezintă numărul de oscilatori din unitatea de volum care absorb radiația în intervalul de frecvență stabilit. În aceste condiții, energia absorbită în unitatea de timp în stratul de grosime dl și de suprafață dS_n (suprafața normală la direcția

fasciculului de radiații) este egală cu însăși micșorarea fluxului energetic inițial, vezi figura 1.4, adică:

$$dL = -d[\Phi(\nu)d\nu] = \chi \cdot \Phi(\nu)d\nu \cdot dl \quad (1.5.4)$$

Pe de altă parte, între densitatea de radiație din unitatea de volum $\rho(\nu)d\nu$ și fluxul de radiație emis sau absorbit în unitatea de timp avem relația:

$$\Phi(\nu)d\nu = c \cdot \rho(\nu)d\nu \cdot dS_n \quad (1.5.5)$$

în care c este viteza de propagare a radiațiilor electromagnetice, iar $\rho(\nu)$ este densitatea de radiații ce corespunde intervalului de frecvențe considerat. În aceste condiții, energia absorbită în unitatea de volum și unitatea de timp va fi egală cu:

$$dL = \chi_\nu \cdot c \cdot \rho(\nu)d\nu \cdot dl \cdot dS_n \quad (1.5.6)$$

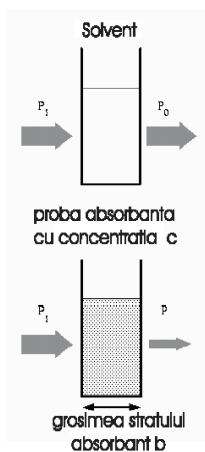


Fig. 1.3 Micșorarea fluxului energetic la trecerea printr-un strat absorbant