

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Katedra za fiziku

LASERSKI KOLORIMETAR  
- Diplomski rad -

Kandidat:  
Koković V.Miroljub

Mentor:  
Dr Nikola Konjević

NOVI SAD, jula 1974.

U V O D

U ovom diplomskom radu demonstrirana je metoda za detekciju tragova elemenata u rastvoru pomoću lasera.

Ovu metodu pronašli su KELLER, ZALEWSKI i PETERSON 1970. godine. (1). Oni su pokazali da se pomoću tečnog impulsnog lasera mogu detektovati tragovi elemenata ako se apsorber stavi unutar laserskog rezonatora. Pri tom su zaključili da je taj metod osetljiviji za  $10^2$  -  $10^3$  puta od klasičnog spektrofotometrijskog detektovanja.

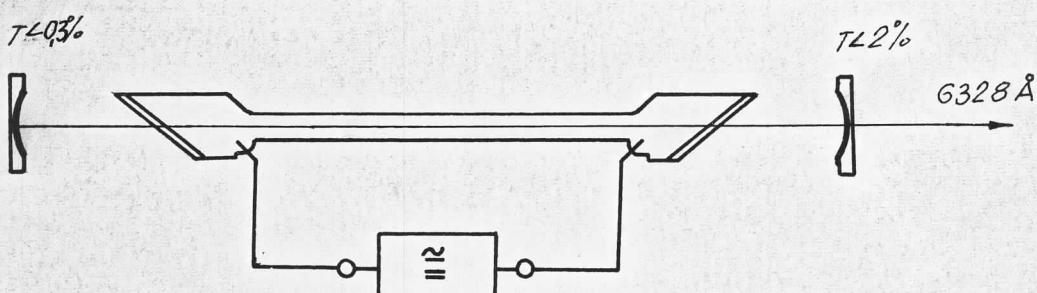
Mi smo pokušali da izvedemo sličan eksperiment ali na kontinualnom helijum-neonskom laseru. Detektovali smo tragove kobalta koji sa 1-(2-Pyridylazo) - 2-naphthol - bojom koju ćemo u buduće skraćeno zvati PAN, ima maksimalnu apsorpciju na talasnoj dužini helijum-neonskog lasera. Eksperiment smo izveli prema raspoloživim sredstvima <sup>univerziteta</sup> Zavoda za fiziku i matematiku u Novom Sadu.

Pre nego što bude opisan eksperiment u kraćim crtama biće opisan helijum-neonski laser na kom je eksperiment izведен.



## HELIJUM-NEONSKI LASER

Helijum-neonski laser konstruisao je Javan



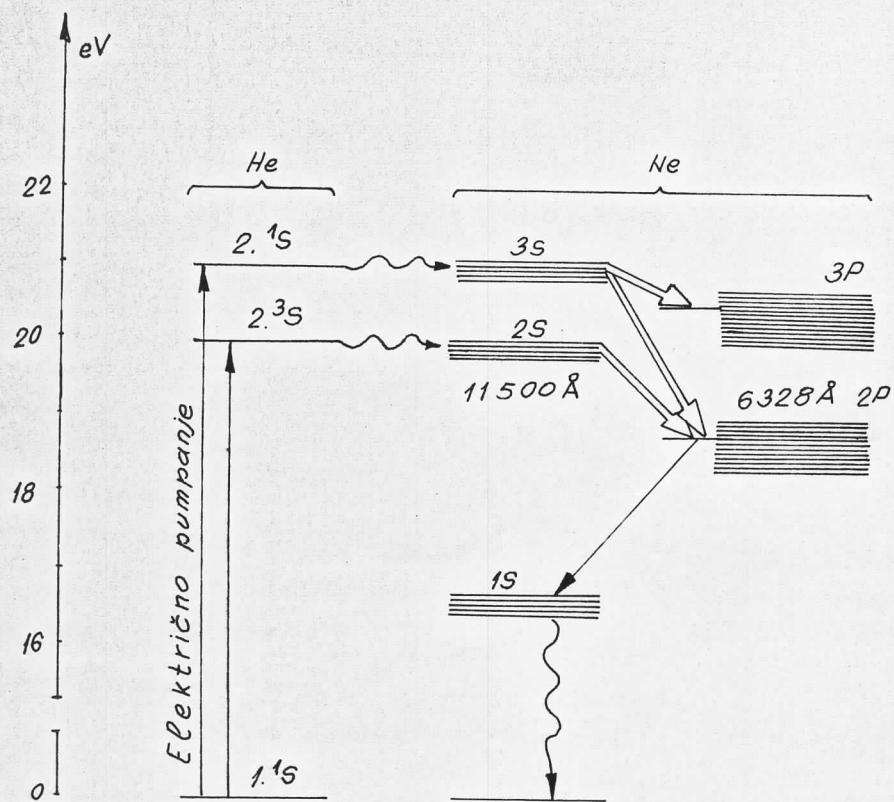
Sl. 1.

1961. godine. (2).

Radna supstanca mu je smeša gasovitog helijuma i neon-a, a šematski je prikazan na sl.1.

Inverzna naseljenost se postiže električnim pražnjenjem kroz gas koji se nalazi u cevi. Optički rezonator čine dva ogledala radijusa krivine  $r = 1000 \text{ mm}$  od kojih jedno ima transparenciju  $T \approx 2\%$ .

Pri električnom pražnjenju kroz gasnu cev usled sudara prve vrste izmedju elektrona i atoma helijuma deo atoma helijuma prelazi iz osnovnog stanja  $1. ^1S$  u pobudjeno stanje  $2. ^3S$  i  $2. ^1S$  što je prikazano na sl.2. gde su dati osnovni energetski nivoi i niži pobudjeni nivoi kod atoma helijuma i neon-a. Tako pobudjeni atomi helijuma (stanja  $2. ^3S$  i  $2. ^1S$  su metastabilna) pri sudarima sa nepobudjenim atomima neon-a predaju svoju energiju atomima neon-a, jer su odgovarajuća pobudjena stanja



Sl. 2.

kod helijuma na približno istoj visini sa nivoima 2S i 3S kod atoma neona. Na ovaj se način postiže inverzna naseljenost nivoa 2S i 3S u odnosu na nivoe 2p i 3p.

Zračenje kod helijum-neonskog lasera je kontinualno, jer se inverzna naseljenost neona održava stacionarnim pumpanjem na opisani način. U zavisnosti od izbora ogledala kod lasera se može javiti emisija na različitoj talasnoj dužini.

Laser sa kojim je izveden eksperiment radi na talasnoj dužini od  $6328\text{Å}$  i odgovara prelazu 3S-2p kod neona.

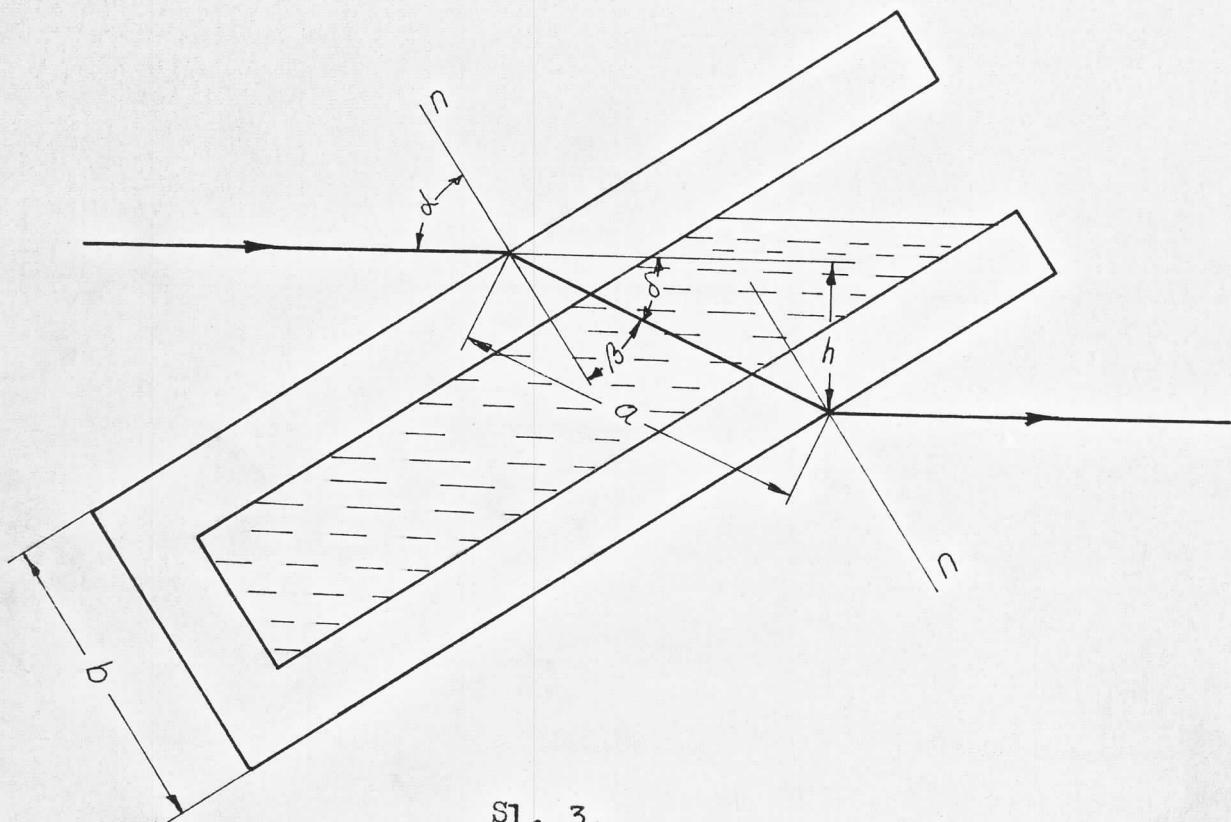
Dužina gasne cevi helijum-neonskog lasera iznosi 500 mm a unutrašnji prečnik 2 mm. Snaga izlaznog svetlosnog snopa iznosi od 1,5 do 7 mW.

### EKSPERIMENT

#### a) Pripremanje aparature

Da bismo izveli eksperiment sličan onom koji su prvi put izveli Keller, Zalewski i Peterson naš osnovni cilj je bio da stavimo kivetu u laserski rezonator na put laserskog snopa. Stavljanjem kivete u laserski rezonator javiće se gubici snage na izlazu lasera. Ti gubici su najmanji ako se kiveta stavi pod Brusterovim uglom  $\alpha$  koji za kvarc iznosi  $57^\circ$ . Pri jednom prolasku kroz kivetu laserski snop će se prelomiti četiri puta: dva puta na spoljašnjim a dva puta na unutrašnjim stranama zida. Međutim na unutrašnjim stranama zida neće biti zadovoljen Brusterov zakon  $\text{tg } \alpha = n$  gde je  $n$  indeks prelamanja. To će izazvati refleksiju na unutrašnjim stranama zida i smanjenje izlazne snage ali ne tako veliko da bi došlo do gašenja lasera. Da bi se to izbeglo bilo je potrebno praviti kivetu sa zakošenim zidovima, ali zbog nedostatka materijalnih sredstava koristili smo se običnom kvarcnom kivetom.<sup>parallelnim zidovima</sup> Usled prelamanja laserskog snopa kroz kivetu doći će i do njegovog spuštanja što je prikazano

na sl.3. Na slici 3. nije prikazano prelamanje na unutrašnjim stranama zida jer je ono vrlo malo, već samo prelamanje na spoljašnjim stranama zida.



Sl. 3.

a - geometrijska dužina puta

h - visina spuštanja laserskog snopa

$\alpha$  - upadni ugao

$\beta$  - prelomni ugao

b - debljina kivete

Sa ove slike se može izračunati za koliko se spusti laserski snop usled prelamanja.

U radu je korišćena kiveta debljine  $b=4,0 \text{ mm}$

$$a = \frac{b}{\cos 33^\circ} = 4,80 \text{ mm}$$

$$\delta = 57^\circ - 33^\circ = 24^\circ$$

$$h = a \sin \delta = 1,9 \text{ mm}$$

Dakle za debeljinu kivete od 4,0 mm laserski snop se spušti za oko 1,9 mm za koliko treba spustiti ogledala prilikom poravnavanja lasera kao što je prikazano na sl.4.

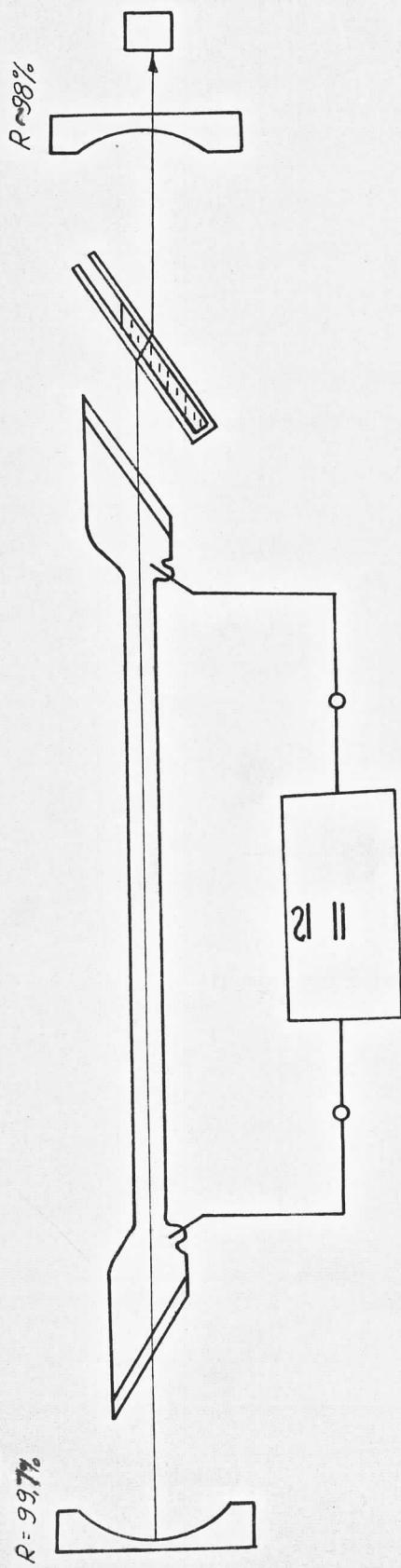
Kao držač za kivetu korišćen je Federov sto koji ima tri nezavisne rotacije, tako se pomoću njega može lako naći Brusterov ugao. Federov sto je stavljen izmedju ogledala koje ima  $R \approx 98\%$  gde je R refleksija ogledala.

### b) Pripremanje rastvora

Za demonstraciju metode merenja tragova elementa pomoću lasera izabrali smo detekciju tragova trivalentnog kobalta Co III koji sa organskom bojom PAN-om gradi obojeni kompleks koji ima apsorpciju oko  $6320 \text{ \AA}$  što je je vrlo blisko talasnoj dužini na kojoj radi helijum-neonski laser.

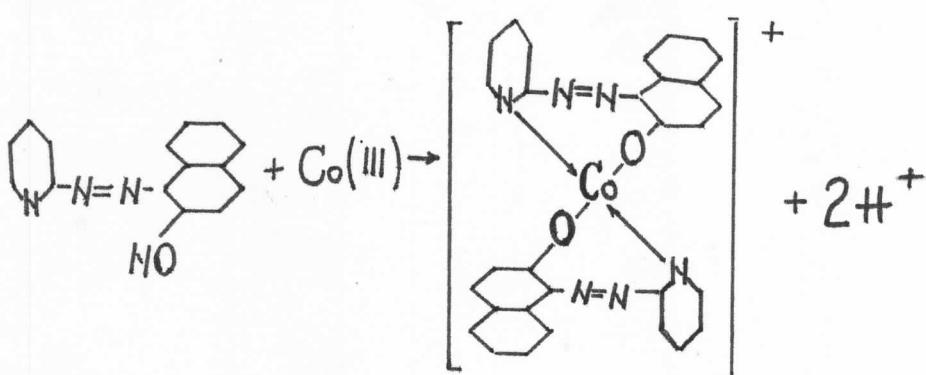
Prvo merenje tragova kobalta na klasičan spektrofotometrijski način dato je u članku (3) na sledeći način:

"Na 10 ml blago kiselog rastvora  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



SL. 4

koji sadrži oko  $30\text{ mg}$  kobalta u boci od 25 ml dodaje se 1 ml 1% vodenog rastvora gumarabike, zatim se ovom dodaje 2 ml 0,1% obojenog rastvora - PAN-a u metanolu. To se razblaži sa 10 ml vode a posle 5 minuta doda se 1 ml hlorovodonične kiseline. U tom rastvoru Co III reaguje sa PAN-om na sledeći način".



Mi smo napravili rastvor na sličan način kao što je dato u (3) ali smo mesto gumarabike uzeli želatin. To smo uradili zbog toga jer nam je gumarabika izazivala povremeno gašenje lasera. Rastvor smo pripremili na sledeći način: prvo je napravljen voden rastvor  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u deset flašica sa koncentracijom kobalta od 0,05 do  $0,5 \text{ mg/ml}$ . Na 10 ml svake od navedenih koncentracija dodano je po jedan ml 0,01% vodenog rastvora želatina. Na to je dodano po 2 ml 0,01% rastvora PAN-a u metanolu i razblaženo sa 10 ml vode. Pri tom je dobijen rastvor ružičaste boje u kom je kobalt dvovalentan - Co II. Da bi se dobio zeleni kompleks tj. Co II preveo u Co III dodano je posle 5 minuta po 2 ml 3,7% vodenog

rastvora hlorovodonične kiseline. (4).

Na spektrofotometru sa pisačem snimili smo apsorpcioni spektar kobaltovog kompleksa sa PAN-om što je prikazano na sl.5. sa koje se vidi da rastvor ima maksimalnu apsorpciju na oko  $6320 \text{ \AA}$  kao što je navedeno u članku (3)

c) Merenje apsorpcije na laseru i spektrofotometru

Kad smo snimili apsorpcioni spektar kobaltovog kompleksa počeli smo meriti apsorpciju na spektrofotometru za različite koncentracije kobalta. Merenja smo vršili na talasnoj dužini od  $6328 \text{ \AA}$  za vreme od 30 minuta, a eksperimentalni rezultati merenja dati su u tabeli 1.

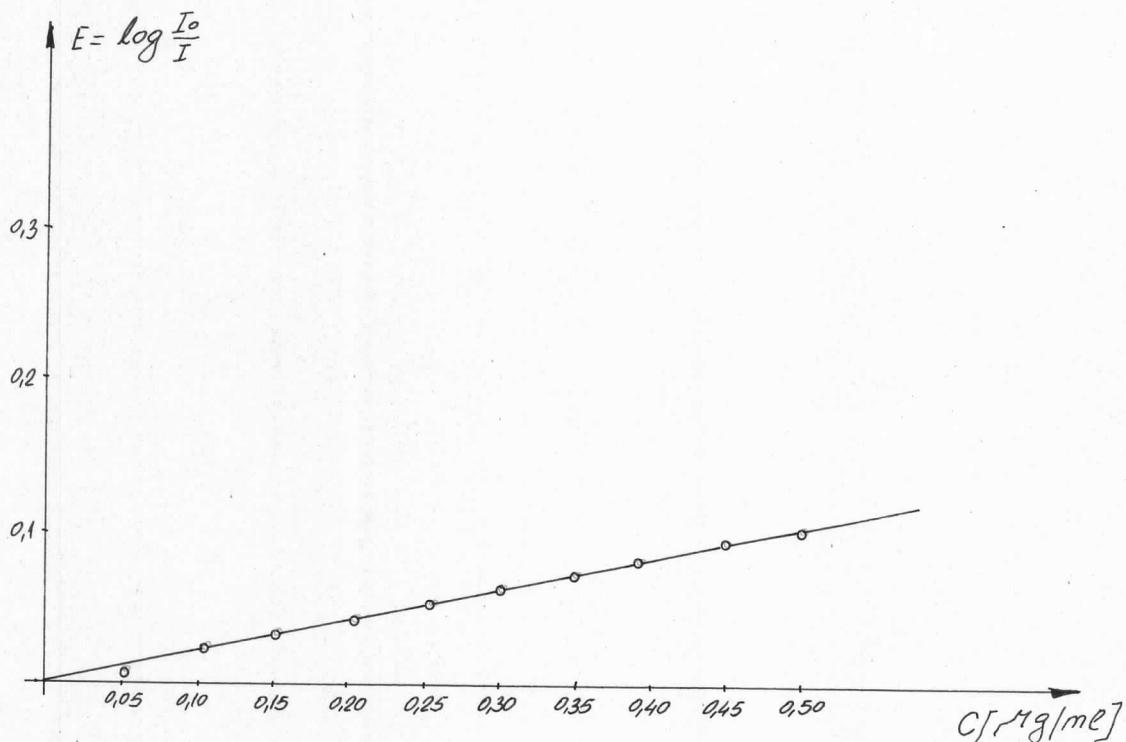
Tabela 1.

$C (\mu\text{g/ml})$	$E = \log \frac{I_0}{I}$
0,05	0,009
0,10	0,020
0,15	0,031
0,20	0,042
0,25	0,051
0,30	0,060
0,35	0,072
0,40	0,080
0,45	0,091
0,50	0,100



Sk 5.

Ako merene vrednosti iz tabele 1. nanesemo na grafik dobićemo sliku 6.



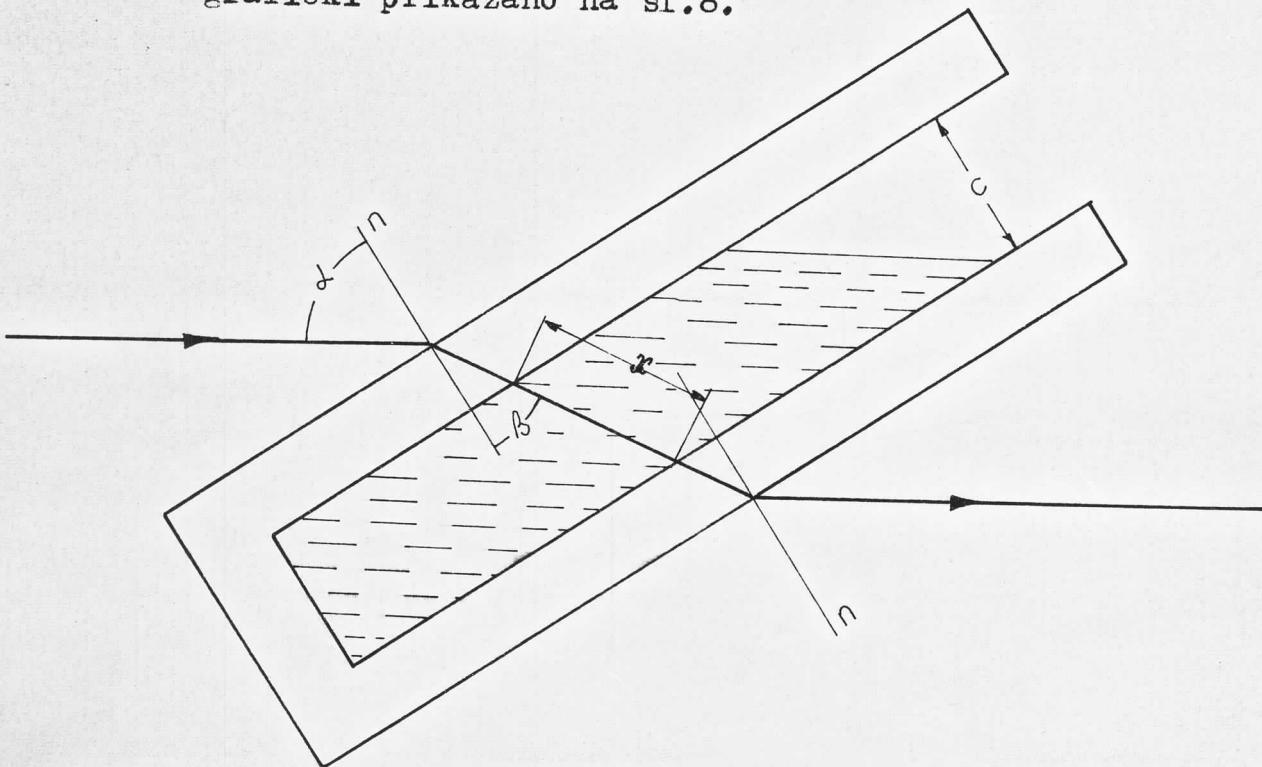
Sl. 6.

Sa sl.6. se vidi da se apsorbancija  $E$  linearno menja u funkciji  $C$  što potvrđuje važenje Lambert-Beer-ovog zakona.

Da bismo se uverili da je metod merenja apsorbacije pomoću lasera osetljiviji stavili smo kivetu u laserski rezonator i menjali koncentraciju kobalta u rastvoru. Napomenimo da je unutrašnji otvor kivete 2 mm ali kad se stavi pod Brusterovim uglom na pravac upadnog laserskog snopa geometrijska dužina puta je veća od 2 mm i

može se izračunati sa slike 7.  $x = \frac{c}{\cos \beta} = 2,38 \text{ mm}$

Eksperimentalne merene vrednosti apsorbancije za jednu seriju od pet merenja date su u tabeli 2, a to je grafički prikazano na sl. 8.



Sl. 7.

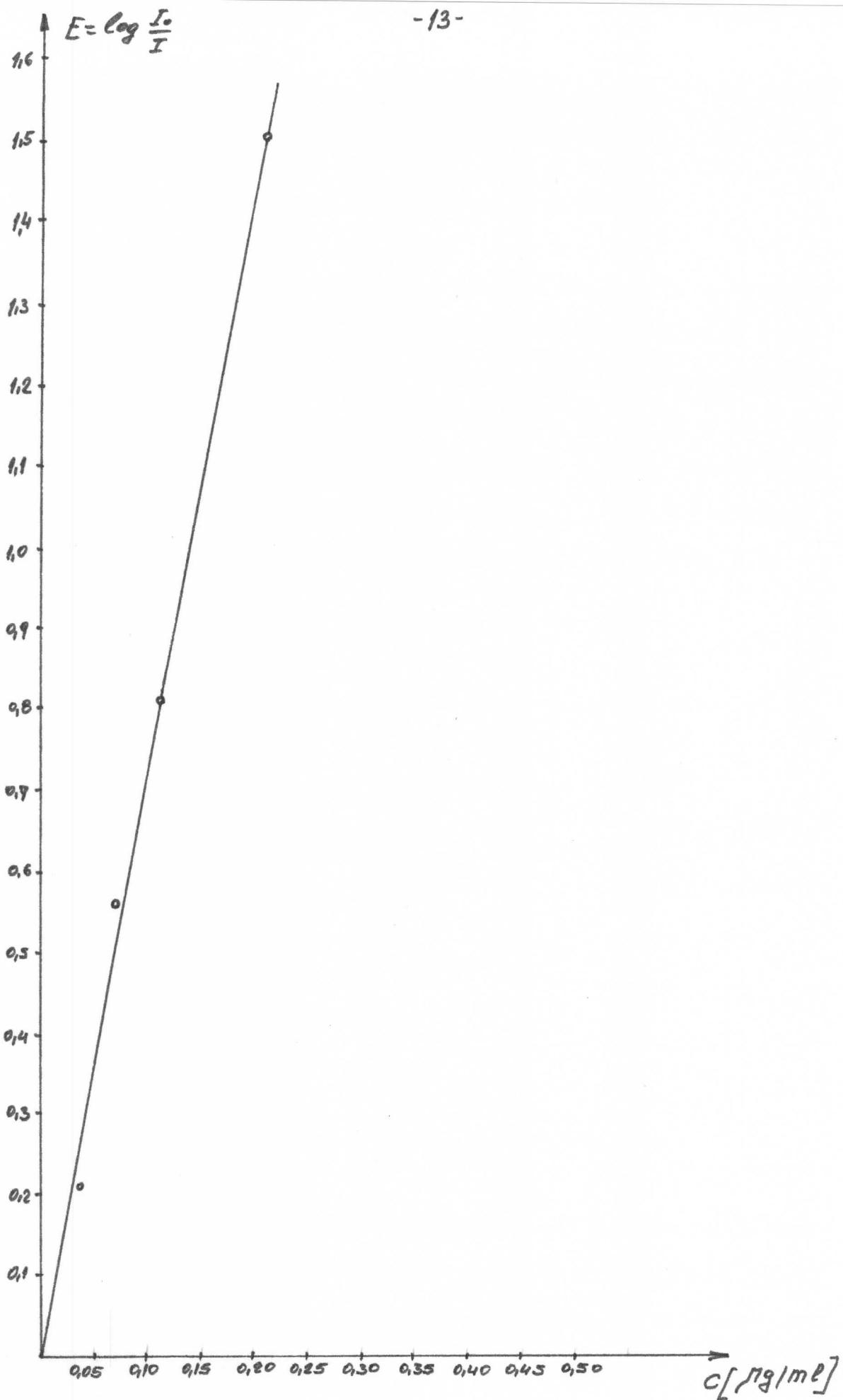
Tabela 2.

$C (\mu\text{g/ml})$	$E = \log \frac{I_0}{I}$	$\bar{E}$
0,05	0,21; 0,22; 0,22; 0,215; 0,20	0,215
0,10	0,55; 0,55; 0,56; 0,555; 0,55	0,553
0,15	0,81; 0,82; 0,81; 0,80; 0,81	0,810
0,20	1,54; 1,53; 1,53; 1,54; 1,53;	1,534

Pokušali smo da vidimo da li snaga lasera utiče na osetljivost metode. Merenja smo vršili kad je snaga imala maksimalnu vrednost i polovinu od maksimalne vrednosti, ali nisu konstatovane nikakve promene.

$$E = \log \frac{I_0}{I}$$

-13-



SL.8

### OBRADA EKSPERIMENTALNIH PODATAKA

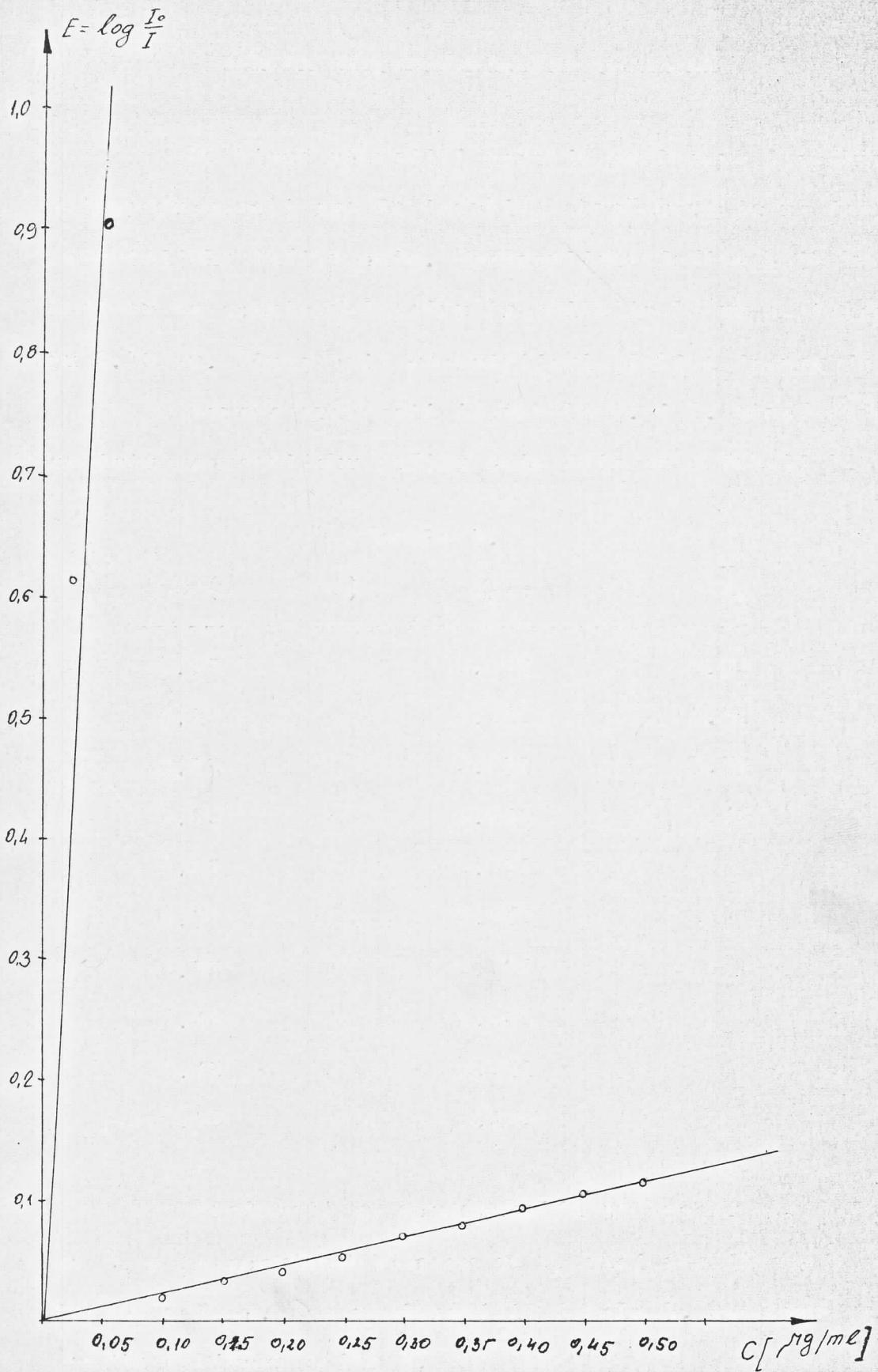
Da bismo uporedili merenja na laseru i spektrofotometru morali smo da izvršimo obračunavanje na istu geometrijsku dužinu puta. Geometrijska dužina puta kroz rastvor na spektrofotometru iznosila je 10 mm a na laseru 2,38 mm. Odnos ovih geometrijskih dužina jednak je 4,19.

Merene vrednosti iz tabele 1. i 2. obračunate za istu geometrijsku dužinu puta date su u tabeli 3.

Tabela 3.

C ( $\mu\text{g/ml}$ )	E <sub>a</sub>	E <sub>b</sub>
0,05	0,009	0,90
0,10	0,020	2,31
0,15	0,031	3,39
0,20	0,042	6,42
0,25	0,051	
0,30	0,060	
0,35	0,072	
0,40	0,080	
0,45	0,091	
0,50	0,100	

Vrednosti za apsorbanciju na laseru obeležimo sa E<sub>b</sub> a na spektrofotometru sa E<sub>a</sub> radi razlikovanja u daljem računu. Ako vrednosti iz tabele 3. nanesemo na grafik dobićemo sliku 9.



Sl. 9.



Iz tabele 3. i slike 9. možemo izvršiti poređenje rezultata i izračunati neke veličine koje su nam od interesa.

Kad već govorimo o apsorbanciji napomenimo da je u spektrofotometriji usvojeno da se može detektovati minimalna apsorbancija od 0,001. (5).

Mi smo pokušali da izračunamo za koliko se promeni koncentracija kobalta u rastvoru pa da se uoči minimalna apsorbancija od 0,001. Iz tabele 3. za koncentraciju kobalta od  $0,1 \mu\text{g/ml}$  rastvora kad se radi na laseru dobijamo  $E_b = 2,31$ . Ako se koncentracija kobalta poveća za minimalnu vrednost  $X_b$  povećaće se i apsorbancija za minimalnu vrednost od 0,001

$$0,1 : 2,31 = X_b : 0,001$$

$$X_b = 4,3 \cdot 10^{-5} \mu\text{g/ml}$$

Dakle potrebna je koncentracija kobalta u rastvu-ru od  $4,3 \cdot 10^{-5} \mu\text{g/ml}$  pa da se može detektovati minimalna apsorbancija od 0,001

Medjutim ako apsorbanciju merimo na spektrofotometru imaćemo drugu vrednost minimalne koncentracije

$$0,1 : 0,020 = X_a : 0,001$$

$$X_a = 5 \cdot 10^{-3} \mu\text{g/ml}$$

Da bi mogli govoriti o razlici u osetljivosti ove dve metode uzmimo količnik  $X_a / X_b = 116$ . Iz tog zaključujemo da je laserski metod detektovanja 116 puta osetljiviji od klasičnog spektrofotometrijskog detektovanja.

Na osnovu podataka koje imamo možemo izračunati koliki treba da bude broj atoma kobalta u rastvoru pa da se može detektovati minimalna apsorbancija. Za to nam je potrebno da izračunamo zapreminu onog dela rastvora kroz koji prodje laserski snop. Da bi izračunali zapreminu moramo znati poluprečnik laserskog snopa koji je u (6) dat formulom:

$$r = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right) \frac{b^2 d}{2b-d} \quad \text{gde je}$$

b - poluprečnik krivine ogledala

d - rastojanje izmedju ogledala.

Za rastojanje izmedju ogledala  $d = 750$  mm našli smo da je  $r = 0,96$  mm, a merenjem smo utvrdili da je 1 mm. Onda je zapremina onog dela rastvora kroz koji prodje laserski snop  $V = 7,4 \text{ mm}^3$  ili  $0,0074 \text{ ml}$ .

Pri koncentraciji kobalta od  $0,05 \text{ mg/ml}$  u jednom ml nalazi se  $5 \cdot 10^{-8} \text{ g.}$  kobalta, a u  $0,0074 \text{ ml}$  nalaziće se X

$$1 : 5 \cdot 10^{-8} = 7,4 \cdot 10^{-3} : X$$

$$X = 37,1 \cdot 10^{-11} \text{ g.}$$

Pošto 1 g. kobalta ima  $1,02 \cdot 10^{22}$  atoma to će  $37,1 \cdot 10^{-11} \text{ g.}$  imati  $3,78 \cdot 10^{12}$  atoma kobalta.

Broj od  $3,78 \cdot 10^{12}$  atoma kobalta nalazi se u rastvoru i izaziva apsorbanciju od 0,90, a minimalnu apsorbanciju izazvaće neki X broj atoma

$$3,78 \cdot 10^{12} : 0,90 = X : 0,001.$$

$$X = 4,12 \cdot 10^9 \text{ atoma}$$

Ova vrednost od  $4,12 \cdot 10^9$  predstavlja onaj broj atoma koji treba da se nalazi u onoj zapremini rastvora koju obasja laserski snop pri svom prolasku pa da se može detektovati minimalna apsorbancija od 0,001.

## TEORIJSKO OBJAŠNJENJE LASERSKOG KOLORIMETRA

U članku (3) Keller, Zalewski i Peterson dali su semikvantitativno objašnjenje za povećanu osetljivost laserskog spektrofotometra. To objašnjenje se odnosi na tečne lasere sa organskom bojom koji rade simultano na većem broju talasnih dužina, pa se zbog toga to objašnjenje ne može primeniti na helijum-neonski laser. Da bi objasnili povećanu osetljivost helijum-neonskog laserskog kolorimетra krenuli smo od izraza za izlaznu snagu helijum-neonskog lasera koja je data u referenciji (7):

$$P = C (G - L - T) \frac{T}{L + T} \quad 1)$$

gde je C - konstanta

L - suma disipativnih gubitaka

T -透parencija ogledala

G - prinos (amplifikacioni koeficijent)

Da bismo izračunali snagu lasera datu jednačinom 1 treba da znamo parametre koji figurišu u njoj. Kada u lase-ru nema apsorbera postoji samo disipativni gubitak  $L_1$  usled nesavršenosti ogledala i on iznosi oko 1%. Vrednost transparencije - T za helijum-neonski laser kreće se oko 3%. Pošto ne znamo tačnu vrednost za prinos - G koristili smo se tipičnom vrednošću za gasne lasere koja je data u referenciji (8) i iznosi oko 5%/m. Ako te vrednosti zamenimo u jednačini 1 dobijamo izraz za snagu lasera datu jednačinom

2

$$P = C (G - L_1 - T) \frac{T}{L_1 + T} = C (5-1-3) \frac{3}{1+3} = C \cdot 0,75W \quad 2)$$

Ako se u laserski rezonator stavi apsorber javiće se gubici usled apsorpcije koje ćemo beležiti sa  $L_2$ .

Jednačina 1 dobija oblik dat jednačinom 3

$$P = C (G - L_1 - L_2 - T) \frac{T}{L_1 + L_2 + T} \quad 3)$$

Ako znamo vrednost gubitaka  $L_2$  možemo naći izraz za snagu u jednačini 3.

Iz tabele 3 vidimo da za koncentraciju  $C=0,05 \text{ mg/ml}$  odgovara apsorbancija  $E=0,009$  odnosno apsorpcija od 1,5% za debljinu kivete od 10 mm a 0,34% za debljinu kivete 2,38mm Vrednost gubitaka od 0,34% zamenimo u jednačinu 3 dobićemo novu vrednost za snagu datu jednačinom 4

$$P = C(G - L_1 - L_2 - T) \frac{T}{L_1 + L_2 + T} = C(5 - 1 - 0,34 - 3) \frac{3}{1 + 0,34 + 3} = \\ = C \cdot 0,45W$$

na osnovu čega se može zaključiti da je prvobitna snaga smanjena za 40%.

Dakle za koncentraciju kobalta u rastvoru od  $0,05 \text{ mg/ml}$  intenzitet svetlosti pri jednom prolasku opao je za 0,34% na spektrofotometru a na laseru za 40%. Odnos ovih vrednosti jednak je 115,9 što pokazuje da je laserski način detektovanja osetljiviji za tu vrednost od spektrofotometrijskog detektovanja.

## Z A K L J U Č A K

Na kraju ovog diplomskog rada napomenimo još jednom da smo mi uspeli da demonstriramo novu metodu za detektovanje tragova elemenata u rastvoru. Da bismo to postigli morali smo staviti kivetu u laserski rezonator i naći apsorber koji ima maksimalnu apsorpciju na talasnoj dužini helijum-neonskog lasera. Za apsorber smo uzeли rastvor kobalta i PAN-a jer on ima maksimalnu apsorpciju na talasnoj dužini od  $6320 \text{ \AA}$  što je dosta blisko talasnoj dužini helijum-neonskog lasera. Apsorpciju smo merili na spektrofotometru i laseru i pri tom konstatovali da je laserski način detektovanja osetljiviji za 116 puta od klasičnog spektrofotometrijskog detektovanja.

Ova metoda je nova po tome što je prvi put izvedena na kontinualnom helijum-neonskom laseru.

## L I T E R A T U R A

- (1) R.A.KELLER, E.F. ZALEWSKI and M.C.PETERSON  
Enhancement of Absorption Spectra by Dye - Laser  
Quenching II  
Journal of the Optical Society of America  
62, 319 (1972.)
- (2) Dr IVAN JANIĆ  
Eksperimentalne vežbe iz atomske fizike  
Novi Sad, 1973.
- (3) KUANG LU CHENG and ROGER H.BRAY  
1- / 2- Pyridylazo /-2- naphtol as a Possible  
Analytical Reagent  
Analytical Chemistry - 27, 785 (1955.)
- (4) Dr TEREZIJA MIHAJLOVIĆ  
U privatnom razgovoru
- (5) K.L. CHEND  
Specfephotometry and Flourometry u Trace Alalysis:  
Physical Methods Ed.G.H.Morrison (Interscience  
Publishers, London 1965, strana 186).
- (6) B.LENGYEL  
Introduction to Laser Physics  
JOHN WILEY AND SONS, INC  
London 1966.
- (7) W. R. BENNETT  
Gaseous Optical Masers  
APPLIED OPTICS SUPPLEMENT ON OPTICAL MASERS 29-61(1962.)
- (8) L. ALLEN and D. G. C. JONES  
Principles of gas lasers  
(Butterworths, London, 1967, strana 85).

