

ΠΟΙΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΟΥΝ...

- Συνήθως, η απορρόφηση της ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας οφείλεται στη διέγερση ηλεκτρονίων της στιβάδας σθένους.
- Τα μήκη κύματος των απορροφήσεων μπορούν να συσχετισθούν με τους τύπους των δεσμών στα εξεταζόμενα σωματίδια.
- Η φασματομετρία μοριακής απορρόφησης αποτελεί ένα χρήσιμο μέσο για την ταυτοποίηση χαρακτηριστικών ομάδων σε ένα μόριο.
- Πολύ μεγάλη είναι η χρησιμότητα της φασματοφωτομετρίας ορατού και υπεριώδους, στον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων που περιέχουν τις ομάδες αυτές.

ΠΟΙΟΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ

Χρωμοφόρα ή χρωμοφόρες ομάδες: Λειτουργικές ομάδες που περιέχονται σε μόρια και που είναι ικανές να απορροφήσουν υπεριώδη-ορατή ακτινοβολία.

Τα φάσματα των οργανικών μορίων, που περιέχουν χρωμοφόρες ομάδες, είναι συνήθως πολύπλοκα, επειδή οι μεταπτώσεις των δονητικών και ηλεκτρονιακών σταθμών προστίθενται και δημιουργούν περιοχές αλληλεπικάλυψης. Το αποτέλεσμα είναι μια ευρεία ταινία απορρόφησης, η οποία συχνά φαίνεται να είναι συνεχής.

Τα φάσματα στην υπεριώδη περιοχή δεν έχουν αρκετά λεπτή υφή για να επιτρέπουν τη σαφή ταυτοποίηση του αναλύτη. Έτσι, φασματικά δεδομένα στην υπεριώδη περιοχή πρέπει να συμπληρώνονται με άλλες φυσικές ή χημικές αποδείξεις, όπως φάσματα στην περιοχή IR, NMR, MS, καθώς και με πληροφορίες που λαμβάνονται από δεδομένα διαλυτότητας, σημείου τήξεως και σημείου ζέσεως.

ΠΟΙΟΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ



Για την πλειοψηφία των οργανικών μορίων τα ηλεκτρόνια κατατάσσονται σε 3 κατηγορίες: „

σ -ηλεκτρόνια „

π -ηλεκτρόνια και

n -ηλεκτρόνια ή μη δεσμικά (non-bonding)

Η μετάβαση $\sigma \rightarrow \sigma^*$ απαιτεί ενέργεια της οποίας το μήκος κύματος πέφτει στην άπω υπεριώδη περιοχή, οι μεταβάσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ και $n \rightarrow \sigma^*$ εμφανίζονται στη διαχωριστική γραμμή της άπω UV και κυρίως UV και η μετάβαση $n \rightarrow \pi^*$ στην υπεριώδη και ορατή περιοχή.

ΠΟΙΟΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ

- Όλες οι οργανικές ενώσεις έχουν την ικανότητα να απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία καθώς όλες περιέχουν ηλεκτρόνια σθένους, τα οποία μπορούν να διεγερθούν σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις.
- Οι ενέργειες που συνδέονται με διέγερση ηλεκτρονίων απλών δεσμών είναι τόσο μεγάλες, ώστε η απορρόφηση ακτινοβολίας περιορίζεται στη λεγόμενη περιοχή υπεριώδους κενού ($\lambda < 185 \text{ nm}$). Τέτοιες μεταπτώσεις αφορούν διεγέρσεις μη δεσμικά n ηλεκτρόνια σε τροχιακά σ^* .
- Οι γραμμομοριακές απορροφητικότητες των μεταπτώσεων $n \rightarrow \sigma^*$ είναι χαμηλές ή μέτριες (100 και $3000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Οι φασματοφωτομετρικές μελέτες των οργανικών ενώσεων πραγματοποιούνται αποκλειστικά σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 185 nm .
- Οι περισσότερες εφαρμογές της φασματοσκοπίας απορρόφησης οργανικών ενώσεων βασίζονται σε μεταπτώσεις n ή π ηλεκτρονίων σε διεγερμένη κατάσταση π^* , επειδή οι απαιτούμενες ενέργειες για τις διαδικασίες αυτές μετακινούν τις ταινίες απορρόφησης προς την περιοχή υπεριώδους-ορατού (200 με 700 nm).

ΠΟΙΟΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ

- Οι μεταπτώσεις $n \rightarrow \pi^*$ και $\pi \rightarrow \pi^*$ απαιτούν την παρουσία μιας ακόρεστης λειτουργικής ομάδας που διαθέτει π τροχιακά.
- Απλές χρωμοφόρες ομάδες με διπλούς και τριπλούς δεσμούς, όπως $>C=C<$, $-C\equiv C-$, $-C\equiv N-$, $>C=O$, $-N=N-$ κλπ, υπόκεινται σε ενεργειακές μεταβάσεις $\pi \rightarrow \pi^*$.
- Άλλες ομάδες, όπως $-OH$, $-OR$ (R = αλκύλιο), $-NH_2$, $-SH$ και τα αλογόνα, έχουν ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά (μη δεσμικά) συγκρατούνται χαλαρά από τους πυρήνες και μπορούν να υποστούν μεταβάσεις σε μήκη κύματος άνω των 190 nm.
- Οι κορεσμένες οργανικές ενώσεις που περιέχουν τα ετεροάτομα οξυγόνο, άζωτο, θείο, ή αλογόνα έχουν μη δεσμικά ηλεκτρόνια, τα οποία μπορούν να διεγερθούν με ακτινοβολία της περιοχής 170 με 250 nm.

ΠΟΙΟΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ

Χρωμοφόρο	Παράδειγμα	Διαλύτης	$\lambda_{\max}$, nm	$\epsilon_{\max}$
Αλκένιο	$C_6H_{13}CH=CH_2$	<i>n</i> -Επτάνιο	177	13.000
Αλκίνιο	$C_5H_{11}C\equiv CCH_3$	<i>n</i> -Επτάνιο	178	10.000
			196	2.000
			225	160
Καρβονύλιο	$CH_3C(=O)CH_3$	<i>n</i> -Εξάνιο	186	1.000
			280	16
	$CH_3CH(=O)$	<i>n</i> -Εξάνιο	180	μεγάλο
			293	12
Καρβοξύλιο	CH_3COOH	Αιθανόλη	204	41
Αμίδιο	$CH_3C(=O)NH_2$	Ύδωρ	214	60
Αζωομάδα	$CH_3N=NCH_3$	Αιθανόλη	339	5
Νιτροομάδα	CH_3NO_2	Ισοοκτάνιο	280	22
Νιτρωδομάδα	C_4H_9NO	Διαιθυλαιθέρας	300	100
			665	20

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης είναι από τα χρησιμότερα και πιο διαδεδομένα “εργαλεία” στη διάθεση των χημικών για την πραγματοποίηση ποσοτικών προσδιορισμών.

Χαρακτηριστικά των φωτομετρικών /φασματοφωτομετρικών μεθόδων:

- (1) ευρεία εφαρμογή τόσο σε οργανικά όσο και σε ανόργανα συστήματα
- (2) όρια προσδιορισμών της τάξης των 10^{-4} έως 10^{-5} M, τα οποία μπορεί να φτάσουν και μέχρι 10^{-6} έως 10^{-7} M, με κατάλληλες τροποποιήσεις
- (3) μέτρια έως και μεγάλη εκλεκτικότητα
- (4) καλή ακρίβεια και
- (5) εύκολη συλλογή των αποτελεσμάτων

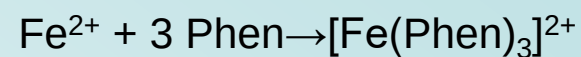
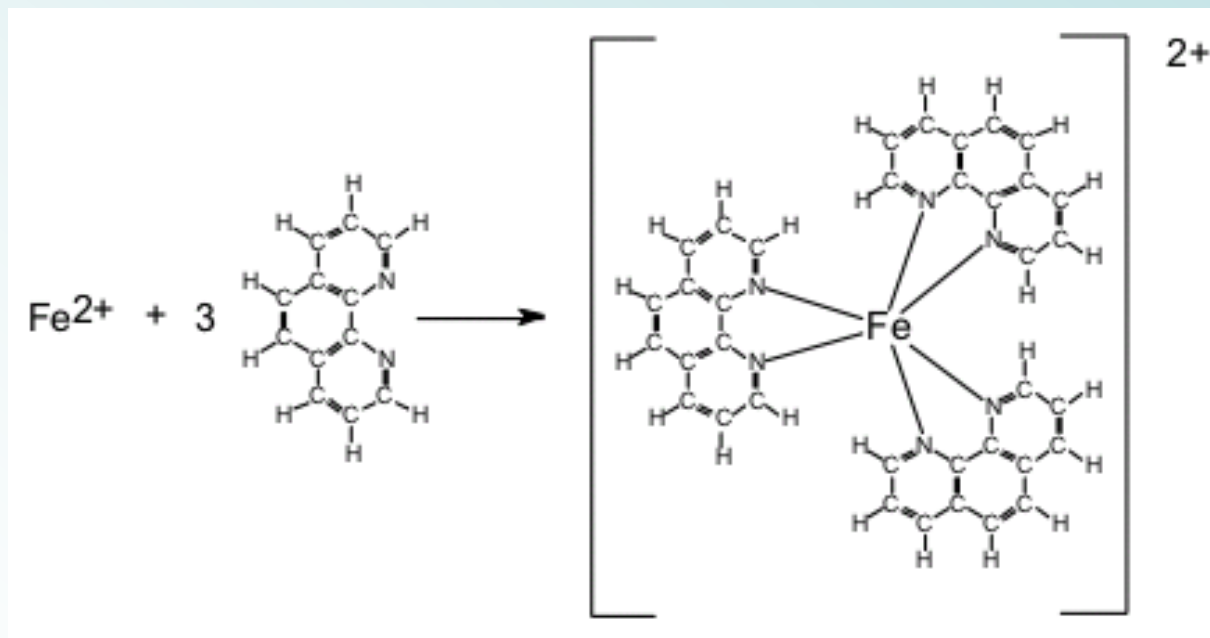
Εφαρμογές σε απορροφούντα χημικά σωματίδια

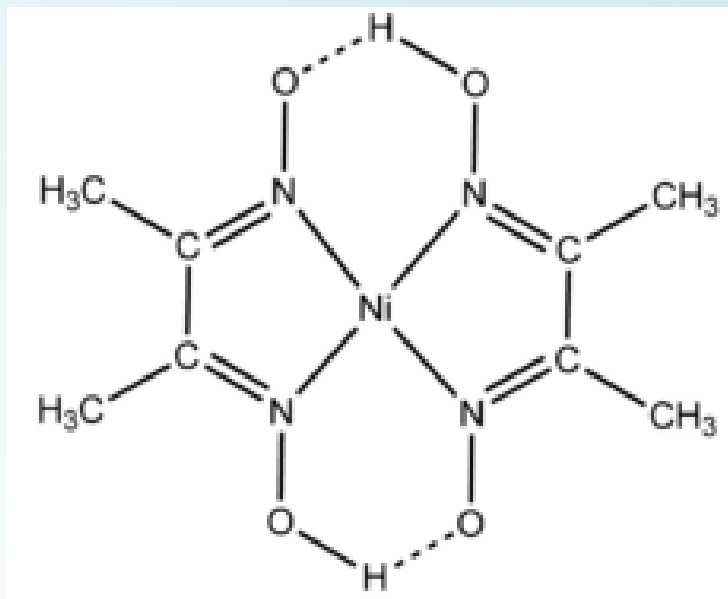
Ο φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός οποιασδήποτε οργανικής ένωσης, η οποία περιέχει χρωμοφόρες ομάδες, είναι εφικτός.

Εφαρμογές σε μη απορροφούντα χημικά σωματίδια

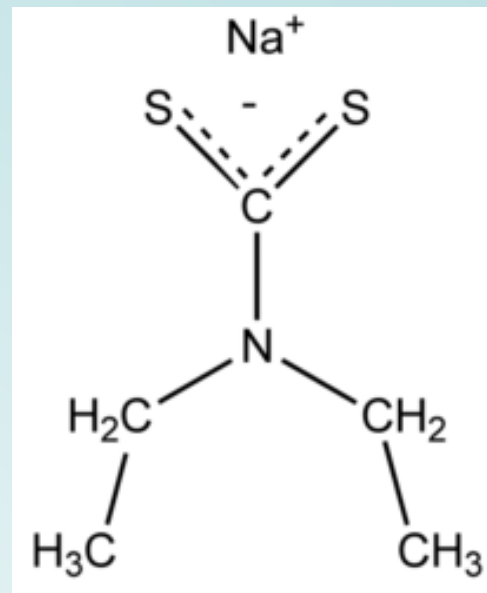
- Μεγάλος αριθμός αντιδραστηρίων (χρωμογόνα) αντιδρούν εκλεκτικά με μη απορροφούντα χημικά σωματίδια και παράγουν προϊόντα, τα οποία εμφανίζουν έντονη απορρόφηση στο υπεριώδες ή στο ορατό.
- Χρωμογόνα αντιδραστήρια χρησιμοποιούνται συχνά για προσδιορισμό σωματιδίων που μπορεί να απορροφούν ως έχουν και τα ίδια. Ο λόγος για τη χρήση τους είναι ότι **το έγχρωμο προϊόν παρουσιάζει γραμμομοριακή απορροφητικότητα κατά αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από εκείνη των ελεύθερων ιόντων**.
- *Αν η ποσότητα του προϊόντος περιορίζεται από τον αναλύτη, η απορρόφηση του προϊόντος είναι ανάλογη με τη συγκέντρωσή του.*

Τυπικά παραδείγματα: ο-φαινανθρολίνη για τον προσδιορισμό του σιδήρου (στα 510 nm)





διμεθυλογλυοξίμη για το νικέλιο
(κόκκινο)



δισθειοδιθειοκαρβαμικό ιόν για τον χαλκό
(436 nm)

ΓΕΝΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

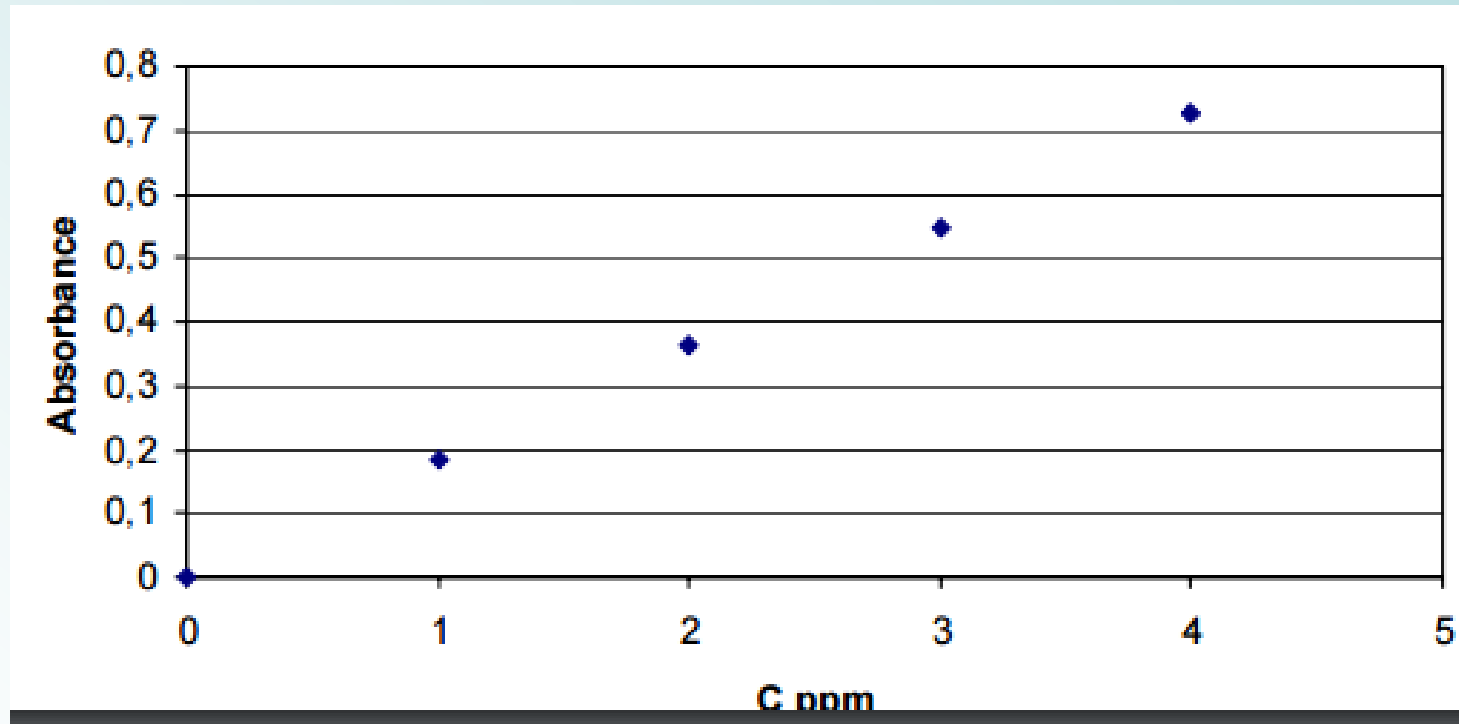
1. Λήψη του φάσματος απορρόφησης της υπό προσδιορισμό ουσίας (αναλύτη)
2. Επιλογή του καταλληλότερου μήκους κύματος
3. Κατασκευή της καμπύλης αναφοράς (πρότυπα διαλύματα)
4. Μέτρηση της απορρόφησης του άγνωστου δείγματος
5. Υπολογισμός της συγκέντρωσης

Παράδειγμα

Ο προσδιορισμός του Fe σε υδατικά βιομηχανικά απόβλητα πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο σχηματισμού συμπλόκου με ο-φαινανθρολίνη και η συγκέντρωση του δείγματος προσδιορίστηκε στα 510 nm. Χρησιμοποιώντας τα παρακάτω πειραματικά δεδομένα να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του Fe στο άγνωστο δ/μα.

ppm Fe	Απορρόφηση
0,000	0,000
1,000	0,183
2,000	0,364
3,000	0,546
4,000	0,727
Άγνωστο	0,269

1. Τοποθετούμε τα σημεία σε βαθμονομημένο χαρτί



2. Εφόσον η σχέση είναι γραμμική, εφαρμόζουμε τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων για την εύρεση της εξίσωσης της ευθείας

3. Εφαρμογή μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων

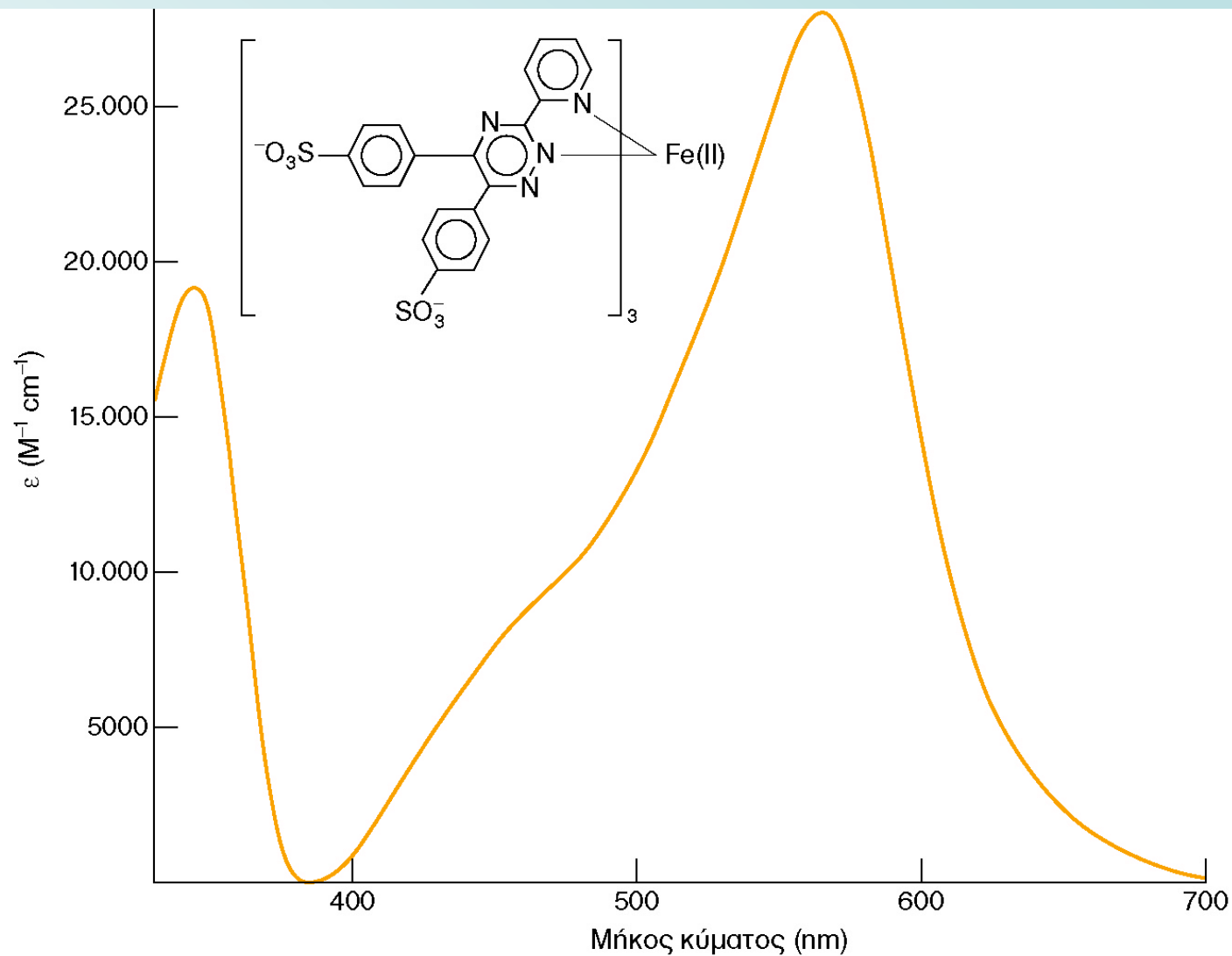
$$y = \alpha x + \beta$$

$$\kappaλίση \alpha = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{(5 \times 5,457) - (10,000 \times 1,820)}{5 \times 30 - (10)^2} = \frac{9,085}{150 - 100} = 0,1817$$

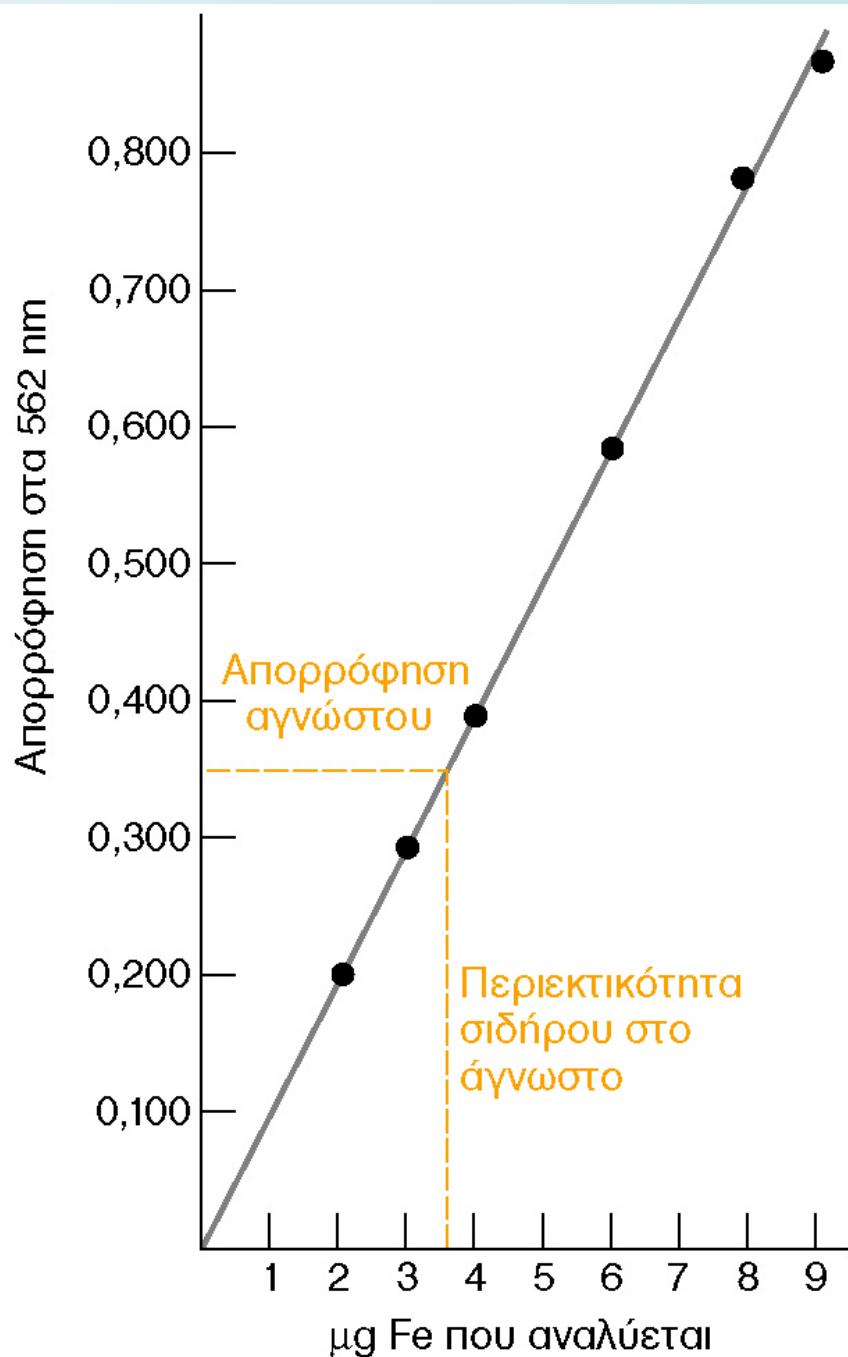
$$\tauομή \beta = \frac{\sum x_i^2 \times \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{(30 \times 1,820) - 10 \times 5,457}{5 \times 30 - (10)^2} = \frac{0,03}{50} = 0,0006$$

4. Από την εξίσωση της ευθείας της πρότυπης καμπύλης αναφοράς υπολογίζουμε την άγνωστη συγκέντρωση του διαλύματος του Fe

$$y = 0,1817x - 0,0006 \Rightarrow x = \frac{y + 0,0006}{0,1817} \Rightarrow x = \frac{0,269 + 0,0006}{0,1817} = 1,4838 \text{ ppm}$$



Ορατό φάσμα απορρόφησης
του συμπλόκου (φερροζίνη)₃Fe(II) που
χρησιμοποιείται στη χρωματομετρική ανάλυση
του σιδήρου.



Καμπύλη βαθμονόμησης που δείχνει την ισχύ του νόμου του Beer για το σύμπλοκο (φερροζίνη)₃Fe(II), το οποίο χρησιμοποιείται κατά τη μέτρηση του σιδήρου στον ορό του αίματος.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Οι συγκεντρώσεις του Fe(III) και του Cu(II) σ' ένα μίγμα μπορούν να προσδιοριστούν παρακολουθώντας την αντίδρασή τους με το εξακυανορουθίνιο, Ru(CN)_6^{4-} το οποίο σχηματίζει ένα μπλε-βιολετί σύμπλοκο με το Fe(III) ($\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$) κι ένα πράσινο ανοιχτό σύμπλοκο με το Cu(II) ($\lambda_{\text{max}} = 396 \text{ nm}$). Οι μοριακές απορροφητικότητες ($\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) για τα σύμπλοκα των μετάλλων στα δύο μήκη κύματος είναι οι ακόλουθες:

	ϵ_{550}	ϵ_{396}
<u>Fe(III)</u>	9970	84
<u>Cu(II)</u>	34	856

Ένα δείγμα που περιέχει Fe(III) και Cu(II) αναλύεται με κυψελίδα $1,00 \text{ cm}$ και η απορρόφηση στα 550 nm είναι $0,183$, ενώ στα 396 nm είναι $0,109$. Ποιες είναι οι μοριακές συγκεντρώσεις των Fe(III) και Cu(II) στο δείγμα?

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Θυμίζω

$$A' = \varepsilon_M' b c_M + \varepsilon_N' b c_N \quad (\text{σε μήκος κύματος } \lambda')$$

$$A'' = \varepsilon_M'' b c_M + \varepsilon_N'' b c_N \quad (\text{σε μήκος κύματος } \lambda'')$$

$$A_{550} = 0,183 = 9970 C_{\text{Fe}} + 34 C_{\text{Cu}}$$

$$A_{396} = 0,109 = 84 C_{\text{Fe}} + 856 C_{\text{Cu}}$$

Για τον προσδιορισμό των C_{Fe} και C_{Cu} λύνουμε την 1η εξίσωση ως προς C_{Cu} και αντικαθιστούμε το αποτέλεσμα στη δεύτερη εξίσωση, οπότε

$$0,109 = 84 C_{\text{Fe}} + 856 \left(\frac{0,183 - 9970 C_{\text{Fe}}}{34} \right) = 4,607 - (2,51 \times 10^5) C_{\text{Fe}}$$

Λύνοντας ως προς C_{Fe} υπολογίζεται η συγκέντρωση του Fe(III) ως $1,80 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση του μίγματος στα 396 nm λαμβάνουμε Cu(II) $1,26 \times 10^{-4} \text{ M}$.

ΓΕΝΙΚΟΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΙ ΤΩΝ ΟΠΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ

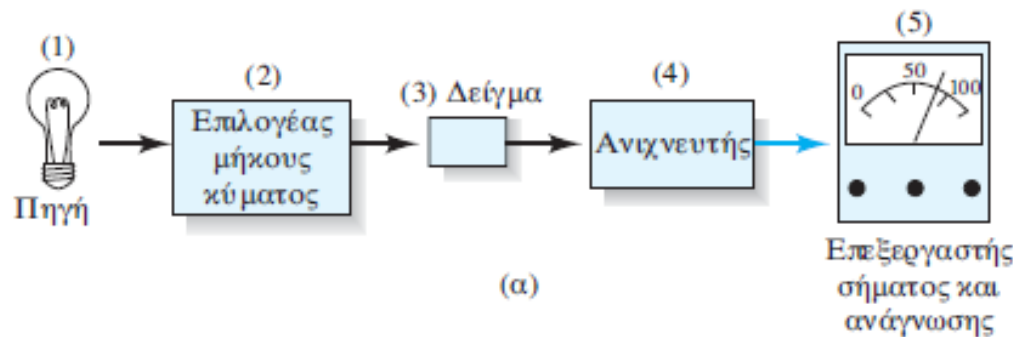
Οι οπτικές φασματοσκοπικές τεχνικές βασίζονται στα ακόλουθα φαινόμενα:

- (1) απορρόφηση
- (2) φθορισμός
- (3) φωσφορισμός
- (4) εκπομπή και
- (5) χημειοφωταύγεια

Παρ' ότι τα όργανα για τη μέτρηση των φαινομένων αυτών διαφέρουν μερικώς ως προς τη διαμόρφωσή τους, τα περισσότερα βασικά τμήματά τους είναι όμοια σε σημαντικό βαθμό.

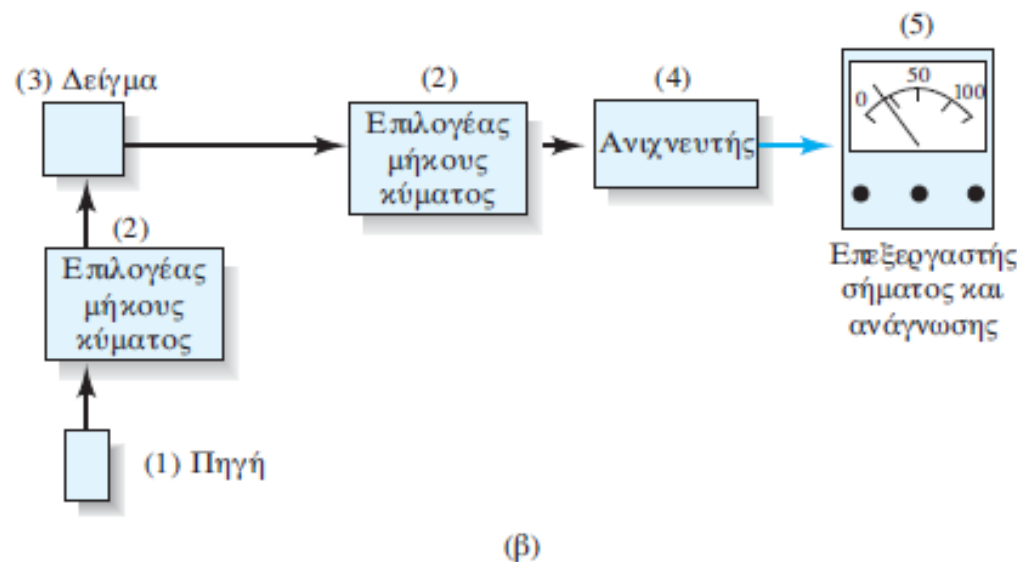
Τα τυπικά όργανα φασματοσκοπίας αποτελούνται από τα ακόλουθα πέντε τμήματα:

- (1) πηγή ακτινοβολίας,
- (2) οπτικώς διαφανές δοχείο (όχι πάντα) το οποίο περιέχει το δείγμα,
- (3) μονάδα η οποία απομονώνει μια περιορισμένη περιοχή του προς μέτρηση φάσματος,
- (4) ανιχνευτή ακτινοβολίας, ο οποίος μετατρέπει την ακτινοβολούμενη ενέργεια σε εύχρηστο αναλυτικό σήμα (συνήθως ηλεκτρικό) και
- (5) μια μονάδα επεξεργασίας και ανάγνωσης του σήματος, όπου παρουσιάζεται το μεταλλαγμένο σήμα σε αναλογική κλίμακα, ή σε οθόνη παλμογράφου, ή σε ψηφιακό όργανο ή σε χαρτί καταγραφέα.

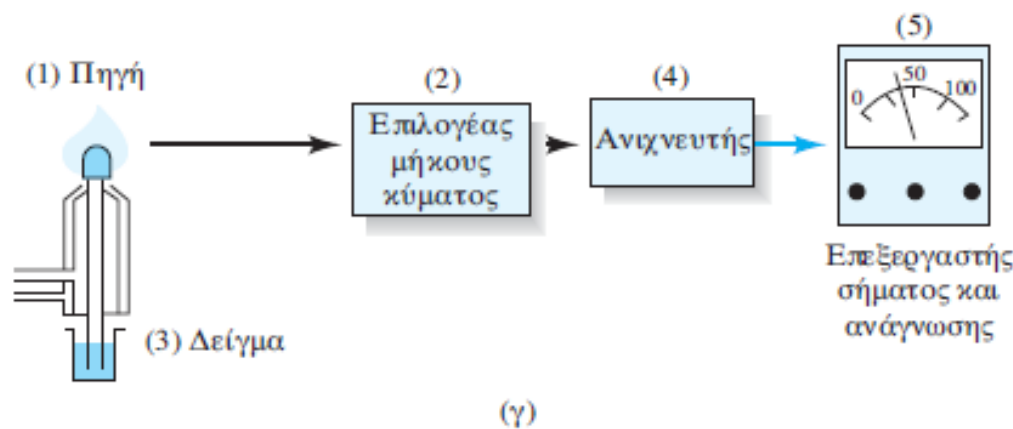


Τμήματα διάφορων τύπων οργάνων οπτικής φασματοσκοπίας για μέτρηση:

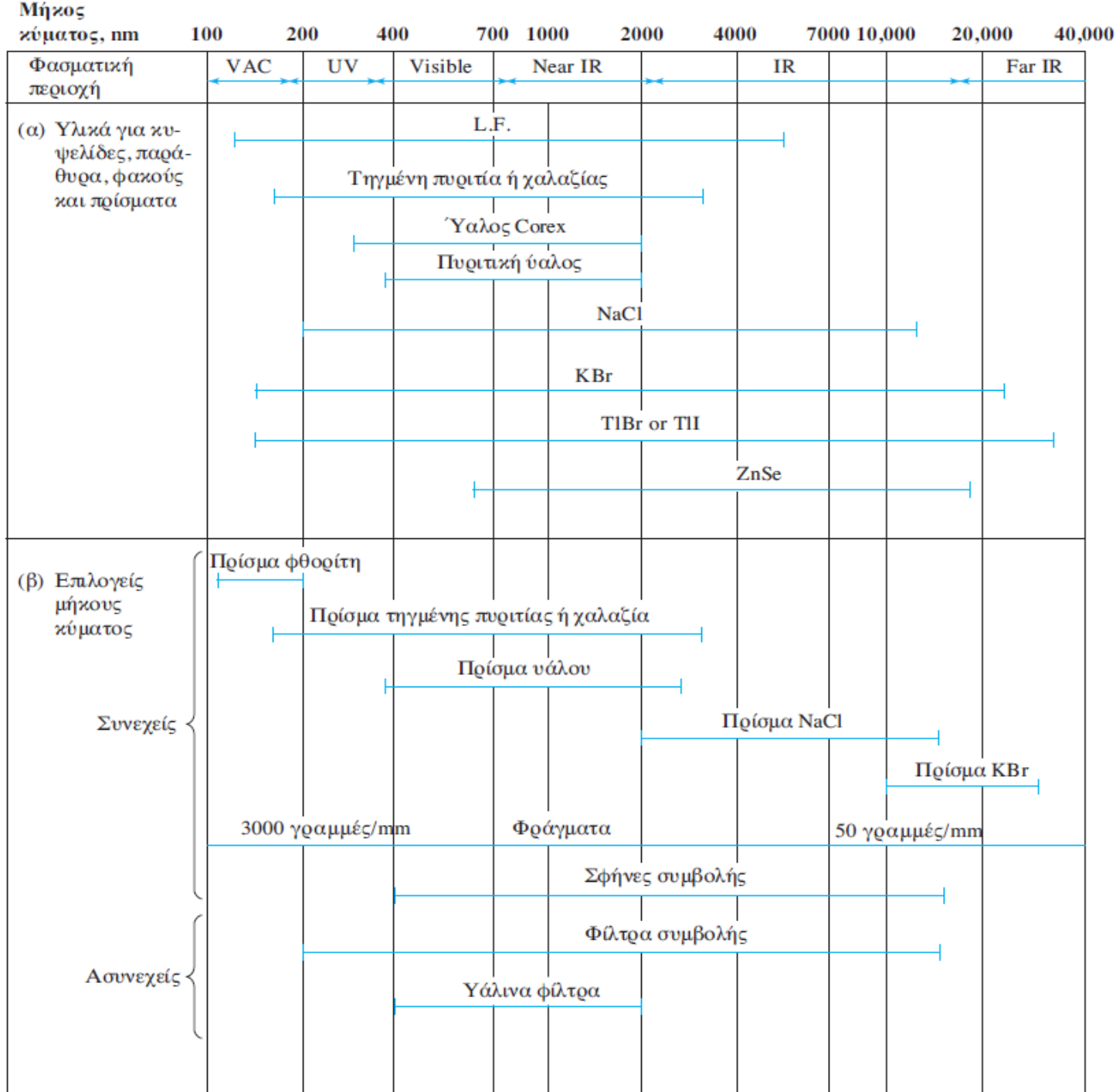
(α) απορρόφησης



(β) φθορισμού, φωσφορισμού ή σκέδασης

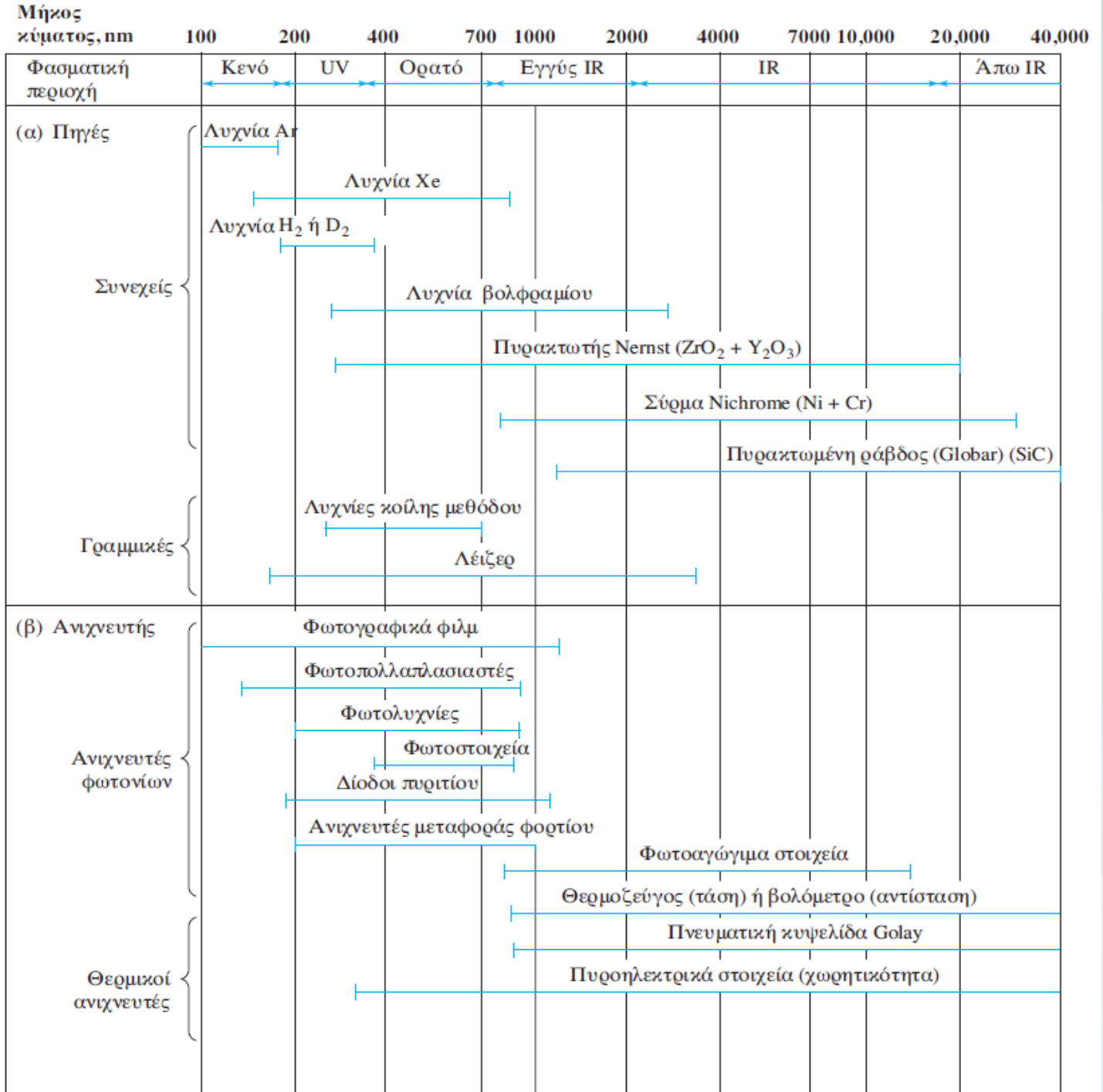


(γ) εκπομπής και χημειοφωταύγειας



(α) Υλικά κατασκευής οπτικών τμημάτων οργάνων

(β) Υλικά επιλογέων μήκους κύματος φασματοσκοπικών οργάνων



(α) Πηγές ακτινοβολίας

(β) Ανιχνευτές φασματοφωτομέτρων

ΠΗΓΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

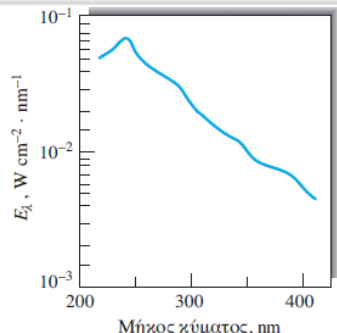
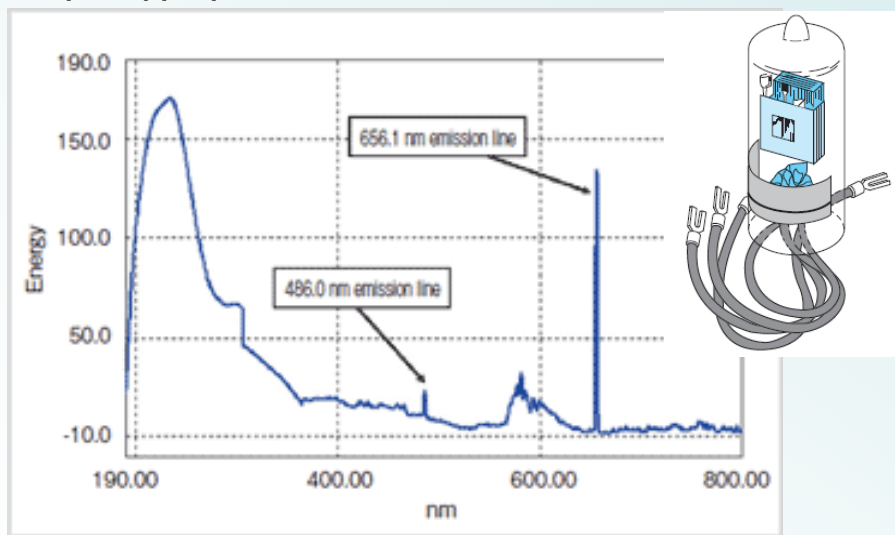
Χαρακτηριστικά: αρκετή ισχύ για ανίχνευση και μέτρηση, σταθερή με το χρόνο.

Συνεχείς πηγές

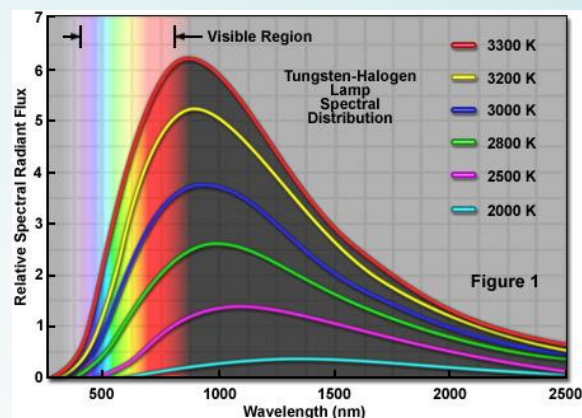
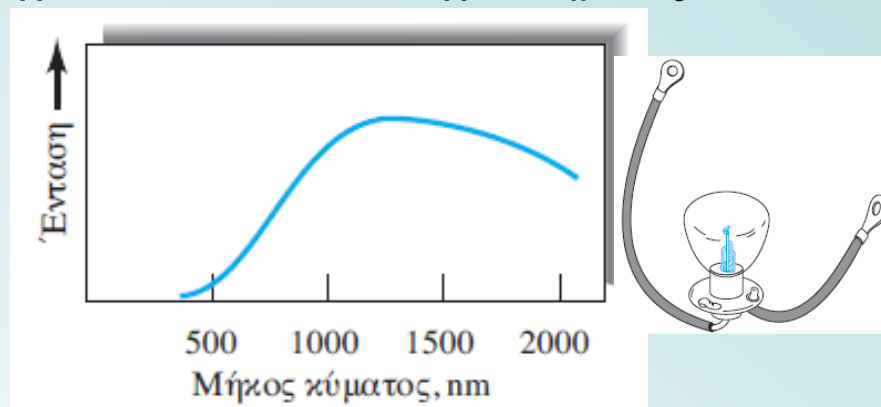
Οι συνεχείς πηγές χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία απορρόφησης και στη φασματοσκοπία φθορισμού.

Υπεριώδη περιοχή: λυχνία δευτερίου (D2). Ηλεκτρική εκκένωση (ένας σπινθήρας) διασπά το D2 που εκπέμπει υπεριώδη ακτινοβολία. Για ισχυρές εντάσεις, χρησιμοποιούνται λυχνίες τόξου που περιέχουν κάποιο αέριο, όπως αργό, ξένο ή ατμούς υδραργύρου σε υψηλή πίεση.

Ορατή περιοχή του φάσματος: χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά λυχνία νήματος βολφραμίου.



Φάσμα λυχνίας δευτερίου



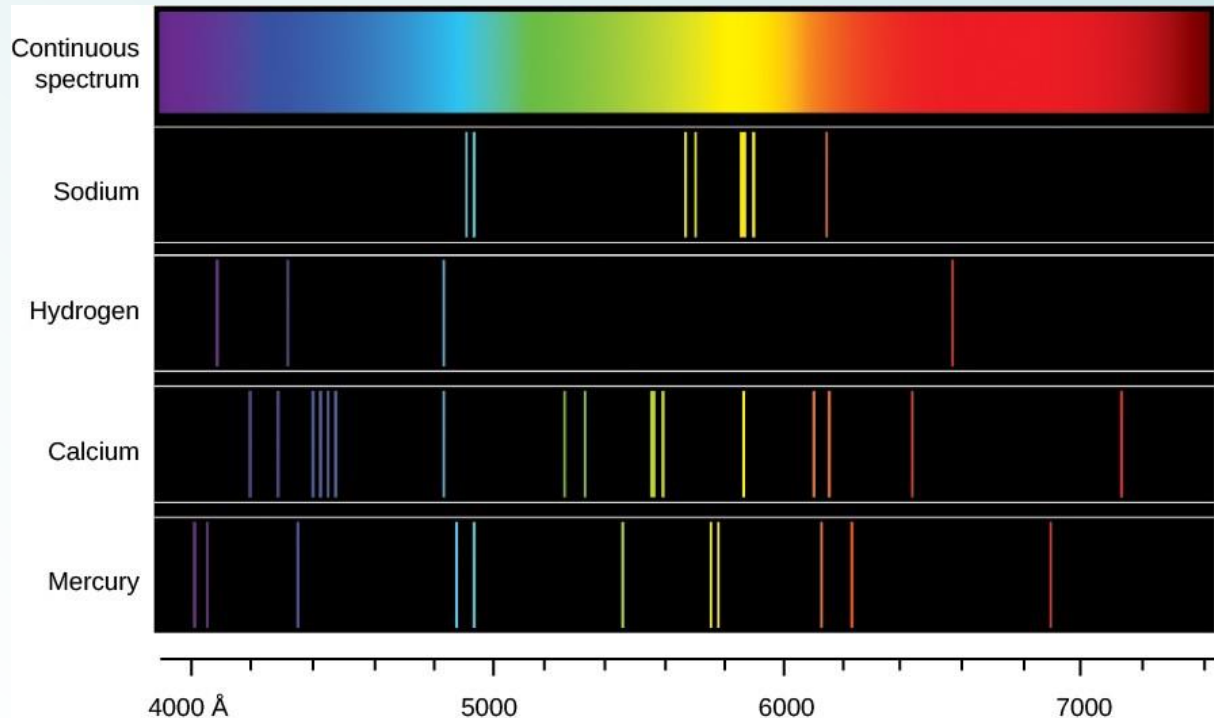
Φάσμα λυχνίας βολφραμίου (πυράκτωσης)

Πηγές γραμμών

Πηγές οι οποίες εκπέμπουν διακριτές γραμμές χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, στη φασματοσκοπία ατομικής και μοριακής φθορισμομετρίας.

Οι λυχνίες ατμών υδραργύρου και νατρίου παρέχουν ένα μικρό αριθμό στενών γραμμών στην υπεριώδη και ορατή περιοχή και χρησιμοποιούνται σε διάφορα φασματοφωτόμετρα.

Οι λυχνίες κοίλης καθόδου και οι λυχνίες εκκενώσεων χωρίς ηλεκτρόδια είναι οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες πηγές γραμμών στην τεχνική της ατομικής απορρόφησης και στη φθορισμομετρία.

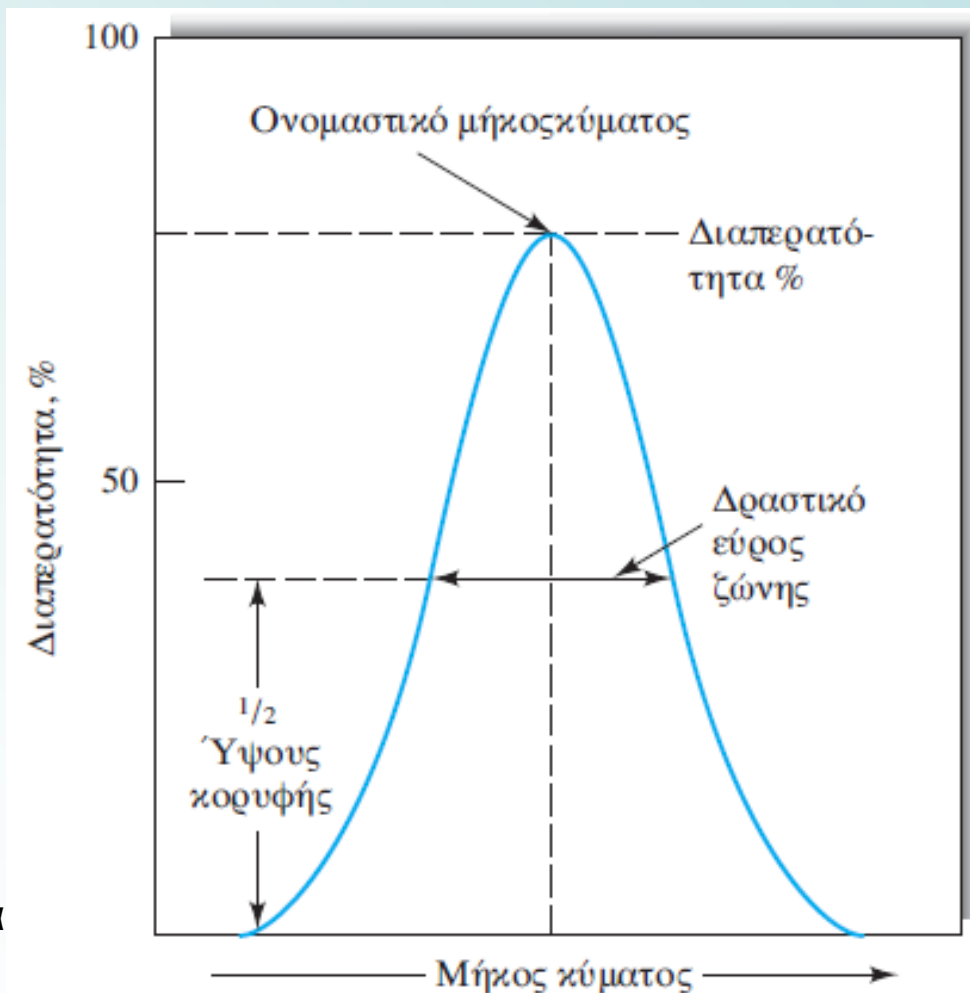


ΕΠΙΛΟΓΕΙΣ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ

Ιδανικό θα ήταν να διαθέταμε έναν επιλογέα μήκους κύματος που θα εξασφάλιζε ακτινοβολία ενός και μόνο μήκους κύματος ή συχνότητας. *Αυτό δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί με κανένα επιλογέα μήκους κύματος.* Λαμβάνεται ταινία.

Ακτινοβολία η οποία αποτελείται από μια περιορισμένη, στενή και συνεχή ομάδα μηκών κύματος που καλείται *ταινία ή ζώνη* (band).

Η στενή ταινία βελτιώνει την ευαισθησία της μέτρησης απορρόφησης, εξασφαλίζει εκλεκτικότητα και αποτελεί αναγκαία συνθήκη για να υπάρχει γραμμικότητα μεταξύ του οπτικού αναλυτικού σήματος και της συγκέντρωσης.



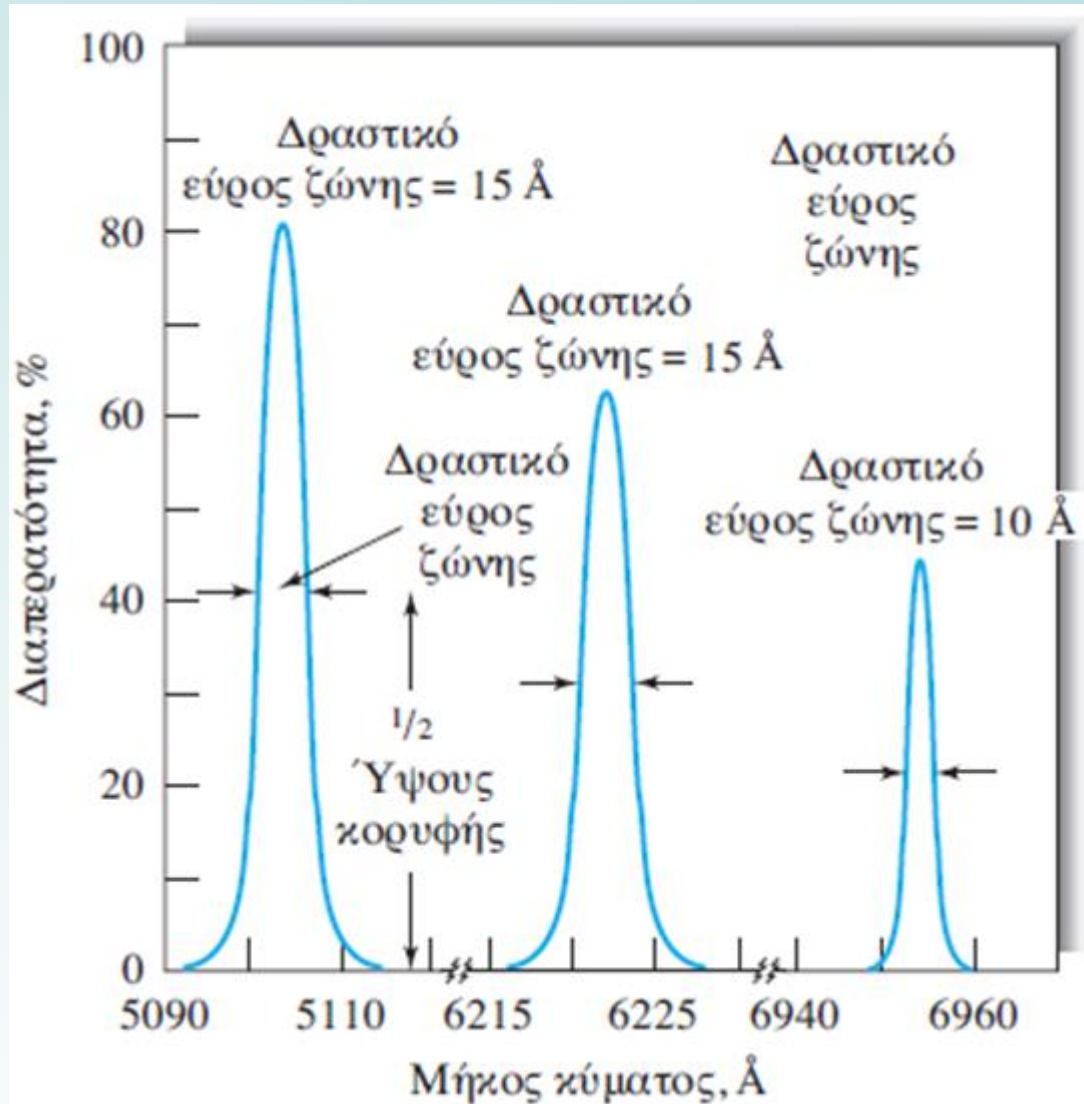
Δραστικό (ή αποτελεσματικό) εύρος ζώνης (effective bandwidth): αντιστρόφως ανάλογο της ποιότητας του επιλογέα. Βασικοί τύποι επιλογέων μήκους κύματος είναι τα *φίλτρα* και οι *μονοχρωμάτορες*.

ΦΙΛΤΡΑ

Ποιοτικά χαρακτηριστικά φίλτρων

- (1) μήκος κύματος των διερχόμενων κορυφών ακτινοβολίας
- (2) % ποσοστό της διερχόμενης ακτινοβολίας ως προς την εισερχόμενη (δηλ. η διαπερατότητα) και
- (3) δραστικό εύρος ζώνης

- φίλτρα συμβολής
- φίλτρα απορρόφησης
- φίλτρα αποκοπής



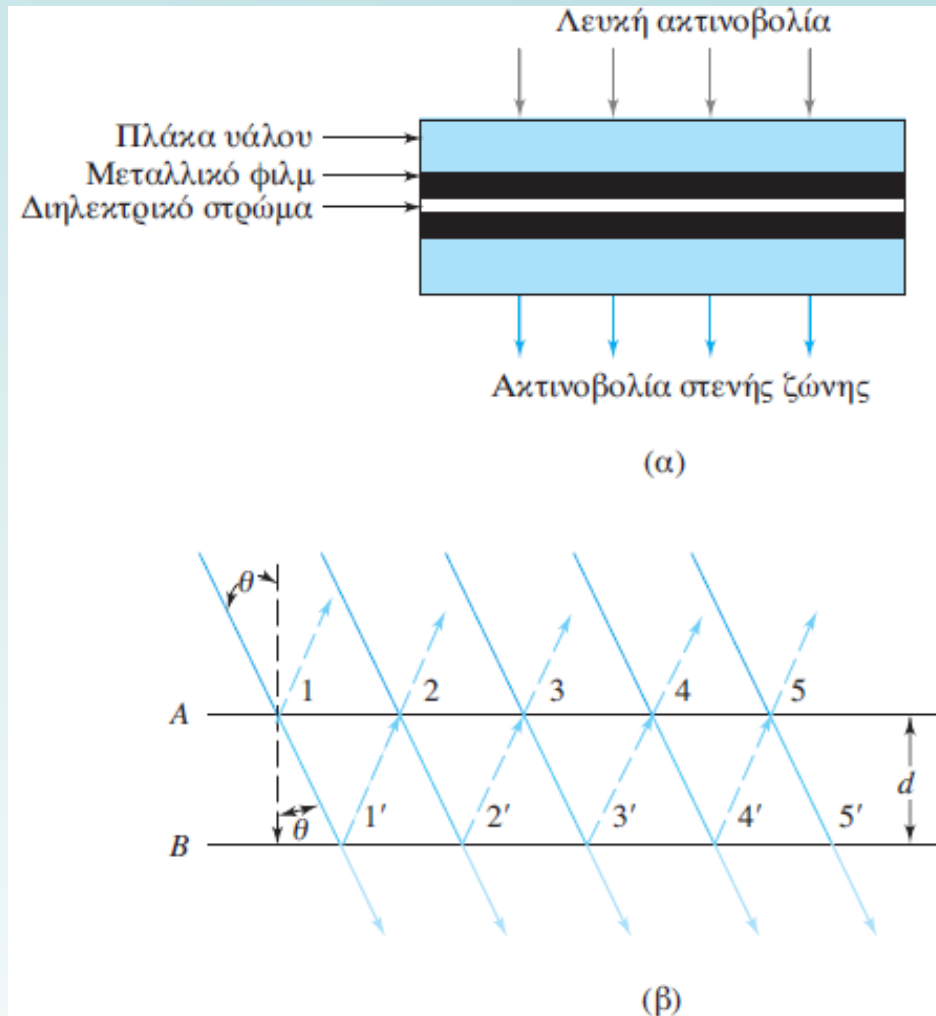
Φίλτρο συμβολής

➤ Πού βασίζεται: Βασίζεται στα φαινόμενα της συμβολής και ανάκλασης του φωτός. Επιτρέπει τη διέλευση στενών ταινιών ακτινοβολίας.

➤ Από τι αποτελείται: Από ένα διαφανές διηλεκτρικό (CaF_2 ή MgF_2) μεταξύ δύο ημιπερατών μεταλλικών φίλμ κι ανάμεσα σε δύο υάλινες πλάκες ή άλλο διαφανές υλικό.

➤ Το πάχος του διηλεκτρικού στρώματος καθορίζει το λ της διερχόμενης ακτινοβολίας.

Πώς λειτουργεί: Η δέσμη προσπίπτει στο φίλτρο, ένα κλάσμα της διαπερνά το πρώτο μεταλλικό στρώμα, ενώ το υπόλοιπο ανακλάται. Το εισερχόμενο κλάσμα υφίσταται παρόμοιο καταμερισμό στο δεύτερο μεταλλικό στρώμα. Εάν το ανακλώμενο κλάσμα από τη δεύτερη αλληλεπίδραση έχει το κατάλληλο μήκος κύματος, ανακλάται μερικώς από την εσωτερική πλευρά του πρώτου στρώματος σε φάση με το εισερχόμενο φως του ίδιου μήκους κύματος.



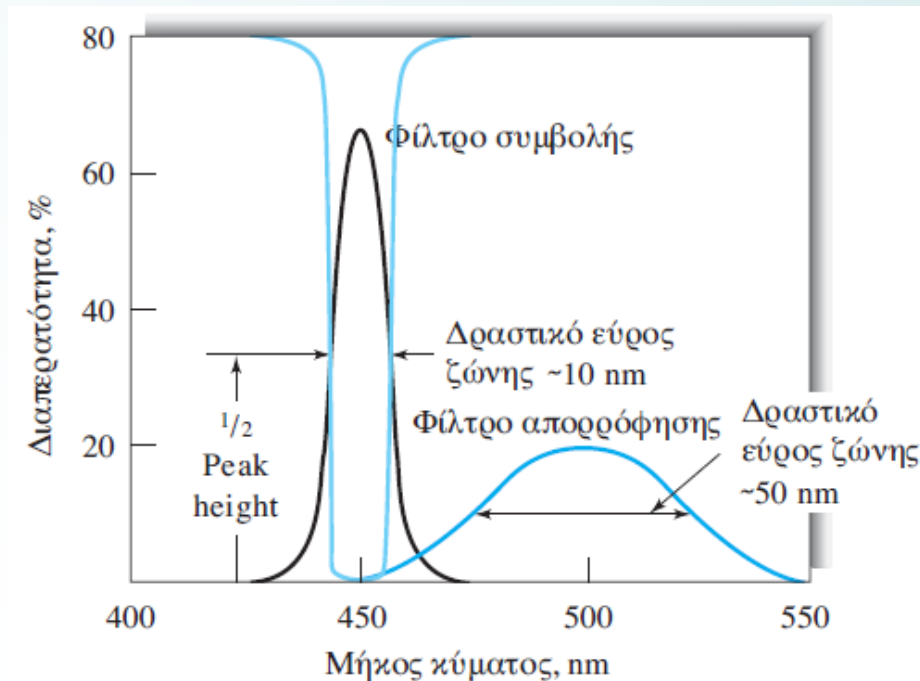
(α) Τομή φίλτρου συμβολής. Το σχήμα δεν είναι σε πραγματική κλίμακα και οι τρεις κεντρικές ζώνες είναι πολύ στενότερες απ' όσο δείχνονται. (β) Σχηματική παράσταση που δείχνει την ενισχυτική συμβολή.

Τα **φίλτρα απορρόφησης** (absorption filters) είναι πολύ φθηνότερα από τα φίλτρα συμβολής. Χρησιμοποιούνται ως επιλογείς ταινιών ακτινοβολίας στην ορατή περιοχή. Η λειτουργία τους βασίζεται στην απορρόφηση συγκεκριμένων περιοχών του φάσματος.

Αποτελούνται από έγχρωμη ύαλο ή οργανική έγχρωμη ουσία διεσπαρμένη σε φιλμ ζελατίνης, το οποίο τοποθετείται ανάμεσα σε δύο υάλινες πλάκες.

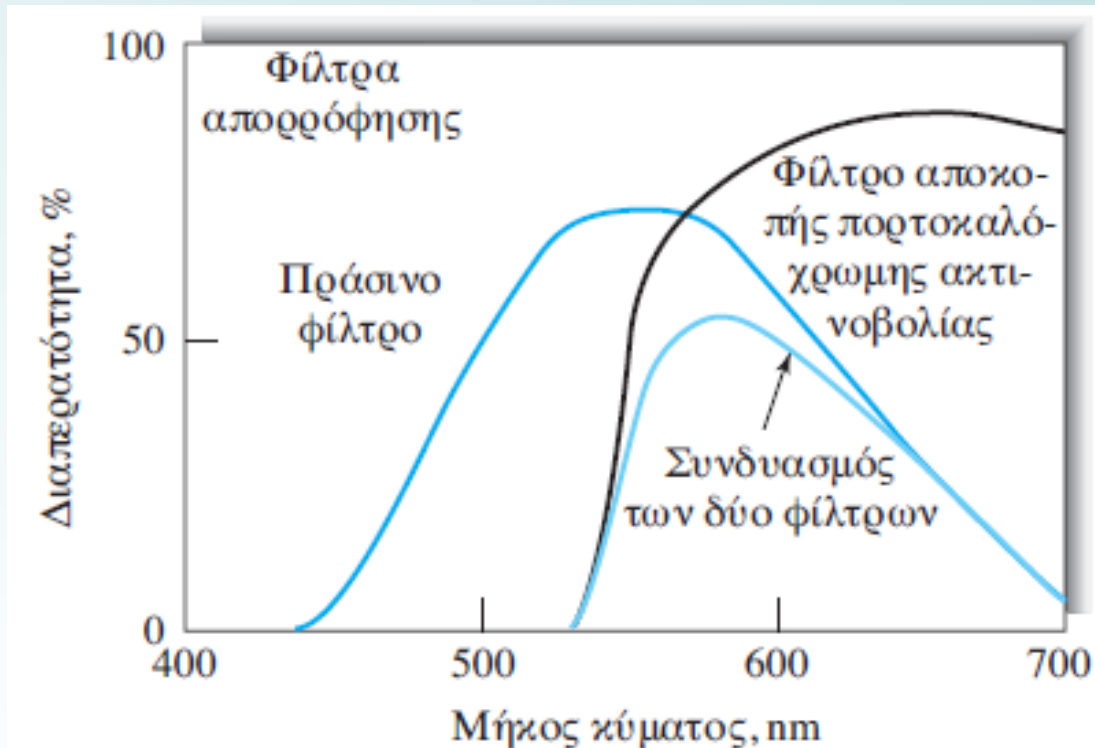
Τα φίλτρα απορρόφησης έχουν δραστικά εύρη ταινιών, τα οποία ποικίλλουν από 30 έως 250 nm. Φίλτρα με στενότερα εύρη ταινιών απορροφούν ένα σημαντικό κλάσμα της επιθυμητής ακτινοβολίας και έχουν διαπερατότητα μόλις 10% στο μήκος κύματος κορυφής.

Τα χαρακτηριστικά ποιότητας απόδοσης των φίλτρων απορρόφησης είναι κατώτερα από τα χαρακτηριστικά των φίλτρων συμβολής. (Το εύρος των ταινιών τους είναι μεγαλύτερο. Ακόμη και για μικρά εύρη ταινιών το κλάσμα της διερχόμενης ακτινοβολίας είναι μικρότερο).



Δραστικό εύρος ταινίας για
δύο τύπους φίλτρων.

Τα **φίλτρα αποκοπής περιοχής** (cut-off filters) έχουν μεγάλη διαπερατότητα (σχεδόν 100%) σε ένα τμήμα του ορατού φάσματος και αποκόπτουν το υπόλοιπο. Συνδυάζοντας κατάλληλα φίλτρα αποκοπής περιοχής και απορρόφησης μπορεί να απομονωθεί μια στενή φασματική ταινία.



Σύγκριση διάφορων τύπων φίλτρων ορατής ακτινοβολίας

Μονοχρωμάτορες

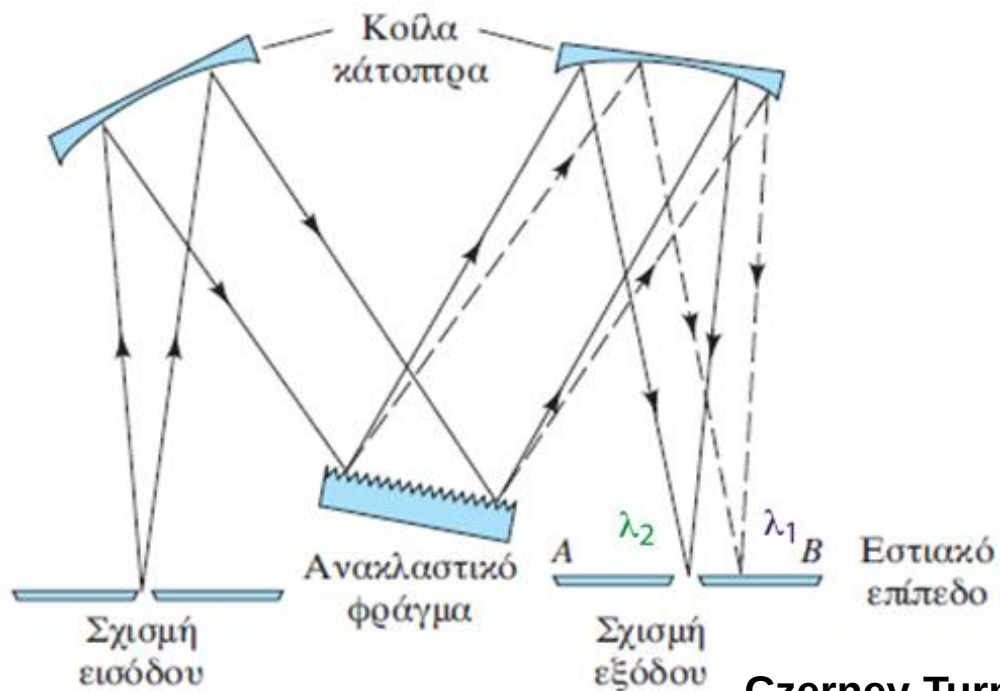
➤ *Σάρωση-scanning*: Σε πολλές φασματοσκοπικές τεχνικές είναι αναγκαία (ή επιθυμητή) η συνεχής μεταβολή του μήκους κύματος σε μια σημαντική περιοχή του φάσματος.

Οι μονοχρωμάτορες έχουν σχεδιασθεί ώστε να επιτελούν αυτή τη φασματική *σάρωση*.

➤ Όσον αφορά στη μηχανική τους κατασκευή αποτελούνται από:

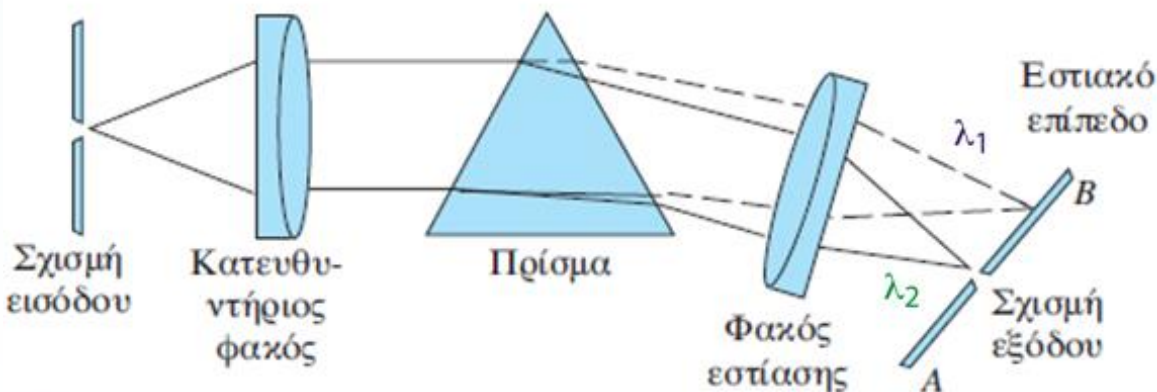
σχισμές, φακούς, κάτοπτρα, παράθυρα, φράγματα ή πρίσματα. Οι μονοχρωμάτορες είναι ίδιοι κατά βάση, για όλο το φάσμα στην υπεριώδη, την ορατή και την υπέρυθη περιοχή.

Τα υλικά από τα οποία κατασκευάζονται τα παραπάνω τμήματα εξαρτώνται από την περιοχή μήκους κύματος για την οποία προορίζονται να χρησιμοποιηθούν.



Czerny-Turner

(α)



πρίσμα Bunsen

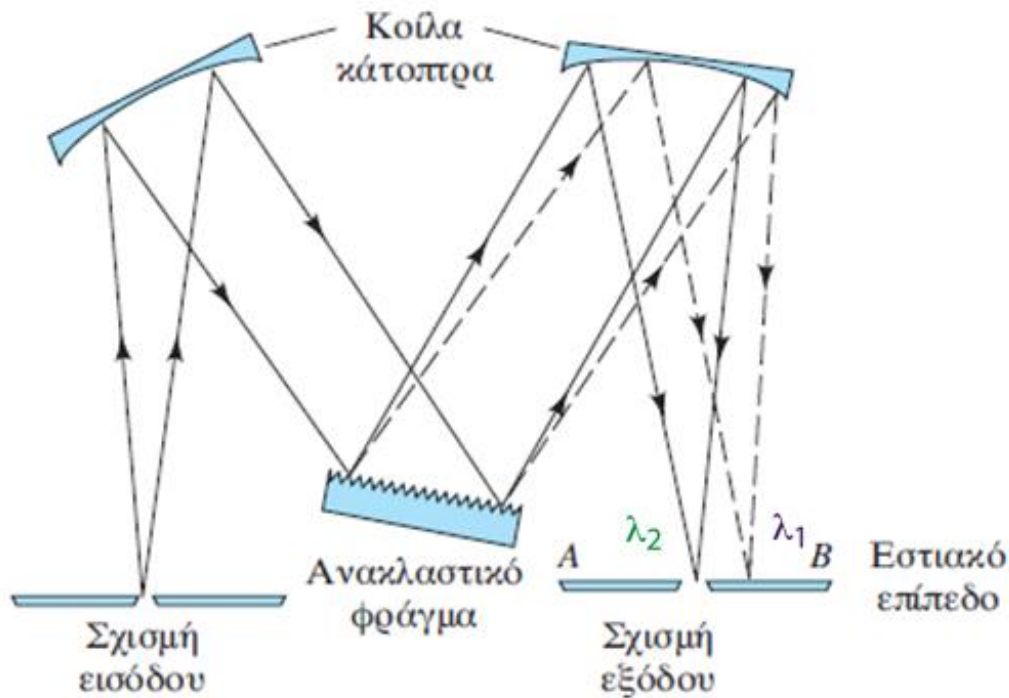
(β)

Εξαρτήματα των μονοχρωματόρων

(1) σχισμή εισόδου η οποία εξασφαλίζει ένα ορθογώνιο οπτικό είδωλο, (2) κάτοπτρο ή κατευθυντήριος φακός που καθιστούν παράλληλη τη δέσμη ακτινοβολίας, (3) φράγμα ή πρίσμα, το οποίο αναλύει την ακτινοβολία στα συνιστώσα μήκη κύματος, (4) στοιχείο εστίασης, το οποίο ανασχηματίζει το είδωλο της σχισμής εισόδου και το εστιάζει σε μια επίπεδη επιφάνεια, που ονομάζεται *εστιακό επίπεδο* και (5) σχισμή εξόδου στο εστιακό επίπεδο, η οποία απομονώνει την επιθυμητή φασματική ταινία.

Επιπλέον,

“παράθυρα” εισόδου και εξόδου, τα οποία προφυλάσσουν τα στοιχεία από σκόνη και διαβρωτικούς ατμούς.



Κοίλα κάτοπτρο

Ανακλαστικό φράγμα

Σχισμή εισόδου

Σχισμή εξόδου

Εστιακό επίπεδο

λ_2

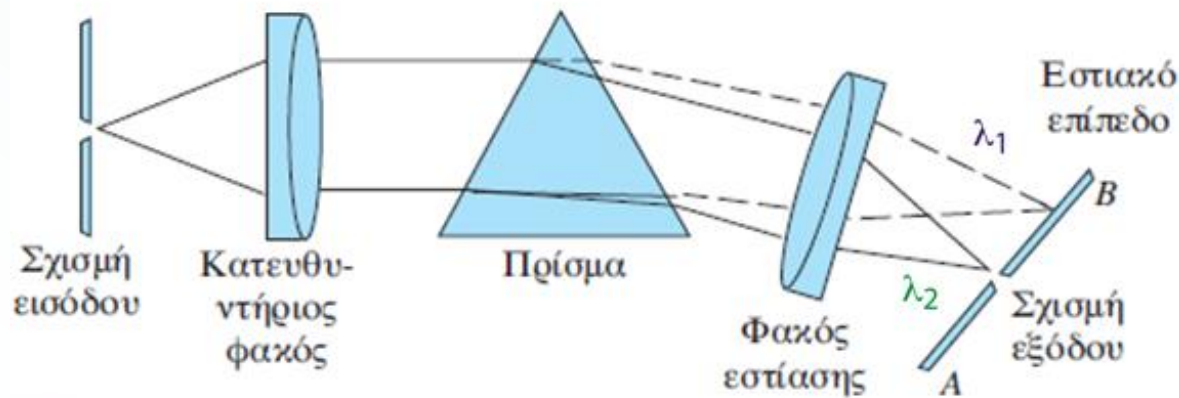
λ_1

A

B

(α)

Czerney-Turner



Εστιακό επίπεδο

λ_1

λ_2

A

B

Σχισμή εξόδου

Φακός εστίασης

Πρίσμα

Κατευθυντήριος φακός

Σχισμή εισόδου

(β)

πρίσμα Bunsen

Δύο τύποι στοιχείων που αναλύουν φως: τα **ανακλαστικά φράγματα** και τα **πρίσματα**.

Η ακτινοβολία εισέρχεται στο μονοχρωμάτορα μέσω μιας στενής **σχισμής** (slit) ορθογωνίου σχήματος, κατευθύνεται και στη συνέχεια προσπίπτει υπό γωνία στην επιφάνεια του **στοιχείου διασποράς**.

μονοχρωμάτορας φράγματος:

Διαχωρισμός στα μήκη κύματος της ακτινοβολίας λόγω περίθλασης, η οποία πραγματοποιείται στην ανακλαστική επιφάνειά του. **Όταν κοντινές ακτίνες είναι σε φάση, ενισχύονται. Διαφορετικά, εξουδετερώνονται μερικώς ή ολικώς.**

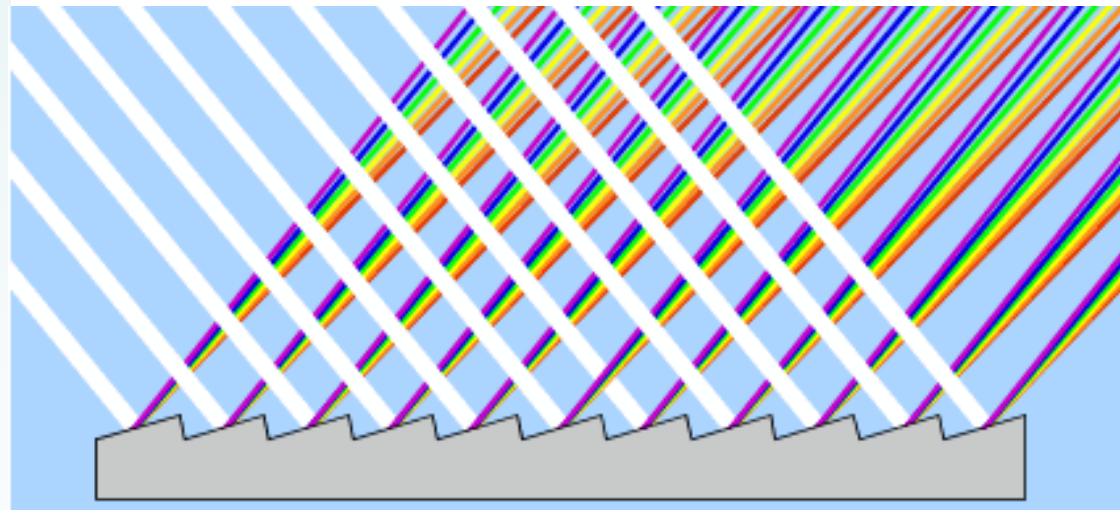
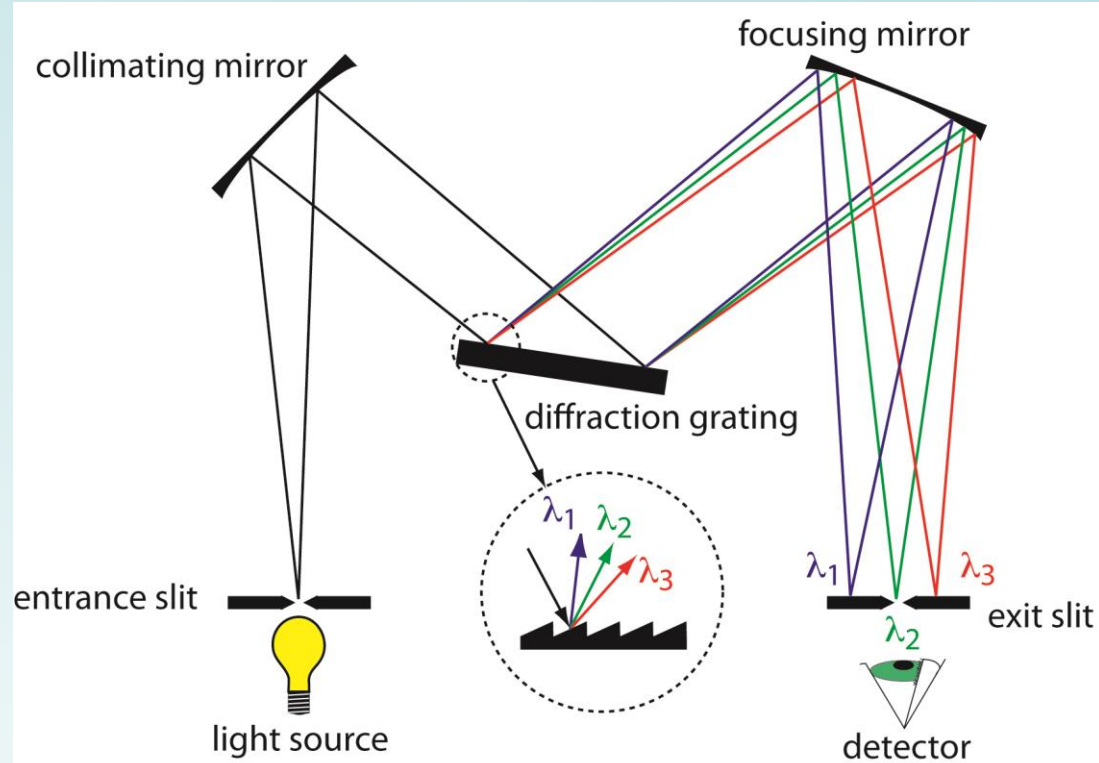
Γωνιακή διασπορά: ο λόγος της μεταβολής της γωνίας ανάκλασης ή διάθλασης προς τη μεταβολή του μήκους κύματος.

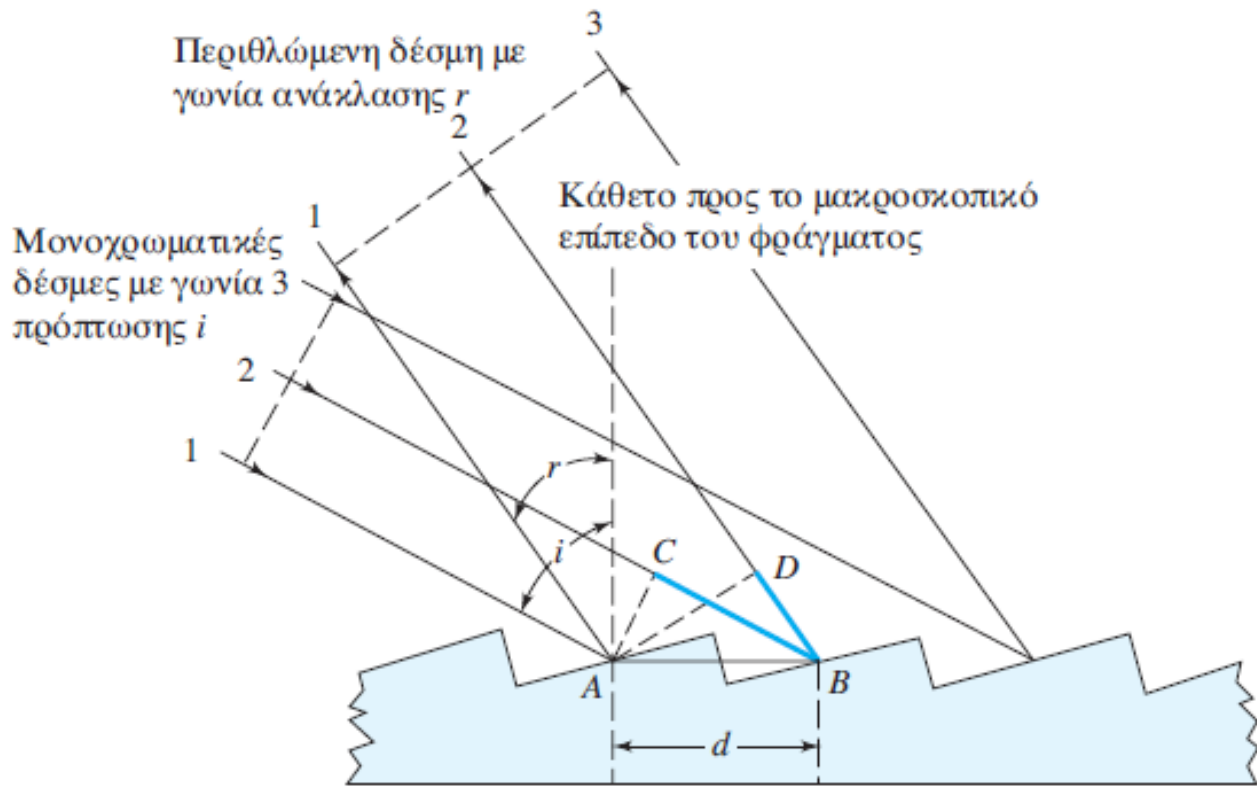
Μονοχρωμάτορες φράγματος

Διασπορά της υπεριώδους, ορατής και υπέρυθρης ακτινοβολίας μπορεί να επιτευχθεί με πρόσπτωση πολυχρωματικής δέσμης πάνω στην επιφάνεια ενός **ανακλαστικού φράγματος**, το οποίο αποτελεί και τη συνηθέστερη περίπτωση.

Ένα φράγμα για χρήση στην υπεριώδη και ορατή περιοχή έχει 300 έως 2000 χαραγές/mm, με επικρατέστερες τιμές 1200 έως 1400.

Η κατασκευή ενός καλού φράγματος είναι επίπονη, χρονοβόρα και δαπανηρή διαδικασία, επειδή οι χαραγές πρέπει να είναι όμοιες σε μέγεθος, απόλυτα παράλληλες και ισοαπέχουσες σε όλο το μήκος του φράγματος (3 έως 10 cm). Η επιφάνεια αυτή καθίσταται ανακλαστική και επιμεταλλώνεται με αργίλλιο και μερικές φορές με χρυσό ή λευκόχρυσο.





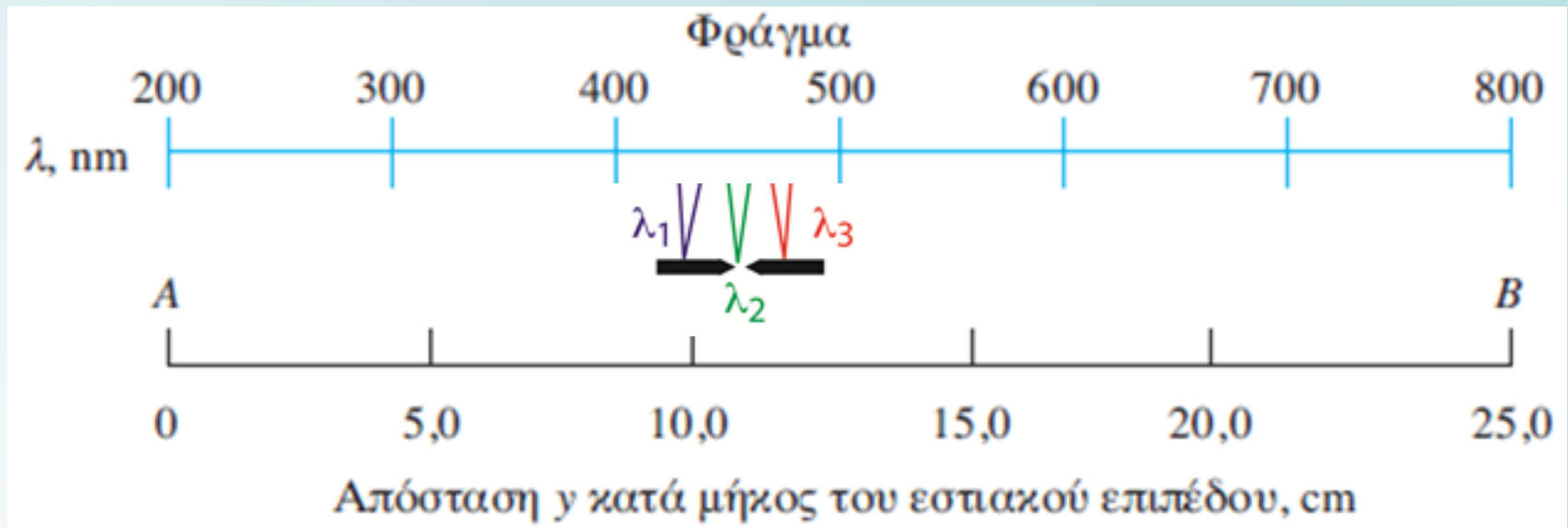
Το φως περιθλάται σύμφωνα με τη σχέση

$$n \lambda = d (\sin i - \sin r)$$

i γωνία πρόσπτωσης,
 r γωνία ανάκλασης,
 d απόσταση μεταξύ χαραγών,
 λ μήκος κύματος,
 n τάξη περίθλασης

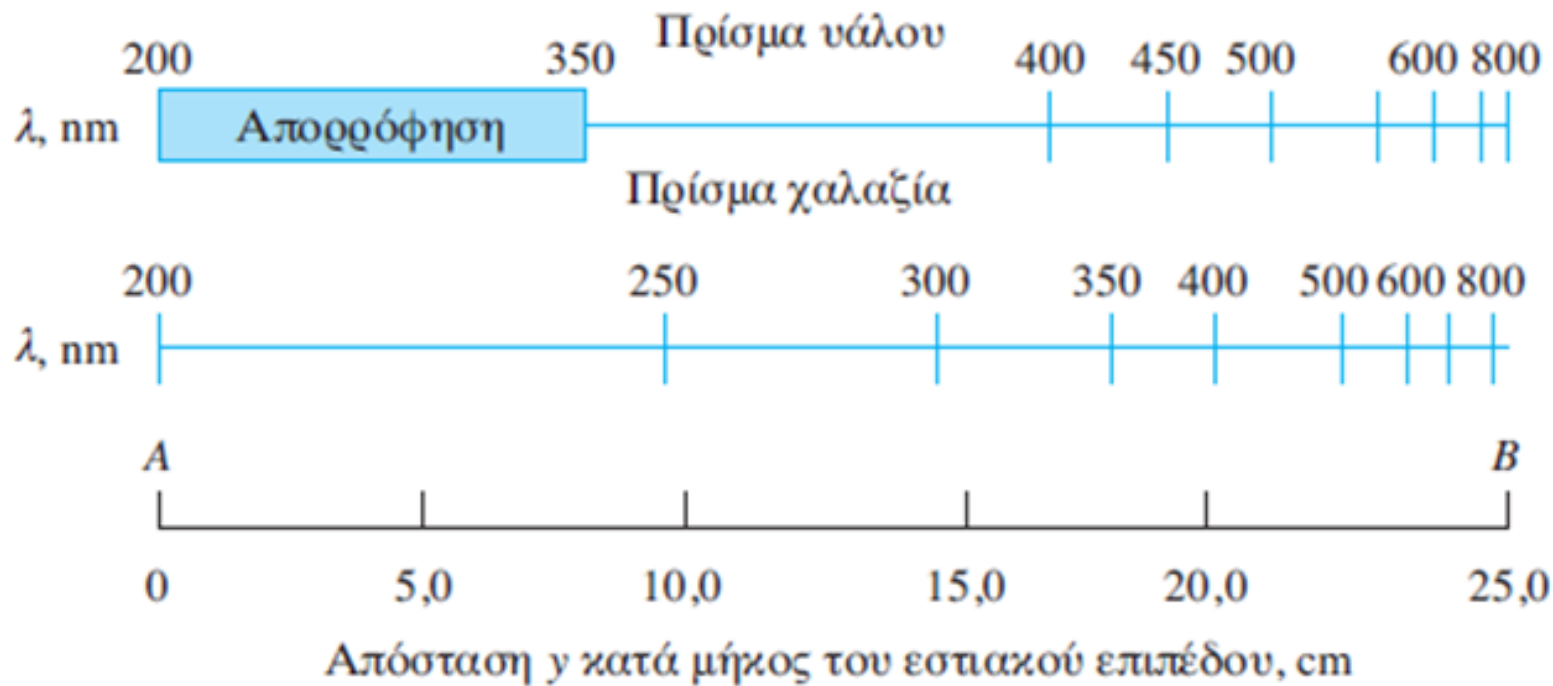
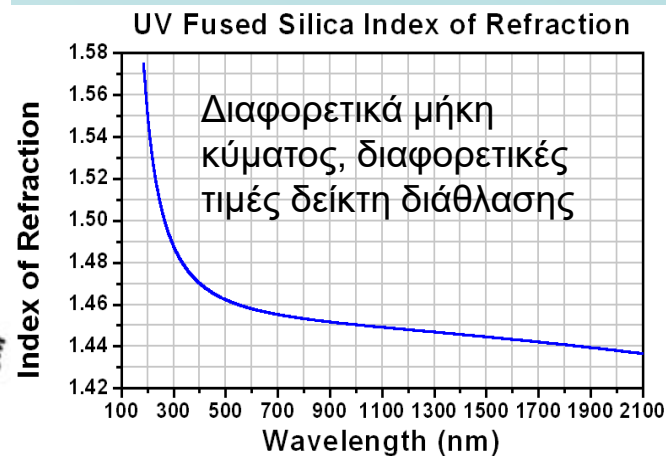
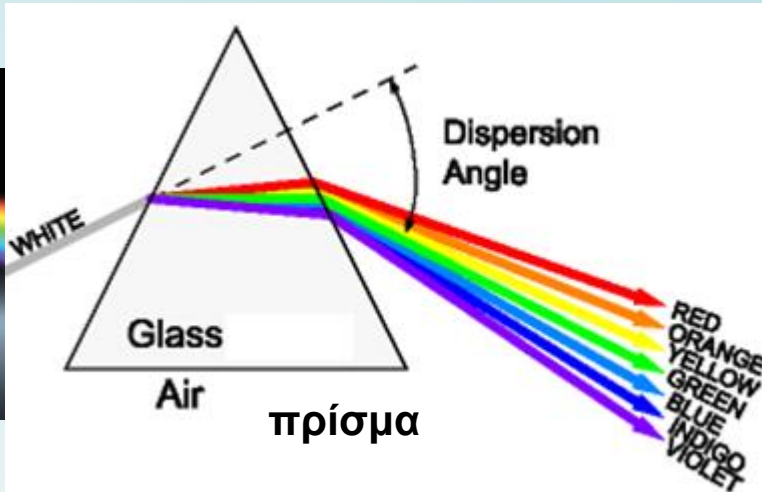
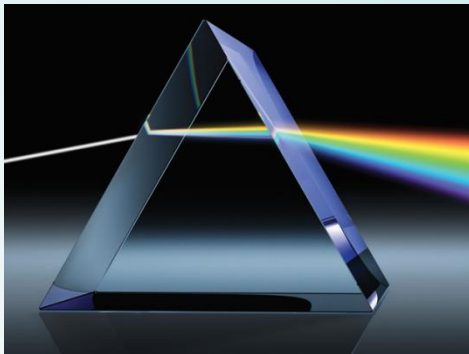
Μηχανισμοί περίθλασης σε **φράγμα τύπου echellette** (από την λέξη echelon: κλιμακωτός σχηματισμός).

- Η ευρεία πλευρά κάθε χαραγής δρα ως ανακλαστική επιφάνεια. Οι στενές πλευρές δεν χρησιμοποιούνται.
- Παράλληλες δέσμες 1, 2, 3, μονοχρωματικής ακτινοβολίας, προσπίπτουν με γωνία i ως προς την κάθετο στη μακροσκοπική επιφάνεια του φράγματος.
- Κάθε ανακλαστική πλευρά των χαραγών μπορεί να θεωρηθεί ως σημειακή πηγή ακτινοβολίας



Γραμμική διασπορά: η μεταβολή του μήκους κύματος ως συνάρτηση της απόστασης y κατά μήκος του εστιακού επιπέδου AB .

Σήμερα, **όλοι σχεδόν οι μονοχρωμάτορες λειτουργούν με ανακλαστικά φράγματα**. Είναι φθηνότερα, παρέχουν καλύτερο διαχωρισμό των μηκών κύματος για το ίδιο μέγεθος του στοιχείου διασποράς και παρέχουν **γραμμική διασπορά** κατά μήκος του εστιακού επιπέδου.



Στους μονοχρωμάτορες πρίσματος, τα μικρά μήκη κύματος διασπείρονται σε μεγαλύτερο βαθμό απ' όσο τα μεγαλύτερα (αυτό περιπλέκει κάπως το σχεδιασμό του οργάνου).

Χαρακτηριστικά ποιότητας των μονοχρωματόρων φραγμάτων

Η ποιότητα ενός μονοχρωμάτορα εξαρτάται από :

- την καθαρότητα της ακτινοβολίας που φθάνει στη σχισμή εξόδου
- την ικανότητά του να διακρίνει παρακείμενα μήκη κύματος
- τη συγκέντρωση της ισχύος της ακτινοβολίας
- το εύρος της φασματικής ταινίας

1. Φασματική καθαρότητα. Συνήθως η δέσμη εξόδου ενός μονοχρωμάτορα “μολύνεται” με μικρά ποσοστά από **παράσιτη ακτινοβολία** (stray radiation) μηκών κύματος διαφορετικών από τα επιλεγέντα.

Η ανεπιθύμητη αυτή ακτινοβολία προέρχεται από **ανάκλαση** της δέσμης πάνω σε διάφορα οπτικά τμήματα και τα εσωτερικά τοιχώματα του μονοχρωμάτορα.

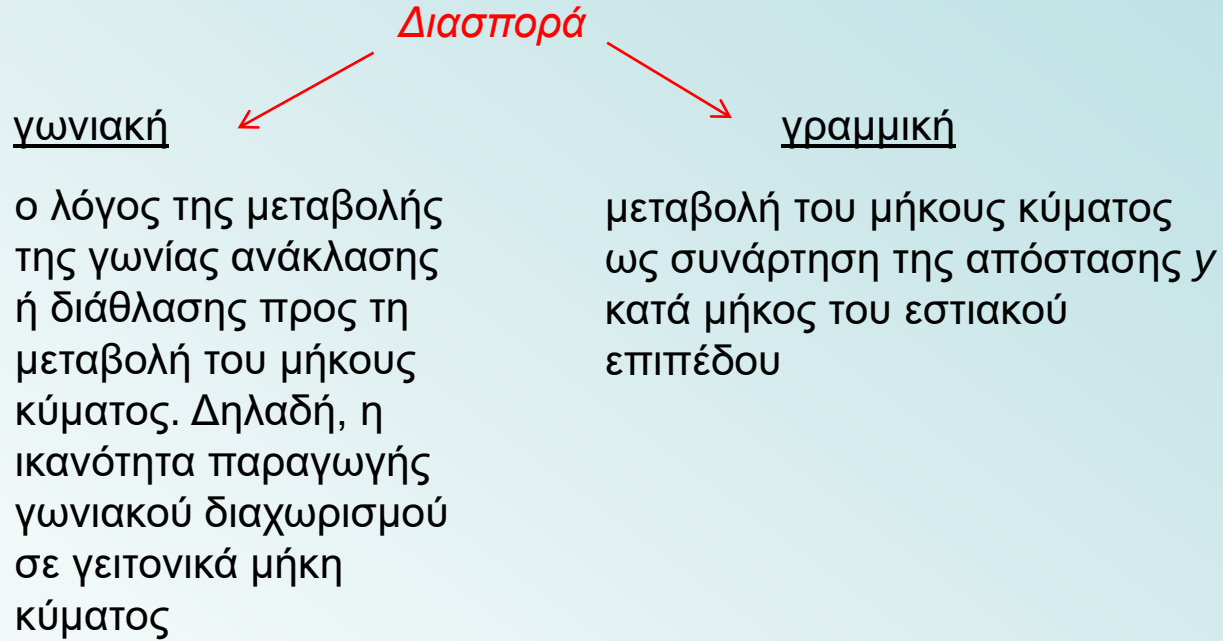
Ακτινοβολία **σκέδασης** είναι δυνατόν να προκληθεί από σωματίδια σκόνης στην ατμόσφαιρα ή επάνω στις επιφάνειες των οπτικών στοιχείων ενός μονοχρωμάτορα και να οδηγήσει σε εμφάνιση παράσιτης ακτινοβολίας στην έξοδο.

Γενικότερα, οι μη επιλεγείσες ακτινοβολίες μπορούν να ελαχιστοποιηθούν στην έξοδο του μονοχρωμάτορα με εισαγωγή διατάξεων παρεμπόδισής τους σε διάφορες θέσεις του μονοχρωμάτορα και με κάλυψη των εσωτερικών τοιχωμάτων του με μαύρο χρώμα.

Επιπλέον, ο μονοχρωμάτορας σφραγίζεται στην περιοχή των σχισμών με παράθυρα, τα οποία προλαμβάνουν την είσοδο σκόνης ή ατμών.

Παρά τις προφυλάξεις αυτές, **κάποιο ποσοστό παράσιτης ακτινοβολίας εξακολουθεί να εμφανίζεται στη σχισμή εξόδου**. Η παρουσία αυτής της παράσιτης ακτινοβολίας έχει μερικές φορές σοβαρές επιπτώσεις στην ακρίβεια των μετρήσεων της απορρόφησης ενός δείγματος.

2. Διασπορά στους μονοχρωμάτορες φράγματος. Η ικανότητα ενός μονοχρωμάτορα να διαχωρίσει διάφορα μήκη κύματος εξαρτάται από τη **διασπορά** του.



3. Διακριτική ισχύς ενός μονοχρωμάτορα. Η **διακριτική ισχύς** (resolving power) R ενός μονοχρωμάτορα αναφέρεται στο όριο της ικανότητάς του να διαχωρίζει παρακείμενα είδωλα που έχουν πολύ μικρή διαφορά μήκους κύματος. Το μέγεθος αυτό ορίζεται ως

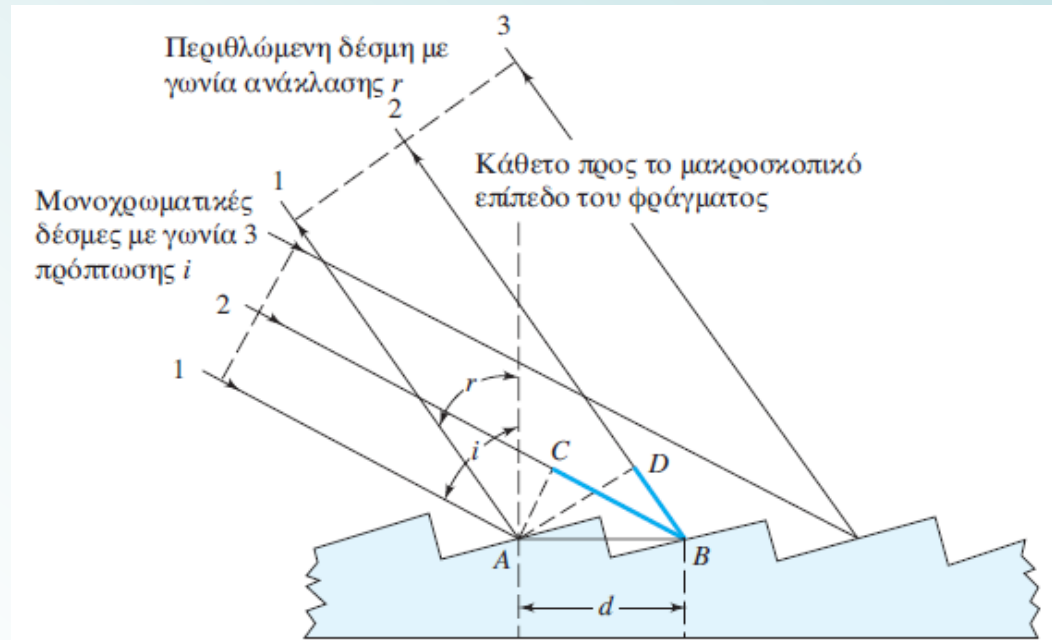
$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$

όπου λ είναι η μέση τιμή των μηκών κύματος των δύο ειδώλων και $\Delta\lambda$ η διαφορά τους. Λαμβάνει τιμές 10^3 έως 10^4 .

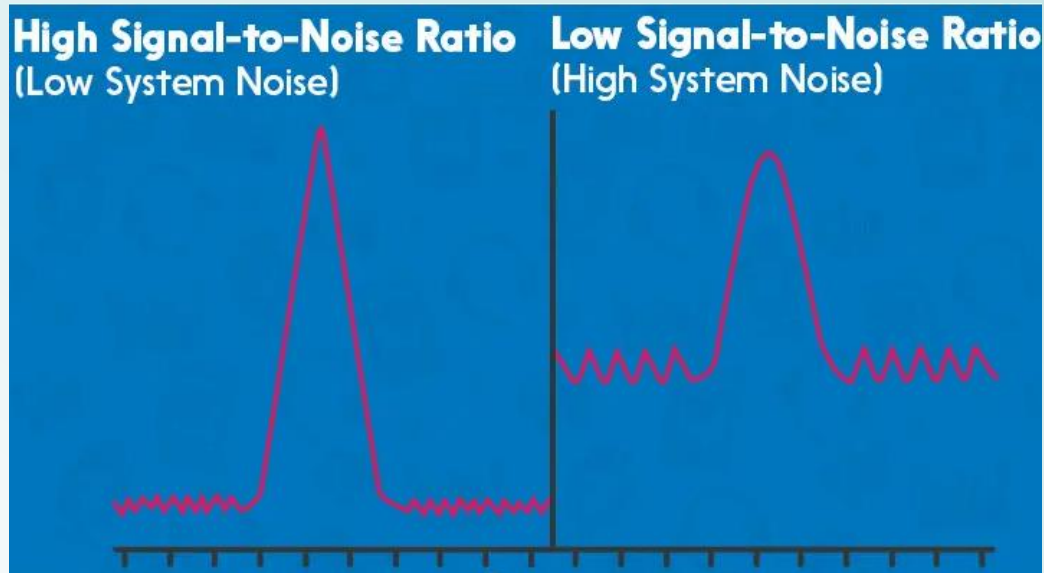
$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN$$

όπου n είναι η τάξη περίθλασης και N ο συνολικός αριθμός των χαραγών του φράγματος, οι οποίες δέχονται την ακτινοβολία που διέρχεται από τη σχισμή εισόδου.

Καλύτερη διακριτική ικανότητα επιτυγχάνεται όταν το φράγμα έχει μεγαλύτερο μήκος και η σταθερά d είναι μικρή.



4. Φωτοσυγκεντρωτική ισχύς μονοχρωμάτορα. Προκειμένου να αυξηθεί ο λόγος σήματος-προς-θόρυβο (S/N) ενός φασματοφωτόμετρου, είναι απαραίτητο, η ενέργεια της ακτινοβολίας η οποία φθάνει στον ανιχνευτή να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη.



5. Εύρος της φασματικής ταινίας

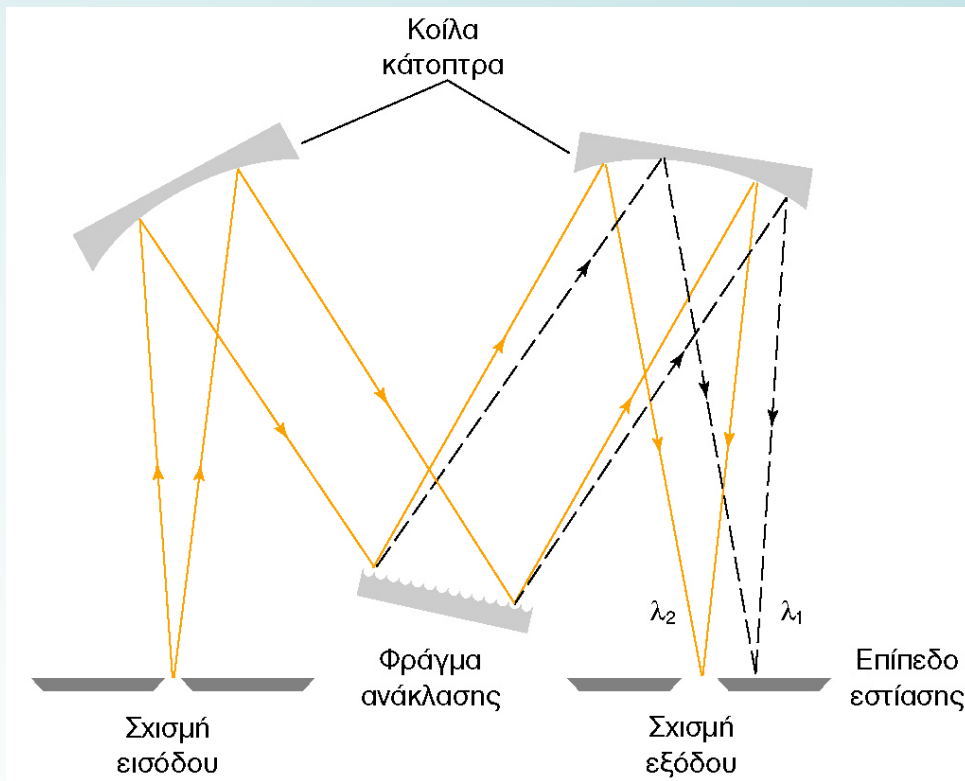
Σχετίζεται με το εύρος των σχισμών του μονοχρωμάτωρα

Σχισμές μονοχρωμάτορα

Οι **σχισμές** (slits) του μονοχρωμάτορα καθορίζουν, σε μεγάλο βαθμό, τα χαρακτηριστικά απόδοσης και την ποιότητά του. Οι “σιαγώνες” των σχισμών σχηματίζονται από δύο μεταλλικά ελάσματα που καταλήγουν σε οξείες ακμές.



Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στην παραλληλότητα μεταξύ των ακμών και στη διάταξή τους στο ίδιο επίπεδο. Σε ορισμένους μονοχρωμάτορες, το εύρος των σχισμών είναι μόνιμο, ενώ σε άλλους μπορεί να μεταβάλλεται με έναν μικρομετρικό μηχανισμό.



- Η σχισμή εισόδου ενός μονοχρώματα παίζει το ρόλο της πηγής ακτινοβολίας. Το είδωλο μιας μονοχρωματικής ακτινοβολίας εστιάζεται στο εστιακό επίπεδο επάνω στο οποίο βρίσκεται η σχισμή εξόδου.
- Εμφανίζεται μια σειρά ειδώλων, ως φωτεινές γραμμές σχήματος ορθογωνίου παραλληλογράμμου, πάνω στο εστιακό επίπεδο και κάθε μία από αυτές αντιστοιχεί σε δεδομένο μήκος κύματος.

➤ Ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος μπορεί να εστιασθεί στη σχισμή εξόδου με περιστροφή του στοιχείου διασποράς.

➤ Εάν οι σχισμές εισόδου και εξόδου έχουν το ίδιο μέγεθος (όπως συνήθως συμβαίνει), τότε θεωρητικά, το είδωλο της σχισμής εισόδου θα επικαλύψει ακριβώς τη σχισμή εξόδου, εφ' όσον επιλεγεί στον μονοχρώματα το συγκεκριμένο μήκος κύματος.

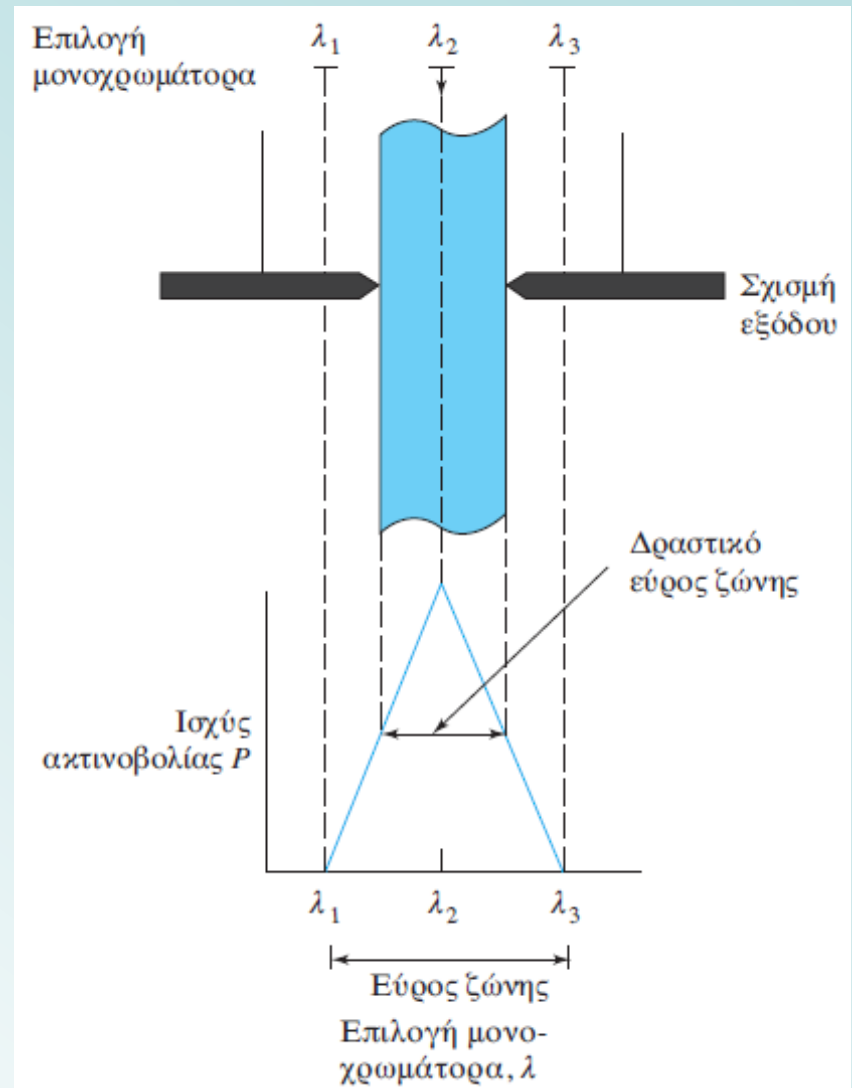
Επίδραση του εύρους της σχισμής στη διακριτική ικανότητα R

Εξετάζεται η περίπτωση κατά την οποία μονοχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος λ_2 φθάνει στη σχισμή εξόδου.

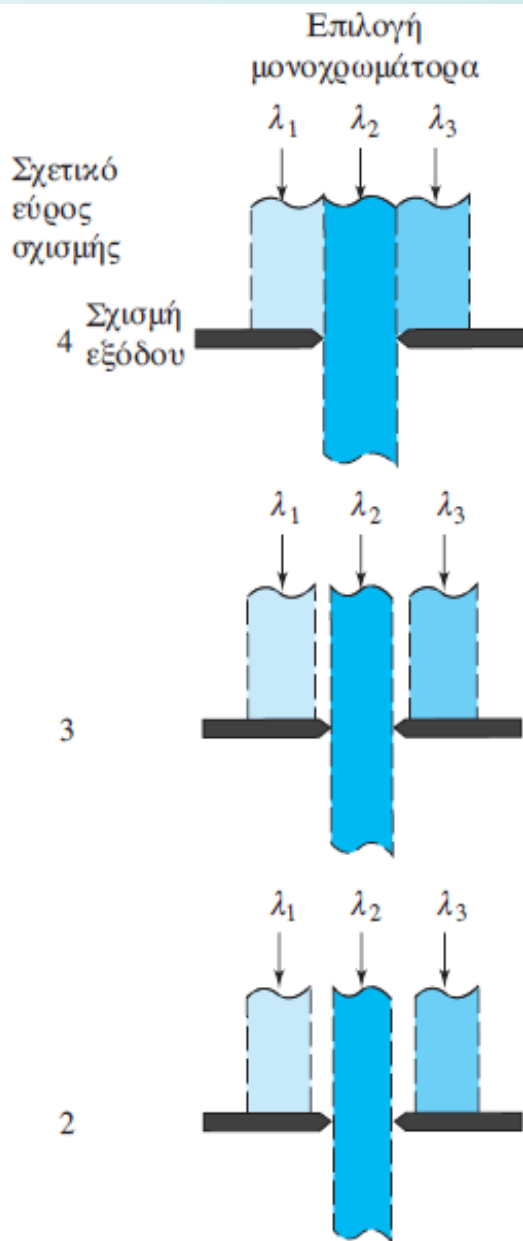
1. Στον μονοχρωμάτορα έχει επιλεγεί το μήκος κύματος λ_2 και οι δύο σχισμές έχουν το ίδιο ακριβώς εύρος.
2. Το είδωλο της σχισμής εισόδου επικαλύπτει ακριβώς τη σχισμή εξόδου.

Εάν στον μονοχρωμάτορα επιλεγούν τα μήκη κύματος λ_1 ή λ_3 , τότε το είδωλο λ_2 θα μετακινηθεί εντελώς εκτός της σχισμής.

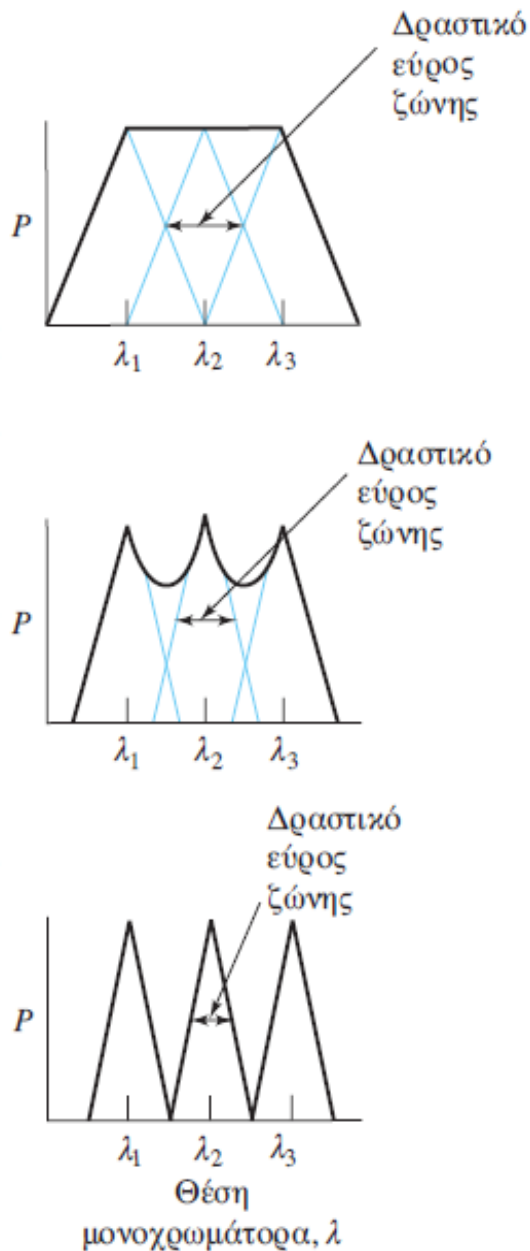
Το **δραστικό εύρος ζώνης** (effective bandwidth) ισούται με το μισό του εύρους ζώνης, όταν οι σχισμές έχουν το ίδιο μέγεθος.



Φωτισμός μιας σχισμής εξόδου με μονοχρωματική ακτινοβολία λ_2 για διάφορες θέσεις του μονοχρωμάτορα. Γράφημα της ισχύος της εξερχόμενης ακτινοβολίας ως συνάρτηση του μήκους κύματος, το οποίο επιλέχθηκε από τον μονοχρωμάτορα.

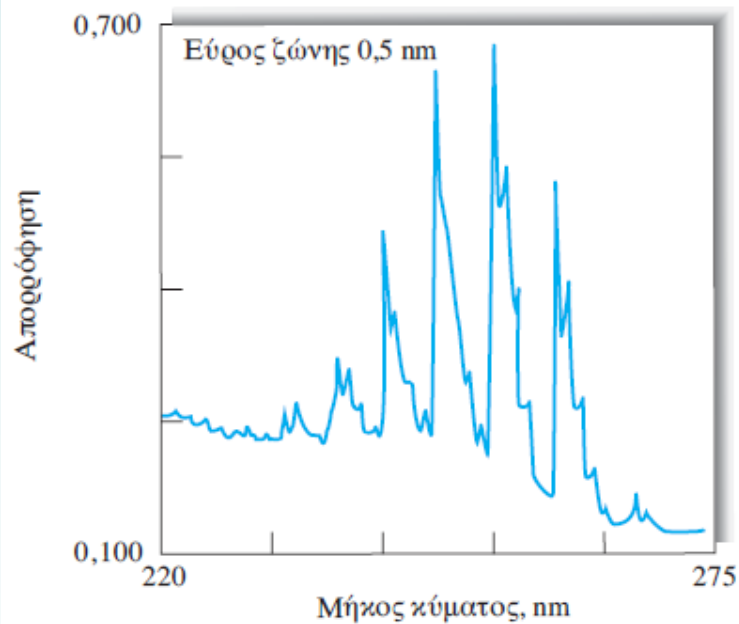


Ισχύς ακτινοβολίας P που διέρχεται από τη σχισμή εξόδου

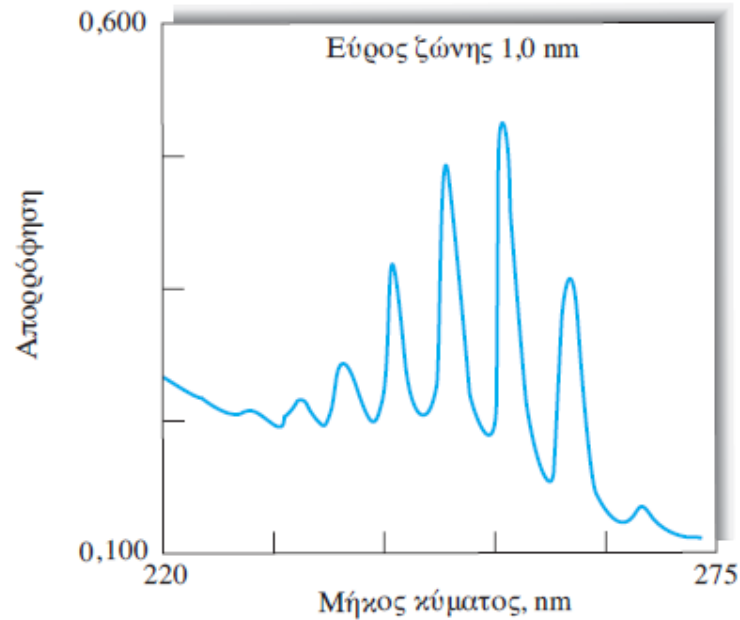


Επίδραση του εύρους της σχισμής στα φάσματα

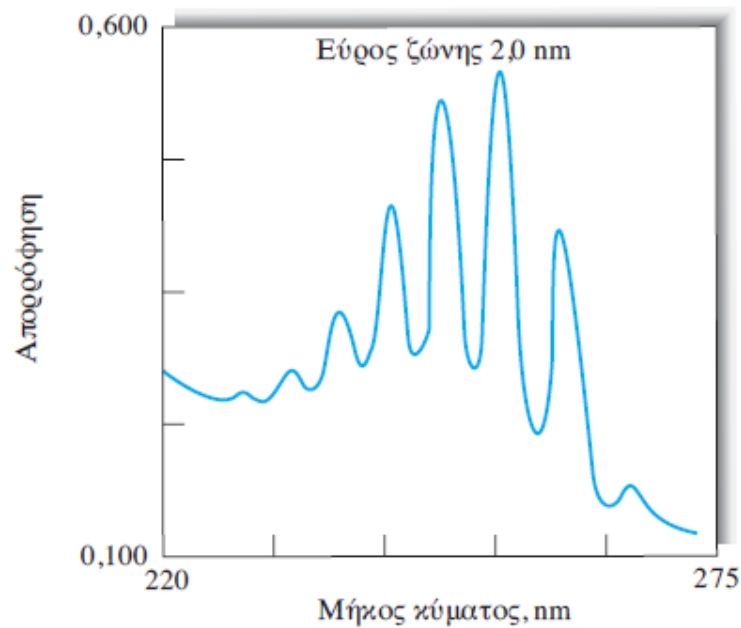
- Η σχισμή εξόδου φωτίζεται με δέσμες λ_1 , λ_2 και λ_3 . Οι τρεις γραμμές μηκών κύματος λ_1 , λ_2 και λ_3 ισοαπέχουν μεταξύ τους και έχουν την ίδια ένταση.
- Μετακίνηση της επιλογής στον μονοχρώματα προς οποιαδήποτε κατεύθυνση προκαλεί μείωση στην ένταση της διερχόμενης ακτινοβολίας λ_2 , αλλά αυξάνει την ένταση της μιας ή της άλλης γραμμής (λ_1 ή λ_3) κατά το ίδιο ποσοστό.
- Πλήρης διαχωρισμός δύο φασματικών κορυφών είναι δυνατός μόνο όταν το εύρος της σχισμής ρυθμισθεί στο μισό της διαφοράς των μηκών κύματος των δύο κορυφών.



(α)



(β)



(γ)

Επίδραση του εύρους ζώνης στις λεπτομέρειες του φάσματος ατμών βενζολίου: (α) 0,5 nm, (β) 1,0 nm, (γ) 2,0 nm.

Περισσότερες λεπτομέρειες του φάσματος γίνονται εμφανείς με το μικρότερο εύρος ζώνης.

Επιλογή εύρους σχισμής

- Το δραστικό εύρος ζώνης ενός μονοχρωμάτορα εξαρτάται από τη διασπορά του φράγματος ή του πρίσματος, καθώς και από το γεωμετρικό εύρος των σχισμών εισόδου και εξόδου.
- Οι περισσότεροι μονοχρωμάτορες διαθέτουν μηχανισμό μεταβολής του εύρους των σχισμών τους, ώστε να μπορεί με τον τρόπο αυτό να μεταβάλλεται και το εύρος ζώνης. Σε περίπτωση που απαιτείται μεγάλη διακριτική ικανότητα ή εξετάζονται πολύ στενές ζώνες απορρόφησης ή εκπομπής, οι σχισμές πρέπει να έχουν το ελάχιστο δυνατό εύρος.
- Μείωση του εύρους της σχισμής συνοδεύεται από μείωση της ισχύος της επιλεγόμενης ακτινοβολίας και η ακριβής μέτρησή της γίνεται δυσκολότερη (μείωση του εύρους σχισμής κατά 10 φορές μειώνει την ενέργεια της διερχόμενης ακτινοβολίας κατά 100 φορές, αφού αυτή είναι ανάλογη του τετραγώνου του εύρους σχισμής).

Συμπερασματικά:

στην ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιούνται μεγαλύτερες σχισμές απ' ότι

στην ποιοτική ανάλυση, όπου οι φασματικές λεπτομέρειες έχουν σημασία για την ταυτοποίηση ουσιών και συνεπώς, η σχισμή εξόδου πρέπει να όσο το δυνατόν μικρότερη.

ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

μετατρέπουν την ενέργεια ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό σήμα.

Ιδιότητες του ιδανικού μεταλλάκτη

1. να έχει υψηλό λόγο σήματος-προς-θόρυβο (S/N)
2. να παρουσιάζει σταθερή απόκριση για μεγάλη περιοχή μηκών κύματος
3. το ηλεκτρικό σήμα το οποίο παράγει θα πρέπει να είναι ανάλογο προς την ένταση της ακτινοβολίας P , να είναι δηλαδή

$$S = k P$$

4. να αποκρίνεται γρήγορα κι όταν δεν εκτίθεται σε ακτινοβολία το σήμα εξόδου να είναι μηδέν

Στην πράξη πολλοί μεταλλάκτες εμφανίζουν μια μικρή σταθερή απόκριση απουσία ακτινοβολίας, γνωστή ως **σκοτεινό ρεύμα** (dark current), οπότε

$$S = k P + d$$

όπου d το σκοτεινό ρεύμα

Τύποι μεταλλακτών ακτινοβολίας

Γενικοί τύποι μεταλλακτών ακτινοβολίας:

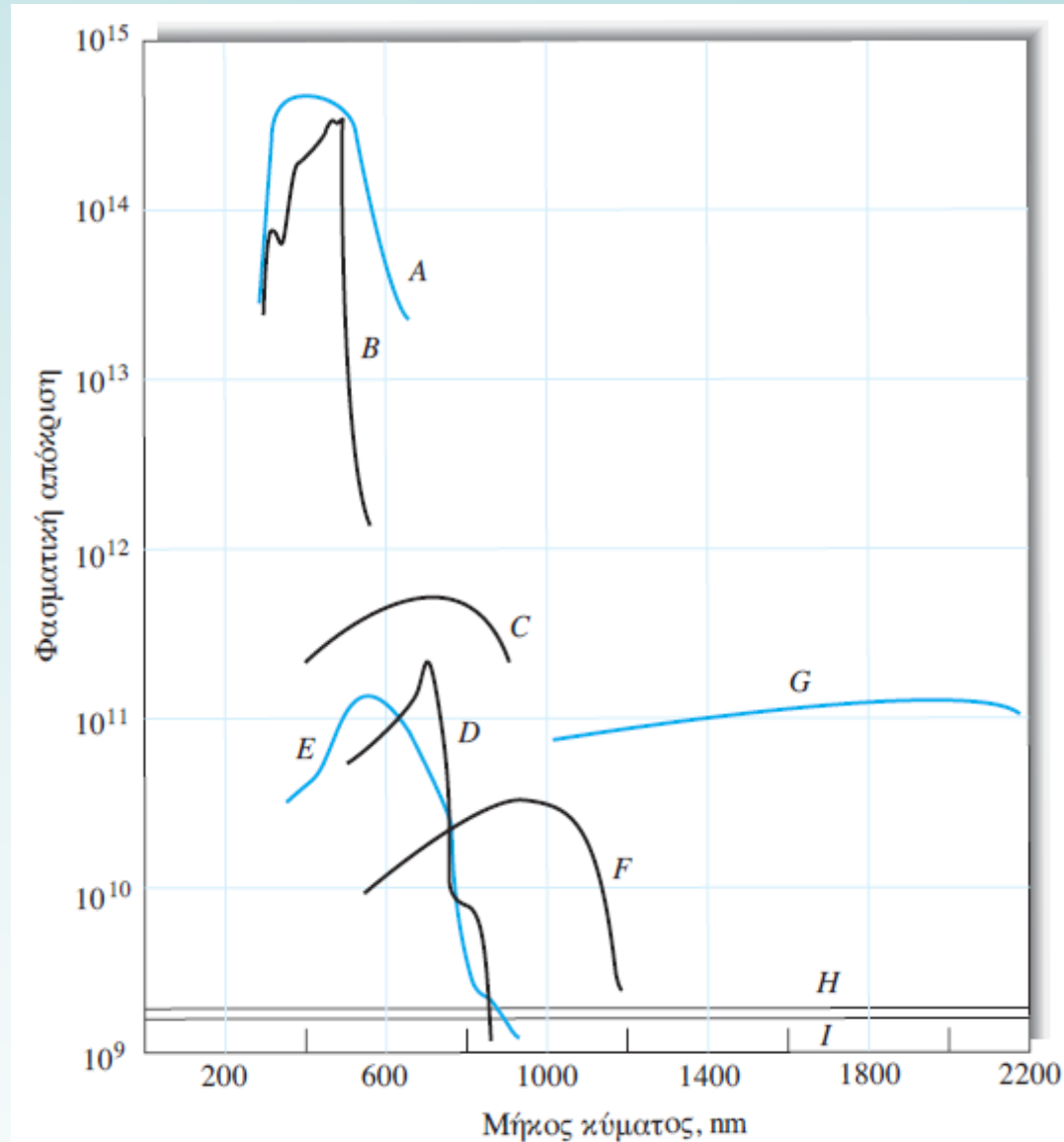
1. αποκρίνονται σε φωτόνια.

Καλούνται επίσης φωτοηλεκτρικοί και έχουν μια δραστική επιφάνεια, που μπορεί να απορροφήσει ακτινοβολία. Η απορροφούμενη ενέργεια προκαλεί εκπομπή ηλεκτρονίων και παραγωγή φωτορρεύματος.

Μειονεκτούν ως προς το ότι η απόκρισή τους εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

2. Μεταλλάκτες φωτοαγωγιμότητας. Η ακτινοβολία ανυψώνει ηλεκτρόνια στις ζώνες αγωγιμότητας του υλικού, με αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας.

3. Η σχετική ευαισθησία των θερμικών μεταλλακτών είναι ανεξάρτητη του μήκους κύματος αλλά σημαντικά χαμηλότερη από την ευαισθησία των φωτοηλεκτρικών μεταλλακτών.



Σχετική απόκριση διάφορων τύπων φωτοηλεκτρικών μεταλλακτών (A-G) και θερμικών μεταλλακτών (H,I)

Φωτοηλεκτρικοί μεταλλάκτες

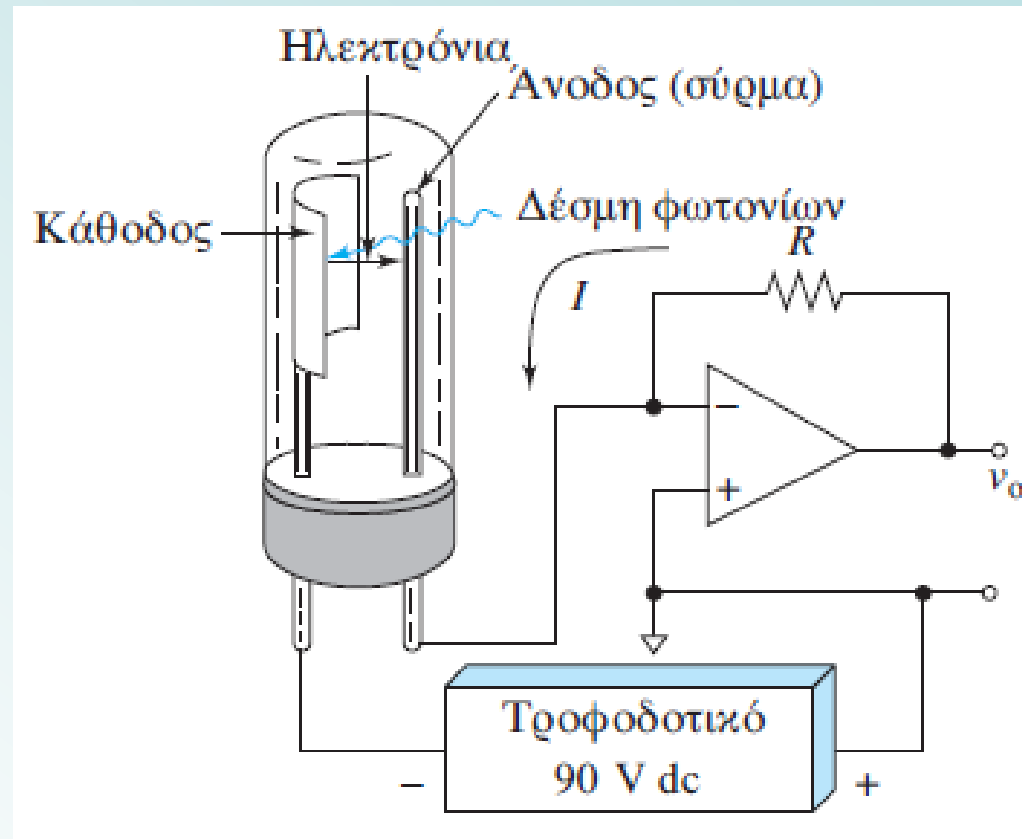
Φωτολυχνία κενού

Αποτελείται από μια ημικυλινδρική κάθοδο και μια άνοδο από σύρμα σφραγισμένα σε διαφανές περίβλημα, όπου υπάρχει κενό αέρα.

Η κοίλη επιφάνεια της (φωτο)καθόδου επικαλύπτεται με στρώμα φωτοευαίσθητου υλικού, το οποίο εκπέμπει ηλεκτρόνια όταν ακτινοβολείται.

Με εφαρμογή μιας διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια προσανατολίζονται και συλλέγονται στην άνοδο δημιουργώντας ένα φωτόρρευμα. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από τη φωτοευαίσθητη επιφάνεια είναι ανάλογος της ισχύος της προσπίπτουσας δέσμης ακτινοβολίας.

Ποικιλία φωτοευαίσθητων επιφανειών: κράματα Na/K/Cs/Sb), σκευάσματα, Ag/O/Cs, μίγματα Ga/In/As κλπ.

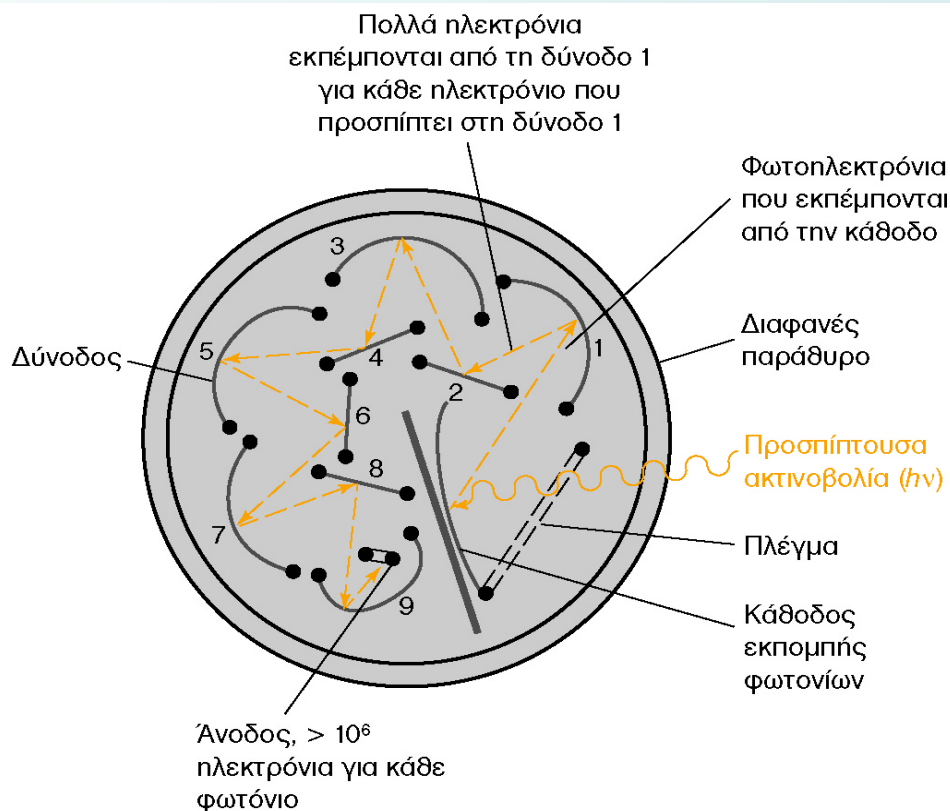


Φωτοπολλαπλασιαστής (photomultiplier tubes, PMTs)

Χρησιμοποιείται για τη μέτρηση ακτινοβολίας χαμηλής ισχύος.

Η σύσταση της φωτοκαθόδου είναι ίδια με αυτή των φωτολυχνιών και εκπέμπει ηλεκτρόνια κατά την ακτινοβόλησή της. Η λυχνία περιλαμβάνει επιπλέον ηλεκτρόδια τα οποία ονομάζονται **δύνοδοι** (BeO και MgO). Η δύνοδος 1 συνδέεται με δυναμικό κατά 90 V θετικότερο του δυναμικού της καθόδου, με συνέπεια τα φωτοηλεκτρόνια να επιταχύνονται προς αυτήν. Ο “καταρράκτης” των ηλεκτρονίων συλλέγεται τελικά από την άνοδο και το προκύπτον ρεύμα ενισχύεται ηλεκτρονικά και μετρείται.

Είναι υπερευαίσθητοι στην υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία και επιπλέον, χαρακτηρίζονται από μεγάλη ταχύτητα απόκρισης.



Θερμικοί μεταλλάκτες

Οι οπτικοί μεταλλάκτες, δεν είναι δυνατόν να εφαρμοσθούν, γενικά, στην υπέρυθρη περιοχή,

διότι *τα φωτόνια αυτής της περιοχής δεν διαθέτουν την απαιτούμενη ενέργεια για να προκαλέσουν φωτοεκπομπή ηλεκτρονίων.*

Για την περιοχή αυτή πρέπει να χρησιμοποιηθούν θερμικοί μεταλλάκτες.

Θερμοστοιχείο

Η ακτινοβολία προσπίπτει και απορροφάται από στρώμα μέλανος σώματος και ακολουθεί μέτρηση της προκαλούμενης ανύψωσης της θερμοκρασίας. *Τα επίπεδα ισχύος της ακτινοβολίας μιας τυπικής υπέρυθρης δέσμης είναι χαμηλά και για τον λόγο αυτό η θερμοχωρητικότητα ($C = \Delta Q / \delta T$) του στοιχείου πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη ώστε να υπάρξει ανιχνεύσιμη μεταβολή θερμοκρασίας.*

Στις καλύτερες περιπτώσεις, οι παρατηρούμενες θερμοκρασιακές μεταβολές είναι της τάξης των μερικών χιλιοστών του βαθμού kelvin.

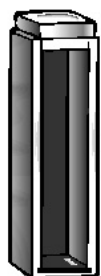
Θερμοζεύγος

Σχηματίζεται από την ένωση με σύντηξη τμημάτων δύο διαφορετικών μετάλλων (Constantan: 55% Cu, 45% Ni). Η ένωση, όταν θερμανθεί, παράγει μία μικρή τάση και ένα σχετικό προς αυτή ρεύμα ανάλογο προς τη θερμοκρασία της ένωσης. Η έξοδος του θερμοζεύγους που λαμβάνεται από τις ελεύθερές του άκρες εφαρμόζεται σε μία ένδειξη όπως ένα μιλιβολτόμετρο.

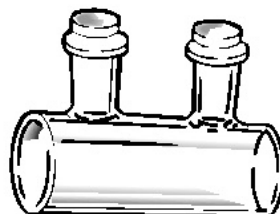
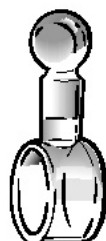
Ένας καλά σχεδιασμένος θερμικός μεταλλάκτης δίνει μετρήσιμο αναλυτικό σήμα ακόμη και για διαφορές θερμοκρασίας της τάξης των 10^{-6} K.

ΥΠΟΔΟΧΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

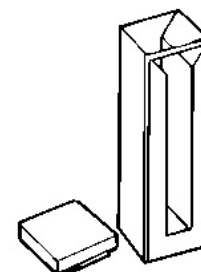
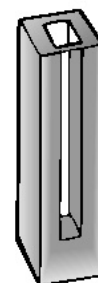
Συνήθως
πάχους
1 cm



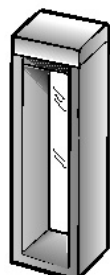
Κυλινδρικές



Μικροκυψελίδες



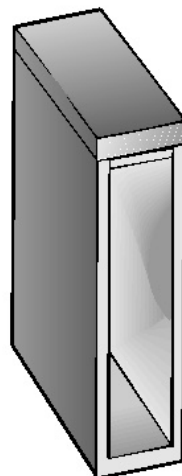
Πάχους
5 mm



Πάχους
1 mm



Πάχους 20 mm



Ροής



Θερμική



ΥΠΟΔΟΧΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Οι **κυψελίδες** (cuvettes) που περιέχουν το δείγμα ή τον διαλύτη, πρέπει να κατασκευάζονται από υλικό το οποίο επιτρέπει τη διέλευση της ακτινοβολίας της περιοχής εργασίας.

Για εργασία στην υπεριώδη περιοχή (κάτω από τα 350 nm) απαιτούνται κυψελίδες από χαλαζία ή τηγμένη πυριτία. Και τα δύο υλικά είναι διαπερατά από ορατή και υπέρυθρη ακτινοβολία μέχρι τα 3 μm .

Για την περιοχή 350 έως 2000 nm μπορεί να χρησιμοποιηθεί και απλή πυριτική ύαλος. Για την ορατή περιοχή έχουν χρησιμοποιηθεί και πλαστικές κυψελίδες.

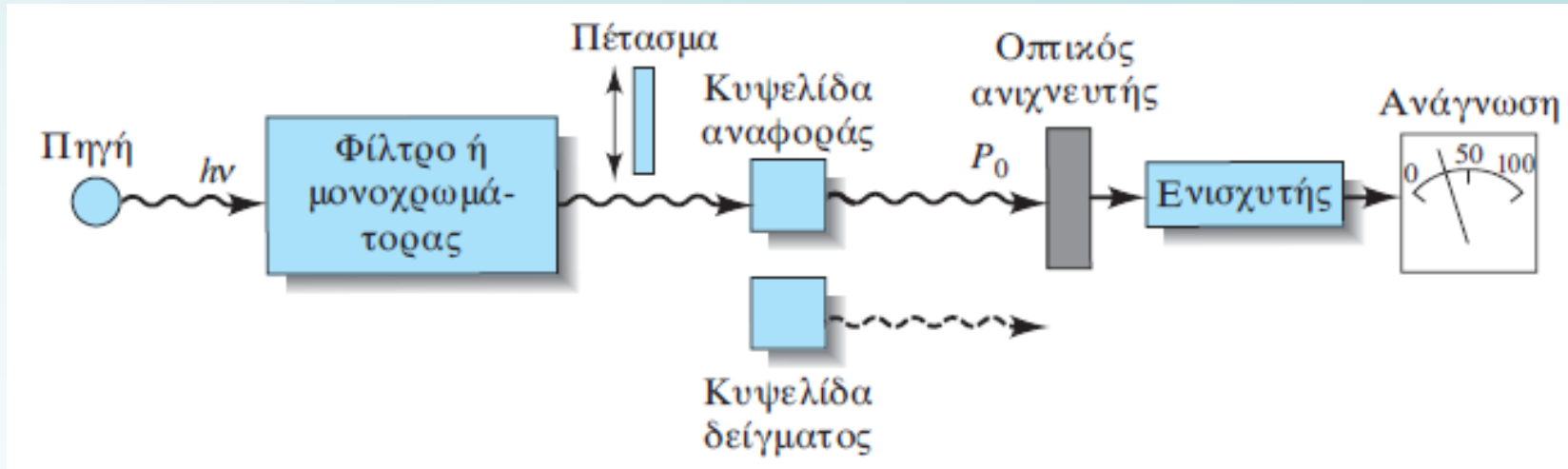
Οι κυψελίδες πρέπει να έχουν παράθυρα εντελώς κάθετα προς τη διεύθυνση της δέσμης, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι απώλειες από ανακλάσεις.

Η συνηθέστερη οπτική διαδρομή για μελέτες στο υπεριώδες και ορατό είναι 1 cm. Άλλες οπτικές διαδρομές, από 0,1 cm (και μικρότερες) μέχρι 10 cm, υπάρχουν στο εμπόριο και διατίθενται ζεύγη από ακριβώς “ταιριασμένες” (matched) κυψελίδες.

Η ποιότητα των πειραματικών δεδομένων εξαρτάται πολύ από τον τρόπο χρήσης και συντήρησης των κυψελίδων:

1. Προσεκτικός καθαρισμός των κυψελίδων πριν και μετά τη χρήση τους.
2. Δεν πρέπει να στεγνώνονται με θέρμανση σε φούρνο ή σε φλόγα, επειδή υπάρχει κίνδυνος φυσικής τους καταστροφής ή μεταβολής της οπτικής τους διαδρομής.

Όργανα απλής (ή μονής) δέσμης



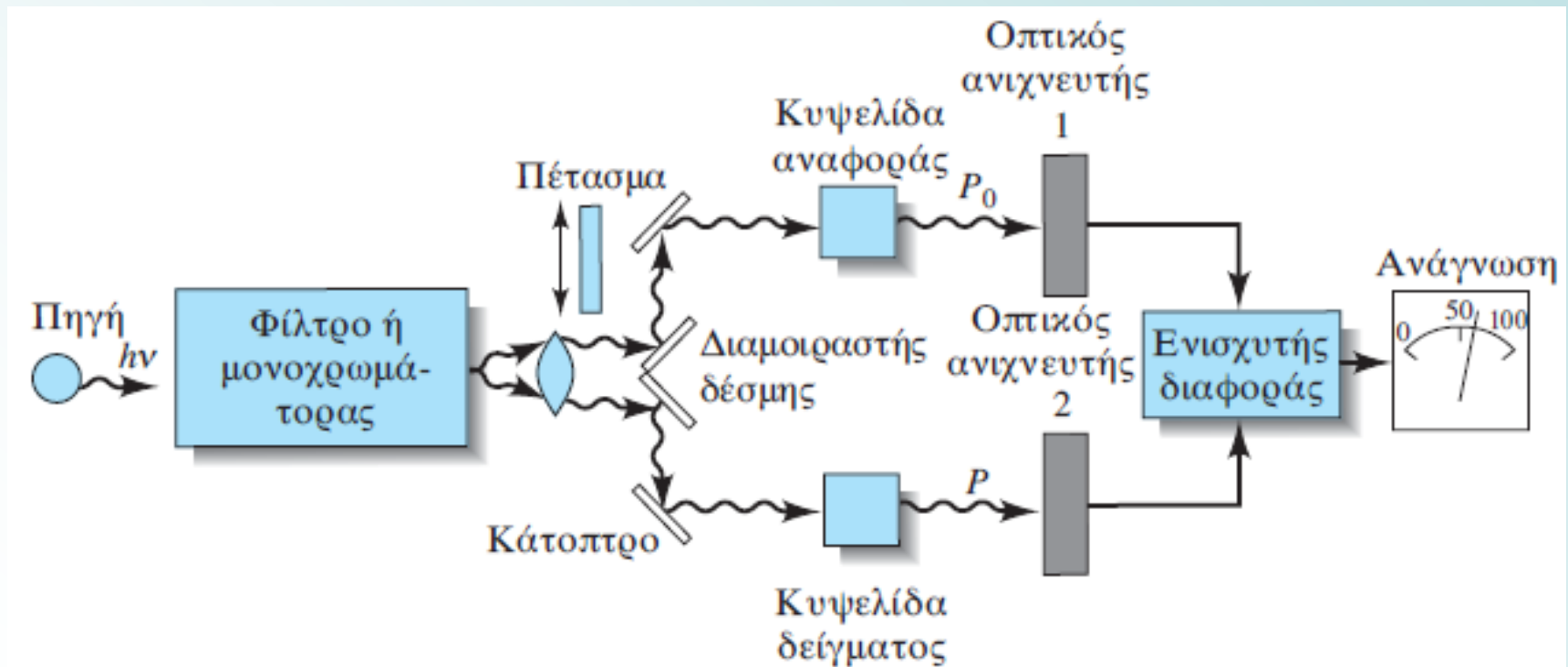
Αποτελούνται από μια πηγή ακτινοβολίας, ένα φίλτρο ή μονοχρωμάτορα για επιλογή του μήκους κύματος, ταιριασμένες κυψελίδες, έναν μεταλλακτή και μία συσκευή ανάγνωσης του αναλυτικού σήματος.

Όργανα διπλής δέσμης

Τα περισσότερα σύγχρονα φωτόμετρα και φασματοφωτόμετρα είναι όργανα **διπλής δέσμης** (double-beam).

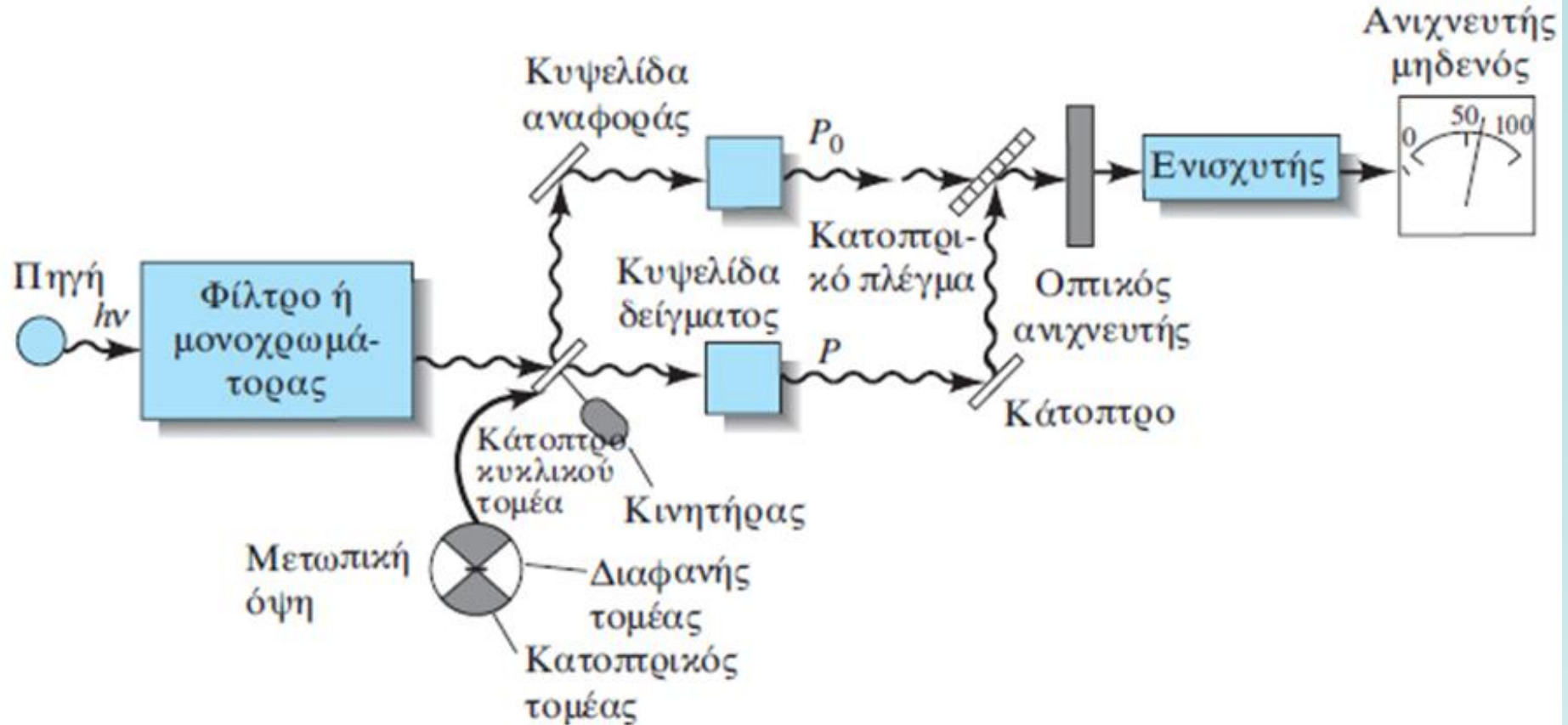
Μία από τις δέσμες διέρχεται από το διάλυμα αναφοράς και φθάνει στον φωτομεταλλάκτη και παράλληλα η δεύτερη περνά από το δείγμα και φθάνει σε έναν δεύτερο φωτομεταλλάκτη ίδιο με τον προηγούμενο.

Τα σήματα από τους φωτομεταλλάκτες ενισχύονται και ο λόγος τους (ή ο λογάριθμος του λόγου τους) προσδιορίζεται με ηλεκτρονικά μέσα και παρουσιάζεται στο όργανο ανάγνωσης.

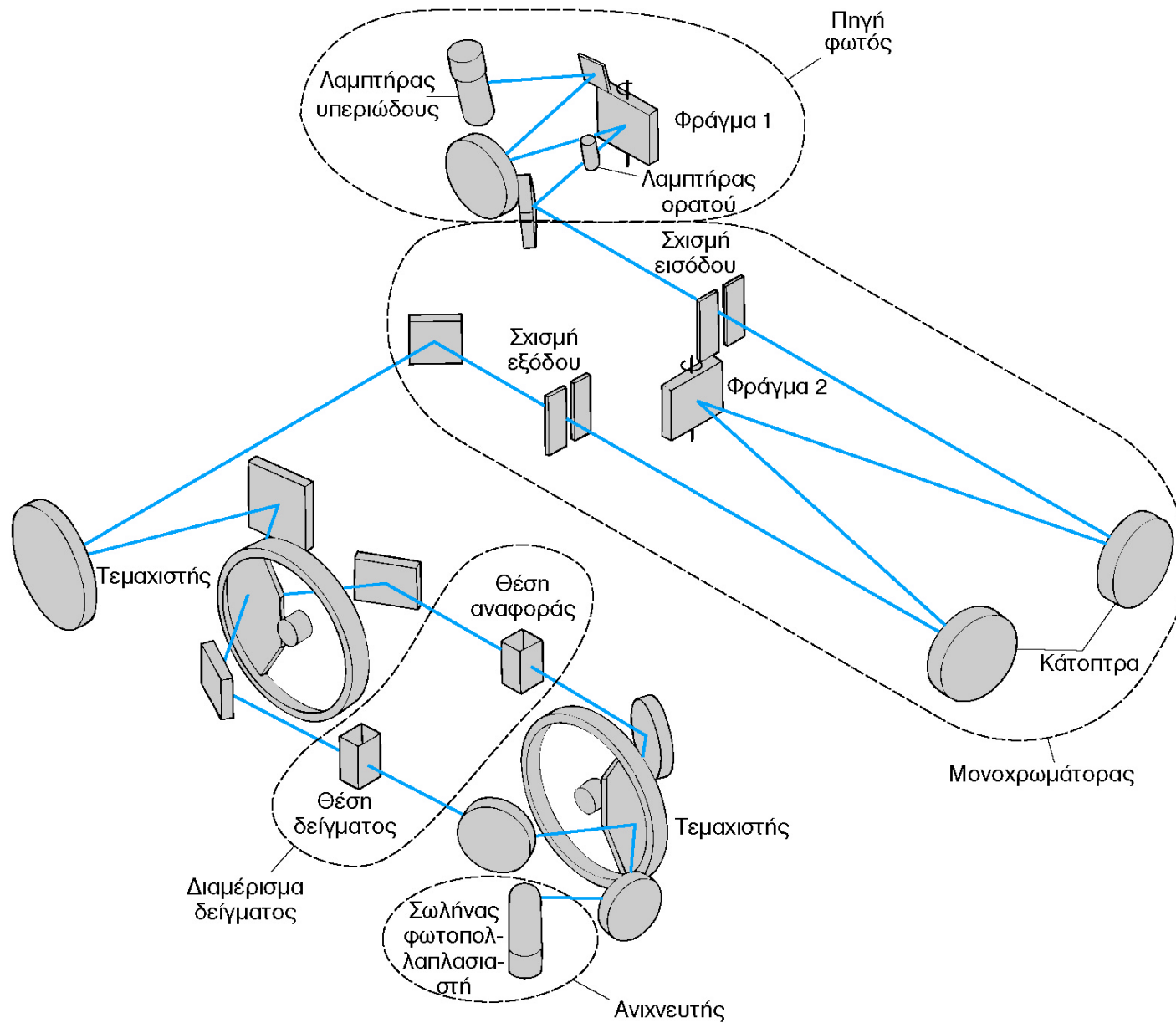


Όργανο διπλής δέσμης-**χώρου**, στο οποίο οι δύο δέσμες σχηματίζονται στον χώρο με ένα κάτοπτρο σχήματος V που ονομάζεται **διαμοιραστής δέσμης** (beam splitter).

Δεύτερος τύπος οργάνου διπλής δέσμης: Οι δέσμες χωρίζονται χρονικά με ένα περιστρεφόμενο δίσκο με κατοπτρικούς και διαφανείς τομείς.



Η αρχική δέσμη διέρχεται εναλλάξ από την κυψελίδα δείγματος και την κυψελίδα αναφοράς. Η δέσμη ακτινοβολίας τεμαχίζεται πολλές φορές ανά δευτερόλεπτο κι έτσι στον ανιχνευτή φτάνει ένα οπτικό σήμα με εναλλασσόμενη ισχύ P_0 και P



Φασματοφωτόμετρο απλής δέσμης vs διπλής δέσμης

Ένα φασματοφωτόμετρο απλής δέσμης δεν είναι εύχρηστο διότι:

- το δείγμα και το διάλυμα αναφοράς (τυφλό) θα πρέπει να τοποθετούνται στο χώρο μέτρησης το ένα μετά το άλλο.
- για μετρήσεις σε πολλά μήκη κύματος το διάλυμα αναφοράς πρέπει να μετριέται σε κάθε μήκος κύματος χωριστά.
- δεν είναι κατάλληλο για τη μέτρηση της απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου (π.χ. κινητικές) καθώς διολισθαίνουν τόσο η ένταση της πηγής όσο και η απόκριση του ανιχνευτή.

Μεθοδολογικές λεπτομέρειες στη φασματομετρική ανάλυση

Στα πρώτα βήματα μιας φωτομετρικής (ή φασματοφωτομετρικής ανάλυσης) περιλαμβάνεται ο καθορισμός των βέλτιστων συνθηκών και η κατασκευή μιας καμπύλης αναφοράς, η οποία συνδέει την απορρόφηση με τη συγκέντρωση.

1. Επιλογή μήκους κύματος

Οι φασματοφωτομετρικές μετρήσεις πραγματοποιούνται συνήθως σε μήκος κύματος, το οποίο αντιστοιχεί σε μια κορυφή απορρόφησης, επειδή

- εκεί η μεταβολή της απορρόφησης ανά μονάδα συγκέντρωσης είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα να έχουμε τη μεγαλύτερη ευαισθησία.
- στην περιοχή του μεγίστου, η καμπύλη απορρόφησης μπορεί να θεωρηθεί ως πρακτικά ανεξάρτητη από το μήκος κύματος και επομένως αναμένονται μικρότερες αποκλίσεις από τον νόμο του Beer.
- οι μετρήσεις στο μέγιστο είναι λιγότερο ευαίσθητες σε τυχαία σφάλματα που μπορεί να προκύψουν από την αδυναμία ακριβούς αναπαραγωγής του ίδιου μήκους κύματος.

2. Παράμετροι που επηρεάζουν την απορρόφηση

Το φάσμα απορρόφησης μιας ουσίας επηρεάζεται από τη φύση του διαλύτη, το pH του διαλύματος, τη θερμοκρασία, τις συγκεντρώσεις των ηλεκτρολυτών και των παρεμποδίσεων. Οι τιμές των παραπάνω πρέπει να ρυθμίζονται έτσι ώστε μικρές μεταβολές στην τιμή τους να μην επηρεάζουν τη μετρούμενη απορρόφηση.

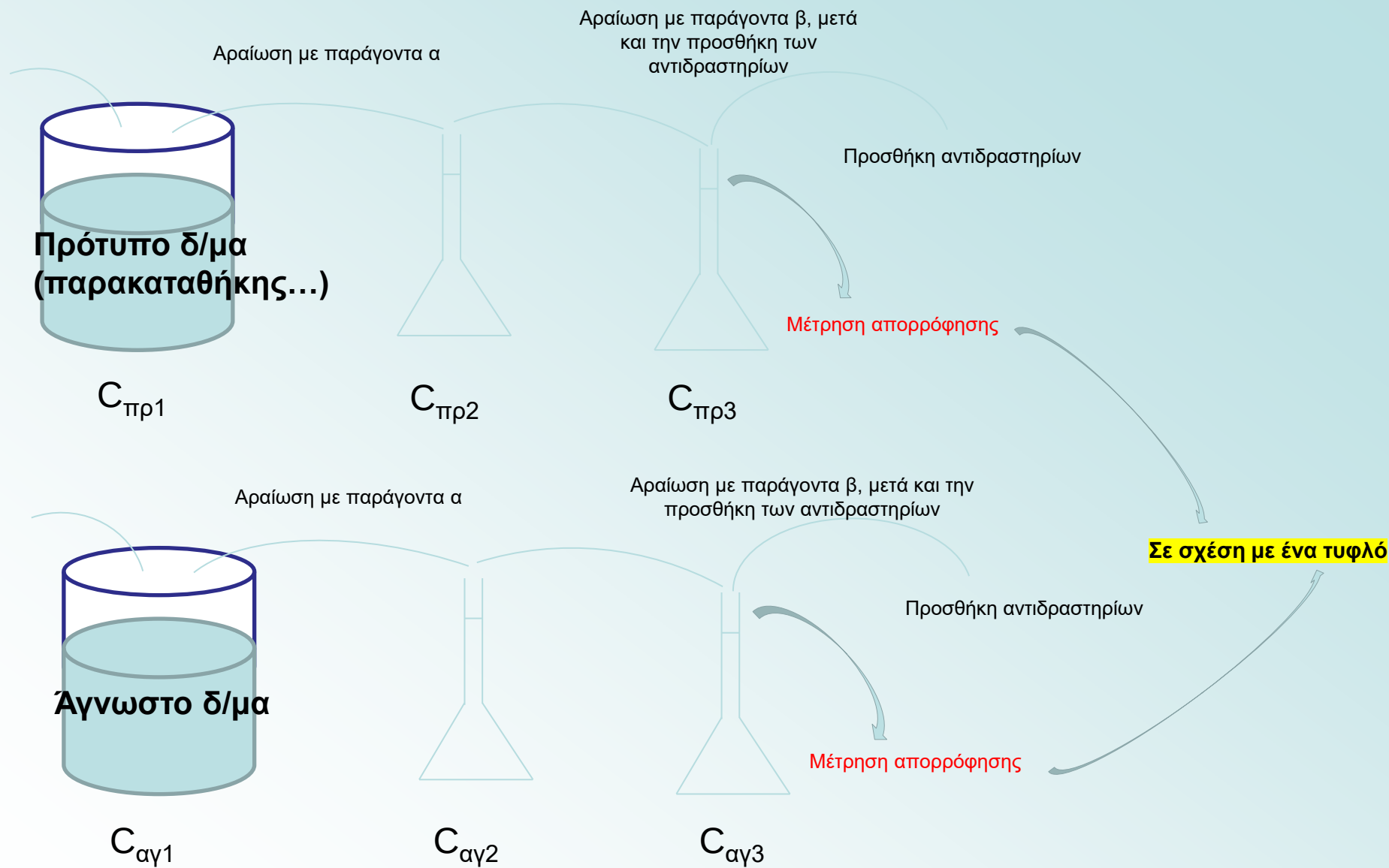
3. Καθαρισμός και χρήση των κυψελίδων

Για ακριβείς φασματοφωτομετρικές αναλύσεις απαιτούνται αντικρυσμένες (ταιριασμένες) κυψελίδες, υψηλής ποιότητας. Σημαντική είναι η χρησιμοποίηση ενδεδειγμένων τρόπων καθαρισμού και στεγνώματος των κυψελίδων.

4. Καθορισμός της σχέσης μεταξύ απορρόφησης και συγκέντρωσης

Θα πρέπει να κατασκευασθεί μια καμπύλη αναφοράς με πρότυπα διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων, που περιβάλλουν τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις των αγνώστων δειγμάτων. Σε κάποιες περιπτώσεις, μπορούμε να υποθέσουμε ότι η απορρόφηση υπακούει στο νόμο Beer και να χρησιμοποιήσουμε μόνο ένα πρότυπο για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης και του συντελεστή γραμμομοριακής απορροφητικότητας.

Οι αναλυτικοί υπολογισμοί **δεν πρέπει ποτέ** να βασίζονται σε τιμές γραμμομοριακής απορροφητικότητας από τη βιβλιογραφία.



$$\begin{aligned}
 A_{\pi\rho 3} &= \epsilon b C_{\pi\rho 3} \quad \text{και} \quad A_{\pi\rho 3} = \epsilon b C_{\pi\rho 2} / \beta = \epsilon b C_{\pi\rho 1} / \alpha\beta \\
 A_{\alpha\gamma 3} &= \epsilon b C_{\alpha\gamma 3} \quad \text{και} \quad A_{\alpha\gamma 3} = \epsilon b C_{\alpha\gamma 2} / \beta = \epsilon b C_{\alpha\gamma 1} / \alpha\beta
 \end{aligned}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Ο Fe(III) σχηματίζει σύμπλοκο με το θειοκυανικό ιόν που έχει τον χημικό τύπο Fe(SCN)^{2+} . Το σύμπλοκο έχει μέγιστο απορρόφησης στα 470 nm. Ένα δείγμα επιφανειακού νερού αναλύθηκε σύμφωνα με τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα (οι όγκοι εκφράζονται σε ml):

Διάλυμα	Δείγμα	Οξειδωτικό	Fe(II) 2,75 ppm	KSCN 0,05 M	H ₂ O	Απορρόφηση στα 470 nm (1 cm)
1	0	5,00	5,00	20,00	70,00	0,549
2	50,00	5,00	0,00	20,00	25,00	0,231

Να υπολογιστεί η συγκέντρωση του Fe στο δείγμα σε ppm.

Διάλυμα	Δείγμα	Οξειδωτικό	Fe(II) 2,75 ppm	KSCN 0,05 M	H ₂ O	Απορρόφηση στα 470 nm (1 cm)
1	0	5,00	5,00	20,00	70,00	0,549
2	50,00	5,00	0,00	20,00	25,00	0,231

Μπορώ να δουλέψω με ποσότητες:

Τα 5 ml δ/τος Fe περιέχουν 0,01375 mg Fe και δίνουν απορρόφηση 0,549

Πόσα mg Fe (X?) δίνουν “ 0,231

Προκύπτουν 0,00578 mg, τα οποία βρίσκονται σε 100 ml τελικού διαλύματος αλλά και στα 50 ml δείγματος (αρχικού). Άρα, στα 1000 ml δείγματος περιέχονται 0,1157 mg. Δηλ. η συγκέντρωση του Fe είναι **0,1157 ppm**.

Μπορώ να δουλέψω με όγκους (δηλ. συγκεντρώσεις):

Τα 0,01375 mg βρίσκονται σε 100 ml δ/τος. Άρα η συγκέντρωση Fe είναι 0,1375 mg/l.

Τα 0,1375 mg/l Fe δίνουν απορρόφηση 0,549

Πόσα mg/l Fe (X?) δίνουν απορρόφηση 0,231

Άρα $X = 0,057855 \text{ mg/l}$. Η συγκέντρωση αυτή αφορά το διάλυμα δείγματος των 100 ml. Για το δείγμα των 50 ml από το οποίο προήλθε το προηγούμενο διάλυμα, η συγκέντρωση είναι διπλάσια.

Δηλ. **0,1157 ppm** (νόμος αραιώσεων)

Αν είχα περισσότερα πρότυπα διαλύματα

Διάλυμα	Δείγμα	Οξειδωτικό	Fe(II) 2,75 ppm	KSCN 0,05 M	H ₂ O	Απορρόφηση στα 470 nm (1 cm)
1	0	5,00	1,00	20,00	74,00	0,112
2	0	5,00	2,50	20,00	72,50	0,264
3	0	5,00	5,00	20,00	70,00	0,549
4	0	5,00	8,00	20,00	67,00	0,874
5	50,00	5,00	0,00	20,00	25,00	0,231

- Κατασκευή της καμπύλης αναφοράς
- Υπολογισμός της συγκέντρωσης αγνώστου

Συγκεντρώσεις Fe στα πρότυπα διαλύματα των 100 ml: 0,02750 ppm, 0,06875 ppm, 0,13750 ppm, 0,22000 ppm

Εξίσωση ευθείας: $A = 3,9733 C_{Fe} - 0,0007$ $R^2 = 0,9994$

$C_{αγν} = 0,05831 \text{ mg/l}$

Η συγκέντρωση αυτή αφορά το διάλυμα δείγματος των 100 ml. Για το δείγμα των 50 ml από το οποίο προήλθε το προηγούμενο διάλυμα, η συγκέντρωση είναι διπλάσια.

Δηλ. **0,1166 ppm** (νόμος αραιώσεων)

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Ο Fe(III) σχηματίζει σύμπλοκο με το θειοκυανικό ιόν που έχει τον χημικό τύπο Fe(SCN)^{2+} . Το σύμπλοκο έχει μέγιστο απορρόφησης στα 470 nm. Ένα δείγμα επιφανειακού νερού αναλύθηκε σύμφωνα με τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα (οι όγκοι εκφράζονται σε ml):

Διάλυμα	Δείγμα	Οξειδωτικό	Fe(II) 2,75 ppm	KSCN 0,05 M	H ₂ O	Απορρόφηση στα 470 nm (1 cm)
1	50,00	5,00	5,00	20,00	20,00	0,549
2	50,00	5,00	0,00	20,00	25,00	0,231

Να υπολογιστεί η συγκέντρωση του Fe στο δείγμα σε ppm.