

ΦΩΤΑΥΓΕΙΑ

Είναι η εκπομπή φωτός λόγω της διεγερμένης κατάστασης ενός μορίου (φθορισμός, φωσφορισμός, χημειοφωταύγεια).

Παράγοντες που επηρεάζουν τον φθορισμό και τον φωσφορισμό

Η μοριακή δομή και το χημικό περιβάλλον.
Καθορίζουν και την ένταση της εκπομπής.

Κβαντική απόδοση (quantum yield): ο λόγος του αριθμού των μορίων τα οποία φωταυγάζουν προς τον ολικό αριθμό των διεγερμένων μορίων.

Για μόρια που έχουν υψηλά επίπεδα φθορισμού (π.χ. η φλουορεσκεΐνη), η κβαντική απόδοση πλησιάζει, υπό ορισμένες συνθήκες, τη μονάδα.

Ουσίες που δεν φθορίζουν αισθητά, έχουν τιμές κβαντικής απόδοσης που πλησιάζουν το μηδέν.

Αποδιέγερση με φθορισμό και φωσφορισμό

Εκπομπή φθορισμού και φωσφορισμού:

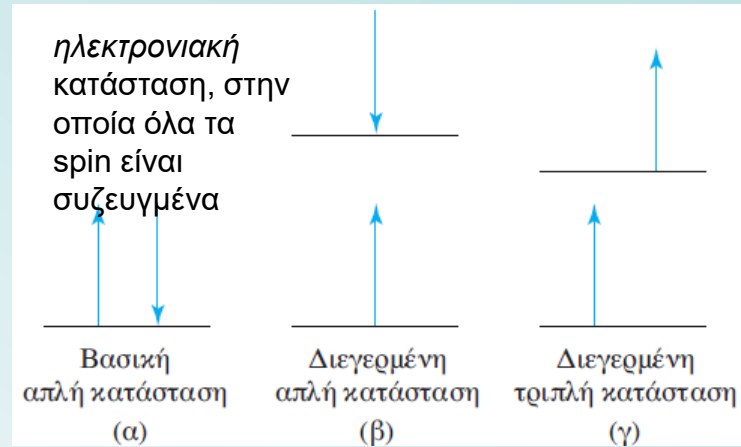
τα μόρια διεγείρονται με απορρόφηση δέσμης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και επιστρέφουν στη θεμελιώδη κατάσταση με εκπομπή ακτινοβολίας.

Η **απορρόφηση** ενός φωτονίου είναι ταχύτατη. Ο μηχανισμός απαιτεί χρόνο της τάξης του 10^{-14} έως 10^{-15} s.

Αντίθετα, η **εκπομπή** συμβαίνει με σημαντικά βραδύτερο ρυθμό.

Ο μέσος χρόνος μετάπτωσης από τριπλή σε απλή είναι μεγαλύτερος (10^{-4} s έως s) του αντίστοιχου απλής-απλής μετάπτωσης ($\sim 10^{-8}$ s).

φθορισμός: συμπληρώνεται μέσα σε 10^{-5} s από τη διέγερση.



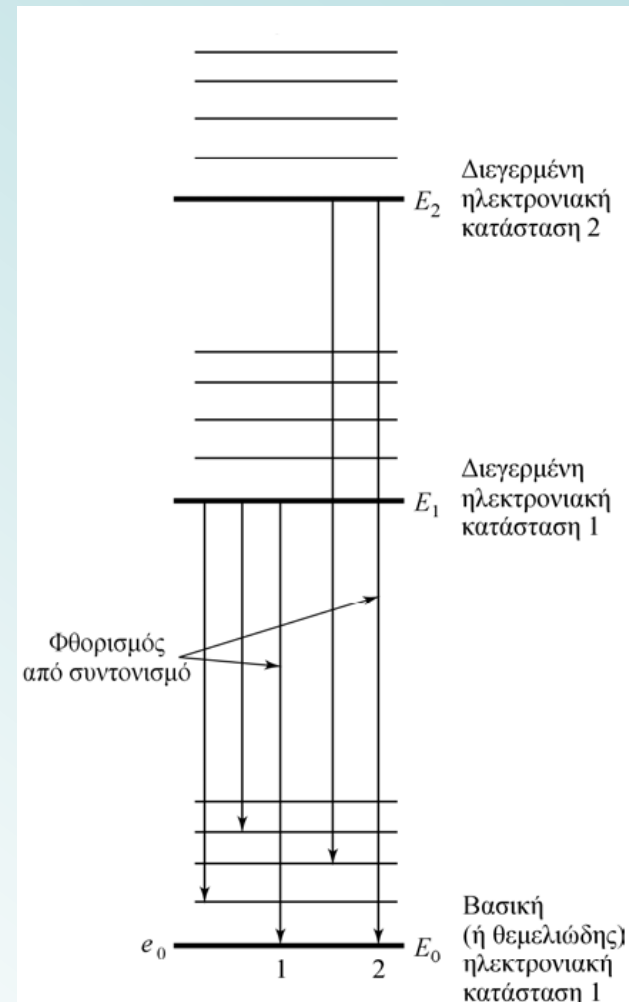
Στην απλή βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση (α) μορίου, οι στροφορμές είναι πάντα συζευγμένες. Αν οι στροφορμές στις διεγερμένες καταστάσεις παραμένουν συζευγμένες (β), το μόριο βρίσκεται σε διεγερμένη απλή κατάσταση. Αν οι στροφορμές αποσυζευχθούν (γ), το μόριο βρίσκεται σε διεγερμένη τριπλή κατάσταση.

φωσφορισμός: χρόνοι μεγαλύτεροι από 10^{-5} s έως λεπτά ή ώρες μετά τη διακοπή της ακτινοβολίας.

Μηχανισμοί αποδιέγερσης

φθορισμός συντονισμού: η εκπεμπόμενη ακτινοβολία έχει ακριβώς την ίδια συχνότητα με την ακτινοβολία διέγερσης. Το σωματίδιο διεγείρεται στις ενεργειακές καταστάσεις E_1 ή E_2 με ακτινοβολία ενέργειας $(E_1 - E_0)$ ή $(E_2 - E_0)$. Σε σύντομο διάστημα, εκπέμπεται ακτινοβολία ίσης ενέργειας (συχνότητας). Μπορεί να παραχθεί από **άτομα στην αέρια κατάσταση** που δεν διαθέτουν δονητικές ενεργειακές καταστάσεις.

Μη-συντονισμένος φθορισμός: Η διάρκεια ζωής των διεγερμένων δονητικών καταστάσεων (**μορίων σε διάλυμα ή αέρια**) είναι 10^{-15} s, δηλ. πολύ μικρότερη από τη διάρκεια ζωής των διεγερμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων (10^{-8} s). Η δονητική αποδιέγερση πραγματοποιείται πριν από την ηλεκτρονική. Η ενέργεια της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι μικρότερη από την απορροφούμενη ίση με την ενέργεια της δονητικής διέγερσης (**μετατόπιση Stokes, μήκους κύματος**).



Μηχανισμοί αποδιέγερσης

Εσωτερική μετατροπή:

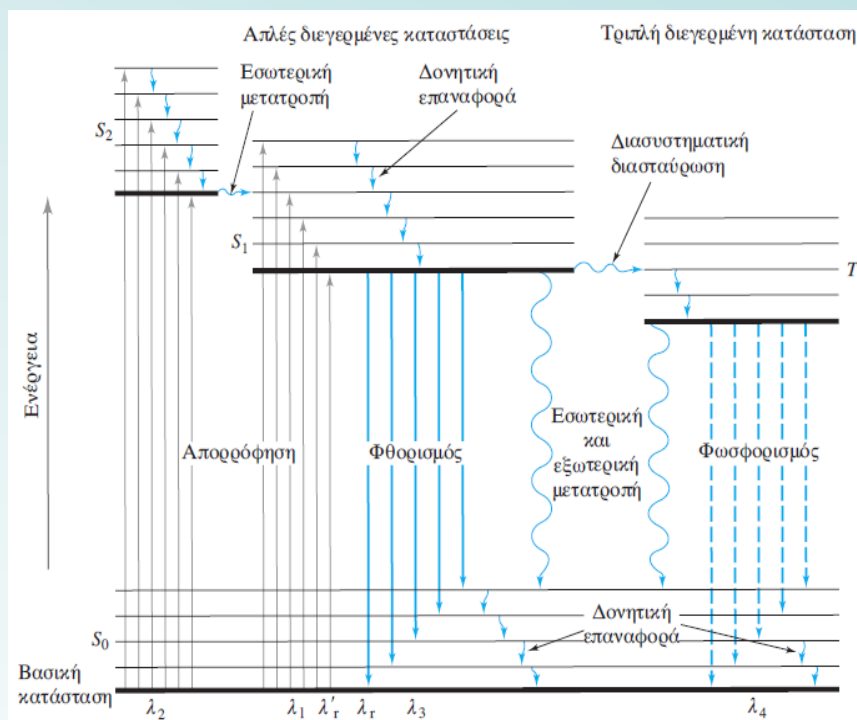
Ενδομοριακοί μηχανισμοί που **δεν οδηγούν** σε εκπομπή ακτινοβολίας.

Εξωτερική μετατροπή:

Η αποδιέγερση μιας διηγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης μπορεί να περιλαμβάνει μεταφορά ενέργειας μεταξύ διηγερμένου μορίου και μορίων του διαλύτη.

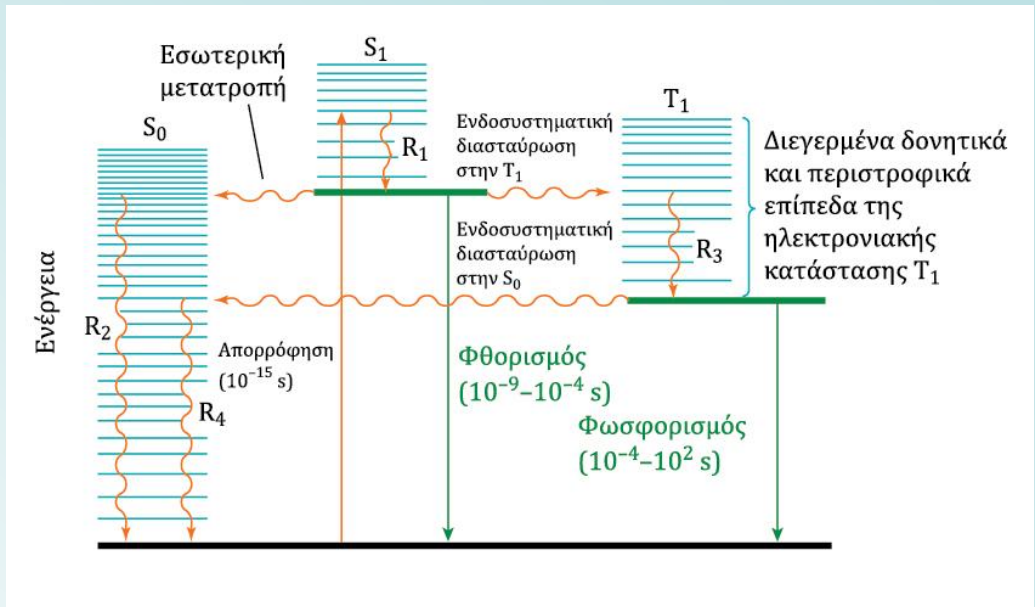
Διασυστηματική διασταύρωση:

Η διασταύρωση μεταξύ ηλεκτρονιακών καταστάσεων διαφορετικής πολλαπλότητας. Παράδειγμα, η μετάβαση από τη διηγερμένη απλή στη διηγερμένη τριπλή.



Ενεργειακό διάγραμμα τυπικού φωτοφωταυγάζοντος μορίου (διάγραμμα Jablonski)

- Εάν ένα μόριο ακολουθήσει τη διαδρομή **A–R₁–IC–R₂**, ολόκληρη η ενέργεια του φωτονίου θα έχει μετατραπεί σε θερμότητα.
- Το μόριο θα μπορούσε να μεταβεί από την **S₁** σε ένα διεγερμένο δονητικό επίπεδο της **T₁** (ενδοσυστηματική διασταύρωση).
- Μετά τη μη ακτινοβολούσα δονητική αποδιέγερση **R₃**, το μόριο βρίσκεται στο κατώτατο δονητικό επίπεδο της **T₁**. Το μόριο μπορεί να υποστεί μια δεύτερη ενδοσυστηματική διασταύρωση στην **S₀**, ακολουθούμενη από μη ακτινοβολούσα αποδιέγερση **R₄**.



Ενεργειακό διάγραμμα τυπικού φωτοφωταυγάζοντος μορίου (διάγραμμα Jablonski)

Ένα μόριο μπορεί επίσης να αποδιεγερθεί από την **S₁** ή την **T₁** στην **S₀** εκπέμποντας ένα φωτόνιο

- Η ακτινοβολούσα μετάπτωση **S₁ → S₀** ονομάζεται **φθορισμός**
- Η ακτινοβολούσα μετάπτωση **T₁ → S₀** ονομάζεται **φωσφορισμός**

Φθορισμός και δομή

Ο φθορισμός σπάνια είναι αποτέλεσμα απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκος κύματος μικρότερο από 250 nm. Ως αποτέλεσμα, πολύ σπάνια παρατηρείται φθορισμός που οφείλεται σε μεταπτώσεις $\sigma^* \rightarrow \sigma$. Αντίθετα, οι εκπομπές αυτές περιορίζονται σε λιγότερο ενεργητικούς μηχανισμούς, όπως είναι οι $\pi^* \rightarrow \pi$ και $\pi^* \rightarrow n$.

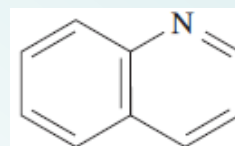
Εντονότερος φθορισμός παρατηρείται σε ενώσεις που περιέχουν:

- αρωματικές δραστικές ομάδες με χαμηλά ενεργειακά επίπεδα μεταπτώσεων $\pi \rightarrow \pi^*$.
- αλειφατικές και αλεικυκλικές δομές διπλών δεσμών υψηλής συζυγίας (ο αριθμός τους είναι μικρός σε σύγκριση με τον μεγάλο αριθμό των αρωματικών συστημάτων).

Οι περισσότεροι μη υποκατεστημένοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες φθορίζουν σε διαλύματα. Οι κβαντικές αποδόσεις συνήθως αυξάνουν με τον αριθμό των δακτυλίων και τον βαθμό συμπύκνωσής τους.

Οι απλές ετεροκυκλικές ενώσεις, όπως η πυριδίνη, πυρρόλιο, το φουράνιο και το θειοφαίνιο δεν φθορίζουν.

Συμπύκνωση βενζολικών δακτυλίων οδηγεί σε φθορισμό σε ενώσεις όπως είναι η κινολίνη.



Φθορισμός και δομή

Υποκατάσταση στον βενζολικό δακτύλιο προκαλεί μετατοπίσεις στο μήκος κύματος των κορυφών απορρόφησης και αντίστοιχες αλλαγές στις κορυφές φθορισμού. Επιπλέον, η υποκατάσταση επηρεάζει συχνά την απόδοση φθορισμού.

Επίδραση υποκατάστασης στον φθορισμό του βενζολίου

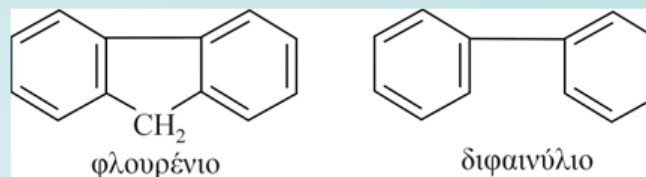
Ένωση	Χημικός τύπος	Μήκος κύματος φθορισμού, nm	Σχετική ένταση φθορισμού
Βενζόλιο	C_6H_6	270-310	10
Τολουόλιο	$C_6H_5CH_3$	270-320	17
Προπυλοβενζόλιο	$C_6H_5C_3H_7$	270-320	17
Φθοροβενζόλιο	C_6H_5F	270-320	10
Χλωροβενζόλιο	C_6H_5Cl	275-345	7
Βρωμοβενζόλιο	C_6H_5Br	290-380	5
Ιωδοβενζόλιο	C_6H_5I	-	0 
Φαινόλη	C_6H_5OH	285-365	18
Φαινολικό ιόν	$C_6H_5O^-$	310-400	10
Ανισόλη	$C_6H_5OCH_3$	285-345	20
Ανιλίνη	$C_6H_5NH_2$	310-405	20
Ανιλίνιο (ιόν)	$C_6H_5NH_3^+$	-	0 
Βενζοϊκό οξύ	C_6H_5COOH	310-390	3
Βενζονιτρίλιο	C_6H_5CN	280-360	20
Νιτροβενζόλιο	$C_6H_5NO_2$	-	0 

Ηλεκτρονιοδότες αυξάνουν το φθορισμό (διευκολύνουν τη μετάπτωση $S_1 \rightarrow S_0$)
(-OH, OCH_3 , NH_2)

Ηλεκτρονιόφιλες ομάδες μειώνουν ή εξαλείφουν το φθορισμό

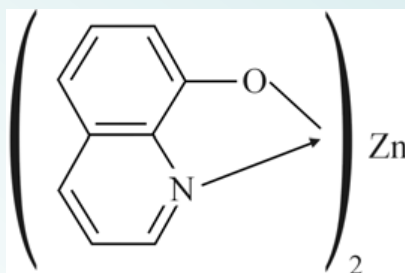
Ο φθορισμός
ευνοείται σε μόρια με άκαμπτη δομή.

Οι κβαντικές αποδόσεις του φλουρενίου
και του διφαινυλίου στις ίδιες συνθήκες
μέτρησης είναι περίπου 1,0 και 0,2,
αντίστοιχα.



Γεφύρωση με τη μεθυλενική ομάδα.

Η επίδραση της ακαμψίας θεωρείται υπεύθυνη και για την αύξηση του φθορισμού ορισμένων
οργανικών συμπλεκτικών αντιδραστηρίων, όταν αυτά συνδέονται με ένα μεταλλικό ιόν.



8-Υδροξυκινολίνη

Επίδραση της θερμοκρασίας και του διαλύτη

Αύξηση του ρυθμού συγκρούσεων στις υψηλές θερμοκρασίες αυξάνει και την πιθανότητα αποδιέγερσης με **εξωτερική μετατροπή**.

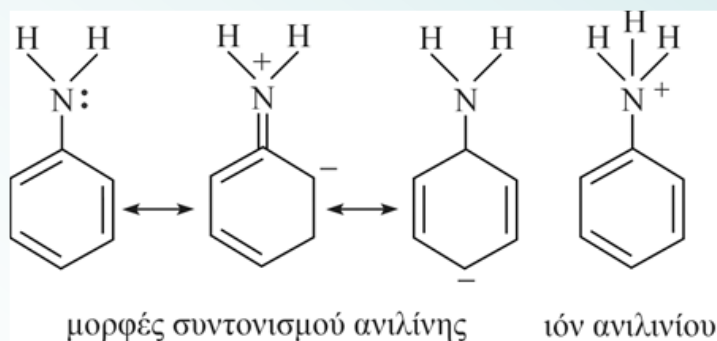
Μείωση του ιξώδους του διαλύτη οδηγεί στο ίδιο αποτέλεσμα (αυξάνει την πιθανότητα εμφάνισης εξωτερικής μετατροπής).

Άρα, **συνθήκες που ευνοούν τη μείωση του αριθμού κρούσεων μεταξύ των σωματιδίων** (χαμηλή θερμοκρασία και υψηλό ιξώδες) οδηγούν σε ενίσχυση του φθορισμού.

Επίδραση του pH στο φθορισμό

Ο φθορισμός μιας αρωματικής ένωσης με όξινους ή βασικούς υποκαταστάτες συνήθως εξαρτάται από το pH. Τόσο το μήκος κύματος όσο και η ένταση της εκπομπής μπορεί να είναι διαφορετικά για τον ιοντισμένο και μη ιοντισμένο τύπο της ένωσης. Οι αλλαγές στην εκπομπή αυτών των ενώσεων οφείλονται στον διαφορετικό αριθμό μορφών συντονισμού, που συνδέονται με την όξινη και βασική μορφή των μορίων.

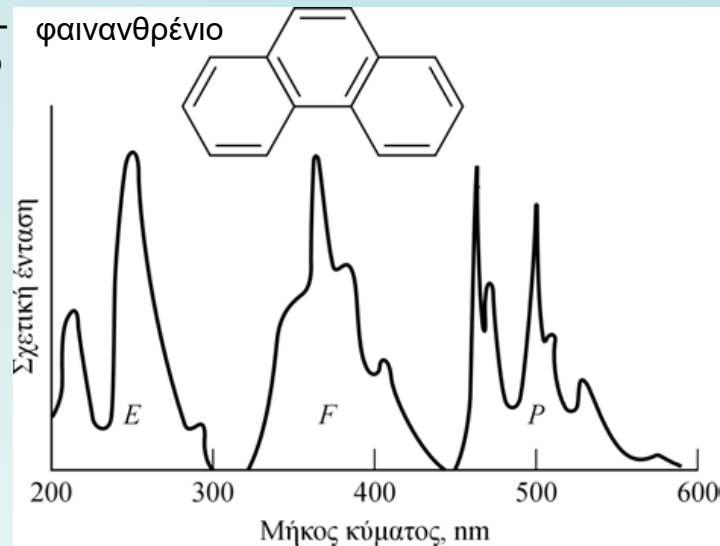
Η ανιλίνη παρουσιάζει διάφορες μορφές συντονισμού (οδηγούν σε σταθερότερη διηγερμένη απλή κατάσταση), ενώ το ιόν του ανιλινίου έχει μόνο μία.



Φάσματα διέγερσης και εκπομπής

Το **φάσμα διέγερσης (E)** λαμβάνεται με καταγραφή της έντασης της φωταύγειας σε καθορισμένο μήκος κύματος, ενώ μεταβάλλεται το μήκος κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης. Είναι παρόμοιο με ένα φάσμα απορρόφησης το οποίο λαμβάνεται με τις ίδιες συνθήκες.

Τα **φάσματα φθορισμού και φωσφορισμού (F και P αντίστοιχα)**, λαμβάνονται με διέγερση σε καθορισμένο μήκος κύματος και καταγραφή της έντασης εκπομπής ως συνάρτηση του λ .



Η φωταύγεια εμφανίζεται σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από αυτό της διέγερσης.

Επιπλέον,

οι κορυφές του φάσματος φωσφορισμού βρίσκονται, γενικά, σε μεγαλύτερα μήκη κύματος απ' ό,τι αυτές του φάσματος φθορισμού (η διεγερμένη τριπλή κατάσταση, στις περισσότερες περιπτώσεις, βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα απ' ό,τι η απλή).

Επίδραση της συγκέντρωσης στην ένταση φθορισμού

Η ισχύς F της εκπομπής φθορισμού είναι ανάλογη προς την ισχύ ακτινοβολίας της δέσμης διέγερσης η οποία απορροφάται από το σύστημα. Δηλαδή είναι

$$F = K' (P_0 - P)$$

όπου P_0 είναι η ισχύς της δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα και P η ισχύς της μετά από διαδρομή μήκους b μέσα στο υλικό. Η σταθερά K' εξαρτάται από την κβαντική απόδοση του μηχανισμού φθορισμού.

Για τη συσχέτιση του F με τη συγκέντρωση c της φθορίζουσας ουσίας, γράφουμε τον νόμο του Beer στη μορφή

$$\frac{P}{P_0} = 10^{-\epsilon bc}$$

όπου ϵbc είναι η απορρόφηση A του δείγματος

Επίδραση της συγκέντρωσης στην ένταση φθορισμού

Αντικαθιστώντας λαμβάνουμε $F = K' P_0 (1 - 10^{-\varepsilon bc})$

Ισχύει: $10^{-\varepsilon bc} = 10^{-A} = (e^{\ln 10})^{-A} = e^{-\varepsilon bc \ln 10}$ και $e^x = 1 + \frac{x^1}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$ (σειρά MacLaurin)

Ο εκθετικός όρος μπορεί να αναπτυχθεί, οπότε

$$F = K' P_0 \left[2,303 \varepsilon bc - \frac{(2,303 \varepsilon bc)^2}{2!} + \frac{(2,303 \varepsilon bc)^3}{3!} - \dots \right]$$

Εφόσον, $\varepsilon bc = A$ και εάν $A < 0,05$, όλοι οι όροι, μετά τον πρώτο, στις αγκύλες μπορούν να παραληφθούν ως πολύ μικροί (σφάλμα μικρότερο του 0,13%). Έτσι,

$$F = 2,303 K' \varepsilon bc P_0$$

και για σταθερή τιμή P_0 $F = K c$

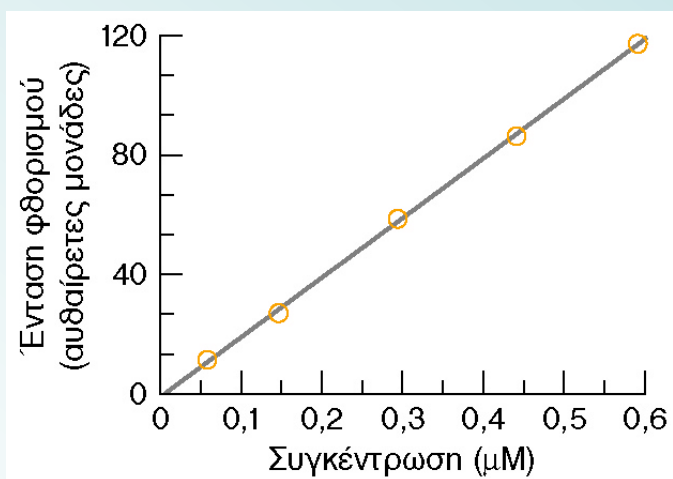
Απόσβεση: η διαδικασία κατά την οποία η εκπομπή από ένα διεγερμένο μόριο μειώνεται μέσω της μεταφοράς ενέργειας σε κάποιο άλλο μόριο, τον αποσβέστη (π.χ. το μήκος κύματος εκπομπής επικαλύπτει μια κορυφή απορρόφησης άλλων μορίων κι επαναπορροφάται).

Αυτοαπόσβεση: οφείλεται σε συγκρούσεις μεταξύ των διεγερμένων μορίων, οπότε μεταφέρεται ενέργεια στα μόρια του διαλύτη χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας. Αυξάνει με τη συγκέντρωση επειδή αυξάνει η πιθανότητα συγκρούσεων.

Αυτοαπορρόφηση: απορρόφηση της ενέργειας εκπομπής από τα μόρια του ίδιου του αναλύτη.

Φθορισμομετρικός προσδιορισμός οργανικών ενώσεων

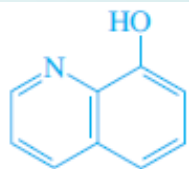
Οι φθορισμομετρικές μέθοδοι, γενικά, είναι κατά μία έως τρεις τάξεις μεγέθους πιο ευαίσθητες από τις αντίστοιχες μεθόδους απορρόφησης.



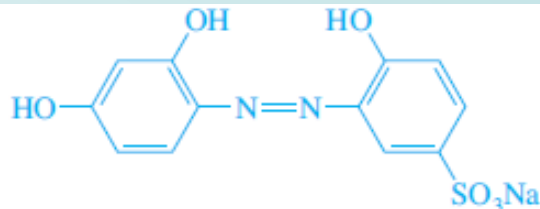
Γραμμική καμπύλη βαθμονόμησης για τον φθορισμό του ανθρακενίου, μετρούμενη στο μήκος κύματος μέγιστου φθορισμού

Φθορισμομετρικός προσδιορισμός ανόργανων ενώσεων

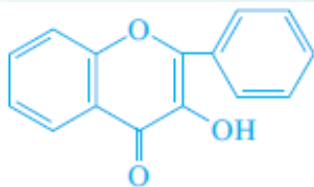
άμεσες μέθοδοι: περιλαμβάνουν τον σχηματισμό μιας φθορίζουσας χηλικής ένωσης και τη μέτρηση της εκπομπής της.



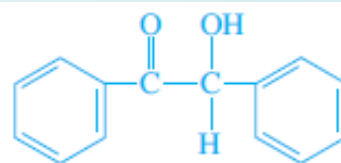
8-υδροξυκινολίνη
(αντιδραστήριο για Al, Be
και άλλα μεταλλικά ιόντα)



γρανάτης (garnet) αλιζαρίνης R
(αντιδραστήριο για Al, F⁻)



φλαβανόλη
(αντιδραστήριο για Zr και Sn)



βενζοΐνη
(αντιδραστήριο για B, Zn, Ge, και Si)

Έχουν αρωματική δομή με δύο ή και περισσότερες δραστικές ομάδες-δότες, οι οποίες επιτρέπουν τον σχηματισμό χηλικών ενώσεων με μεταλλικά ιόντα.

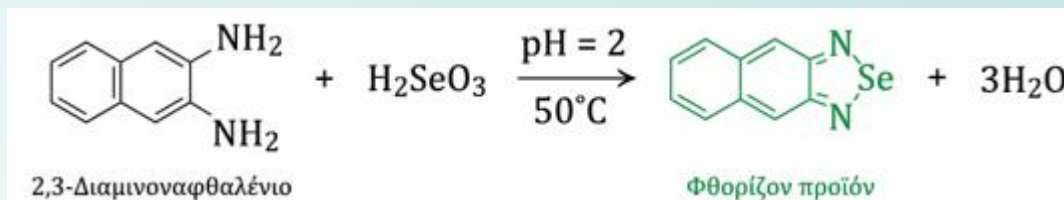
έμμεσες μέθοδοι: βασίζονται στη μείωση φθορισμού οφειλόμενη στην **απόσβεση** που ασκεί μία προσδιοριζόμενη ουσία.

Φθορισμομετρικός προσδιορισμός ανόργανων ενώσεων

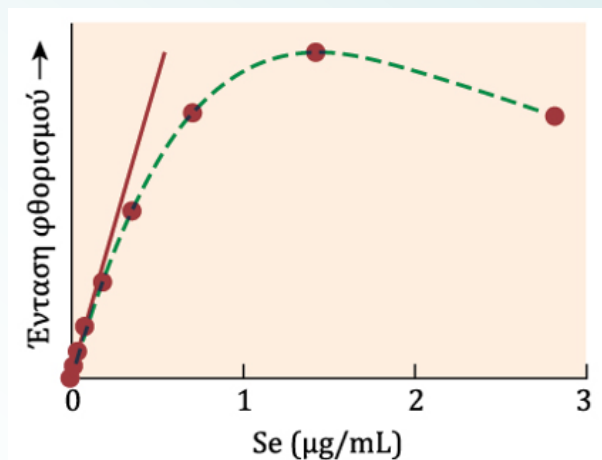
Ιόν	Αντιδραστήριο	Μήκος κύματος, nm		LOD, $\mu\text{g/mL}$	Παρεμπόδιση
		Απορρόφηση	Φθορισμός		
Al^{3+}	Αλιζαρίνη R	470	500	0,007	Be, Co, Cr, Cu, F^- , NO_3^- , Ni, PO_4^{3-} , Th, Zr
F^-	Σύμπλοκο Al-αλιζαρίνης R (απόσβεση φθορισμού)	470	500	0,001	Be, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, PO_4^{3-} , Th, Zr
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	Βενζοΐνη	370	450	0,04	Be, Sb
Cd^{2+}	2-(ο-υδροξυφαινυλοβεν- ζοξαζόλιο)	365	Κυανός	2	NH_3
Li^+	8-υδροξικινολίνη	370	580	0,2	Mg
Sn^{4+}	Φλαβανόλη	400	470	0,1	F^- , PO_4^{3-} , Zr
Zn^{2+}	Βενζοΐνη	–	Πράσινος	10	B, Be, Sb, έγχρωμα ιόντα

Φθορισμομετρικός προσδιορισμός σεληνίου

Το σεληνικό οξύ (H_2SeO_4) ανάγεται σε σεληνιώδες (H_2SeO_3) με υδροξυλαμίνη (NH_2OH). Το σεληνιώδες οξύ **παραγωγοποιείται** σε προϊόν που φθορίζει και εκχυλίζεται σε κυκλοεξάνιο.



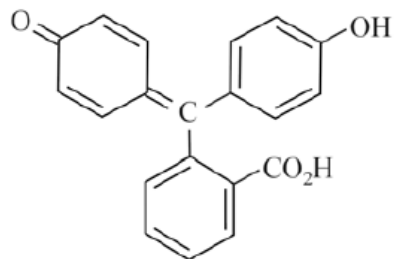
Φθορίζον προϊόν: λ_{ex} : 378 nm, λ_{em} : 518 nm. Περιορισμένη γραμμικότητα.



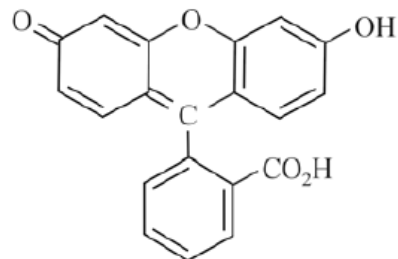
Καμπύλη βαθμονόμησης φθορισμού για το προϊόν που περιέχει σελήνιο. Η καμπυλότητα και το μέγιστο οφείλονται στην αυτοαπορρόφηση.

Ερώτηση

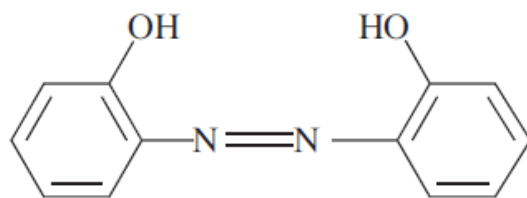
Ποια από τις παρακάτω ενώσεις είναι πιθανότερο να έχει μεγαλύτερη κβαντική απόδοση φθορισμού; Να δοθεί ερμηνεία.



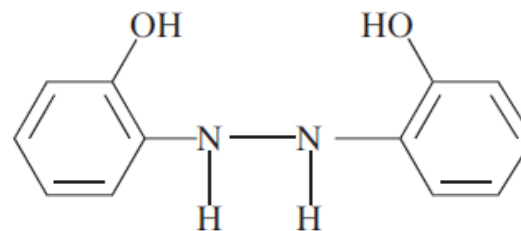
φαινολφθαλεΐνη



φλουοροσκεΐνη



ο,ο' διυδροόξυ-αζωβενζόλιο



δι(ο-υδροξυφαινυλο) υδραζίνη

Φθορισμομετρία vs μοριακή απορρόφηση

Που οφείλεται η αυξημένη ευαισθησία της φθορισμομετρίας?

Στην παράμετρο F που είναι ευθέως ανάλογη με την ισχύ P_0 της ακτινοβολίας της πηγής.

$$F = 2,3K' \varepsilon bc P_0$$

Η ευαισθησία μιας φθορισμομετρικής μεθόδου **μπορεί να βελτιωθεί με αύξηση του P_0** .

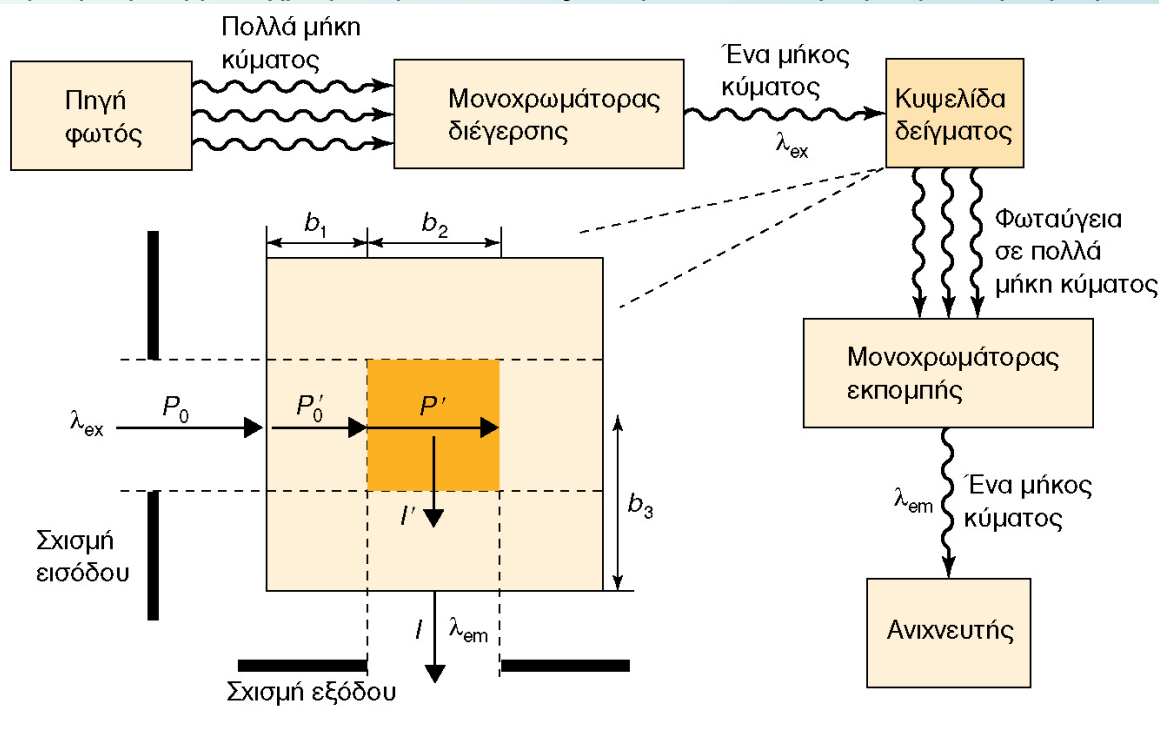
Αντίθετα, μια μέτρηση απορρόφησης απαιτεί τη μέτρηση τόσο της P_0 όσο και της P , επειδή η απορρόφηση, που είναι ανάλογη της συγκέντρωσης, εξαρτάται από τον λόγο αυτών των δύο ποσοτήτων.

Οι φθορισμομετρικές μέθοδοι δείχνουν αυξημένη εκλεκτικότητα έναντι των μεθόδων μοριακής απορρόφησης. Δεν υπάρχουν τόσα πολλά μόρια που να εκπέμπουν σημαντική φωταύγεια σε σχέση με αυτά που απορροφούν ακτινοβολία.

Επίσης, κατά τις μετρήσεις, μπορούν να μεταβληθούν τα μήκη κύματος τόσο της ακτινοβολίας διέγερσης όσο και της εκπομπής.

ΟΡΓΑΝΑ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟΥ

Ο φθορισμός εκπέμπεται από το δείγμα προς όλες τις κατευθύνσεις αλλά παρατηρείται σε γωνία 90° ως προς την ακτινοβολία διέγερσης, διότι σε άλλες γωνίες παρουσιάζεται αυξημένη σκέδαση από το διάλυμα και τα τοιχώματα της κυψελίδας καθώς και ακτινοβολία από την πηγή. Η σκέδαση μπορεί να προκαλέσει μεγάλα σφάλματα στη μέτρηση της έντασης. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία φθάνει στον φωτομεταλλάκτη μετά τη διέλευσής της από ένα δεύτερο φίλτρο ή μονοχρωμάτορα, ο οποίος απομονώνει τον μετρούμενο φθορισμό.



Τμήματα των φθορισμομέτρων και των φασματοφθορισμομέτρων

Τα τμήματα των φθορισμομέτρων και φασματοφθορισμομέτρων διαφέρουν από αυτά των φωτομέτρων και φασματοφωτομέτρων μόνο στις λεπτομέρειες.

Πηγές

Στις περισσότερες εφαρμογές, απαιτείται πηγή μεγαλύτερης έντασης από αυτήν που παρέχεται από τις λυχνίες βολφραμίου ή υδρογόνου των φασματοφωτομέτρων. Διότι,

$$F = 2,3K' \varepsilon bcP_0$$

όπου P_0 η ισχύς της πηγής

Λυχνίες. Λυχνία ατμών υδραργύρου χαμηλής πίεσης με παράθυρο χαλαζία. Η πηγή αυτή παράγει χρήσιμες γραμμές διέγερσης φθορισμού στα 254, 302, 313, 546, 578, 691 και 773 nm. (Μεμονωμένες γραμμές μπορούν να επιλεγούν με κατάλληλα φίλτρα συμβολής).

Στα φασματοφθορισμόμετρα, όπου απαιτείται συνεχής ακτινοβολία, χρησιμοποιείται λυχνία εκκένωσης που περιέχει, αέριο Xe σε υψηλή πίεση και λειτουργεί σε ισχύ 75-450 W. Το φάσμα τη λυχνίας εκκένωσης Xe είναι συνεχές στην περιοχή 300 έως 1300 nm.

Οι **πηγές λέιζερ** προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε ορισμένες περιπτώσεις:

- (1) όταν τα δείγματα είναι πολύ μικρά, όπως στη χρωματογραφία στήλης μικρής διαμέτρου και στην τριχοειδή ηλεκτροφόρηση, όπου ο όγκος του δείγματος είναι ένα μικρόλιτρο ή και λιγότερο
- (2) στις μετρήσεις από απόσταση, όπως στη φθορισμομετρική ανίχνευση ριζών υδροξυλίου στην ατμόσφαιρα ή χλωροφύλλης σε υδάτινες μάζες, όπου σημασία έχει η ικανότητα κατεύθυνσης των δεσμών λέιζερ και
- (3) όταν απαιτείται υψηλός βαθμός μονοχρωματικότητας για περιορισμό των παρεμποδίσεων από άλλες φθορίζουσες ενώσεις.

Φίλτρα και μονοχρωμάτορες

Για την επιλογή του μήκους κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης και της ακτινοβολίας εκπομπής φθορισμού έχουν χρησιμοποιηθεί φίλτρα απορρόφησης και φίλτρα συμβολής. Πολλά φασματοφθορισμόμετρα είναι εφοδιασμένα με έναν τουλάχιστον και τις περισσότερες φορές με δύο μονοχρωμάτορες φράγματος.

Μεταλλάκτες

Ένα τυπικό σήμα φθορισμού είναι συνήθως χαμηλής έντασης και για τον λόγο αυτό οι συνηθέστεροι τύποι μεταλλακτών στα ευαίσθητα φθορισμόμετρα είναι οι φωτοπολλαπλασιαστές.

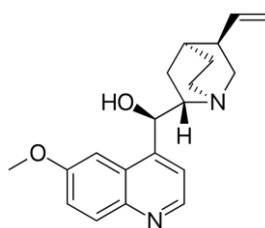
Κυψελίδες και διαμερίσματα κυψελίδων

Για τη μέτρηση του φθορισμού χρησιμοποιούνται κυλινδρικές ή τετραγωνικής τομής κυψελίδες, που κατασκευάζονται από ύαλο ή χαλαζία. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται κατά τον σχεδιασμό των διαμερισμάτων κυψελίδων, ώστε να μειώνεται το ποσοστό της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας που φθάνει στον ανιχνευτή.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης της κινίνης σε ένα εμπορικά διαθέσιμο ποτό, επιλέγεται η φθορισμομετρική μέθοδος. Το μήκος κύματος διέγερσής της είναι 350 nm και το μήκος κύματος για τη λήψη των μετρήσεων είναι 450 nm. Από ένα διάλυμα κινίνης Α, συγκέντρωσης 0,1 mg/L, παρασκευάζεται μια σειρά προτύπων διαλυμάτων τελικού όγκου 20 mL σε 0,05 M H₂SO₄, για τη χάραξη μιας καμπύλης βαθμονόμησης.

Solution	Volume of A	Fluorescence (arb. units)	H ₂ SO ₄ 0.05 M
Standard 1	20	182	0
Standard 2	16	138.8	4
Standard 3	12	109.2	8
Standard 4	8	75.8	12
Standard 5	4	39.5	16
Blank	0	0	20



Λαμβάνονται 0,1 mL από το αρχικό δείγμα (ποτό) κι αραιώνονται στα 100 mL με 0,05 M H₂SO₄. Η τιμή του σήματος αυτού του διαλύματος είναι 113.

(α) Χρησιμοποιώντας τα ελάχιστα τετράγωνα, να υπολογιστεί η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης.

(β) Ποια είναι η συγκέντρωση της κινίνης σε g/L και ppm;

(γ) Γιατί μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα φθορισμόμετρο αντί για ένα φασματοφθορισμόμετρο στην ανάλυση;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

(α) Τα πέντε πρότυπα διαλύματα (1 έως 5) αντιστοιχούν στις ακόλουθες συγκεντρώσεις C (σε mg/L):

(1) = 0,1, (2) = 0,08, (3) = 0,06, (4) = 0,04, (5) = 0,02.

Από αυτές τις τιμές προσδιορίζεται, με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης:

$$F = 1773 C + 2,22$$

(β) Το δείγμα ποτού του οποίου ο φθορισμός είναι 113, μετά από αραίωση με έναν παράγοντα 1000 αντιστοιχεί σε μια υπολογισμένη συγκέντρωση $6,25 \times 10^{-5}$ g/L. Το μη-αραιωθέν ποτό, έχει συγκέντρωση $6,25 \times 10^{-2}$ g/L που είναι (περίπου) 62,5 ppm.

(γ) Όταν ακολουθούμε κάποιο πρωτόκολλο, πραγματοποιούμε τις μετρήσεις του φθορισμού σε σταθερό μήκος κύματος (διέγερσης/εκπομπής) που καθιστά τη λήψη του φάσματος περιττή.

Το φαινόμενο της χημειοφωταύγειας

Πυγολαμπίδες, μέδουσες που λάμπουν και φωτεινές ράβδοι. Το ένα πετάει, το άλλο ζει στο βυθό των ωκεανών και το τελευταίο προσφέρει διασκέδαση στα νυχτερινά κέντρα. Πώς σχετίζονται μεταξύ τους; Η απάντηση βρίσκεται σε κάποιες (περίεργες!) χημικές αντιδράσεις που παράγουν φως.



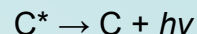
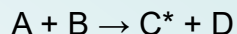
Τι είναι η Χημειοφωταύγεια?

παράγεται όταν μια χημική αντίδραση παράγει ένα **ηλεκτρονικά διεγερμένο σωματίδιο** το οποίο εκπέμπει φως κατά την επιστροφή του στη βασική κατάσταση ή όταν μεταφέρει την ενέργειά του σε ένα άλλο σωματίδιο, το οποίο παράγει εκπομπή φωτός.

Αντιδράσεις φωταύγειας συναντώνται σε μεγάλο αριθμό βιολογικών συστημάτων, όπου το φαινόμενο καλείται **βιοφωταύγεια** (bioluminescence).

Χημειοφωταύγεια

Αρκετές και σχετικά απλές οργανικές ενώσεις παρουσιάζουν χημειοφωταύγεια. Παραγωγή χημειοφωταύγειας:



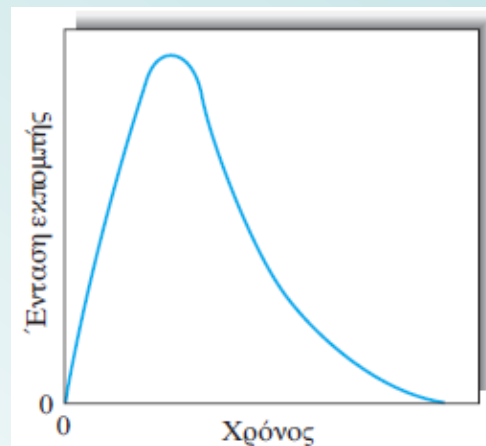
C^* : διεγερμένη κατάσταση του σωματιδίου C. Το φάσμα φωταύγειας είναι αυτό του προϊόντος της αντίδρασης C.

Μέτρηση της χημειοφωταύγειας

Είναι απλή, μπορεί να αποτελείται μόνο από ένα κατάλληλο δοχείο αντίδρασης κι έναν φωτοπολλαπλασιαστή. Δεν απαιτείται κανένα σύστημα επιλογής μήκους κύματος επειδή η μόνη πηγή ακτινοβολίας είναι η χημική αντίδραση μεταξύ του αναλύτη και του αντιδραστήριου.

Το σήμα συνήθως ολοκληρώνεται μεταξύ καθορισμένων χρονικών ορίων και συγκρίνεται με αυτό που λαμβάνεται με πρότυπα, τα οποία υφίστανται ανάλογη επεξεργασία.

Πολύ συχνά, παρατηρείται γραμμική σχέση μεταξύ του σήματος και της συγκέντρωσης για περιοχή μερικών τάξεων μεγέθους.

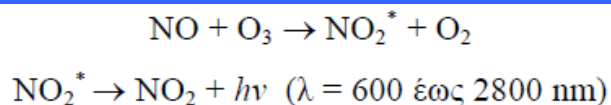


Τυπικό αναλυτικό σήμα. Αnuψώνεται ταχύτατα και φθάνει ένα μέγιστο, ενώ συμπληρώνεται η ανάμιξη του αντιδραστήριου με τον αναλύτη.

Εφαρμογές Χημειοφωταύγειας

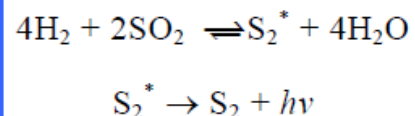
- Προσδιορισμός μονοξειδίου του αζώτου, σύμφωνα με την αντίδραση:

Η μέθοδος έχει εξελιχθεί στη σπουδαιότερη τεχνική για τον έλεγχο της συγκέντρωσης αυτού του σημαντικού ατμοσφαιρικού ρύπου.



- Προσδιορισμός ατμοσφαιρικών θειούχων ενώσεων όπως το υδρόθειο, το διοξείδιο του θείου και οι μερκαπτάνες.

Το δείγμα καίγεται σε φλόγα υδρογόνου και σχηματίζεται διμερές θείο, το οποίο αποδιεγείρεται με σύγχρονη εκπομπή φωτός.

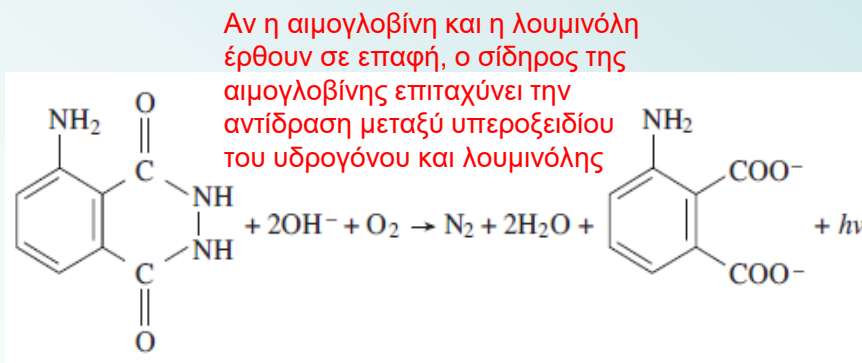


Εκπομπή ακτινοβολίας στην κυανή περιοχή με κορυφές στα 384 και 394 nm.

- Λουμινόλη: αντιδρά με οξυγόνο, υπεροξείδιο του υδρογόνου και πολλά άλλα ισχυρά οξειδωτικά αντιδραστήρια και παράγονται χημειοφωταυγάζοντα προϊόντα οξείδωσης.

Συχνά απαιτείται καταλύτης. Η παραγόμενη εκπομπή αντιστοιχεί

στο φάσμα εκπομπής του 3-αμινοφθαλικού οξέος, με κεντρική κορυφή στα 425 nm.

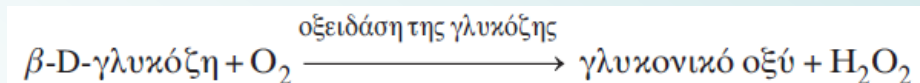
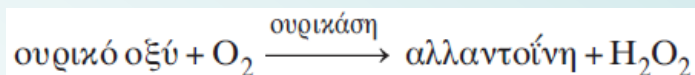


Προσδιορισμοί οργανικών ουσιών

Για την αύξηση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης χημειοφωταύγειας και την επέκταση της εφαρμογής της τεχνικής σε αναλύτες που δεν εμπλέκονται άμεσα σε αντιδράσεις χημειοφωταύγειας,

προηγείται μια ενζυματική αντίδραση, στην οποία συμμετέχει ο αναλύτης κι ένα από τα προϊόντα της είναι ανιχνεύσιμο με χημειοφωταύγεια.

Στο αρχικό στάδιο χρησιμοποιούνται οξειδάσες που παράγουν H_2O_2 . Το H_2O_2 μπορεί να προσδιορισθεί με διάφορα χημειοφωταυγάζοντα συστήματα.



Η λουμινόλη με μια υπεροξειδάση ως καταλύτη, φαίνεται να είναι το καλύτερο σύστημα για τον προσδιορισμό του H_2O_2 .

Σε 100 ms επιτυγχάνεται το μέγιστο της έντασης της χημειοφωταύγειας σε υδατικό διάλυμα.

ΟΠΤΙΚΗ ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ

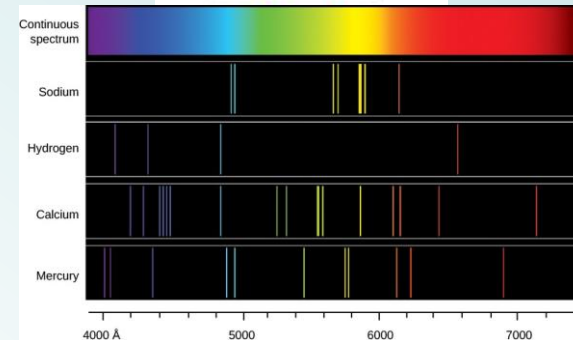
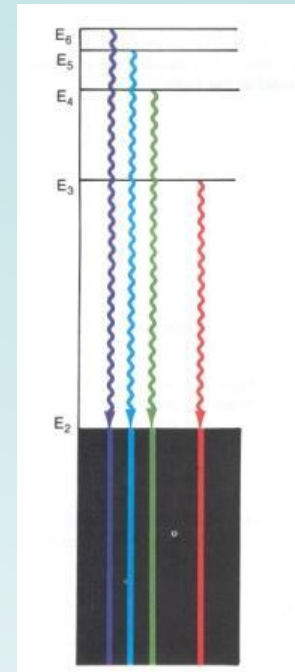
- ✓ θεωρητική συζήτηση των πηγών και των ιδιοτήτων των οπτικών ατομικών φασμάτων
- ✓ τεχνικές ατομοποίησης δειγμάτων για στοιχειακή ανάλυση
- ✓ τεχνικές εισαγωγής δειγμάτων στους ατομοποιητές, που χρησιμοποιούνται στη φασματομετρία οπτικής απορρόφησης και εκπομπής

Ατομικά φάσματα

Το σύνολο των μηκών κύματος που εκπέμπουν τα άτομα ενός αερίου είναι το **φάσμα εκπομπής**. Η σειρά των γραμμών που παρατηρούνται ονομάζεται **γραμμωτό φάσμα** εκπομπής του αερίου. Τα μήκη κύματος που περιέχει το γραμμωτό φάσμα εκπομπής είναι χαρακτηριστικά του στοιχείου που εκπέμπει το φως.

Μπορούμε να αναγκάσουμε τα άτομα ενός αερίου να εκπέμπουν τα χαρακτηριστικά τους χρώματα.

Δεν υπάρχουν δύο διαφορετικά στοιχεία που να έχουν το ίδιο φάσμα εκπομπής. Το δεδομένο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των στοιχείων που περιέχονται σε μια ουσία. Δηλαδή, **το γραμμωτό φάσμα παίζει το ρόλο του δακτυλικού αποτυπώματος**.



Φάσματα ατομικής εκπομπής

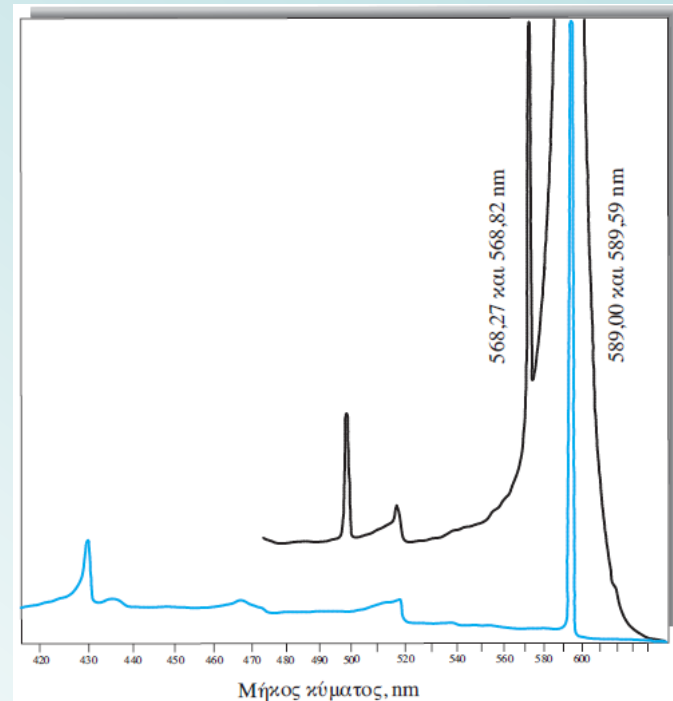
Στη θερμοκρασία δωματίου, όλα τα άτομα μιας ουσίας βρίσκονται στη βασική κατάσταση.

Το μονήρες εξωτερικό ηλεκτρόνιο του ατόμου **νατρίου** καταλαμβάνει στις συνθήκες αυτές το τροχιακό 3s.

Είναι δυνατόν το ηλεκτρόνιο αυτό να διεγερθεί σε υψηλότερα τροχιακά (Ο χρόνος ζωής του διεγερμένου ατόμου είναι μικρός και αυτό επιστρέφει στη βασική κατάσταση με εκπομπή ενός φωτονίου).

Οι δυο γραμμές στα **5890** και **5896** Å είναι από τις πλέον έντονες και ευθύνονται για το **κίτρινο χρώμα** που παρατηρείται όταν σε μια φλόγα εισαχθούν άλατα νατρίου.

Η διακριτική ικανότητα του μονοχρωμάτορα που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη του φάσματος, δεν επαρκεί για τον διαχωρισμό αυτών των κορυφών. Οι δύο γραμμές οφείλονται σε **μεταπτώσεις μεταξύ διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων και της βασικής**.

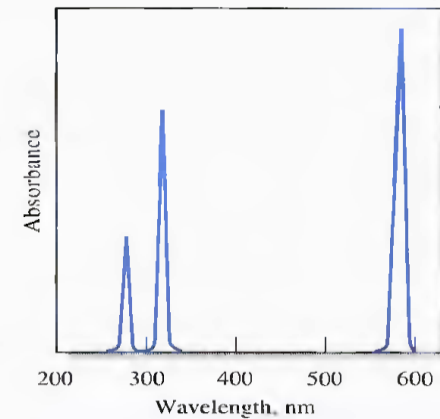


Τμήμα φάσματος εκπομπής φλόγας για το νάτριο.

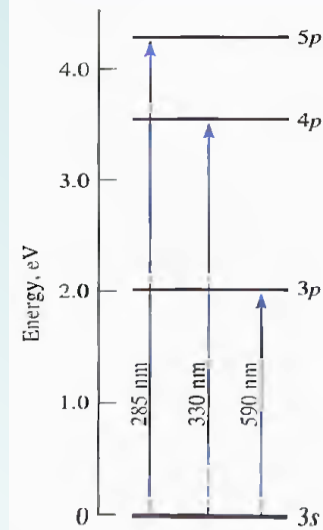
Φάσματα ατομικής απορρόφησης

Σε θερμή αέρια κατάσταση, τα άτομα του νατρίου είναι ικανά να **απορροφήσουν** ακτινοβολία μηκών κύματος χαρακτηριστικών των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων από την κατάσταση $3s$ σε υψηλότερα διεγερμένες καταστάσεις.

Έτσι, παρατηρούνται οξείες κορυφές απορρόφησης στα 590, 330 και 285 nm.



(a)



(b)

ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Στην ατομική φασματοσκοπία, τα δείγματα εξεργώνονται στους 2000-8000 K και σχηματίζονται άτομα ή στοιχειακά ιόντα. Η συγκέντρωση των ατόμων στην αέρια φάση μετράται με εκπομπή ή απορρόφηση ακτινοβολίας χαρακτηριστικών μηκών κύματος.

Λόγω της μεγάλης ευαισθησίας και της ικανότητας διάκρισης μεταξύ των στοιχείων σε πολύπλοκα δείγματα, της δυνατότητας ταυτόχρονης πολυστοιχειακής ανάλυσης και της αυτοματοποιημένης μέτρησης πολλών δειγμάτων, η ατομική φασματοσκοπία είναι βασικό εργαλείο στην ανάλυση.

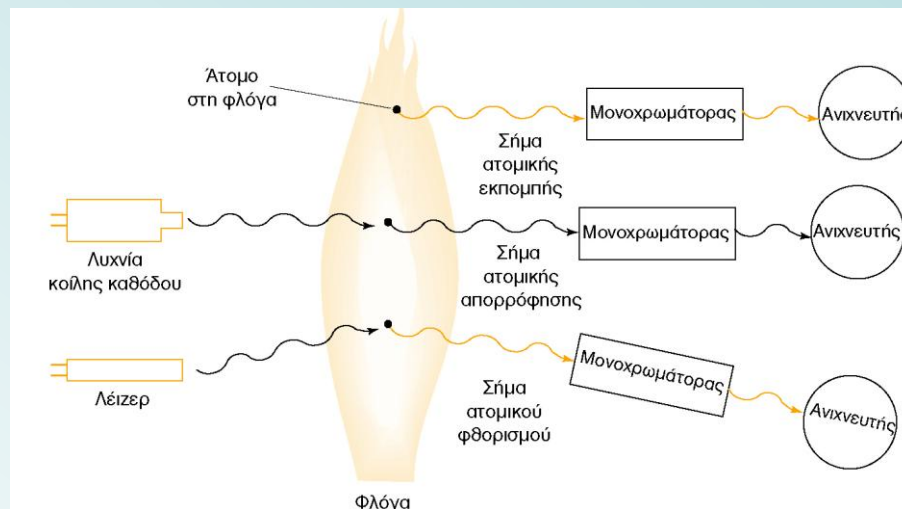
Ιόντα στην αέρια φάση μπορεί, επίσης, να μετρηθούν με φασματομετρία μαζών. Ο εξοπλισμός για την ατομική φασματοσκοπία είναι ακριβός, αλλά είναι ευρέως διαθέσιμος.

Φλογοφωτομετρία (εκπομπή) – Ατομική Απορρόφηση

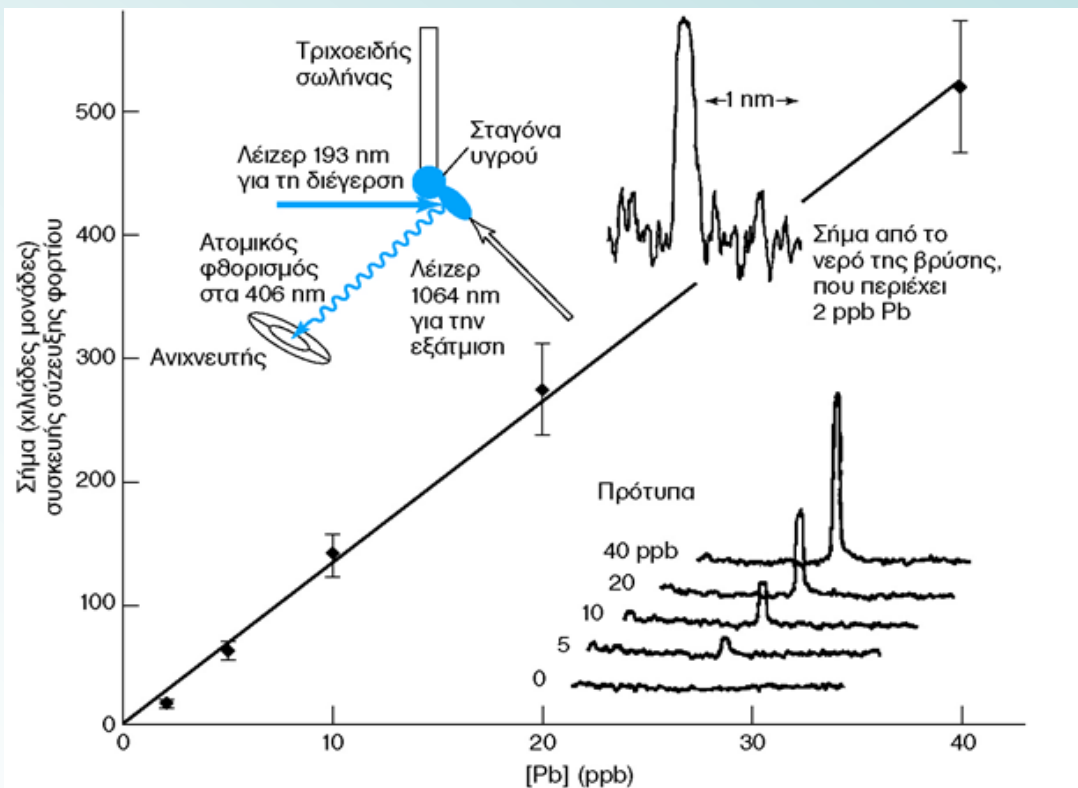
Φλογοφωτομετρία: Μέτρηση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τα άτομα όταν περιέλθουν σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις

Ατομική απορρόφηση: Μέτρηση της απορρόφησης της ακτινοβολίας από τα άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση.

Ατομικός φθορισμός: Άτομα ή ιόντα στη φλόγα μπορούν να δώσουν φθορισμό, κατά την ακτινοβόλησή τους με ισχυρή πηγή, που εκπέμπει μήκη κύματος (γραμμές) τα οποία απορροφούνται από το στοιχείο. Το φάσμα φθορισμού μπορεί να ληφθεί εύκολα, συνήθως με γωνία παρατήρησης 90° ως προς την κατεύθυνση του φωτός διέγερσης. Η παρατηρούμενη ακτινοβολία συνήθως είναι αποτέλεσμα φθορισμού συντονισμού.



Ατομικός φθορισμός

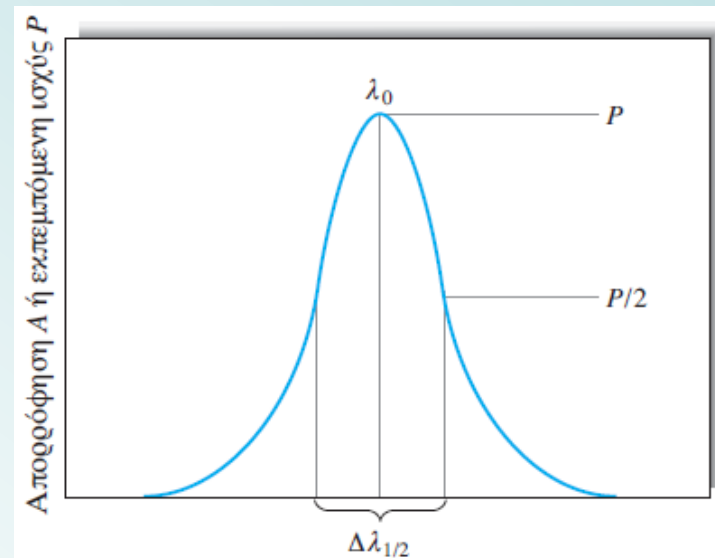


Ατομικός φθορισμός από Pb στα 405,8 nm. Νερό που περιέχει μέρη στο δισεκατομμύριο (ppb) κολλοειδούς PbCO_3 εξέρχεται από τριχοειδή στήλη και εκτίθεται σε παλμό λέιζερ 6 ns, με ακτίνα στα 1064 nm εστιασμένη στη σταγόνα. Αυτός ο παλμός δημιουργεί ένα νέφος ατμού που κινείται προς το λέιζερ. Μετά από 2,5 μs , το νέφος εκτίθεται σε παλμό λέιζερ στα 193 nm, παράγοντας διεγερμένα άτομα Pb που ο φθορισμός τους μετρίεται επί 0,1 μs με οπτικό σύστημα

Εύρος ατομικών γραμμών

Είναι εξαιρετικά επιθυμητές στενές γραμμές, τόσο για μετρήσεις απορρόφησης, όσο και εκπομπής. Μειώνεται η πιθανότητα παρεμποδίσεων από επικαλύψεις φασμάτων.

Η ενέργεια που συνδέεται με το λ_0 , είναι ακριβώς ίση με τη διαφορά μεταξύ των δύο κβαντικών καταστάσεων που συμμετέχουν στην απορρόφηση ή την εκπομπή.



Κατατομή (profile) μιας ατομικής γραμμής, στην οποία δείχνεται πώς ορίζεται το δραστικό εύρος της γραμμής $\Delta\lambda_{1/2}$.

Επίδραση της θερμοκρασίας στα ατομικά φάσματα

Η θερμοκρασία του ατομοποιητή καθορίζει το ποσοστό του δείγματος που διασπάται σε άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση, στη διεγερμένη κατάσταση και σε μορφή ιόντων. Κάθε μια από αυτές τις παραμέτρους επηρεάζει την ένταση του παρατηρούμενου σήματος.

Εξίσωση Boltzmann (περιγράφει τους σχετικούς πληθυσμούς διαφορετικών καταστάσεων σε κατάσταση ισορροπίας)

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)$$

όπου

N_j και N_0 , ο αριθμός των ατόμων σε μια διεγερμένη και στη βασική κατάσταση αντίστοιχα

k , η σταθερά Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K)

T , η θερμοκρασία σε βαθμούς kelvin και

E_j η διαφορά ενεργειών μεταξύ της διεγερμένης και της βασικής κατάστασης σε joule.

Οι ποσότητες g_j και g_0 είναι στατιστικοί παράγοντες που σχετίζονται με τα κβαντικά επίπεδα.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Να υπολογισθεί ο λόγος του αριθμού των ατόμων νατρίου στη διεγερμένη κατάσταση $3p$ προς τον αριθμό αυτών που βρίσκονται στη βασική κατάσταση, στους 2500 και 2510 K.

Για να υπολογίσουμε το E_j χρησιμοποιούμε τη μέση τιμή μήκους κύματος 5893 Å των δύο γραμμών εκπομπής του νατρίου, που αφορούν στις μεταπτώσεις $3p \rightarrow 3s$.

$$\text{κυματαριθμός} = \frac{1}{589,3 \text{ nm} \times 10^{-7} \text{ cm/nm}} = 1,697 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} = 1,986 \times 10^{-23} \text{ J}$$

$$E_j = 1,697 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \times 1,986 \times 10^{-23} \text{ J cm} = 3,37 \times 10^{-19}$$

Υπάρχουν 2 κβαντικές καταστάσεις στο επίπεδο $3s$ και 6 στο επίπεδο $3p$, οπότε

$$\frac{g_j}{g_0} = \frac{6}{2} = 3$$

Για $T = 2500 \text{ K}$ προκύπτει

$$\frac{N_j}{N_0} = 3 \exp\left(\frac{-3,37 \times 10^{-19} \text{ J}}{1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 2500 \text{ K}}\right) = 3 \times 5,725 \times 10^{-5} = 1,72 \times 10^{-4}$$

Ενώ, για $T = 2510 \text{ K}$ προκύπτει

$$\frac{N_j}{N_0} = 1,79 \times 10^{-4}$$

Μια διακύμανση της θερμοκρασίας μόλις 10 K έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των διεγερμένων ατόμων νατρίου κατά 4% ($100 \times (1,79 - 1,72) / 1,72 = 4\%$)

Σε αντίστοιχο ποσοστό αυξάνει και η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από τις δύο γραμμές.

Άρα

σε μια αναλυτική τεχνική που βασίζεται σε μέτρηση της εκπομπής ακτινοβολίας απαιτείται αυστηρός έλεγχος της θερμοκρασίας ατομοποίησης.

Ατομική απορρόφηση – ατομική εκπομπή σε σχέση με τη θερμοκρασία

- ✓ Για να παραχθεί το αναλυτικό σήμα στην ατομική απορρόφηση, χρησιμοποιείται ~ το 99,98% ($100 - 0,0179$) των ατόμων του αναλύτη που βρίσκονται σε μη διεγερμένη κατάσταση.
- ✓ Επειδή η ατομική απορρόφηση βασίζεται στον πολύ μεγαλύτερο πληθυσμό μη διεγερμένων ατόμων, αναμένεται η τεχνική να είναι πιο ευαίσθητη από την τεχνική της εκπομπής.
- ✓ Η τεχνική της ατομικής απορρόφησης εξαρτάται λιγότερο από τη θερμοκρασία, επειδή η μέτρηση βασίζεται στα **μη διεγερμένα** άτομα κι όχι στα θερμικώς διεγερμένα.
- ✓ Μικρές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας στην πράξη δεν έχουν άμεση επίδραση στις μετρήσεις ατομικής απορρόφησης.

ΑΤΟΜΟΠΟΙΗΣΗ

Προκειμένου να ληφθούν τα οπτικά ατομικά φάσματα, τα συστατικά του δείγματος πρέπει να μετατραπούν σε αέρια άτομα τα οποία στη συνέχεια μπορούν να προσδιορισθούν με φασματικές μετρήσεις απορρόφησης ή εκπομπής.

Η διεργασία με την οποία το δείγμα μετατρέπεται σε άτομα σε αεριώδη κατάσταση λέγεται *ατομοποίηση (atomization)*.

Η επαναληψιμότητα και η ακρίβεια των ατομικών τεχνικών εξαρτώνται από το στάδιο της ατομοποίησης και τον τρόπο εισαγωγής του δείγματος στο χώρο του ατομοποιητή.

ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Η *εισαγωγή του δείγματος* είναι η "Αχίλλειος πτέρνα" της ατομικής φασματοσκοπίας, επειδή σε πολλές περιπτώσεις το στάδιο αυτό περιορίζει την ακρίβεια, την επαναληψιμότητα και τα όρια ανίχνευσης των μετρήσεων ατομικής φασματομετρίας.

Η ευκολία με την οποία πραγματοποιείται ο στόχος αυτός εξαρτάται πολύ από τη φυσική και χημική κατάσταση του αναλύτη και τη μήτρα του δείγματος. Για στερεά δείγματα δύστηκτων υλικών, η εισαγωγή του δείγματος αποτελεί συνήθως ένα μεγάλο πρόβλημα, ενώ για διαλύματα και αέρια δείγματα, το στάδιο της εισαγωγής είναι συχνά μια συνηθισμένη διαδικασία.

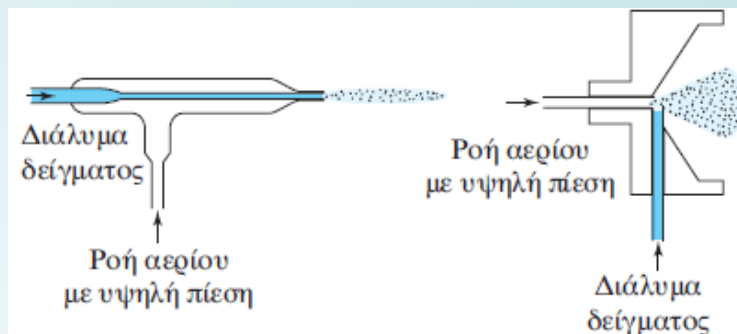
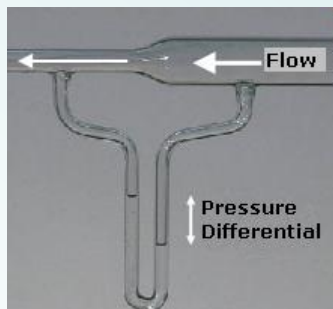
Για το λόγο αυτό οι περισσότερες μελέτες με ατομική φασματοσκοπία αναφέρονται σε διαλύματα.

Οι τεχνικές εισαγωγής στερεών δειγμάτων είναι λιγότερο επαναλήψιμες και υπεύθυνες για διάφορα σφάλματα και για τον λόγο αυτό δεν έχουν ευρεία εφαρμογή, όσο αυτές που βασίζονται σε υδατικά διαλύματα.

Πνευματικοί εκνεφωτές

Τα δείγματα για ατομική φασματομετρική ανάλυση, συνήθως, διαλυτοποιούνται σε ένα υδατικό μέσο και στη συνέχεια εισάγονται στον ατομοποιητή με τη βοήθεια ενός **εκνεφωτή** (nebulizer), ο οποίος μετατρέπει το υγρό σε ένα λεπτό νέφος ή **αερόλυμα** (aerosol).

Ο συνηθέστερος τύπος εκνεφωτή αποτελείται από ένα συγκεκριμένο σωλήνα πνευματικού τύπου, στον οποίο το υγρό δείγμα απορροφάται μέσω τριχοειδούς σωλήνα με ένα ρεύμα αερίου υψηλής ταχύτητας γύρω από το άκρο του σωλήνα (φαινόμενο Bernoulli).



Το αέριο εκνέφωσης ρέει μέσω ενός ανοίγματος, που περιβάλλει ομόκεντρα το τριχοειδές. Αυτό προκαλεί μείωση στην πίεση στο ακροφύσιο και αναρρόφηση του δείγματος. Το αέριο υψηλής ταχύτητας διασπά το υγρό σε λεπτές σταγόνες διαφόρων μεγεθών, οι οποίες μεταφέρονται στον ατομοποιητή.

Επίσης, εφαρμόζονται εκνεφωτές διασταυρούμενης ροής στους οποίους το αέριο υψηλής πίεσης ρέει κατά μήκος του τριχοειδούς άκρου σε ορθή γωνία.

Ηλεκτροθερμικοί εξαερωτές

Ηλεκτροθερμικός εξαερωτής (electrothermal vaporizer, ETV): εξαερωτής τοποθετημένος σε ένα κλειστό θάλαμο μέσω του οποίου διαβιβάζεται αδρανές αέριο, όπως το αργό, που μεταφέρει το δείγμα στον ατομοποιητή. Ένα μικρό δείγμα, στερεό ή υγρό, τοποθετείται σε αγωγό, ο οποίος είναι μια ράβδος άνθρακα ή νήμα τανταλίου. Το δείγμα εξαερώνεται γρήγορα με ηλεκτρικό ρεύμα.

Σε αντίθεση με τους εκνεφωτές, το ηλεκτροθερμικό σύστημα παράγει ένα διακριτό σήμα παρά ένα συνεχές. (Δηλαδή, το σήμα από το ατομοποιημένο δείγμα αυξάνει μέχρι ένα μέγιστο και μετά μειώνεται στο μηδέν)

Η ποσοτικοποίηση της ανάλυσης γίνεται με το ύψος ή την επιφάνεια της κορυφής.

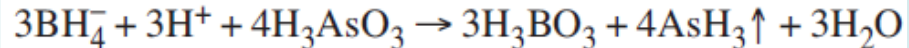
Τεχνική παραγωγής υδριδίων

Για δείγματα, που περιέχουν αρσενικό, αντιμόνιο, κασσίτερο, σελήνιο και βισμούθιο, τα οποία μετατρέπονται σε αέριες ενώσεις.

Βελτιώνουν τα όρια ανίχνευσης για τα στοιχεία αυτά (είναι πολύ τοξικά) κατά ένα παράγοντα 10 έως 100.

Προσθήκη ενός οξινισμένου υδατικού διαλύματος του δείγματος σε ένα μικρό όγκο 1% υδατικού διαλύματος τετραϋδροβορικού νατρίου.

Για την περίπτωση του As(III), η αντίδραση που πραγματοποιείται περιγράφεται από τη χημική εξίσωση



Το πτητικό υδρίδιο - αρσίνη στην περίπτωση αυτή - παραλαμβάνεται προς το θάλαμο του ατομοποιητή με ένα αδρανές αέριο.

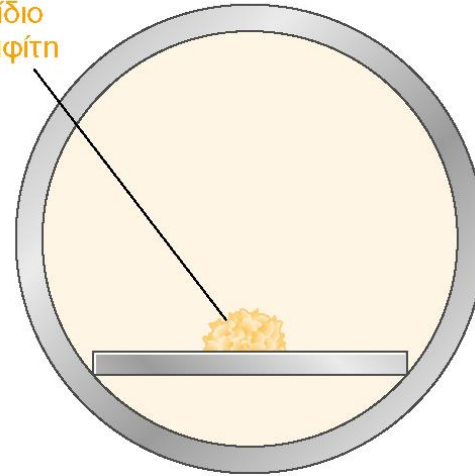
Το υδρίδιο διασπάται με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ατόμων του αναλύτη η συγκέντρωση του οποίου προσδιορίζεται με μέτρηση απορρόφησης ή εκπομπής.

Εισαγωγή στερεών δειγμάτων

Η εισαγωγή στερεών, σε μορφή κόνεων, μετάλλων ή σωματιδίων, έχει σημαντικά πλεονεκτήματα διότι συχνά με τον τρόπο αυτό αποφεύγονται επίπονα και χρονοβόρα στάδια αποσύνθεσης και διαλυτοποίησης του δείγματος.

Εντούτοις, οι διαδικασίες αυτές συχνά παρουσιάζουν σοβαρές δυσκολίες στη βαθμονόμηση, στην προσαρμογή του δείγματος, την επαναληψιμότητα και την ακρίβεια.

Στερεό δείγμα
που ζυγίζεται
σε πλακίδιο
από γραφίτη



ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΤΟΜΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Μέθοδοι ατομοποίησης του δείγματος, τις οποίες συναντάμε στις φασματομετρίες ατομικής απορρόφησης και εκπομπής:

- ατομοποίηση με φλόγα
- ηλεκτροθερμική ατομοποίηση
- πλάσμα

Εισαγωγή διαλυμάτων δειγμάτων

Συνεχείς ατομοποιητές (continuous atomizers): το πλάσμα και οι φλόγες, τα δείγματα εισάγονται με έναν σταθερό τρόπο

Διακριτοί ατομοποιητές (discrete atomizers): τα δείγματα εισάγονται με έναν ασυνεχή τρόπο μέσω μιας συσκευής. Ηλεκτροθερμικός ατομοποιητής.

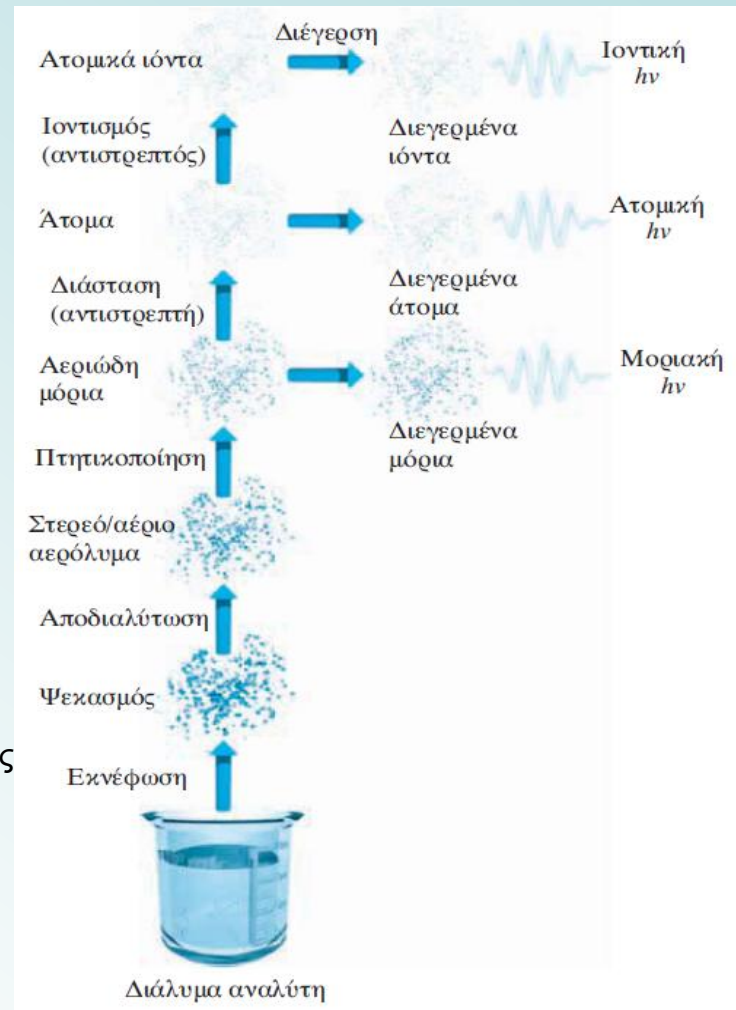
Ατομοποίηση με φλόγα

Στους ατομοποιητές φλόγας, ένα διάλυμα του δείγματος εκνεφώνεται σε μια ροή οξειδωτικού αερίου, το οποίο αναμιγνύεται με ένα καύσιμο αέριο και μεταφέρεται στη φλόγα, όπου συμβαίνει ατομοποίηση.

Στη φλόγα πραγματοποιείται μια πολύπλοκη σειρά αλληλοσυνδεόμενων διαδικασιών.

Η ατομοποίηση είναι το κρίσιμότερο στάδιο στη φασματοσκοπία φλόγας και το στάδιο εκείνο που καθορίζει την επαναληψιμότητα των μεθόδων αυτών.

Είναι σημαντικό να κατανοηθούν τα χαρακτηριστικά των φλογών και οι μεταβλητές που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά αυτά.



Όταν χρησιμοποιείται αέρας ως οξειδωτικό, οι θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται με τα διάφορα καύσιμα βρίσκονται στην περιοχή 1700-2400 °C. *Στις θερμοκρασίες αυτές ατομοποιούνται μόνο τα εύκολα διασπώμενα δείγματα.*

Για θερμοανθεκτικότερα δείγματα χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό, οξυγόνο ή υποξείδιο του αζώτου (N₂O). Με τα συνήθη καύσιμα τα οξειδωτικά αυτά αέρια παράγουν θερμοκρασίες 1700-3100 °C.

Ιδιότητες των φλογών

Καύσιμο	Οξειδωτικό	Θερμοκρασία, °C	Μέγιστη ταχύτητα καύσης (cm s ⁻¹)
Φυσικό αέριο	Αέρας	1700-1900	39-43
Φυσικό αέριο	Οξυγόνο	2700-2800	370-390
Υδρογόνο	Αέρας	2000-2100	300-440
Υδρογόνο	Οξυγόνο	2550-2700	900-1400
Ακετυλένιο	Αέρας	2100-2400	158-266
Ακετυλένιο	Οξυγόνο	3050-3150	1100-2480
Ακετυλένιο	Υποξείδιο αζώτου (N ₂ O)	2600-2800	285

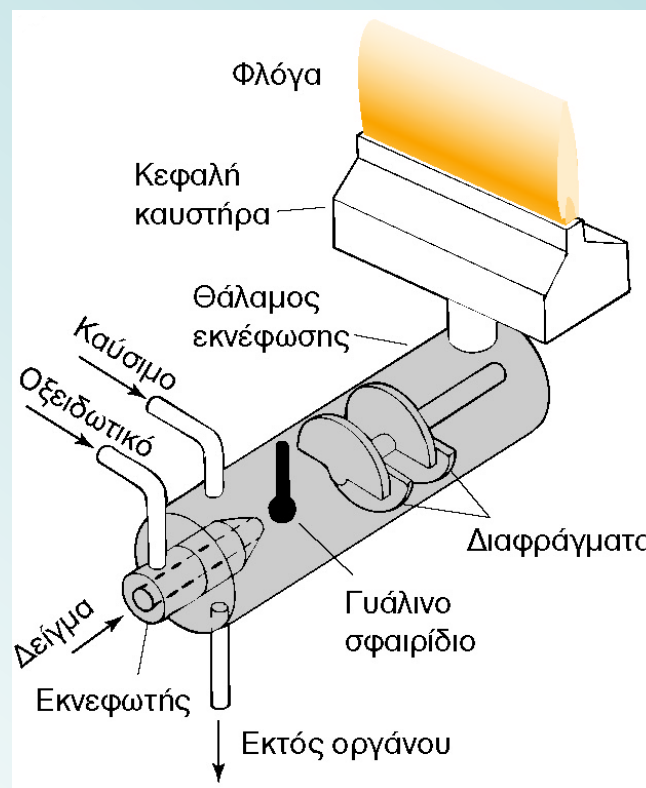
Ατομοποιητές φλόγας

Οι **ατομοποιητές φλόγας** (flame atomizers) χρησιμοποιούνται στην ατομική απορρόφηση και την ατομική εκπομπή.

Το σχηματιζόμενο αερόλυμα από τη ροή του οξειδωτικού αναμιγνύεται με το καύσιμο και διέρχεται από μια σειρά διαφραγμάτων ελέγχου ροής, τα οποία αφήνουν να περάσουν μόνο οι πολύ μικρές σταγόνες του διαλύματος.

Το αερόλυμα, το οξειδωτικό και το καύσιμο στη συνέχεια καίγονται σε έναν καυστήρα σχισμής, ο οποίος παρέχει φλόγα μήκους συνήθως 5 ή 10 cm.

Καυστήρες **νηματικής (στρωτής) ροής** (laminar flow) παρέχουν φλόγες σχετικά ήρεμες και μεγάλου μήκους. Οι ιδιότητες αυτές τείνουν να ενισχύσουν την ευαισθησία και την αναπαραγωγικότητα των μετρήσεων.



Δομή της φλόγας

Περιοχές φλόγας: **ζώνη πρωταρχικής καύσης**, **διαζωνική περιοχή** και **δευτερεύουσα ζώνη καύσης**.

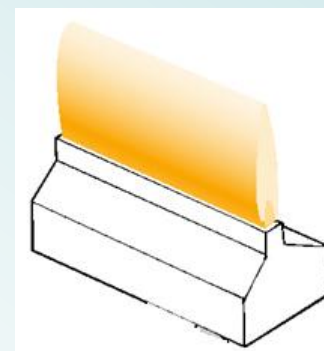
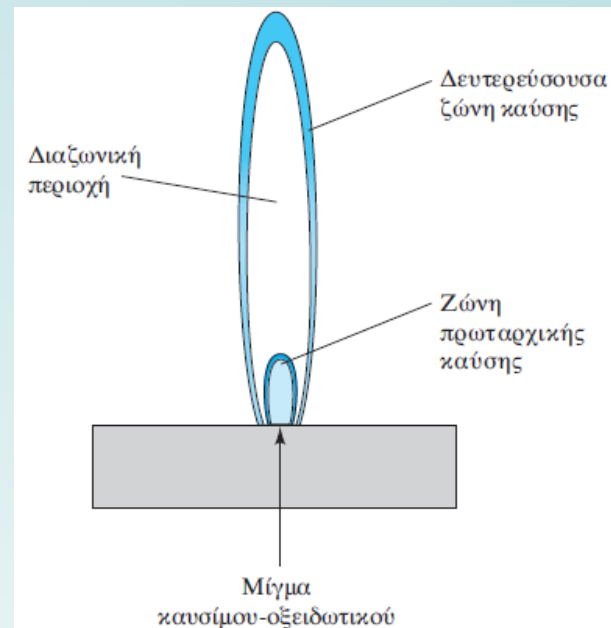
Η εμφάνιση και το σχετικό μέγεθος των περιοχών αυτών ποικίλλουν σημαντικά και εξαρτώνται από τον λόγο καυσίμου προς οξειδωτικό καθώς και από το είδος τους. Η ζώνη πρωταρχικής καύσης σε φλόγα υδρογονάνθρακα αναγνωρίζεται από την κυανή χρώση, η οποία προέρχεται από τις φασματικές ταινίες των C, CH και άλλων ριζών.

Δεν χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία φλόγας.

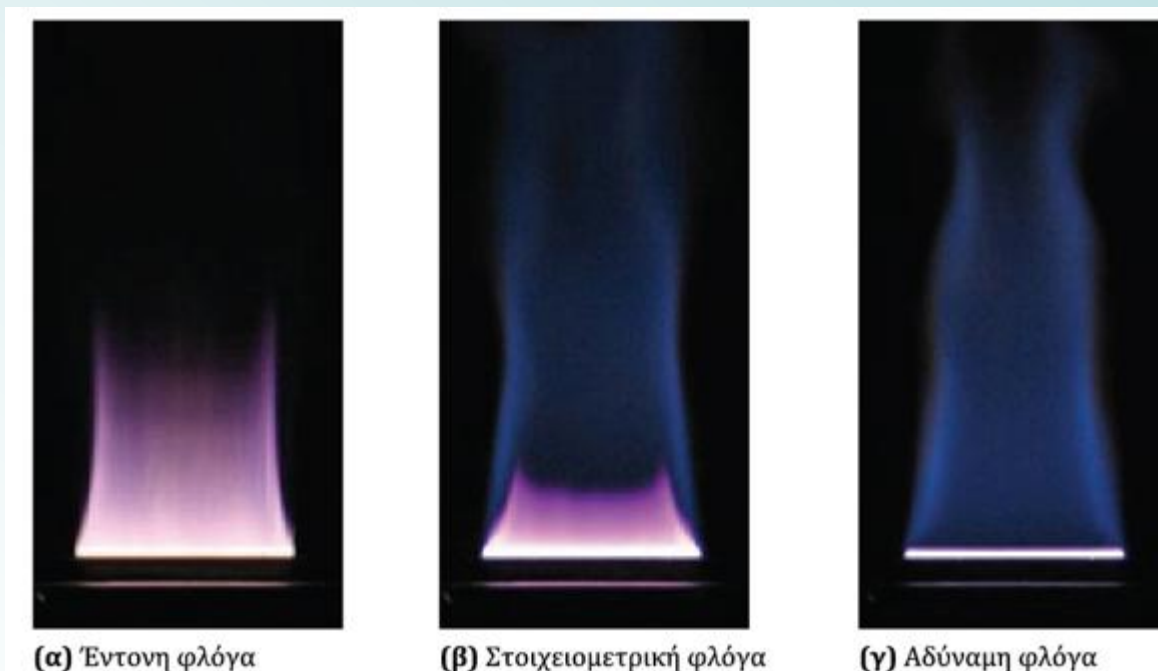
Η διαζωνική περιοχή, η οποία είναι σχετικά στενή στις φλόγες υδρογονανθράκων, μπορεί να φθάσει πολλά εκατοστά σε ύψος.

Η ζώνη είναι συχνά πλούσια σε ελεύθερα άτομα και είναι το περισσότερο χρησιμοποιούμενο τμήμα φλόγας στη φασματοσκοπία.

Στη δευτερεύουσα ζώνη αντιδράσεων τα προϊόντα του εσωτερικού πυρήνα της μετατρέπονται σε σταθερά οξείδια, τα οποία στη συνέχεια διασκορπίζονται στον περιβάλλοντα χώρο.



Αναλογία καυσίμου/οξειδωτικών



Τα διαφορετικά στοιχεία απαιτούν πλούσια ή φτωχή φλόγα για την καλύτερη ανίχνευσή τους.

Εάν η φλόγα είναι σχετικά πλούσια σε καύσιμο (έντονη φλόγα), η περίσσεια άνθρακα τείνει να μειώσει τα μεταλλικά οξείδια και τα υδροξείδια και έτσι αυξάνει η ευαισθησία.

Μια αδύναμη φλόγα, με περίσσεια οξειδωτικού, είναι θερμότερη και αποσυνθέτει τις δύστηκτες ενώσεις πιο αποτελεσματικά.

Τα διαφορετικά στοιχεία απαιτούν έντονη ή αδύναμη φλόγα.

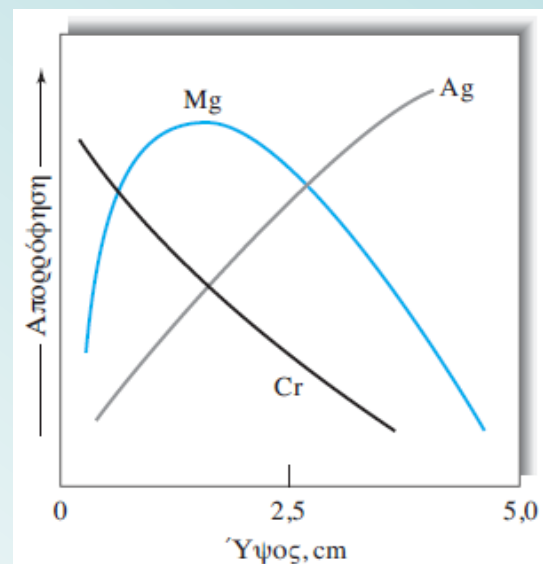
Κατατομές απορρόφησης στη φλόγα

Το **μαγνήσιο** εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση περίπου στο μέσο της φλόγας. 1. Αυξημένος αριθμός ατόμων μαγνησίου παράγονται λόγω του μεγαλύτερου χρόνου έκθεσής τους στη θερμότητα της φλόγας. 2. Στη δευτερεύουσα ζώνη καύσης αρχίζει ένας σημαντικός βαθμός οξειδωσης του μαγνησίου. Η διαδικασία αυτή οδηγεί σε μείωση της απορρόφησης, επειδή τα σωματίδια του οξειδίου του μαγνησίου που σχηματίζονται δεν απορροφούν στο ίδιο μήκος κύματος.

Ο **άργυρος** οξειδώνεται δυσκολότερα. Παρατηρείται μια συνεχής αύξηση του αριθμού των ατόμων, επομένως και της απορρόφησης, από τη βάση προς την περιφέρεια της φλόγας.

Το **χρώμιο** σχηματίζει πολύ σταθερά οξείδια. Εμφανίζει μια συνεχή μείωση της απορρόφησης αρχίζοντας από το ακροφύσιο του καυστήρα. Ο σχηματισμός των οξειδίων κυριαρχεί από την αρχή της φλόγας.

Για τον λόγο αυτό η ρύθμιση της θέσης της φλόγας σε σχέση με τη σχισμή εισόδου του μονοχρωμάτορα είναι κρίσιμη.



Προφίλ απορρόφησης από τη βάση της φλόγας για τρία στοιχεία.

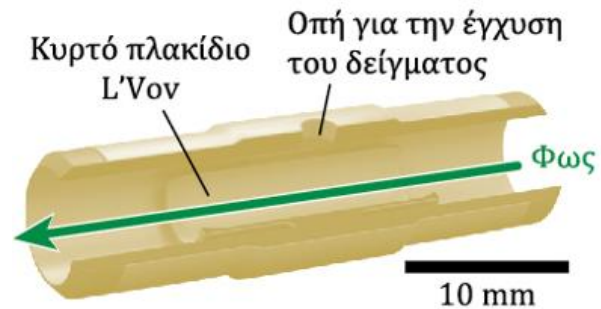
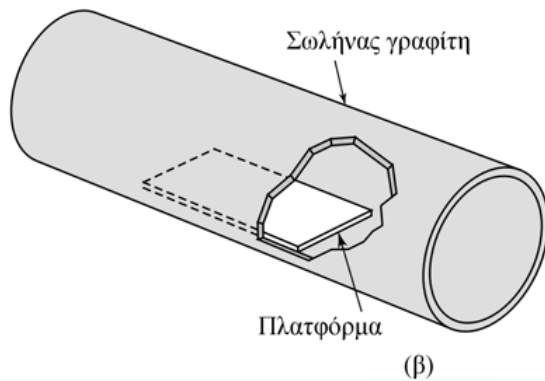
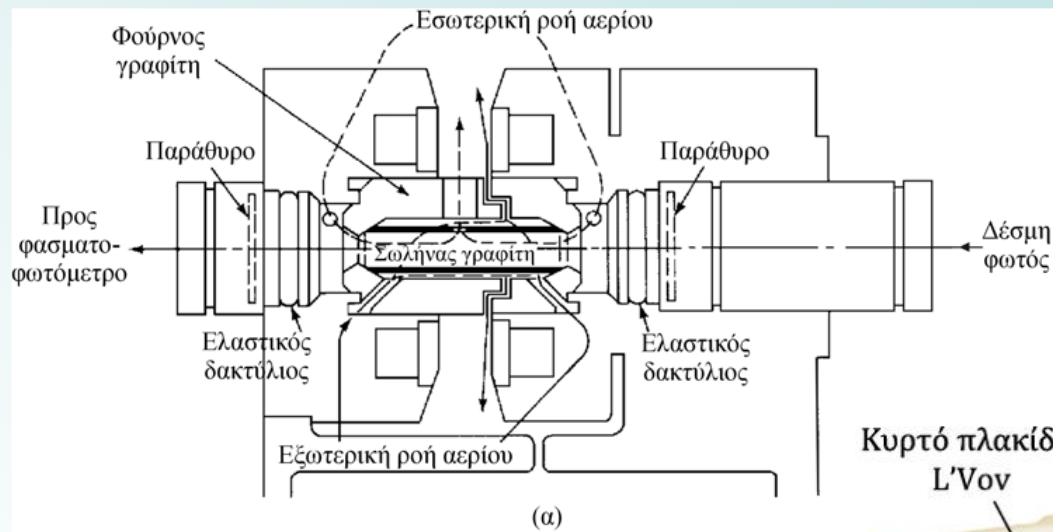
Χαρακτηριστικά απόδοσης ενός ατομοποιητή φλόγας

Από άποψη συμπεριφοράς ως προς την αναπαραγωγιμότητα, η ατομοποίηση με φλόγα φαίνεται να είναι ανώτερη από όλες τις μεθόδους οι οποίες έχουν αναπτυχθεί μέχρι τώρα για εισαγωγή υγρών δειγμάτων στη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης.

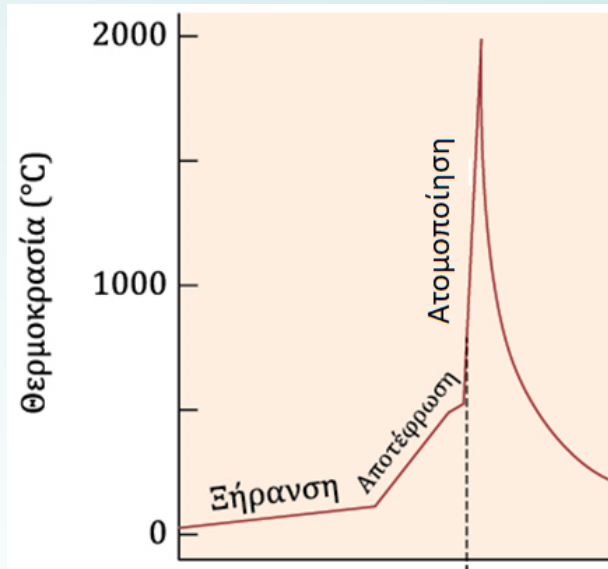
Από άποψη απόδοσης δειγματοληψίας και επομένως ευαισθησίας, άλλες μέθοδοι ατομοποίησης υπερέχουν σημαντικά διότι στην ατομοποίηση με φλόγα

- I. ένα μεγάλο μέρος του δείγματος οδηγείται προς την αποχέτευση.
- II. ο χρόνος παραμονής κάθε ατόμου στο σημείο που συναντά η οπτική διαδρομή τη φλόγα είναι πάρα πολύ μικρός ($\approx 10^{-4}$ s)

Ηλεκτροθερμικός ατομοποιητής



Στάδια μέτρησης στην ηλεκτροθερμική ατομοποίηση



- ✓ Ο διαλύτης αρχικά εξατμίζεται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και ακολουθεί αποτέφρωση σε υψηλότερη θερμοκρασία. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε ηλεκτρικά θερμαινόμενο σωλήνα γραφίτη.
- ✓ Ο φούρνος καθαρίζεται με Ar ή N₂ σε κάθε στάδιο, εκτός από την ατομοποίηση, για την απομάκρυνση πτητικού υλικού.

Χαρακτηριστικά ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης

- ✓ Οι ηλεκτροθερμικοί ατομοποιητές *παρέχουν αυξημένη ευαισθησία*, επειδή ολόκληρο το δείγμα ατομοποιείται σε σύντομο χρονικό διάστημα και ο μέσος χρόνος παραμονής των ατόμων στην οπτική διαδρομή είναι μεγαλύτερος από 1 sec.
- ✓ Οι ηλεκτροθερμικοί ατομοποιητές χρησιμοποιούνται για μετρήσεις στην ατομική απορρόφηση και στον ατομικό φθορισμό.
- ✓ Στους ηλεκτροθερμικούς ατομοποιητές εισάγεται δείγμα μερικών μL .
- ✓ Ο διαλύτης αρχικά εξατμίζεται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και ακολουθεί αποτέφρωση σε υψηλότερη θερμοκρασία. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε ηλεκτρικά θερμαινόμενο σωλήνα γραφίτη.

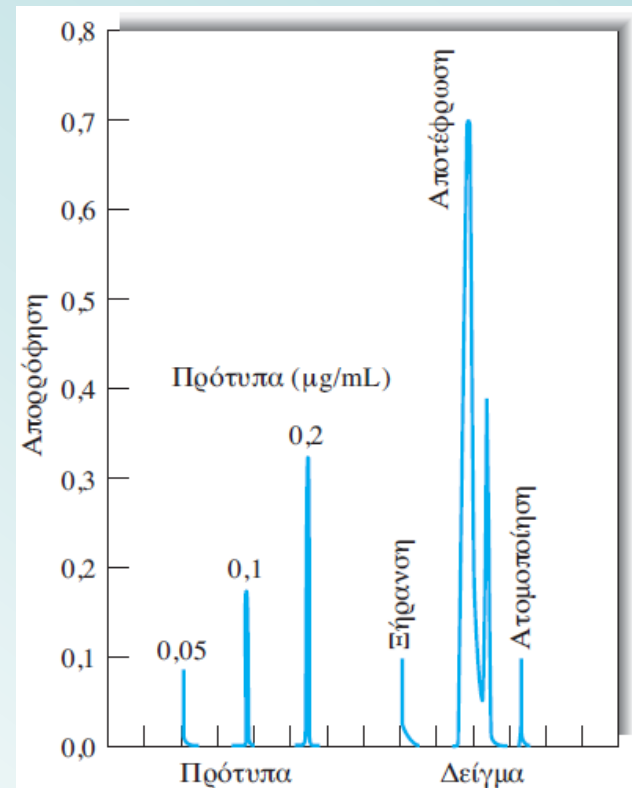
Σήμα εξόδου

Στο μήκος κύματος απορρόφησης, το σήμα εξόδου του μεταλλάκτη φθάνει σε ένα μέγιστο λίγα δευτερόλεπτα μετά την πυράκτωση και υποχωρεί απότομα πίσω στο μηδέν, ενώ τα προϊόντα ατομοποίησης αποβάλλονται στο περιβάλλον.

Η μεταβολή είναι ταχεία (συχνά < 1 s), ώστε να απαιτείται ταχύτατο σύστημα συλλογής δεδομένων.

Η ποσοτικοποίηση της ανάλυσης βασίζεται στη μέτρηση του ύψους της κορυφής ή στο εμβαδό της επιφάνειάς της.

Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης και της απανθράκωσης-αποτέφρωσης του δείγματος παράγονται κορυφές, οι οποίες πιθανώς οφείλονται σε μοριακά προϊόντα εξαέρωσης και σωματιδιακά προϊόντα πυράκτωσης.



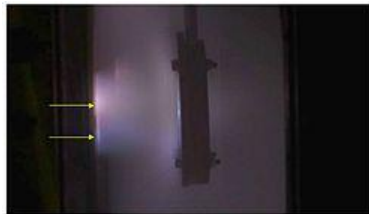
Σήματα εξόδου ενός φασματοφωτόμετρου εξοπλισμένου με ηλεκτροθερμικό ατομοποιητή. Οι τρεις κορυφές στο αριστερό μέρος οφείλονται σε πρότυπα διαλύματα μολύβδου, που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση.

Χαρακτηριστικά απόδοσης των ηλεκτροθερμικών ατομοποιητών

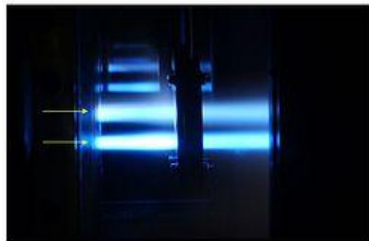
- ✓ Οι ηλεκτροθερμικοί ατομοποιητές προσφέρουν το πλεονέκτημα μιας **υψηλής ευαισθησίας** για μικρούς όγκους δείγματος.
- ✓ Οι απόλυτες τιμές των ορίων ανίχνευσης βρίσκονται στην περιοχή των 10^{-10} έως 10^{-13} g αναλύτη.
- ✓ Η σχετική επαναληψιμότητα των άφλογων τεχνικών βρίσκεται στην περιοχή 5 έως 10% σε σύγκριση με αυτήν του 1% ή και καλύτερη, σε περιπτώσεις χρήσης της φλόγας.
- ✓ Οι τεχνικές φούρνου είναι αργές με τυπικούς χρόνους μερικών λεπτών για κάθε στοιχείο.
- ✓ Μειονέκτημά τους είναι και η στενή αναλυτική περιοχή, που συνήθως είναι μικρότερη από δύο τάξεις μεγέθους συγκέντρωσης.

Ατομοποίηση με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP)

Πλάσμα: μοιάζει με αέριο, αρκετά θερμό ώστε να περιέχει ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Η παρουσία σημαντικού αριθμού φορτίων το καθιστά ηλεκτρικά αγώγιμο ώστε να αποκρίνεται ισχυρά σε μαγνητικά πεδία.

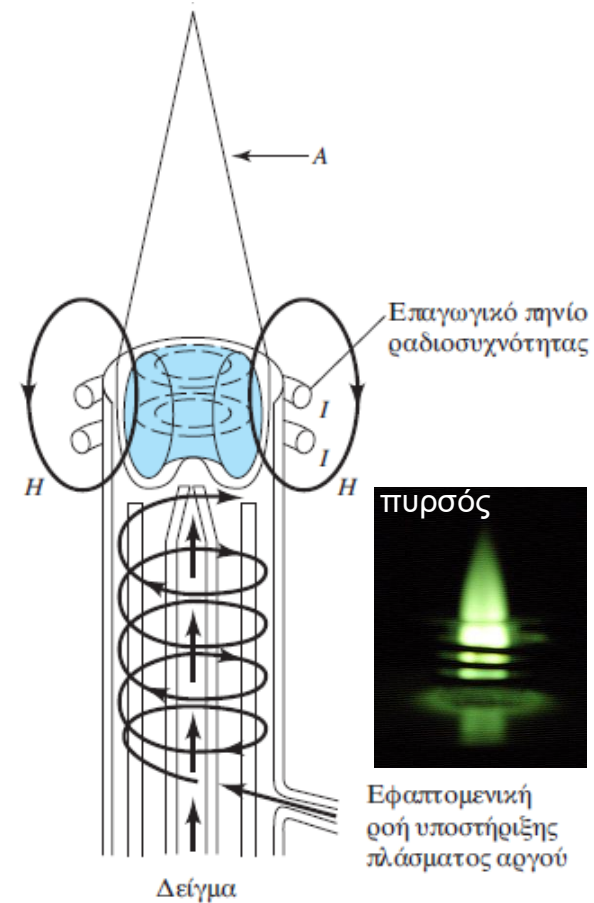


Ροή πλάσματος χωρίς μαγνητικό πεδίο



Ροή πλάσματος με μαγνητικό πεδίο.

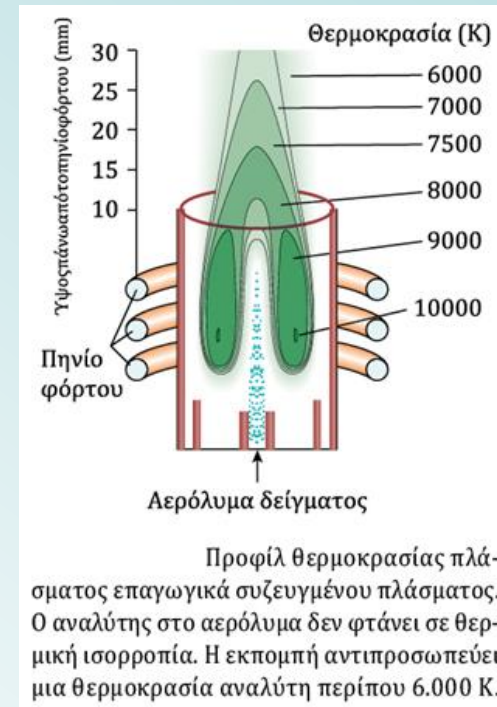
Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα: Αέριο Ar υψηλής καθαρότητας εισάγεται στο πλάσμα. Σπινθήρας (από πηνίο Tesla) ιοντίζει το Ar και τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από μαγνητικό πεδίο ραδιοσυχνότητας. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα άτομα και μεταφέρουν την ενέργειά τους σε όλο το αέριο διατηρώντας τη θερμοκρασία (ωμική θέρμανση).



Τυπική πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. Η αλληλεπίδραση του μαγνητικού πεδίου με τα Ar^+ και e^- αναγκάζει τα φορτία να κινούνται εντός του πεδίου σε δακτυλιοειδείς διαδρομές κάθετες προς τη διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου.

Ένα επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα

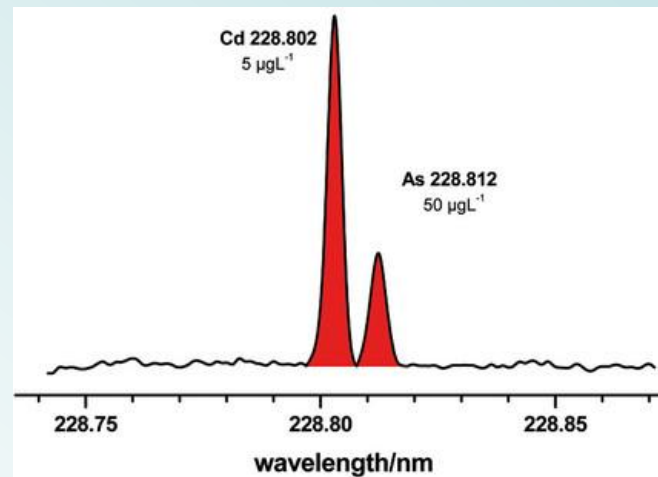
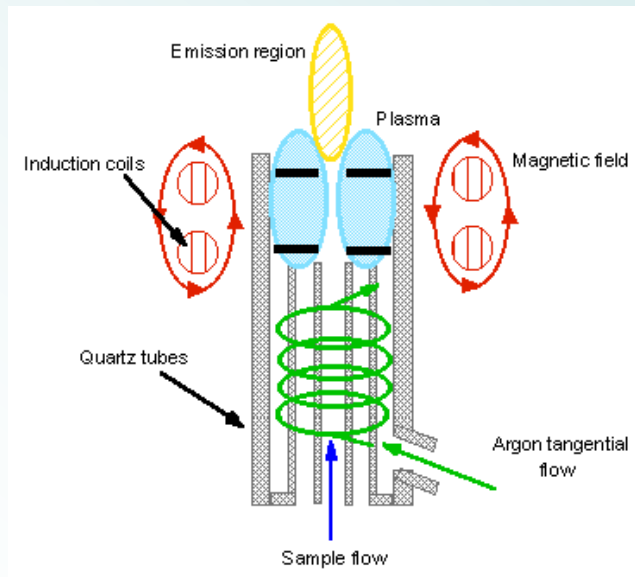
- ✓ είναι πάνω από δύο φορές πιο θερμό από τη φλόγα καύσης.
- ✓ η υψηλή θερμοκρασία, η σταθερότητα και το σχετικά αδρανές περιβάλλον του Ar εξαλείφουν μεγάλο μέρος των παρεμποδίσεων που αντιμετωπίζονται στις φλόγες.
- ✓ η ταυτόχρονη πολυστοιχειακή ανάλυση είναι ρουτίνα για τη φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, η οποία έχει αντικαταστήσει σε κάποιο βαθμό την ατομική απορρόφηση φλόγας
- ✓ η οργανολογία για το πλάσμα κοστίζει περισσότερο, σε ότι αφορά την αγορά και λειτουργία της, από εκείνη της φλόγας



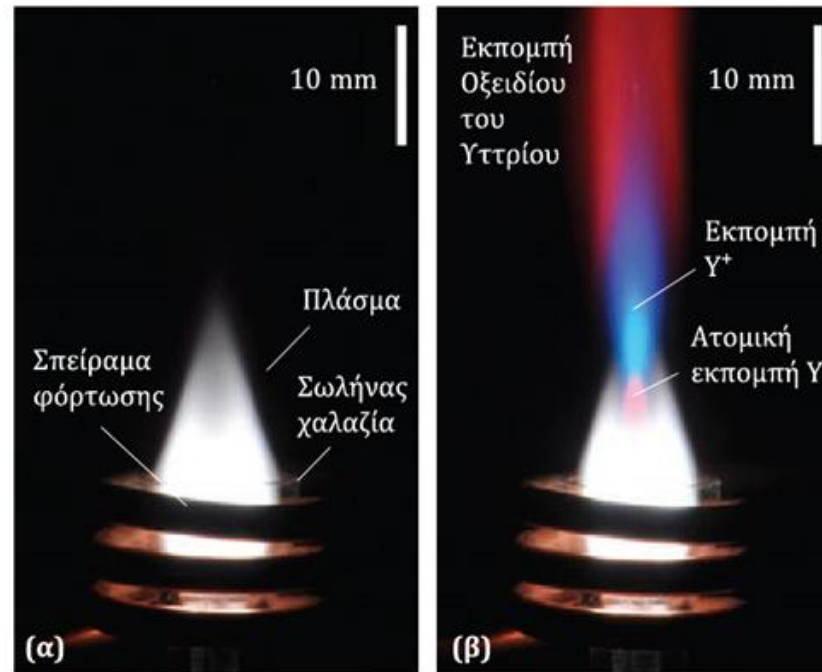
Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα με ανιχνευτή οπτικής εκπομπής (optical emission)

Τα φάσματα εκπομπής από πηγές πλάσματος είναι πολύπλοκα (αποτελούνται από εκατοντάδες ή ακόμα και χιλιάδες γραμμές).

Η πληθώρα των γραμμών, αν και αποτελεί πλεονέκτημα για την ποιοτική ανάλυση, αυξάνει την πιθανότητα φασματικών παρεμποδίσεων στην ποσοτική ανάλυση.

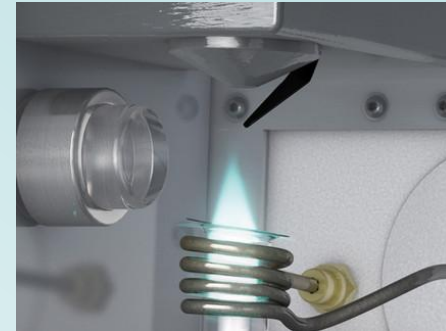


Οι γραμμές του Cd και του As διαφέρουν μερικά μόνο picometers

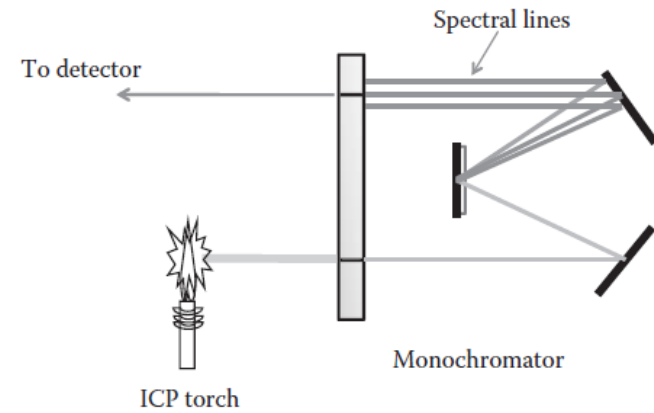
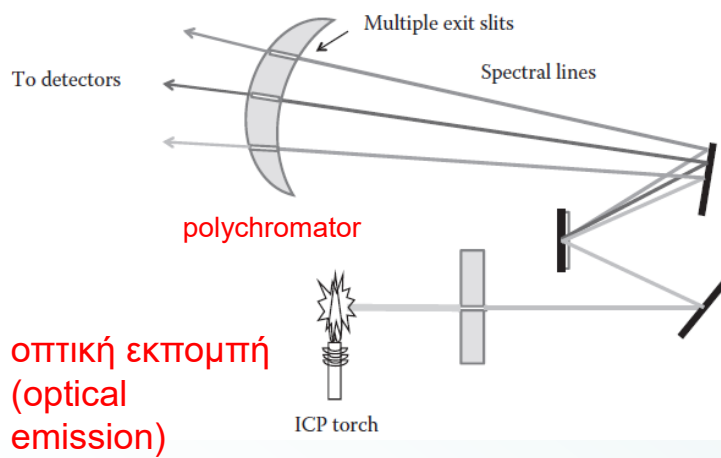


Πυρσός επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. **(α)** Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι στους 6000-10.000 K. **(β)** Η εισαγωγή αεrolύματος που περιέχει ύτριο προκαλεί ροζ εκπομπή από το ατομικό ύτριο, μπλε εκπομπή από το ιοντισμένο Y^+ και κόκκινη εκπομπή από το YO . Η ακτινική μέτρηση της εκπομπής πρέπει να γίνει στο ύψος της εκπομπής του Y^+ .

Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα



Πυρσός (torch)



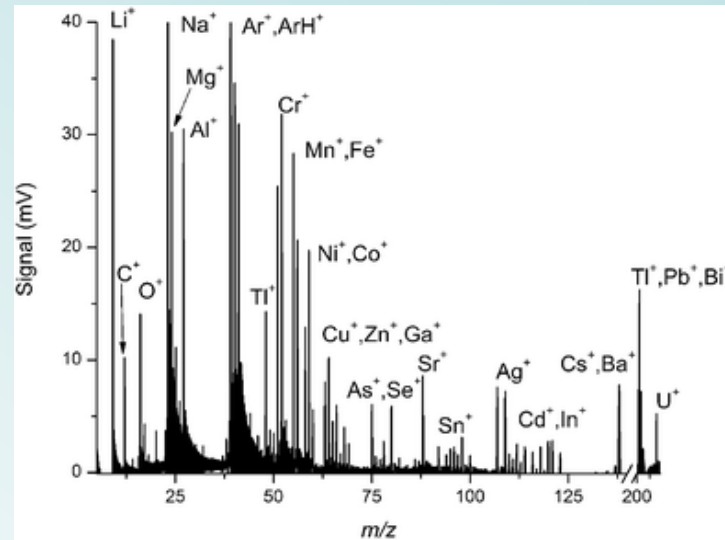
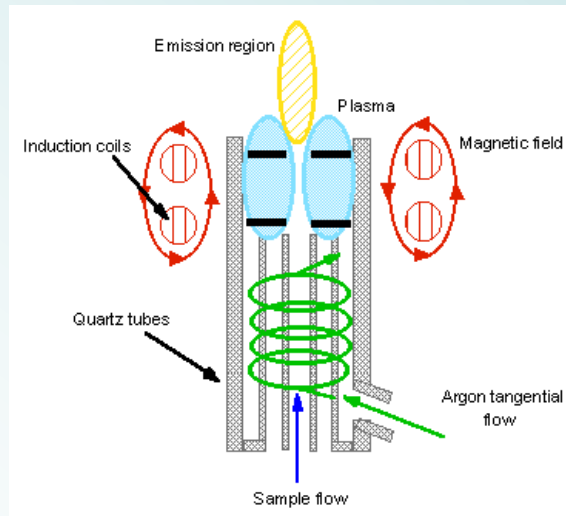
Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα

Σημαντικότερες ιδιότητες των ιδανικών οργάνων φασματομετρίας οπτικής εκπομπής πλάσματος:

- ✓ Υψηλή διακριτική ικανότητα ($\lambda/\Delta\lambda > 100.000$)
- ✓ Ταχεία συλλογή και επεξεργασία δεδομένων και ανάκτησή τους
- ✓ Χαμηλή ακτινοβολία υποβάθρου
- ✓ Μεγάλη δυναμική περιοχή (συγκεντρώσεων)
- ✓ Ακριβής και επαναλήψιμη αναγνώριση και επιλογή μήκους κύματος
- ✓ Επαναλήψιμες αναγνώσεις εντάσεων ($<1\%$ RSD)
- ✓ Σταθερότητα ως προς τις περιβαλλοντικές μεταβολές
- ✓ Λειτουργία με ηλεκτρονικό υπολογιστή

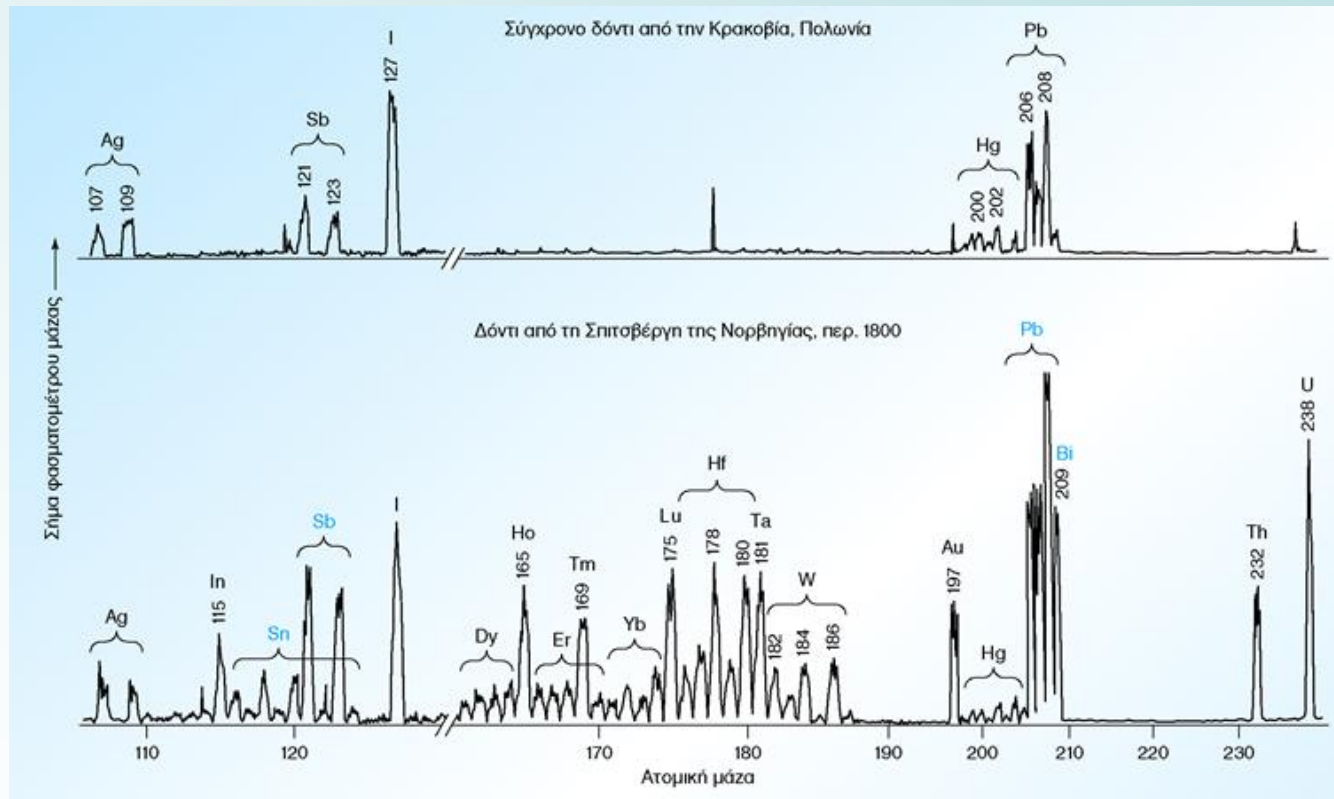
Η υψηλή διακριτική ικανότητα απαιτεί τη χρήση στενών σχισμών, που μειώνει συνήθως τον λόγο σήματος-προς-θόρυβο και την επαναληψιμότητα των μετρήσεων της έντασης των γραμμών.

Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας



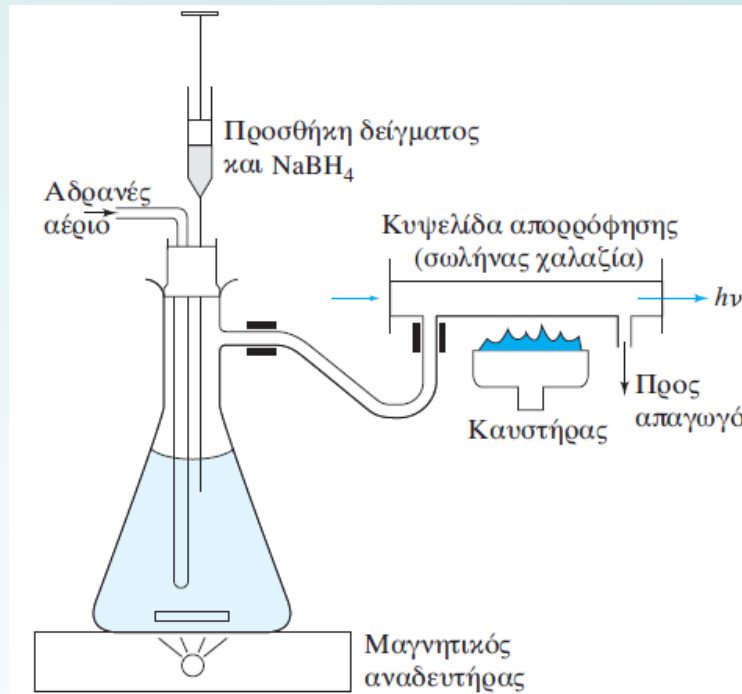
Το πλάσμα ιοντίζει έναν αριθμό ατόμων τα οποία εισέρχονται σε **φασματογράφο μάζας**, ο οποίος διαχωρίζει τα ιόντα βάσει των μαζών τους και μετρά την ποσότητά τους.

Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας



Ατομοποίηση με σχηματισμό υδριδίων

Τεχνική εισαγωγής δειγμάτων διαλυμάτων με τη μορφή υδριδίων. Η ατομοποίηση των υδριδίων απαιτεί θέρμανσή τους σε σωλήνα χαλαζία.



Γεννήτρια υδριδίων και σύστημα ατομοποίησης για φασματομετρία ατομικής απορρόφησης

Ατομοποίηση ψυχρού ατμού

Η τεχνική *ατομοποίησης ψυχρού ατμού* (cold vapor atomization) εφαρμόζεται μόνο στον προσδιορισμό του υδραργύρου, επειδή αυτός είναι το μόνο μέταλλο το οποίο έχει μια υπολογίσιμη τάση ατμών στη θερμοκρασία δωματίου.

1. Ο συνολικός υδράργυρος μετατρέπεται σε Hg^{2+} μετά από κατεργασία των δειγμάτων με ένα οξειδωτικό μίγμα νιτρικού και θειικού οξέος, η οποία ακολουθείται από αναγωγή του Hg^{2+} σε μεταλλικό Hg με SnCl_2 .
 2. Ο στοιχειακός υδράργυρος σαρώνεται προς μια κυψελίδα απορρόφησης μακράς διαδρομής, με διαβίβαση ρεύματος αδρανούς αερίου στο μίγμα όπου παράγεται.
 3. Η ανάλυση συμπληρώνεται με μέτρηση της απορρόφησης στα 253,7 nm.
- Τα όρια ανίχνευσης βρίσκονται στην περιοχή των $\mu\text{g/L}$.

Πηγές ακτινοβολίας στην ατομική απορρόφηση

Οι αναλυτικές μέθοδοι που βασίζονται στην ατομική απορρόφηση, είναι δυνατόν να είναι πολύ εκλεκτικές, επειδή οι γραμμές ατομικής απορρόφησης είναι εξαιρετικά στενές (έως και 0,002 nm) και οι ενέργειες των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο.

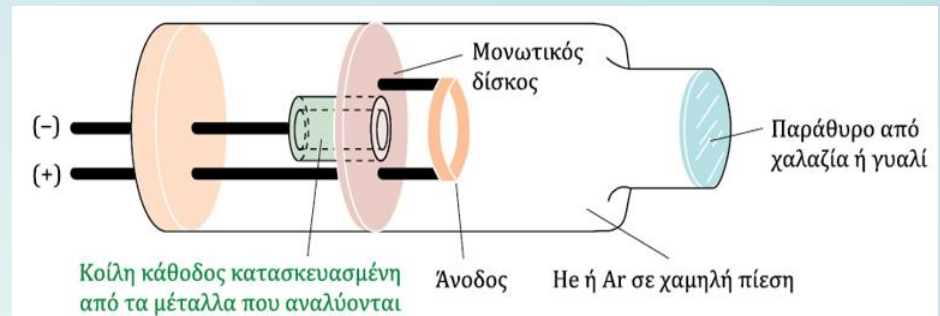
Η διέλευση της γραμμής της πηγής μέσω της φλόγας μειώνει την έντασή της από P_0 σε P , οπότε η απορρόφηση δίνεται ως $-\log(P/P_0)$ και **συνδέεται γραμμικά με τη συγκέντρωση του αναλύτη** στο δείγμα.

Μειονέκτημα της διαδικασίας που περιγράφεται πιο πάνω είναι η ανάγκη χρησιμοποίησης διαφορετικής λυχνίας (πηγής ακτινοβολίας) για κάθε προσδιοριζόμενο στοιχείο (ή πολλές φορές ομάδας στοιχείων).

Λυχνία κοίλης καθόδου

Η συνηθέστερη πηγή ακτινοβολίας για μετρήσεις ατομικής απορρόφησης.

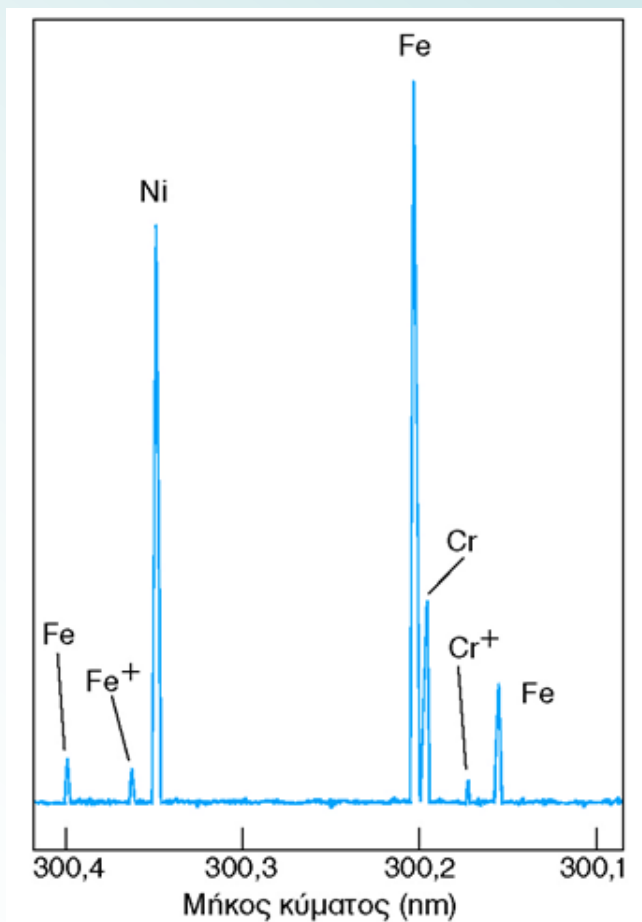
Αποτελείται από μια άνοδο βολφραμίου και μια κυλινδρική κάθοδο, οι οποίες σφραγίζονται σε υάλινο σωλήνα, που περιέχει νέον ή αργό σε πίεση 1 έως 5 torr. Η κάθοδος κατασκευάζεται από το μέταλλο του οποίου το φάσμα επιθυμούμε ή επιστρώνεται με ένα στρώμα αυτού του μετάλλου.



Όταν η εφαρμοζόμενη στα ηλεκτρόδια τάση φθάσει τα 300 V συμβαίνει ιοντισμός του εσωτερικού αερίου και δημιουργείται ρεύμα 5 έως 15 mA από τα ιόντα και ηλεκτρόνια που μετακινούνται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Αν το δυναμικό αυξηθεί αρκετά, τα κατιόντα του αερίου αποκτούν αρκετή κινητική ενέργεια, ώστε να εκτοπίσουν μεταλλικά άτομα από την επιφάνεια της καθόδου και να παράγουν ένα ατομικό νέφος με τη διαδικασία sputtering (ψεκασμός, εκτίναξη). Τα διεγερμένα από την κάθοδο άτομα του μετάλλου εκπέμπουν τη χαρακτηριστική ακτινοβολία τους κατά την αποδιέγερση στη βασική κατάσταση.

- **Λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια**

Λυχνία κοίλης καθόδου

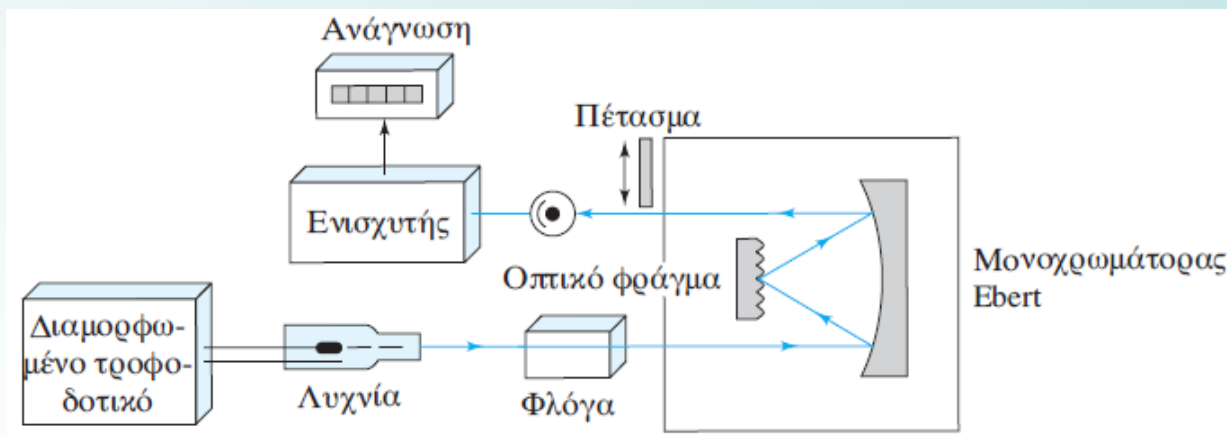


Μέρος του φάσματος εκπομπής μιας λυχνίας κοίλης καθόδου από χάλυβα, που δείχνει τις γραμμές από τα άτομα Fe, Ni και Cr, και τις ασθενείς γραμμές από τα ιόντα Cr⁺ και Fe⁺. Η διακριτική ικανότητα του μονοχρωμάτορα είναι 0,001 nm, η οποία είναι συγκρίσιμη με τα πραγματικά πλάτη των γραμμών.

Φασματοφωτόμετρο φλόγας απλής δέσμης

Το σκοτεινό ρεύμα μηδενίζεται με ένα πέτασμα που παρεμβάλλεται εμπρός στον μεταλλάκτη.

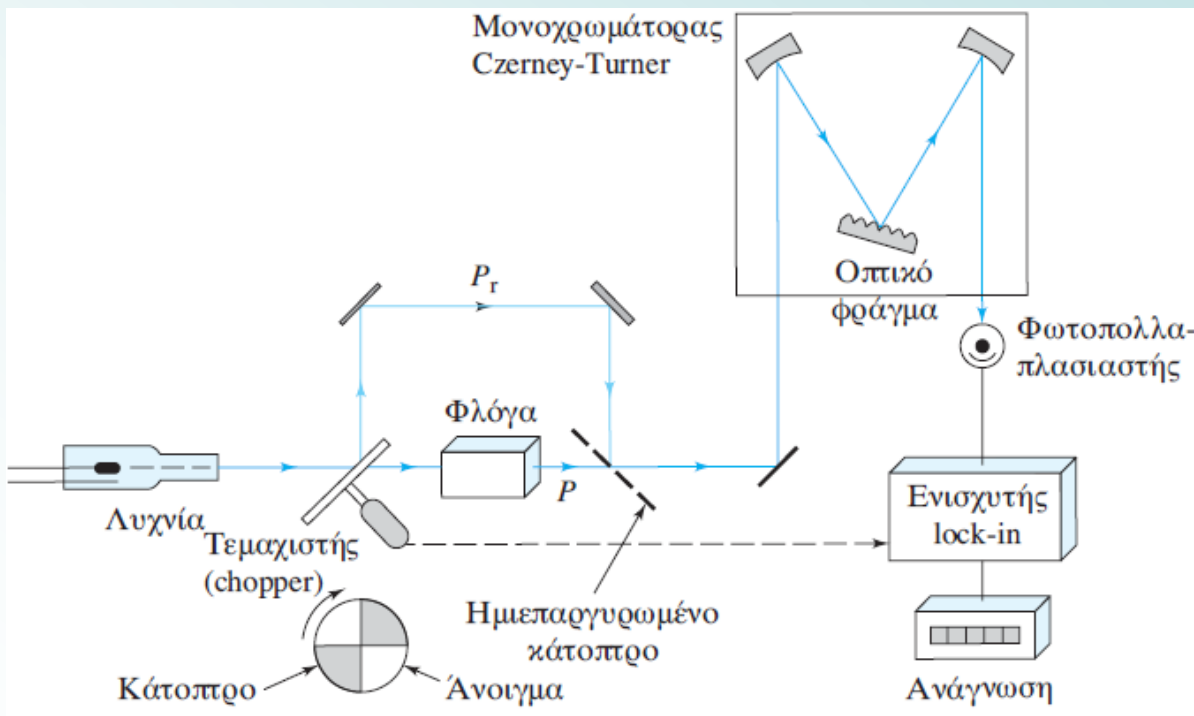
Η ρύθμιση της διαπερατότητας 100% γίνεται με διαβίβαση του τυφλού δείγματος στη φλόγα ή με την πυράκτωσή του μέσα σε άφλογο ατομοποιητή. Τελικά μετρείται η διαπερατότητα με το δείγμα στη θέση του τυφλού.



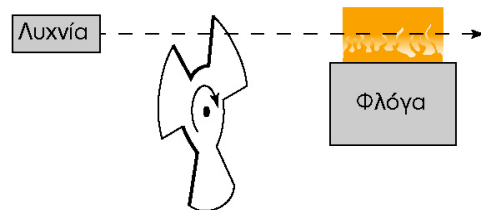
Τυπικό φασματοφωτόμετρο φλόγας απλής δέσμης

Όργανα διπλής δέσμης

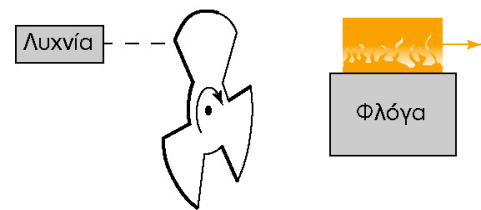
Η δέσμη από τη λυχνία κοίλης καθόδου σχάζεται με έναν κατοπτρικό τεμαχιστή, οπότε το ένα μισό της περνάει από τη φλόγα ενώ το άλλο μισό την παρακάμπτει. Οι δύο δέσμες μετά ανασυνδέονται με ημιεπαγυρωμένο κάτοπτρο και διέρχονται μέσω ενός μονοχρωμάτορα φράγματος τύπου Czerny-Turner. Ως μεταλλάκτης χρησιμοποιείται φωτοπολλαπλασιαστής.



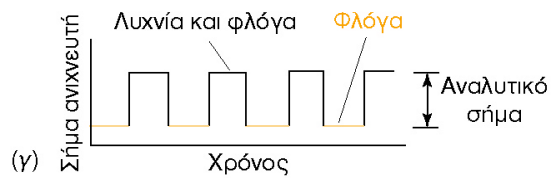
Τυπικό φασματοφωτόμετρο φλόγας διπλής δέσμης



(α) Περιστρεφόμενος τεμαχιστής



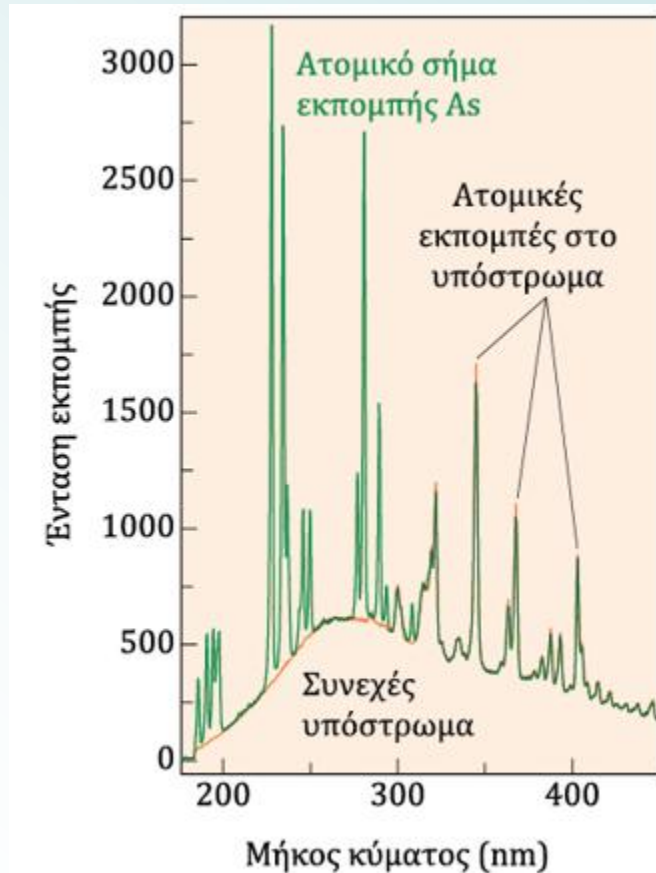
(β)



Λειτουργία τεμαχιστή
 δέσμης για την αφαίρεση του σήματος λόγω
 της εκπομπής υποβάθρου της φλόγας. (α) Οι
 εκπομπές από τη λυχνία και τη φλόγα
 φθάνουν στον ανιχνευτή. (β) Μόνον η εκπομπή
 από τη φλόγα φθάνει στον ανιχνευτή. (γ) Το
 τελικό σήμα τετραγωνικού κύματος.

Διόρθωση υποβάθρου

Διαχωρισμός του σήματος του αναλύτη από την απορρόφηση, την εκπομπή και τη σκέδαση λόγω της μήτρας του δείγματος του δείγματος, της φλόγας, του πλάσματος ή του φούρνου γραφίτη.

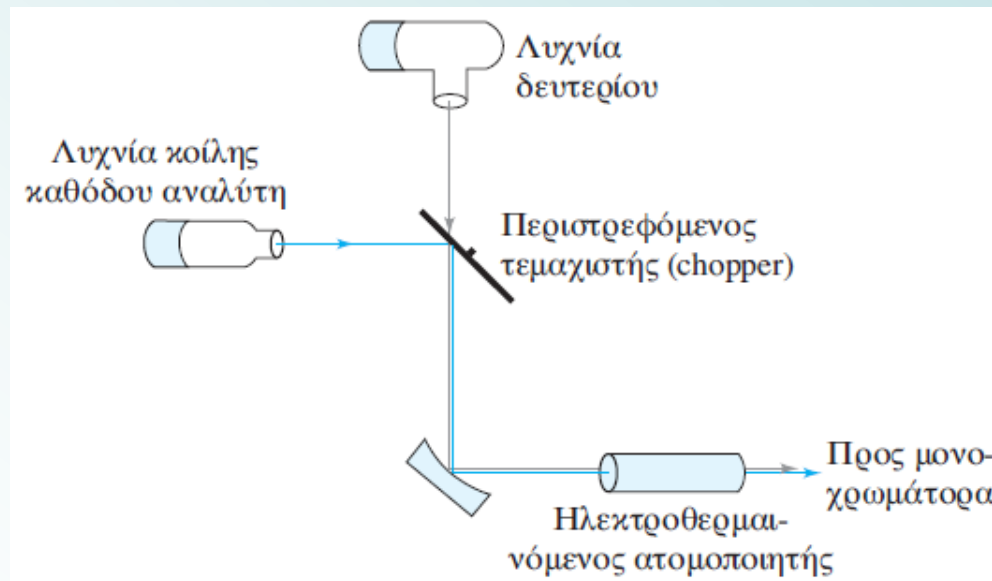


Ατομική εκπομπή αρσενικού πάνω από ένα σήμα υποβάθρου που διαθέτει τόσο ευρύ συνεχές φάσμα όσο και έντονες ατομικές εκπομπές.

Μέθοδος διόρθωσης υποβάθρου με συνεχή πηγή

Διαχωρισμός του σήματος του αναλύτη από την απορρόφηση, την εκπομπή και τη σκέδαση λόγω της μήτρας του δείγματος.

Η λυχνία δευτερίου αποτελεί μια πηγή συνεχούς ακτινοβολίας στην υπεριώδη περιοχή. Η χωροδιάταξη του τεμαχιστή είναι τέτοια, ώστε μέσω του ατομοποιητή του σωλήνα γραφίτη να διέρχεται εναλλάξ ακτινοβολία από τη συνεχή πηγή και από τη λυχνία κοίλης καθόδου. Στη συνέχεια η απορρόφηση από τη λυχνία δευτερίου αφαιρείται από αυτήν της δέσμης του αναλύτη.



- Μέθοδος διόρθωσης Smith-Hieftje (αυτοαναστροφή της πηγής)
- Τεχνική διόρθωσης Zeeman

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Φασματικές παρεμποδίσσεις

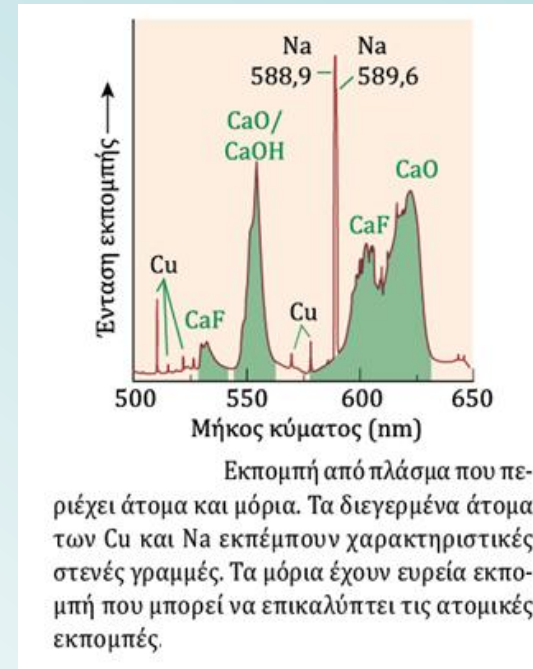
προκύπτουν, όταν η απορρόφηση ή η εκπομπή ενός παρεμποδίζοντος συστατικού του δείγματος επικαλύπτει ή βρίσκεται τόσο κοντά στις γραμμές απορρόφησης ή εκπομπής του αναλύτη, ώστε να καθίσταται αδύνατη η διάκρισή τους από τον μονοχρωμάτορα.

Χημικές παρεμποδίσσεις

οφείλονται στις διαδικασίες που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της ατομοποίησης οι οποίες αλλάζουν τα χαρακτηριστικά της απορρόφησης του αναλύτη.

Φασματικές παρεμποδίσεις

- Η γραμμή του βαναδίου στα 3082,11 Å παρεμποδίζει τη μέτρηση του αργιλίου, που βασίζεται στην απορρόφηση στα 3082,15 Å. Η παρεμπόδιση μπορεί όμως να αποφευχθεί με χρήση της γραμμής του αργιλίου στα 3092,7 Å.
- Φασματικές παρεμποδίσεις οφείλονται, επίσης, στην παρουσία προϊόντων καύσης, τα οποία έχουν πλατιές ζώνες απορρόφησης, ή σωματιδιακών προϊόντων που σκεδάζουν την ακτινοβολία. Και τα δύο φαινόμενα μειώνουν την ισχύ της δέσμης, που διαπερνά τη φλόγα και οδηγούν σε **αναλυτικά σφάλματα**.
- Φασματικές παρεμποδίσεις οφειλόμενες σε σκέδαση από προϊόντα ατομοποίησης εμφανίζονται συχνά όταν διαβιβάζονται πυκνά διαλύματα που περιέχουν στοιχεία, όπως τα Ti, Zr και W, τα οποία σχηματίζουν δύστηκτα οξείδια.



Ένα πλάσμα που περιέχει άτομα Cu και Na, καθώς και μόρια CaO και CaF. Προσέξτε πόσο ευρεία είναι η μοριακή εκπομπή σε σχέση με την ατομική (γιατί?).

Χημικές παρεμποδίσεις

Οι χημικές παρεμποδίσεις είναι συνηθέστερες από τις φασματικές. Η επίδρασή τους μπορεί συχνά να ελαχιστοποιηθεί με κατάλληλη επιλογή των συνθηκών λειτουργίας.

1. Μείωση της απορρόφησης του ασβεστίου που παρατηρείται με αύξηση των συγκεντρώσεων των θειικών και φωσφορικών ιόντων.

Αντιδραστήρια αποδέσμευσης (releasing agents), τα οποία είναι κατιόντα που αντιδρούν επιλεκτικά με τον παρεμποδιστή και αποτρέπουν την αλληλεπίδρασή του με τον αναλύτη. Π.χ. προσθήκη περίσσειας ιόντων στροντίου ή λανθανίου ελαχιστοποιεί την παρεμπόδιση των φωσφορικών κατά τον προσδιορισμό του ασβεστίου. Επίσης, χρήση προστατευτικών αντιδραστηρίων (8-HQ, EDTA, κλπ) που σχηματίζουν σταθερά-πτητικά σύμπλοκα με τον αναλύτη.

2. Ο ιοντισμός των ατόμων και μορίων σε μίγματα, που χρησιμοποιούν αέρα ως οξειδωτικό, είναι μικρός και γενικά μπορεί να αγνοηθεί. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες της φλόγας, όταν χρησιμοποιούνται οξυγόνο ή υποοξείδιο του αζώτου ως οξειδωτικά, ο ιοντισμός γίνεται σημαντικός.



Ο καταστολέας ιοντισμού (ionization suppressor), παρέχει στη φλόγα σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα την καταστολή του ιοντισμού του αναλύτη. Π.χ. ο ιοντισμός του στροντίου καταστέλλεται με αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων και ηλεκτρονίων λόγω του ιοντισμού του καλίου.

Όρια ανίχνευσης (ng/mL) για επιλεγμένα στοιχεία

Στοιχείο	AAS Φλόγας	AAS Ηλεκτροθερμική	AES Φλόγας	AES ICP
Al	30	0,1	5	0,2
As	200	0,5	–	2
Ca	1	0,25	0,1	0,0001
Cd	1	0,01	2000	0,07
Cr	4	0,03	5	0,08
Cu	2	0,05	10	0,04
Fe	6	0,25	50	0,09
Hg	500	5	–	–
Mg	0,2	0,002	5	0,003
Mn	2	0,01	–	0,01
Mo	5	0,5	100	0,2
Na	0,2	0,02	0,1	0,1
Ni	3	0,5	600	0,2
Pb	8	0,1	200	1
Sn	15	5	300	–
V	25	1	200	0,06
Zn	1	0,005	50000	0,1

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΙΚΑ

Ατομική εκπομπή (Φλογοφωτομετρία) – Ατομική Απορρόφηση

Ατομική εκπομπή: Μέτρηση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τα άτομα όταν βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις

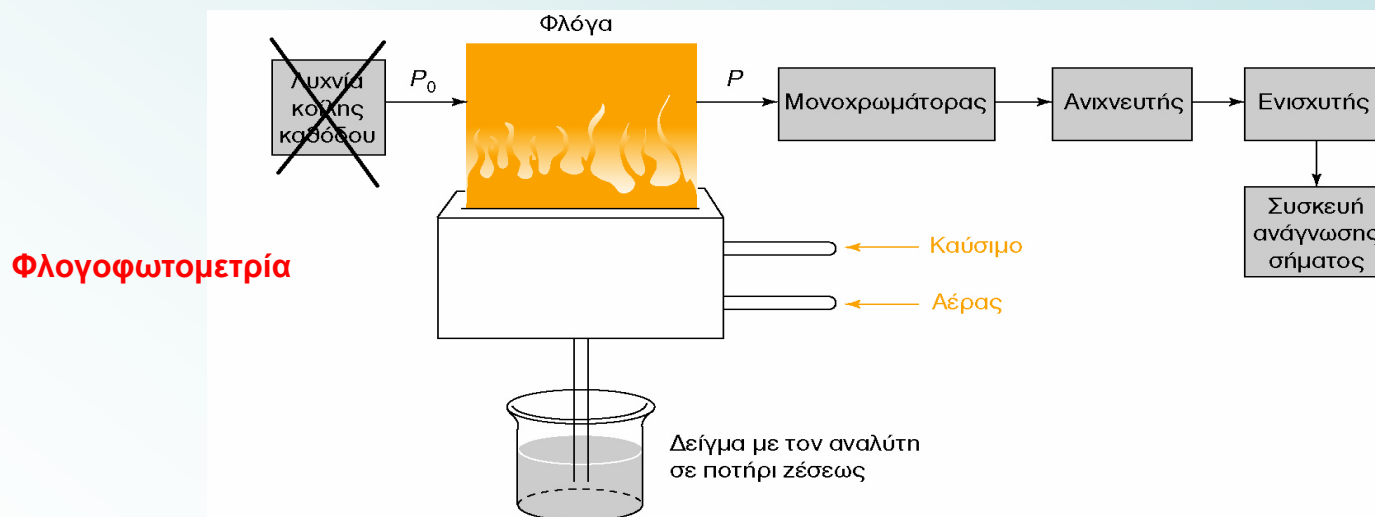
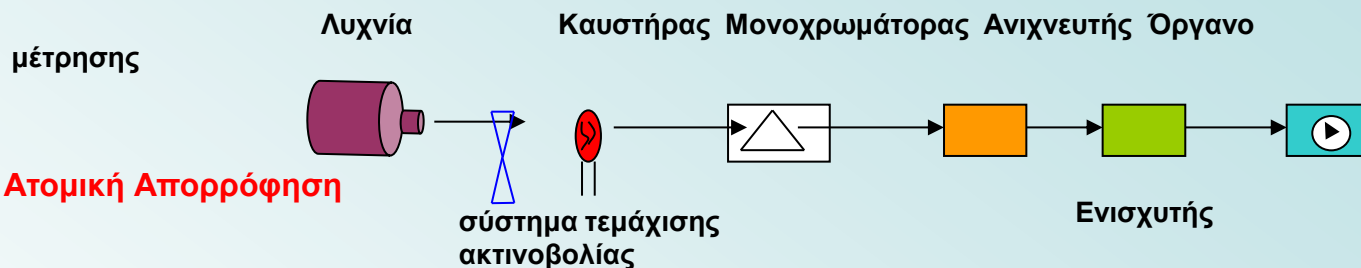
Ατομική απορρόφηση: Μέτρηση της απορρόφησης της ακτινοβολίας από τα άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση

Φλογοφωτομετρία – Ατομική εκπομπή

Όταν ίχνη ενός μετάλλου τοποθετηθούν πάνω από μία φλόγα δημιουργείται ένας χρωματισμός. Διαφορετικά μέταλλα και κυρίως τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες εκπέμπουν ορατή ακτινοβολία ενός συγκεκριμένου χρώματος.

Τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες χρειάζονται σχετικά λίγη ενέργεια και μία φλόγα υγραερίου-αέρος (900-1200 °C) είναι αρκετή. Άλλα στοιχεία χρειάζονται πολύ μεγαλύτερη ενέργεια και άλλα είδη καύσιμης ύλης.

Οι χρησιμοποιούμενες πηγές ακτινοβολίας είναι ίδιες με το στοιχείο προς ανίχνευση - μέτρηση. Η φλόγα χρησιμοποιείται για τον «καθαρισμό» του δείγματος και την δημιουργία οπτικής επαφής μεταξύ της πηγής της ακτινοβολίας και των στοιχείων προς μέτρηση.



διαπερατότητα $= T = P/P_0$ και απορρόφηση $= A = -\log T$.

Στην πράξη, το P_0 είναι η ένταση της ακτινοβολίας που φθάνει στον ανιχνευτή

όταν δεν πηγαίνει δείγμα στη φλόγα και P είναι η μετρούμενη ένταση ακτινοβολίας όταν υπάρχει δείγμα.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Δείγμα αίματος 5,00 mL υπέστη κατεργασία με τριχλωροξικό οξύ για την καταβύθιση των πρωτεϊνών. Μετά τη φυγοκέντρωση, το προκύπτον διάλυμα ρυθμίσθηκε σε $pH = 3$ και εκχυλίσθηκε με δύο όγκους των 5,0 mL μεθυλοϊσοβουτυλοκετόνης, που περιείχε το οργανικό συμπλεκτικό αντιδραστήριο του μολύβδου, APDC. Για τον προσδιορισμό του Pb με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, το εκχύλισμα αναρροφήθηκε απευθείας σε φλόγα αέρα/ακετυλενίου και έδωσε απορρόφηση 0,444 στα 283,3 nm. 5,00 mL όγκου πρότυπου διαλύματος μολύβδου 0,250 ppm υφίσταται παρόμοια κατεργασία και δίνει απορρόφηση 0,396. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση του Pb στο δείγμα του αίματος σε ppm υποθέτοντας ότι ισχύει ο νόμος του Beer.

