

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΙΙΙ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- **ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ**
Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα
- **ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ**
Ενεργειακές καταστάσεις των χημικών σωματιδίων
Εκπομπή και Απορρόφηση ακτινοβολίας (αλληλεπίδραση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με άτομα και μόρια)
- **ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΤΩΝ “ΦΑΣΜΑΤΟΧΗΜΙΚΩΝ” ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ**
Φασματομετρία Μοριακής Απορρόφησης στο Υπεριώδες/Ορατό (UV/Vis)
Νόμος του Beer - Μέτρηση διαπερατότητας και απορρόφησης
- **ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ**
- **ΓΕΝΙΚΟΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΙ ΤΩΝ ΟΠΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ**
- **ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ – ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟΣ – ΧΗΜΕΙΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ**
- **ΟΠΤΙΚΗ ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ**

Φασματομετρικές Τεχνικές

- **Φασματοσκοπία:** γενικός όρος για την επιστήμη, η οποία ασχολείται με την αλληλεπίδραση διάφορων τύπων ακτινοβολίας με την ύλη.
- φασματομετρικές τεχνικές: αποτελούν μια μεγάλη ομάδα αναλυτικών τεχνικών, οι οποίες βασίζονται στην ατομική και μοριακή φασματοσκοπία.
- Αρχικά, από ιστορική άποψη, ενδιέφερε η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη, αλλά σήμερα η έννοια της φασματοσκοπίας έχει διευρυνθεί και περιλαμβάνει φαινόμενα αλληλεπίδρασης της ύλης και με άλλες μορφές ενέργειας.
Παραδείγματα: οι αλληλεπιδράσεις ιόντων ή ηλεκτρονίων με την ύλη.

Θα ασχοληθούμε ειδικότερα με την αλληλεπίδραση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με τα άτομα και μόρια

Μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας με **φωτοηλεκτρικούς μεταλλάκτες** ή άλλου τύπου ηλεκτρονικές διατάξεις.

ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία δεν απαιτεί για τη διάδοσή της υλικό μέσο. Διαδίδεται και στο κενό (αντίθετο κυματικό φαινόμενο: ήχος).

- κλασικό ημιτονικό (κυματικό) μοντέλο (μήκος κύματος, συχνότητα, ταχύτητα και ένταση): περιγράφει πολλές από τις ιδιότητες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.
 - *Κυματικό μοντέλο*: αδυνατεί να ερμηνεύσει φαινόμενα τα οποία συνδέονται με την απορρόφηση και την εκπομπή της ακτινοβολούμενης ενέργειας.
 - *Σωματιδιακό μοντέλο*: η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία θεωρείται ως ένα ρεύμα διακριτών σωματιδίων - κυματικών πακέτων ενέργειας που ονομάζονται *φωτόνια* (photons) με ενέργεια ανάλογη προς τη συχνότητα της ακτινοβολίας.
 - Η δισυπόστατη κατάσταση “κύμα-σωματίδιο” είναι συμπληρωματική και εκλογικεύεται πλήρως με την κυματομηχανική (δυϊσμός κύματος-σωματιδίου του φωτός).
- Αλληλεπίδραση που επικρατεί η κυματική φύση (διάθλαση κλπ)
 - Αλληλεπίδραση που επικρατεί η σωματιδιακή φύση (απορρόφηση, εκπομπή)

ΚΥΜΑΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

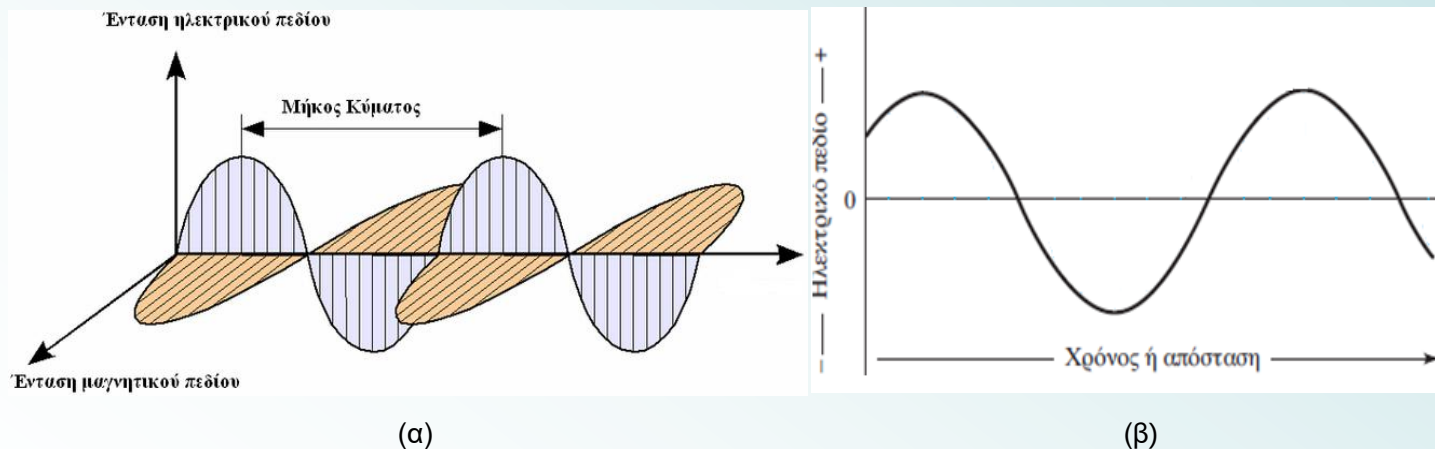
Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία περιγράφεται με ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, που συνυπάρχουν σε φάση ως ημιτονικές ταλαντώσεις κάθετα η μία προς την άλλη προς την κατεύθυνση της διάδοσης της ακτινοβολίας.

Επίπεδα πολωμένη: οι ταλαντώσεις πραγματοποιούνται σε ένα επίπεδο.

Τετμημένη γραφήματος: ο χρόνος που χρειάζεται για να περάσει από ένα ορισμένο σημείο στον χώρο ή η απόσταση που διανύει η ακτινοβολία σε καθορισμένο χρόνο.

Το ενδιαφέρον μας θα επικεντρωθεί μόνο στο ηλεκτρικό πεδίο. Είναι υπεύθυνο για τα περισσότερα φαινόμενα που ενδιαφέρουν (διαπερατότητα, ανάκλαση, διάθλαση, απορρόφηση ακτινοβολίας).

Η μαγνητική συνιστώσα είναι υπεύθυνη για την απορρόφηση των κυμάτων ραδιοσυχνοτήτων στον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό (NMR).



Μονοχρωματική δέσμη, πολωμένη σε επίπεδο: (α) ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο το καθένα σε ορθή γωνία ως προς το άλλο και κατεύθυνση διάδοσης, (β) δισδιάστατη παράσταση του ηλεκτρικού διανύσματος.

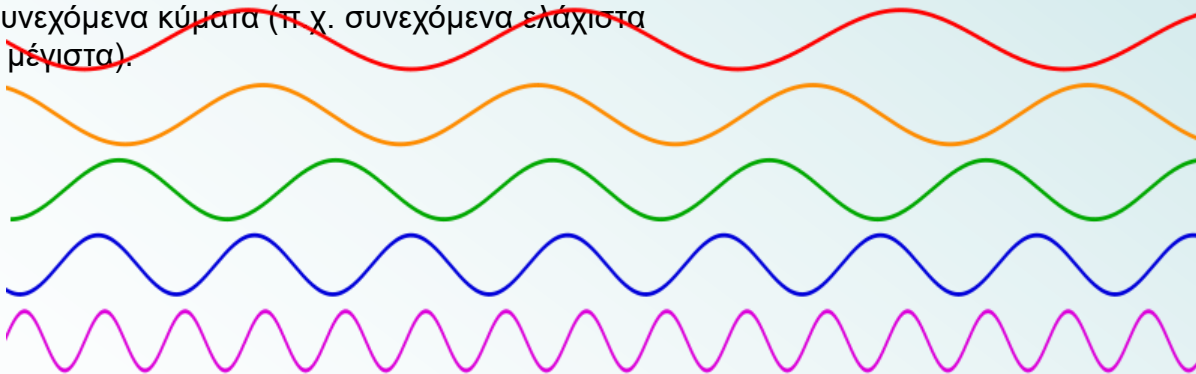
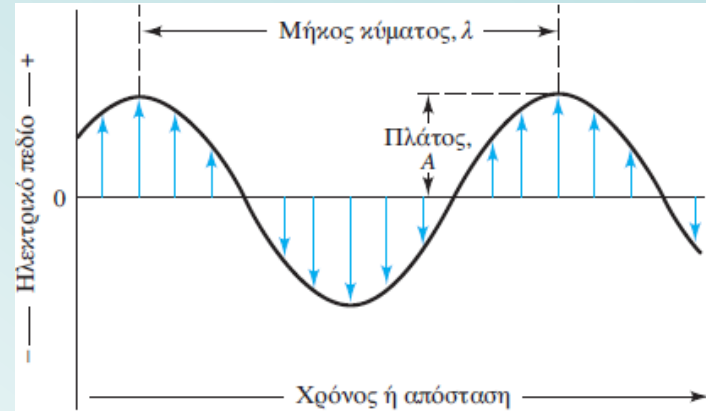
Κυματικές παράμετροι

➤ Πλάτος ή ένταση A ημιτονικού κύματος: μήκος του ηλεκτρικού διανύσματος στο μέγιστο του κύματος.

➤ Περίοδος p ακτινοβολίας: ο χρόνος σε δευτερόλεπτα μεταξύ των μεγίστων ή ελαχίστων του κύματος.

➤ Συχνότητα ν ή (f) : αριθμός των ταλαντώσεων (ή κύκλων) ανά δευτερόλεπτο = $1/p$.

➤ Μήκος κύματος λ : η γραμμική απόσταση μεταξύ δύο ισοδύναμων σημείων σε συνεχόμενα κύματα (π.χ. συνεχόμενα ελάχιστα ή μέγιστα).



Ημιτονικά κύματα διαφορετικών συχνοτήτων

Κυματικές παράμετροι

➤ ταχύτητα διάδοσης u_i (σε μέτρα ανά δευτερόλεπτο): γινόμενο της συχνότητας (σε κύκλους ανά δευτερόλεπτο) και του μήκους κύματος (σε μέτρα ανά κύκλο):

$$u_i = v \lambda = \frac{\lambda}{p} \quad (\text{θεμελιώδης εξίσωση της κυματικής})$$

➤ Η συχνότητα της δέσμης ακτινοβολίας καθορίζεται από την πηγή και *παραμένει αμετάβλητη*.

Η ταχύτητα της ακτινοβολίας εξαρτάται από τη σύσταση του υλικού μέσω του οποίου διαδίδεται.

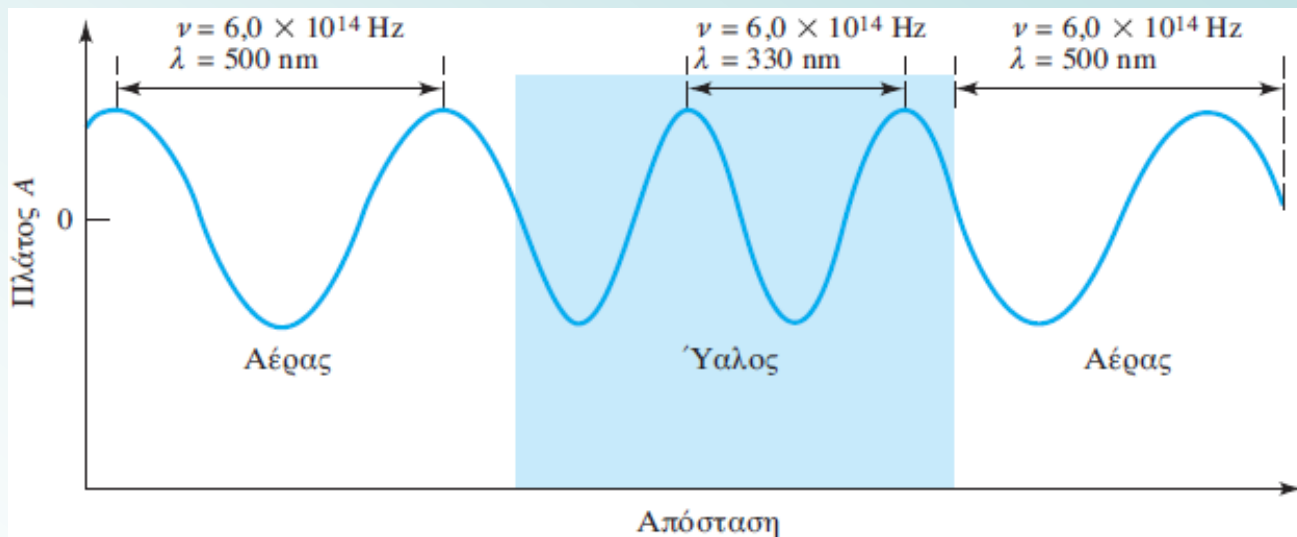
Στο κενό, η ταχύτητα της ακτινοβολίας είναι ανεξάρτητη από το μήκος κύματος και αποκτά τη μέγιστη τιμή:

$$c = 2,99792 \times 10^8 \text{ m/s}$$

➤ Η ταχύτητα της ακτινοβολίας στον αέρα διαφέρει ελάχιστα από την τιμή του c (είναι περίπου 0,03 % μικρότερη) και για τον λόγο αυτό για τον αέρα ή το κενό, γράφεται με τρία σημαντικά ψηφία ως:

$$c = v \lambda = 3,00 \times 10^8 \text{ m/s} = 3,00 \times 10^{10} \text{ cm/s}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ



Επίδραση της αλλαγής μέσου σε μια μονοχρωματική ακτινοβολία

Η συχνότητα είναι σταθερή και καθορίζεται από την πηγή.

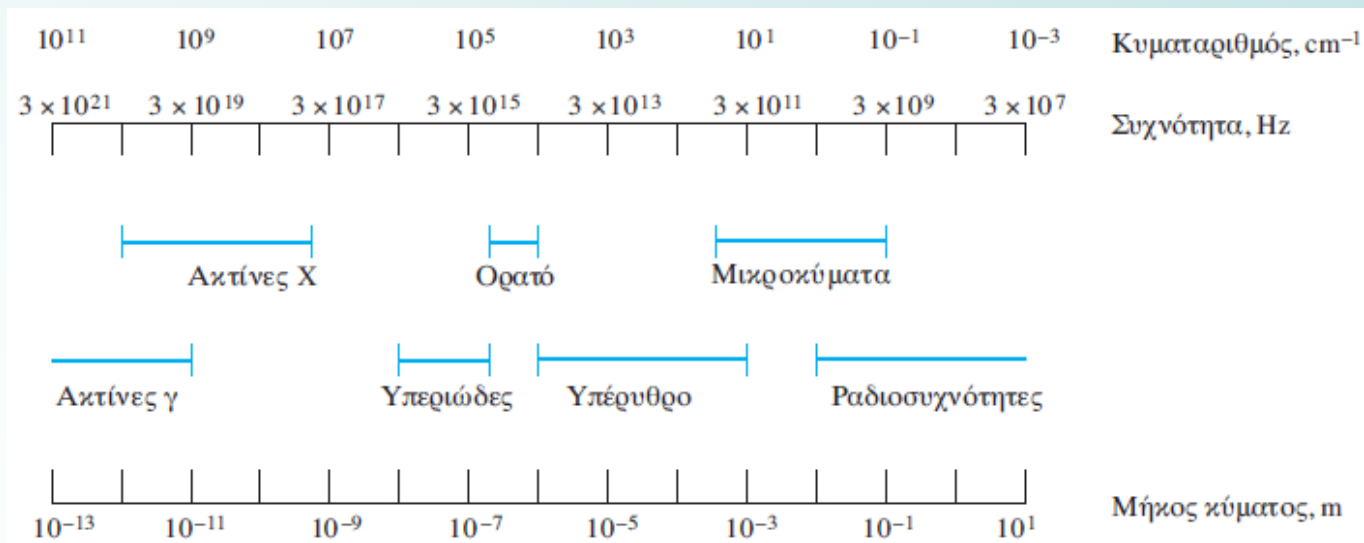
Το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ελαττώνεται, καθώς αυτή διέρχεται από το κενό σε ένα άλλο μέσο.

Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

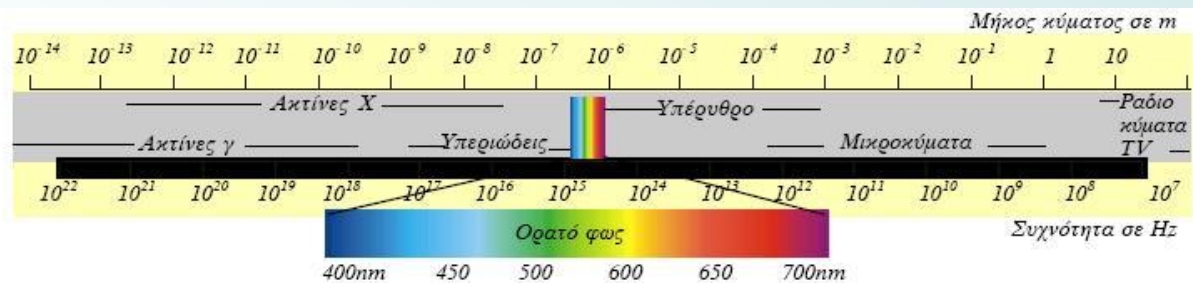
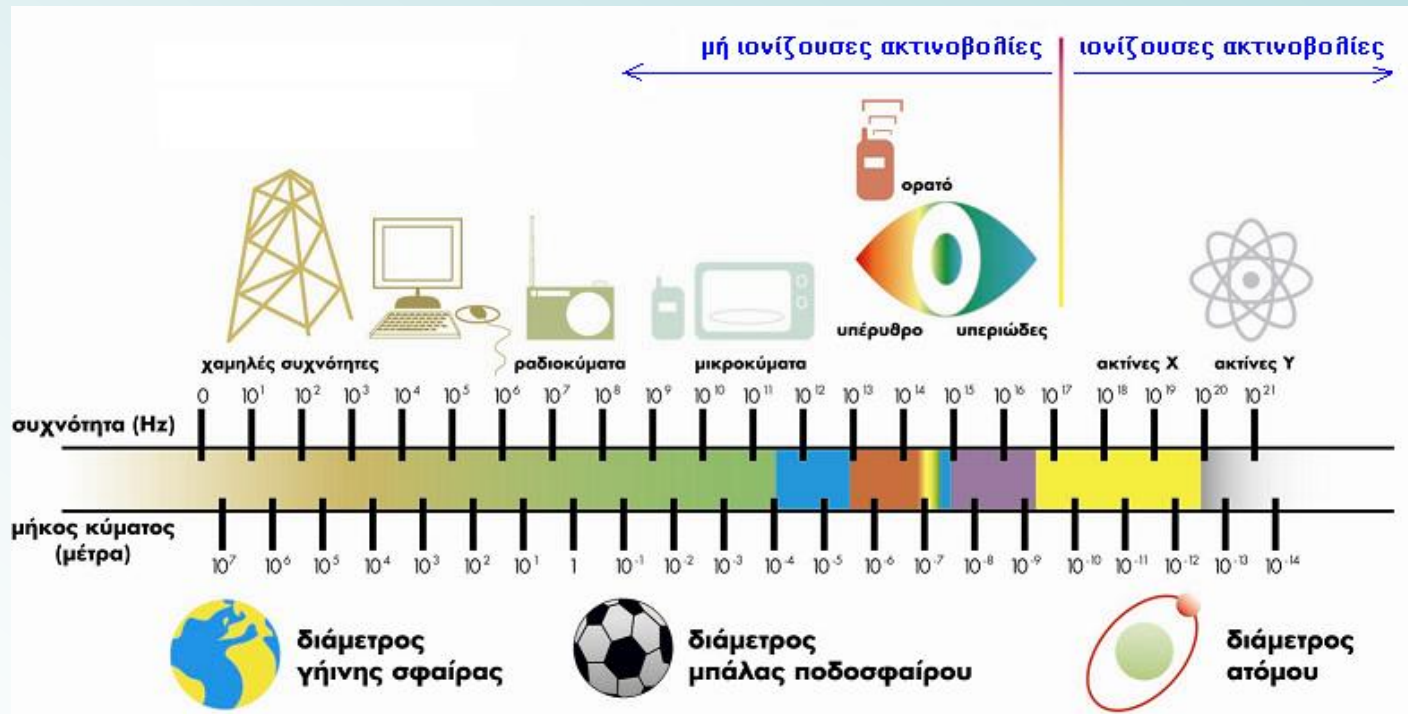
Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα περιλαμβάνει μια τεράστια περιοχή μηκών κύματος και συχνοτήτων (ενεργειών).

Παρατηρήσεις:

- Επικαλύψεις σε ορισμένες περιοχές
- Το τμήμα της ορατής περιοχής του φάσματος είναι πολύ μικρό
- Οι “φασματοχημικές” τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούν ορατή, υπεριώδη και υπέρυθη ακτινοβολία, καλούνται **ΟΠΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ** (το ανθρώπινο μάτι δεν τις βλέπει όλες...).



$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm}, 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}, 1 \text{ \mu m} = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm}$$



Μαθηματική περιγραφή ενός κύματος

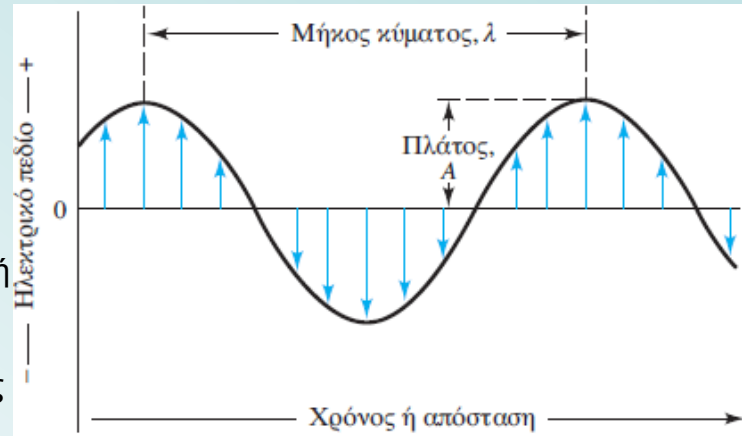
Με μεταβλήτη το χρόνο, το κύμα περιγράφεται από την Εξίσωση της ημιτονικής κυματομορφής

$$y = A \sin(\omega t + \varphi)$$

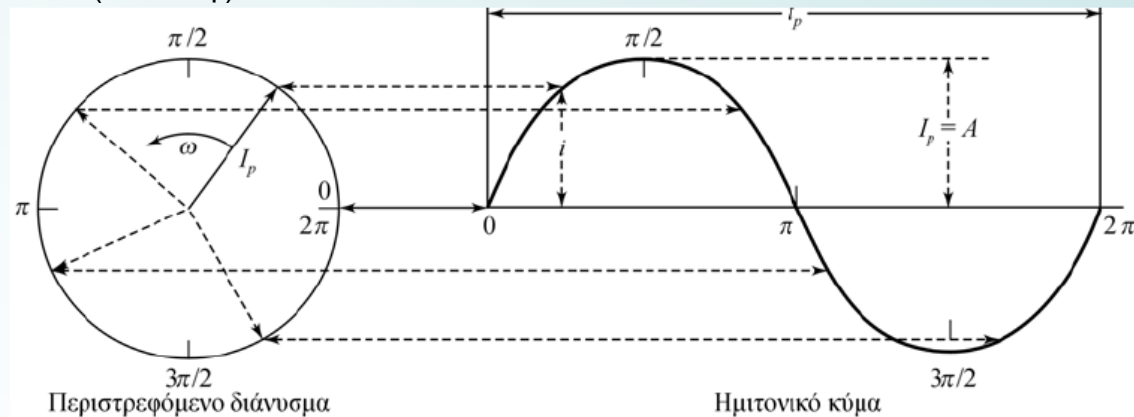
y : ηλεκτρικό πεδίο, A : πλάτος ή ένταση ή μέγιστη τιμή του y , t : χρόνος και φ : γωνιακή φάση.

➤ Η γωνιακή ταχύτητα ω του διανύσματος σχετίζεται με την ν της ακτινοβολίας:

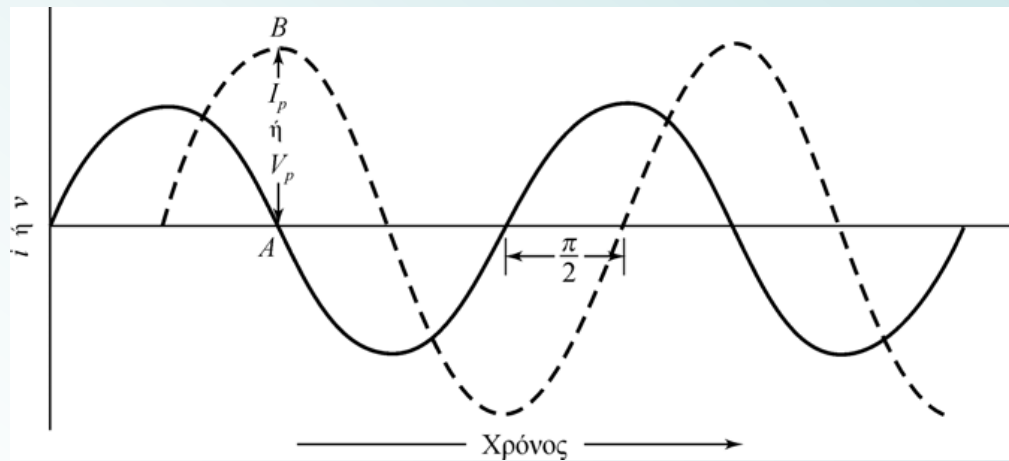
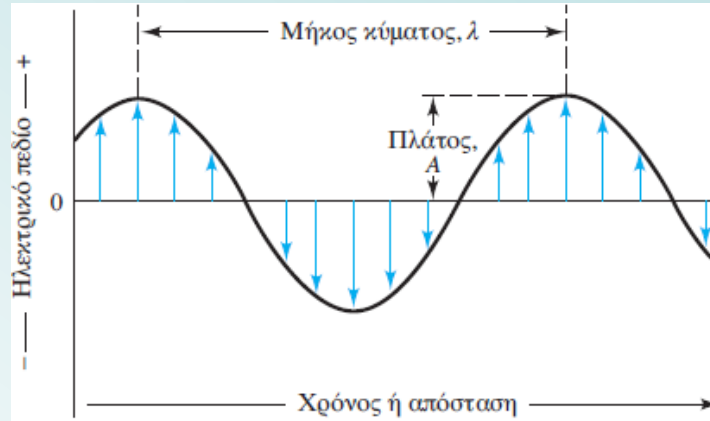
$$\omega = 2\pi\nu$$



οπότε: $y = A \sin(2\pi\nu t + \varphi)$



Κύματα "εκτός φάσης"



Ημιτονικά κύματα διαφορετικού πλάτους (I_p ή V_p) και με διαφορά φάσης 90° ή $\pi/2$ ακτινίων.

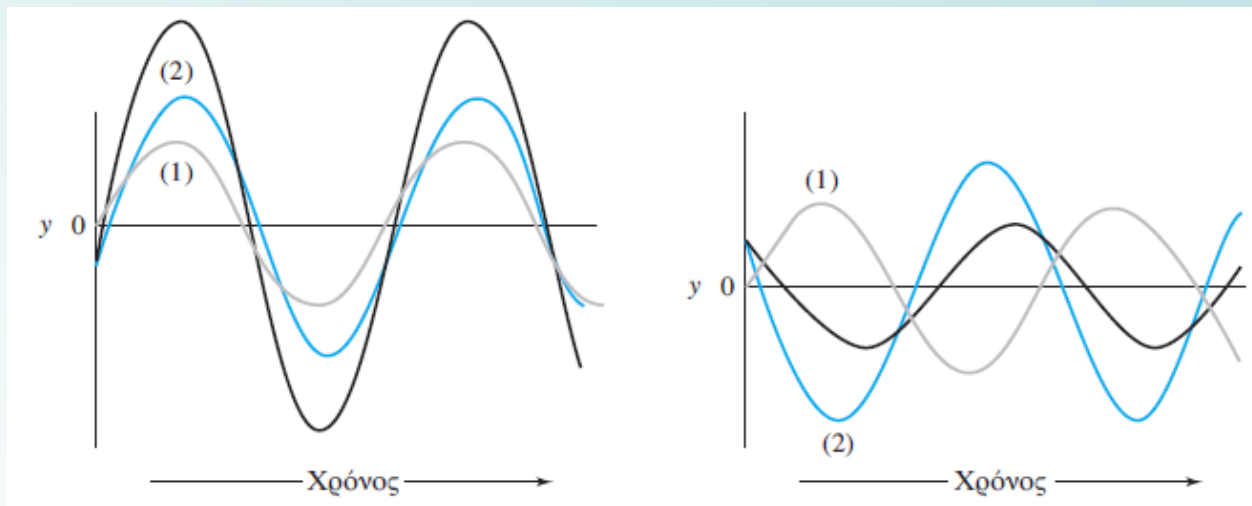
Υπέρθεση (επίθεση) κυμάτων

υπέρθεση (superposition): όταν δύο ή περισσότερα κύματα διασχίζουν τον ίδιο χώρο, δημιουργείται διατάραξη ίση προς το άθροισμα των διαταράξεων των επιμέρους κυμάτων.

Όταν n ηλεκτρομαγνητικά κύματα, που διαφέρουν ως προς τη συχνότητα, την ένταση και τη γωνιακή φάση, διαπερνούν συγχρόνως ένα σημείο του χώρου, η αρχή της υπέρθεσης μας επιτρέπει να γράψουμε:

$$y = A_1 \sin(2\pi\nu_1 t + \varphi_1) + A_2 \sin(2\pi\nu_2 t + \varphi_2) + \dots + A_n \sin(2\pi\nu_n t + \varphi_n)$$

όπου y είναι το **αποτελεσματικό πεδίο**.



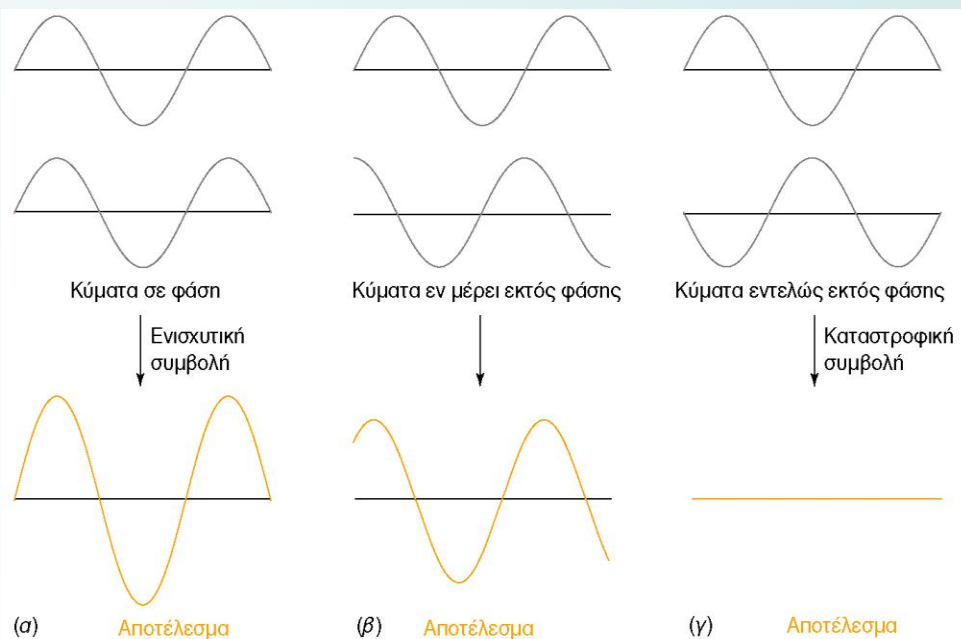
Εφαρμογή της προηγούμενης εξίσωσης σε δύο κύματα της ίδιας συχνότητας, αλλά με διαφορά στην ένταση και στη διαφορά φάσης. $A_1 < A_2$, $(\varphi_1 - \varphi_2) = -20^\circ$, $\nu_1 = \nu_2$

Μεγαλύτερη διαφορά φάσης.
 $A_1 < A_2$, $(\varphi_1 - \varphi_2) = -200^\circ$, $\nu_1 = \nu_2$

Ενισχυτική συμβολή (constructive interference): Το μέγιστο της έντασης εμφανίζεται όταν τα δύο κύματα βρίσκονται στην ίδια φάση (δηλ. όταν η διαφορά φάσης ($\phi_1 - \phi_2$) μεταξύ των δύο κυμάτων είναι 0° , 360° ή ακέραιο πολλαπλάσιο των 360°).

Καταστροφική συμβολή (destructive interference). Η διαφορά φάσης ($\phi_1 - \phi_2$) είναι 180° .

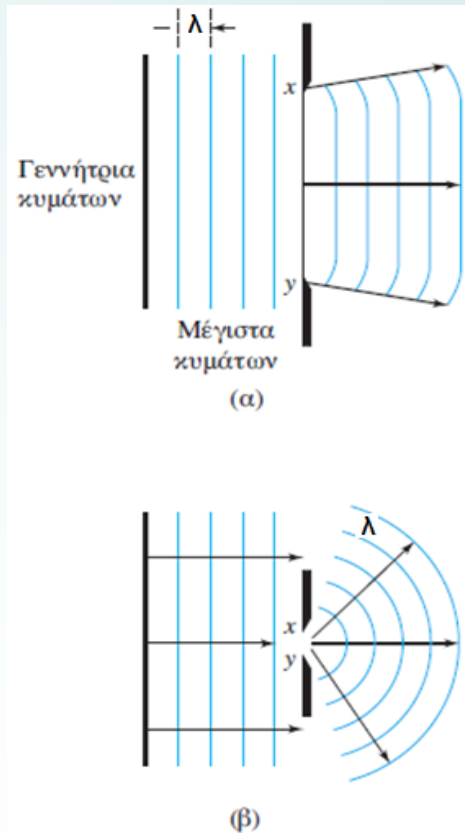
Η συμβολή παίζει σημαντικό ρόλο σε αρκετές ενόργανες τεχνικές, οι οποίες βασίζονται στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.



Συμβολή γειτονικών κυμάτων
τα οποία είναι εκτός φάσης κατά (α) 0° , (β) 90°
και (γ) 180° .

Περίθλαση ακτινοβολίας (diffraction): **Συνέπεια της συμβολής**. Μια δέσμη παράλληλων ακτίνων κάμπτεται καθώς διέρχεται μέσω ενός **λεπτού εμποδίου** ή μέσω μιας **πολύ στενής σχισμής**.

Είναι το φαινόμενο της διάχυσης των κυμάτων προς όλες τις κατευθύνσεις όταν αυτά συναντάνε ένα εμπόδιο ή μία σπή. **Όλοι οι τύποι της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας υφίστανται περίθλαση**.

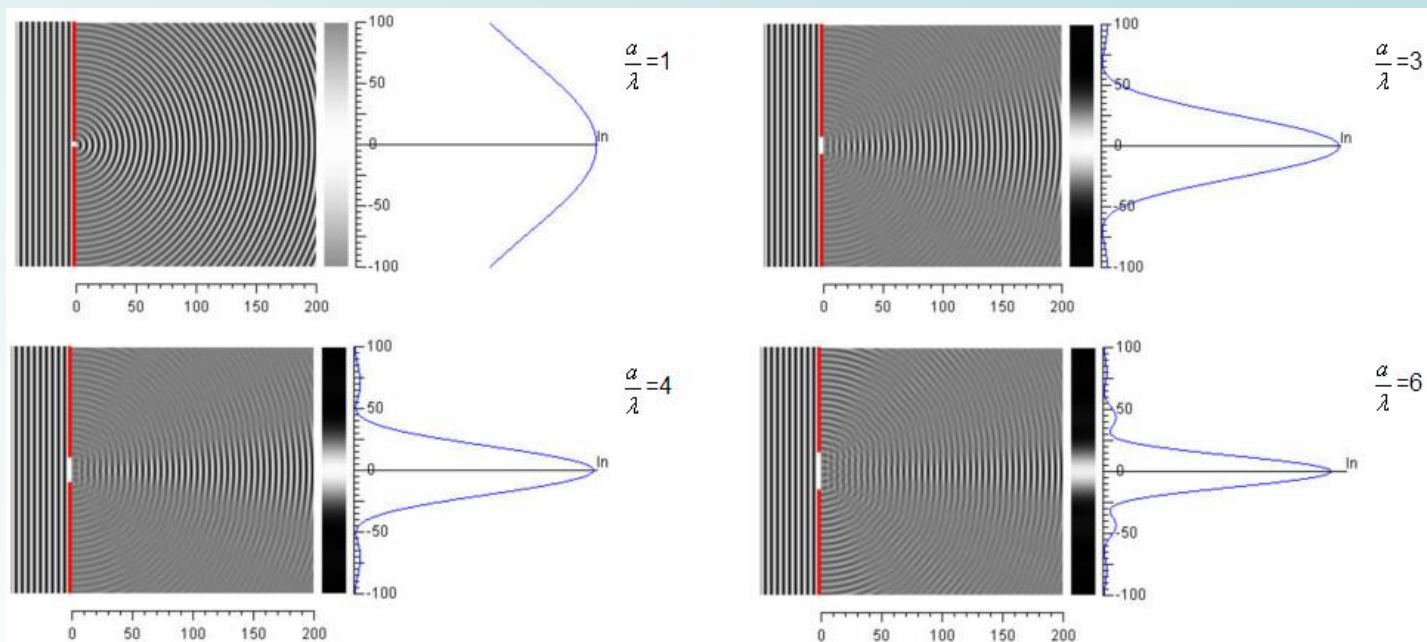


Διάδοση κυμάτων μέσω σχισμής:

(α) $xy \gg \lambda$

(β) $xy = \lambda$

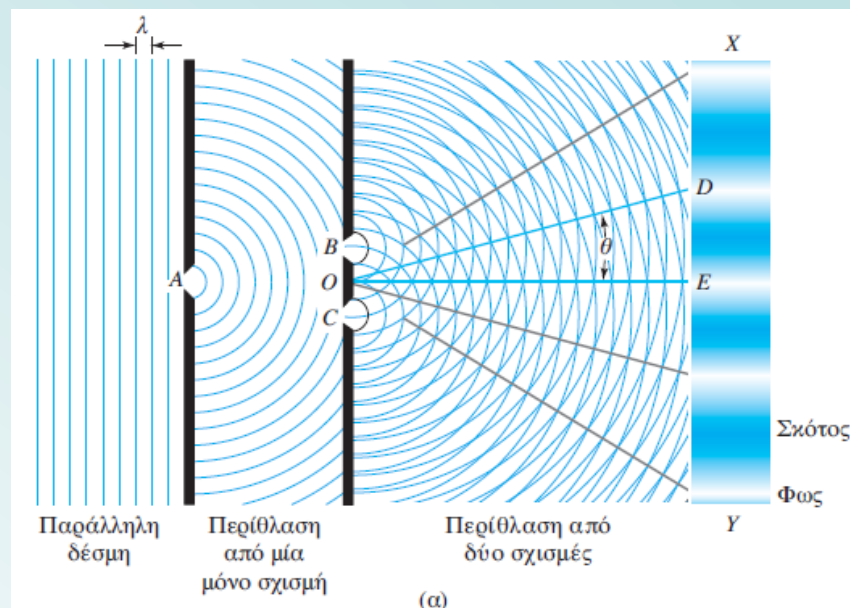
Περίθλαση μπορεί να επιδειχθεί στο εργαστήριο με μηχανική παραγωγή κυμάτων σταθερής συχνότητας σε ένα δοχείο με νερό και με παρατήρηση των κορυφών των κυμάτων καθώς αυτά διέρχονται μέσω ορθογώνιου ανοίγματος ή σχισμής.



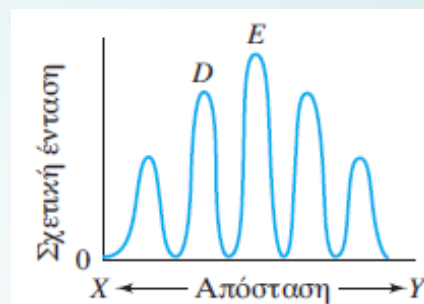
Προσέξτε ότι όταν ο λόγος $\frac{a}{\lambda}$ αυξάνεται, το κεντρικό μέγιστο στενεύει και εμφανίζονται περισσότερα δευτερεύοντα μέγιστα.

Περίθλαση ακτινοβολίας (diffraction)

Συμβολή: Μια παράλληλη δέσμη φωτός, η οποία διέρχεται μέσα από τη στενή σχισμή A , υφίσταται περίθλαση και φωτίζει με την ίδια ένταση δύο άλλες σχισμές ή οπές, τις B και C .



Η εμφάνιση της κεντρικής ζώνης E , που βρίσκεται στη σκιά του υλικού που διαχωρίζει τις δύο σχισμές, ερμηνεύεται από το ότι οι διαδρομές BE και CE είναι ίσες, οπότε έχουμε ενισχυτική συμβολή των περιθλωμένων ακτίνων από τις δύο σχισμές. Έτσι, παρατηρείται εντονότερα φωτισμένη ζώνη.



Γράφημα των εντάσεων των ζωνών κατά μήκος της οθόνης. Οι εντάσεις των ζωνών μειώνονται βαθμιαία με αύξηση της απόστασής τους από την κεντρική δέσμη. Όταν η σχισμή είναι ευρύτερη η μείωση είναι πολύ εμφανέστερη.

Διάδοση ακτινοβολίας (transmission)

Η ταχύτητα διάδοσης της ακτινοβολίας μέσα από ένα διαφανές σώμα είναι μικρότερη από την ταχύτητα διάδοσής της στο κενό και εξαρτάται από το είδος και την πυκνότητα των ατόμων, ιόντων ή μορίων στο μέσο διάδοσης.

Άρα *η ακτινοβολία αλληλεπιδρά με την ύλη*.

Επειδή δεν παρατηρείται μεταβολή της συχνότητας, η αλληλεπίδραση δεν αφορά μόνιμη μεταφορά ενέργειας.

Ο *δείκτης διάθλασης* (refractive index) n_i του μέσου διάδοσης αποτελεί μέτρο της αλληλεπίδρασής του με την ακτινοβολία και ορίζεται ως

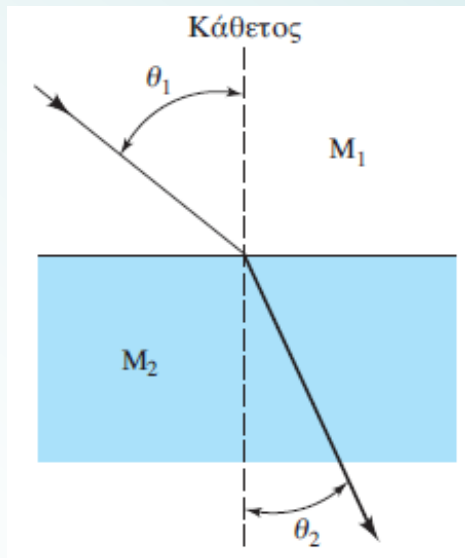
$$n_i = \frac{c}{u_i}$$

u_i η ταχύτητα της ακτινοβολίας στο μέσο και c η ταχύτητά της στο κενό.

Ο δείκτης διάθλασης στα περισσότερα υγρά είναι μεταξύ 1,3 και 1,8, ενώ για τα στερεά μεταξύ 1,3 και 2,5 (ή και μεγαλύτερος).

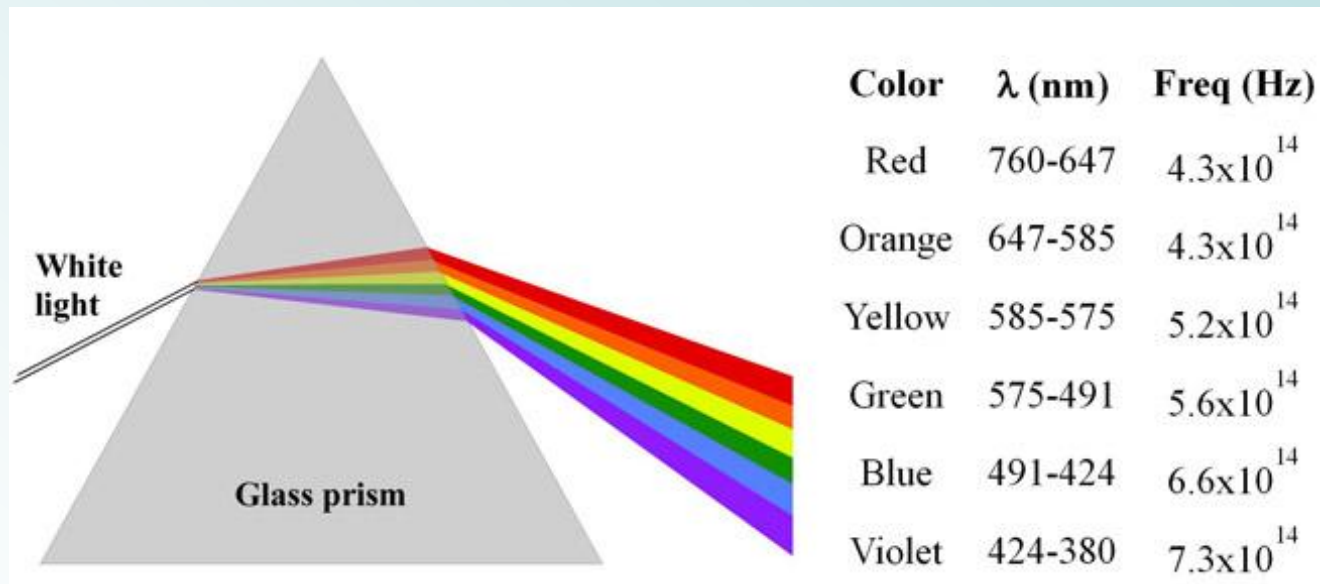
Διάθλαση ακτινοβολίας (Refraction)

Όταν η ακτινοβολία προσπέσει με μια ορισμένη γωνία στη διεπιφάνεια που χωρίζει δύο διαφανή υλικά με διαφορετικές πυκνότητες, παρατηρείται αλλαγή της κατεύθυνσης, ή **διάθλαση** της δέσμης, λόγω της διαφοράς στις ταχύτητες διάδοσης της ακτινοβολίας στα δύο υλικά. Κατά τη μετάβαση της ακτινοβολίας από το υλικό μικρότερης πυκνότητας προς το υλικό μεγαλύτερης πυκνότητας, η κάμψη γίνεται προς το μέρος της καθέτου στη διεπιφάνεια. Η έκταση της διάθλασης παρέχεται από τον νόμο του Snell:



$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{u_1}{u_2}$$

Ο νόμος του Snell βρίσκει εφαρμογή στο διαχωρισμό της πολυχρωματικής ακτινοβολίας με μονοχρωμάτορα πρίσματος.



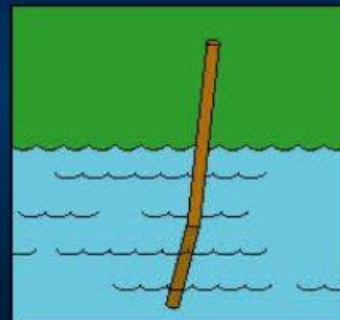
Αξιοποιεί το φαινόμενο της διάθλασης



Παρατηρούμε το καλαμάκι. Μας φαίνεται κάτι παράξενο;

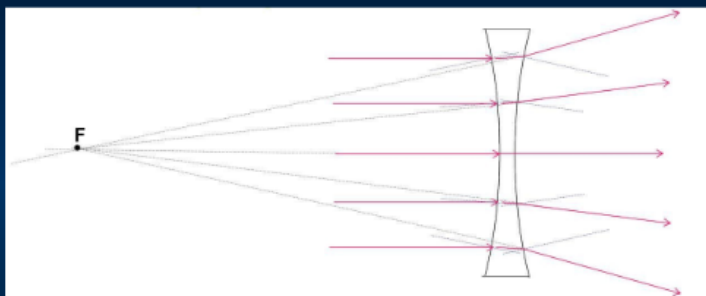
Όταν οι φωτεινές ακτίνες περνούν από τον αέρα σε ένα άλλο διαφανές υλικό ή από ένα άλλο διαφανές υλικό στον αέρα, αλλάζουν πορεία.

Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **διάθλαση**.



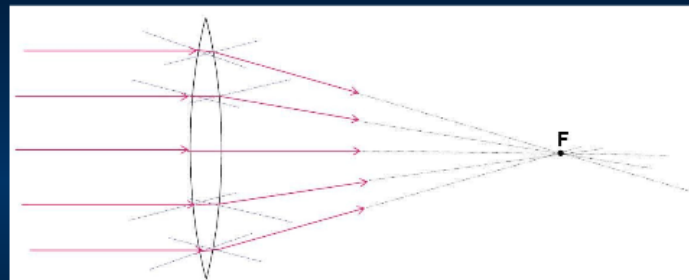
Αξιοποιούν το φαινόμενο της διάθλασης

Αποκλίνων φακός



Όταν οι φωτεινές ακτίνες περνούν μέσα από έναν αποκλίνοντα φακό, απομακρύνονται η μία την άλλη, δηλαδή **αποκλίνουν**.

Συγκλίνων φακός

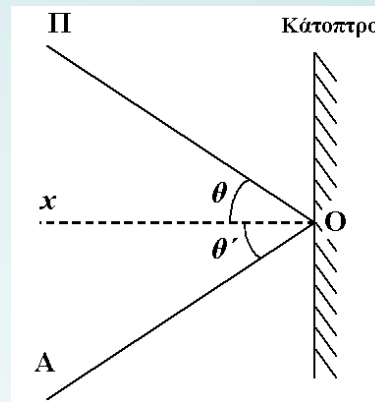


Όταν οι φωτεινές ακτίνες περνούν μέσα από ένα συγκλίνοντα φακό, πλησιάζουν η μία την άλλη και συγκεντρώνονται σε ένα σημείο, δηλαδή **συγκλίνουν**.

Ανάκλαση ακτινοβολίας

Ανάκλαση: Το φως συναντά μια επιφάνεια, η οποία δεν το απορροφά και "το επιστρέφει πίσω".

Όταν η ακτινοβολία προσπίπτει σε μια διεπιφάνεια, η οποία χωρίζει δύο υλικά που διαφέρουν στους δείκτες διάθλασης, παρατηρείται πάντοτε ανάκλασή της. *Το ποσοστό της ανακλώμενης ακτινοβολίας αυξάνει όσο αυξάνει η διαφορά μεταξύ των δεικτών διάθλασης.*



Για μια δέσμη που προσπίπτει σε μια διεπιφάνεια κάθετα, το κλάσμα της ανακλώμενης ακτινοβολίας παρέχεται από τη σχέση:

$$\frac{I_{\alpha\nu}}{I_0} = \frac{(\eta_2 - \eta_1)^2}{(\eta_2 + \eta_1)^2}$$

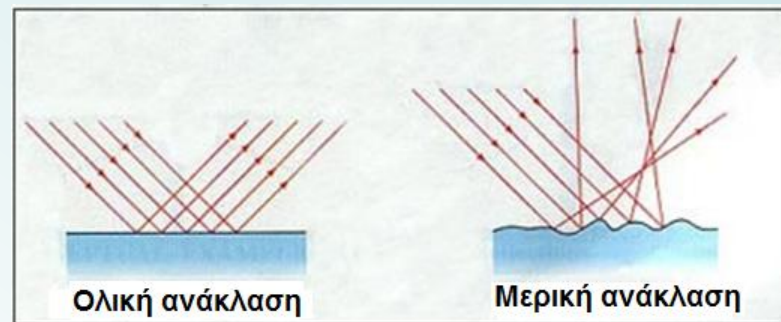
I_0 : ένταση της προσπίπτουσας δέσμης, $I_{\alpha\nu}$: ανακλώμενης
 η_1 και η_2 : δείκτες διάθλασης των δύο υλικών

Ολική και μερική ανάκλαση

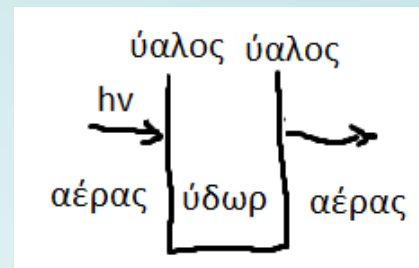
Όλα τα σώματα ανακλούν φως (οι άνθρωποι, τα ζώα, τα κτήρια, τα αυτοκίνητα κ.λπ.) είτε αυτό είναι το φυσικό φως του ήλιου είτε είναι η λάμπα του σπιτιού μας.

Τις περισσότερες φορές το φως ανακλάται όχι στην καθορισμένη γωνία πρόσπτωσης, αλλά σε διάφορες κατευθύνσεις (δεν έχουμε αυτές τις τέλει επιφάνειες ανάκλασης).

- Όταν το ηλιακό φως προσπίπτει σε κάποιο αντικείμενο που φαίνεται κόκκινο, το αντικείμενο απορροφά επιλεκτικά τις ακτινοβολίες που 'συνταξιδεύουν' και ανακλά την κόκκινη ακτινοβολία.
- Το υλικό που δεν απορροφά καμία ακτινοβολία θεωρείται ΛΕΥΚΟ
- Το υλικό που απορροφά όλες τις ακτινοβολίες θεωρείται ΜΑΥΡΟ



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: Να υπολογισθεί η εκατοστιαία απώλεια λόγω ανακλάσεων στην ένταση δέσμης ακτινοβολίας φωτός, η οποία προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια υάλινης κυψελίδας που περιέχει ύδωρ. Οι δείκτες διάθλασης ως προς την ακτινοβολία αυτή είναι: για την ύαλο 1,50, για το ύδωρ 1,33 και για τον αέρα 1,00.



Η ολική απώλεια λόγω ανάκλασης είναι το άθροισμα των απωλειών που συμβαίνουν σε κάθε διεπιφάνεια. Για την πρώτη διεπιφάνεια (αέρας προς ύαλο), έχουμε

$$\frac{I_{av1}}{I_0} = \frac{(1,50 - 1,00)^2}{(1,50 + 1,00)^2} = 0,040$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: Να υπολογισθεί η εκατοστιαία απώλεια λόγω ανακλάσεων στην ένταση δέσμης ακτινοβολίας φωτός, η οποία προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια υάλινης κυψελίδας που περιέχει ύδωρ. Οι δείκτες διάθλασης ως προς την ακτινοβολία αυτή είναι: για την ύαλο 1,50, για το ύδωρ 1,33 και για τον αέρα 1,00.

Η ένταση της δέσμης μειώνεται στο $(I_0 - 0,040 I_0) = 0,960 I_0$. Η απώλεια κατά την ανάκλαση στη διεπιφάνεια υάλου-ύδατος είναι

$$\frac{I_{av2}}{0,960 I_0} = \frac{(1,50 - 1,33)^2}{(1,50 + 1,33)^2} = 0,0036 \quad \text{ή} \quad I_{av2} = 0,0035 I_0$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: Να υπολογισθεί η εκατοστιαία απώλεια λόγω ανακλάσεων στην ένταση δέσμης ακτινοβολίας φωτός, η οποία προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια υάλινης κυψελίδας που περιέχει ύδωρ. Οι δείκτες διάθλασης ως προς την ακτινοβολία αυτή είναι: για την ύαλο 1,50, για το ύδωρ 1,33 και για τον αέρα 1,00.

Η ένταση της δέσμης μειώνεται επιπλέον στο $(0,960 I_0 - 0,0035 I_0) = 0,957 I_0$. Στη διεπιφάνεια ύδατος-υάλου θα ισχύει

$$\frac{I_{av3}}{0,957 I_0} = \frac{(1,50 - 1,33)^2}{(1,50 + 1,33)^2} = 0,0036 \quad \text{ή} \quad I_{av3} = 0,0035 I_0$$

Για τη διεπιφάνεια υάλου-αέρα θα ισχύει
 $0,960 I_0 - 0,0035 I_0 - 0,0035 I_0 = 0,953 I_0$

$$\frac{I_{av4}}{0,953 I_0} = \frac{(1,50 - 1,00)^2}{(1,50 + 1,00)^2} = 0,0400 \quad \text{ή} \quad I_{av4} = 0,038 I_0$$

Η ολική απώλεια λόγω ανακλάσεων $I_{av,ολ}$ είναι

$$I_{av,ολ} = 0,040 I_0 + 0,0035 I_0 + 0,0035 I_0 + 0,038 I_0 = 0,085 I_0$$

και τελικά $\frac{I_{av,ολ}}{I_0} = 0,085$ ή 8,5%

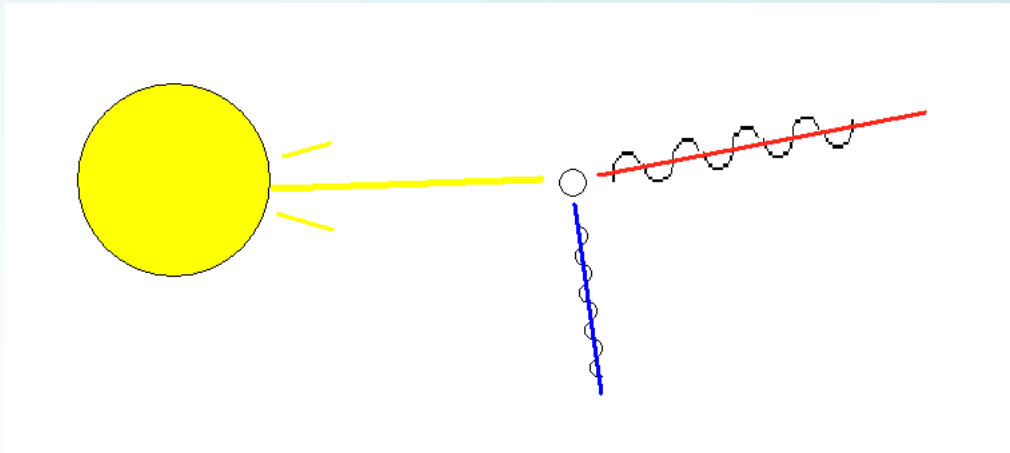
Απώλειες όπως αυτές που υπολογίσθηκαν έχουν ιδιαίτερη σημασία στα διάφορα οπτικά όργανα.

Σκέδαση ακτινοβολίας

Η διάδοση της ακτινοβολίας στην ύλη μπορεί να αποτυπωθεί ως μια στιγμιαία κατακράτηση της ακτινοβολούμενης ενέργειας από τα άτομα, ιόντα ή μόρια, η οποία ακολουθείται από επανεκπομπή της προς όλες τις κατευθύνσεις, όταν τα σωματίδια επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση.

Ένα μικρό κλάσμα της ακτινοβολίας εκπέμπεται προς όλες τις γωνίες ως προς την αρχική διαδρομή.

Η ένταση της **σκεδαζόμενης ακτινοβολίας** (scattered radiation) εξαρτάται από το μέγεθος του σωματιδίου.

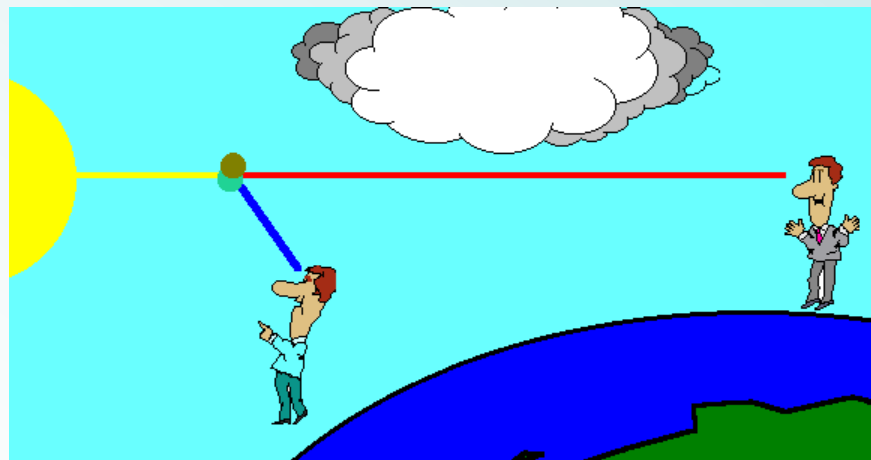


Σκέδαση Rayleigh

Είναι ένα από τα διαφορετικά είδη σκέδασης. Σκέδαση από μόρια ή συσσωματώματα μορίων διαστάσεων μικρότερων από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Η έντασή της είναι αντιστρόφως ανάλογη της τέταρτης δύναμης του μήκους κύματος και (της έκτης δύναμης) των διαστάσεων των σκεδαζόντων σωματιδίων.

Απόδειξη της σκέδασης Rayleigh είναι το γαλάζιο χρώμα του ουρανού, (μεγαλύτερος βαθμός σκέδασης των μικρότερων μήκων κύματος του ορατού φάσματος)



ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

- Εκπομπή / απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας: αντικείμενο που εκπέμπει προς το μέσο που απορροφά.
- Πρέπει να θεωρήσουμε την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία όχι ως μια συλλογή κυμάτων, αλλά μάλλον ως μια συνεχή ροή διακριτών σωματιδίων, τα *φωτόνια* ή *quanta*.
- Ο Einstein έχει προτείνει την περίφημη σχέση μεταξύ της συχνότητας ν του φωτός και της ενέργειας E

$$E = h \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

όπου h είναι η σταθερά Planck = $6,6254 \times 10^{-34}$ joule·s.

Σημείωση: η ενέργεια του φωτονίου είναι απευθείας ανάλογη προς τη συχνότητα και αντιστρόφως ανάλογη προς το μήκος κύματος.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Να υπολογιστεί η ενέργεια ενός φωτονίου 530 nm

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (3,00 \times 10^8 \text{ m/s})}{530 \text{ nm} \times (10^{-9} \text{ m/nm})} = 3,75 \times 10^{-19} \text{ J}$$

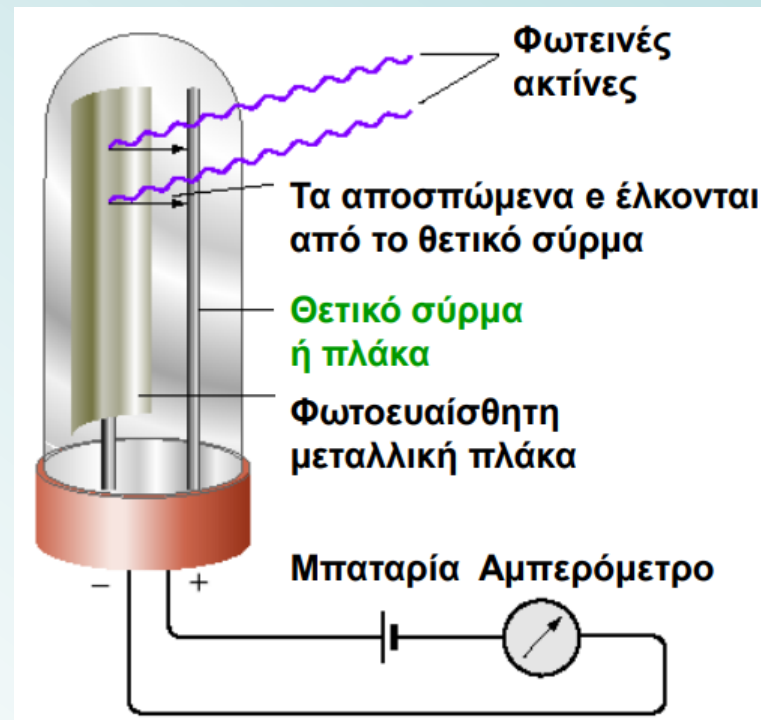
Η ενέργεια της ακτινοβολίας στην ορατή περιοχή εκφράζεται συνήθως σε kJ/mol παρά σε kJ/φωτόνιο

$$E = (3,75 \times 10^{-19} \text{ J/φωτόνιο}) \times (6,02 \times 10^{23} \text{ φωτόνια /mol}) \times 10^{-3} \text{ kJ/J} = 226 \text{ kJ/mol}$$

Να υπολογιστεί η ενέργεια ενός φωτονίου ακτίνων Χ με μήκος κύματος 5,3 Å

Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο: η εκτίναξη ηλεκτρονίων από την επιφάνεια ενός μετάλλου ή από κάποιο άλλο υλικό, όταν πάνω σ' αυτό προσπίπτει φως



Η ερμηνεία του φωτοηλεκτρικού φαινομένου από τον Einstein

- Ένα ηλεκτρόνιο αποσπάται από το μέταλλο (άτομο), όταν κτυπηθεί από ένα φωτόνιο. Το φωτόνιο αυτό πρέπει να έχει μια ελάχιστη ενέργεια, προκειμένου να αποσπάσει το ηλεκτρόνιο από τις ελκτικές δυνάμεις που το κρατούν δέσμιο στο μέταλλο.
- Όταν το φωτόνιο κτυπά το μέταλλο, η ενέργειά του $h\nu$ απορροφάται από το ηλεκτρόνιο. Τότε το φωτόνιο παύει να υπάρχει ως σωματίδιο και λέμε ότι έχει απορροφηθεί.
- Η κυματική και η σωματιδιακή άποψη για το φως (ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία) πρέπει να θεωρηθούν συμπληρωματικές εικόνες της ίδιας φυσικής ποσότητας.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Για να αποσπασθεί ένα ηλεκτρόνιο από μια γυαλιστερή επιφάνεια ψευδαργύρου, θα πρέπει το προσπίπτον φωτόνιο να έχει ελάχιστη ενέργεια $E_{\min} = 6,94 \times 10^{-19} \text{ J}$.

(α) Μπορεί ένα φωτόνιο με μήκος κύματος 210 nm να προκαλέσει απόσπαση ηλεκτρονίου από την επιφάνεια ψευδαργύρου;

(β) Εάν ναι, πόση είναι η μέγιστη ενέργεια του αποσπώμενου ηλεκτρονίου;

$$(α) \quad E = h\nu, \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$= \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J s})(3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{210 \times 10^{-9} \text{ m}} = 9,47 \times 10^{-19} \text{ J} > E_{\min} \Rightarrow \text{ναι}$$

$$(β) \quad E_{\text{κιν (max)}} = E - E_{\min} = 9,47 \times 10^{-19} \text{ J} - 6,94 \times 10^{-19} \text{ J} = 2,53 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Ενεργειακές καταστάσεις των χημικών σωματιδίων

Αξιώματα κβαντικής θεωρίας (Max Planck):

1. Χημικά σωματίδια (άτομα, ιόντα και μόρια) μπορούν να βρίσκονται σε καθορισμένες καταστάσεις που χαρακτηρίζονται από ορισμένα ποσά ενέργειας. Όταν ένα σωματίδιο αλλάζει την κατάστασή του, απορροφά ή εκπέμπει μια ποσότητα ενέργειας **ακριβώς** ίση με τη διαφορά ενεργειών των δύο καταστάσεων.
2. Όταν σωματίδια απορροφούν ή εκπέμπουν ακτινοβολία, για να μεταβούν από μια ενεργειακή κατάσταση σε άλλη, η συχνότητα ν ή το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας σχετίζεται με τη διαφορά των ενεργειών στις δύο καταστάσεις και υπολογίζεται από τη σχέση

$$E_1 - E_0 = h \nu$$

όπου E_1 είναι η ενέργεια της υψηλότερης και E_0 η ενέργεια της χαμηλότερης κατάστασης.

Ενεργειακές καταστάσεις των χημικών σωματιδίων

Η ενέργεια μιας δεδομένης κατάστασης οφείλεται:

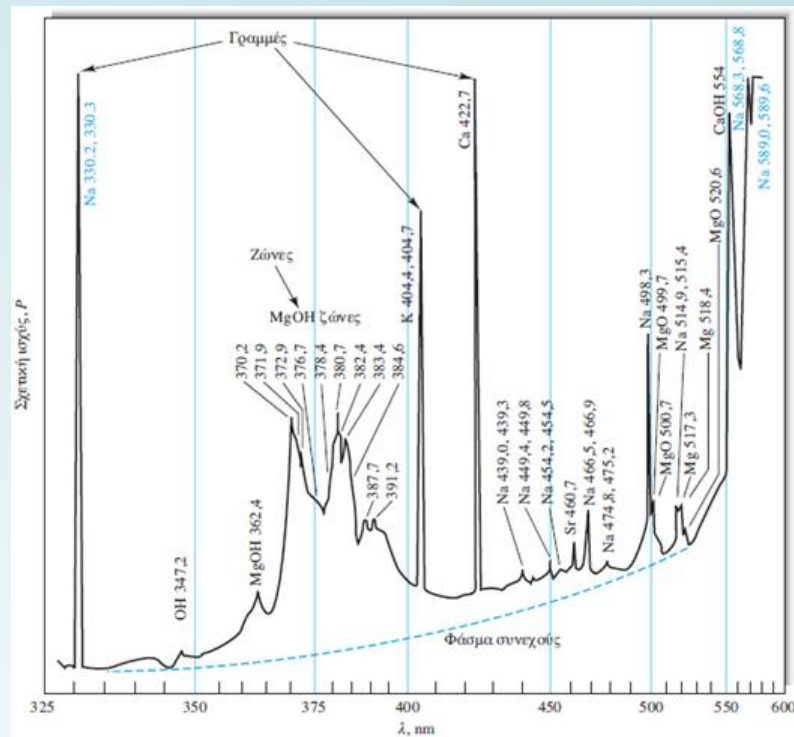
1. στην κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τον θετικά φορτισμένο πυρήνα ατόμων (από ένα τροχιακό σε άλλο). Γι' αυτό οι διάφορες αυτές καταστάσεις ονομάζονται **ηλεκτρονιακές καταστάσεις**.
2. τα μόρια διαθέτουν κβαντισμένες **δονητικές** καταστάσεις, οι οποίες συνδέονται με την ενέργεια των δονήσεων (περιοδικών κινήσεων των ατόμων των μορίων), καθώς και
3. στις κβαντισμένες **περιστροφικές** καταστάσεις, που οφείλονται στην περιστροφή των μορίων γύρω από τα κέντρα βάρους τους.

Βασική ή θεμελιώδης κατάσταση: η κατώτερη ενεργειακή κατάσταση ενός ατόμου ή μορίου κατάσταση (ground state). Οι υψηλότερης ενέργειας αναφέρονται ως **διεγερμένες καταστάσεις**.

Στη θερμοκρασία δωματίου τα χημικά σωματίδια βρίσκονται στη βασική τους κατάσταση.

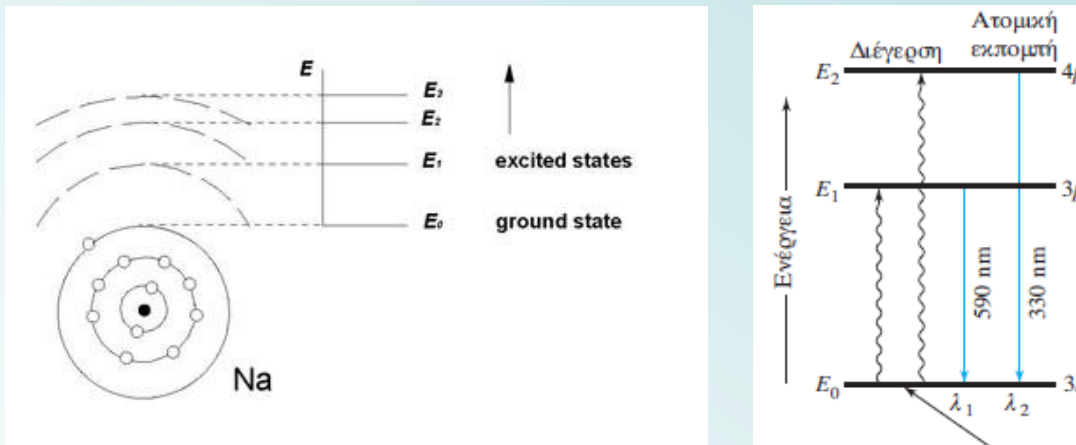
Εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

- **Εκπομπή ακτινοβολίας:** όταν διεγερμένα σωματίδια επανέρχονται σε χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα αποδίδοντας την περίσσεια της ενέργειάς τους ως φωτόνια.
- **Τρόποι διέγερσης:** (1) βομβαρδισμός με ηλεκτρόνια ή άλλα στοιχειώδη σωματίδια. Οδηγεί σε εκπομπή ακτινοβολίας X
(2) έκθεση σε σπινθήρα εναλλασσόμενου ηλεκτρικού ρεύματος ή θερμότητα φλόγας, ή σε φούρνο. Οδηγεί σε υπεριώδη, ορατή ή υπέρυθη ακτινοβολία,
(3) ακτινοβόληση με δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Μπορεί να οδηγήσει σε ακτινοβολία φθορισμού.
(4) χημική αντίδραση
- **φάσμα εκπομπής** (emission spectrum): (ακτινοβολία μιας διεγερμένης πηγής-ύλης) γραφική παράσταση της σχετικής έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ως συνάρτηση του μήκους κύματος ή της συχνότητας.



Φάσμα εκπομπής δείγματος θαλασσινού νερού σε φλόγα οξυγόνου-υδρογόνου.
Τρεις τύποι φασμάτων: γραμμωτά, ταινιωτά (ή ζωνών) και συνεχή.

Γραμμωτά φάσματα (line spectra) στην υπεριώδη και ορατή περιοχή: παράγονται όταν τα εκπέμποντα είδη είναι μεμονωμένα ατομικά σωματίδια, καλά διαχωριζόμενα στην αέρια φάση.



Πηγή δύο γραμμών σε ένα τυπικό φάσμα εκπομπής ενός στοιχείου (Νατρίου). Οι οριζόντιες γραμμές E_1 και E_2 αναφέρονται σε δύο υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων του ατόμου.

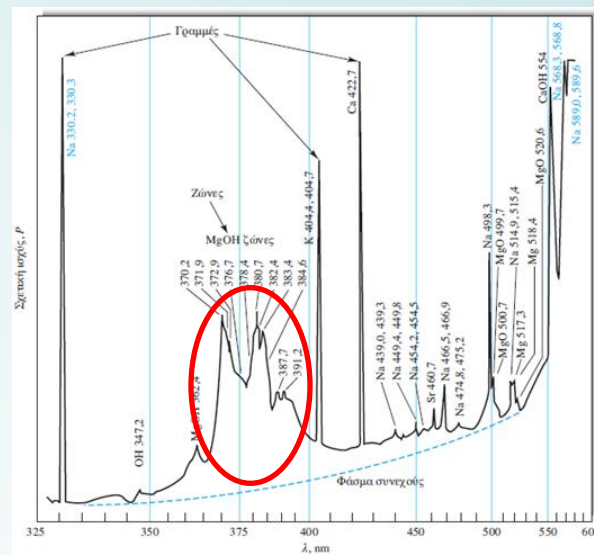
Το μονήρες εξωτερικό ηλεκτρόνιο της **βασικής κατάστασης** E_0 του ατόμου του Na βρίσκεται στη στιβάδα 3s.

Ενεργειακό επίπεδο E_1 : το ηλεκτρόνιο ανυψώνεται στη στιβάδα 3p με απορρόφηση θερμικής, ηλεκτρικής ή ακτινοβολούμενης ενέργειας. Μετά από 10^{-8} s, το άτομο επιστρέφει στη βασική κατάσταση, εκπέμποντας ένα φωτόνιο συγκεκριμένης συχνότητας και μήκους κύματος (590 nm)

$$\nu_1 = (E_1 - E_0) / h \text{ ή } \lambda_1 = hc / (E_1 - E_0)$$

Ενεργειακό επίπεδο E_2 : αντιστοιχεί στην υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση (π.χ. 4p), γι' αυτό και η εκπεμπόμενη ακτινοβολία λ_2 εμφανίζεται σε μικρότερο μήκος κύματος.

Ταινιωτά φάσματα (band spectra): συναντώνται συχνά σε φασματικές πηγές, όταν είναι παρόντα αέριες ρίζες ή μικρά μόρια (σωματίδια OH, MgOH και MgO), οι οποίες αποτελούνται από μια σειρά γραμμών τόσο κοντινών μεταξύ τους, που το χρησιμοποιούμενο όργανο για τη λήψη του φάσματος δεν μπορεί να τις διαχωρίσει.



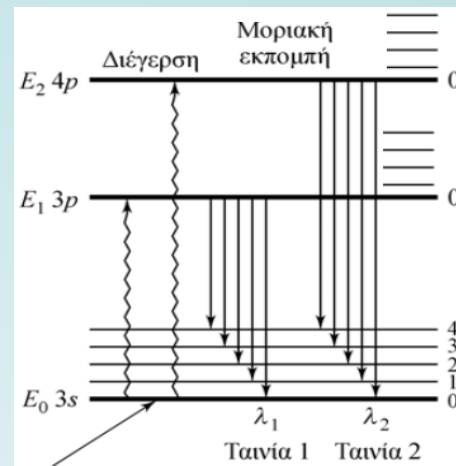
Ταινιωτά φάσματα

Ενεργειακά επίπεδα συνδέονται με τη βασική κατάσταση και τις διεγερμένες καταστάσεις. Η διάρκεια ζωής μιας διεγερμένης δονητικής κατάστασης είναι περίπου 10^{-15} s πολύ μικρότερη από την ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση (10^{-8} s).

Άρα, όταν ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται προς ένα υψηλότερο δονητικό επίπεδο μιας ηλεκτρονιακής κατάστασης, η αποδιέγερσή του στο αρχικό δονητικό επίπεδο πραγματοποιείται πριν από την ηλεκτρονική μετάπτωση στη βασική κατάσταση.

Επίσης, η παραγόμενη ακτινοβολία μετά από θερμική ή ηλεκτρική διέγερση ενός πολυατομικού σωματιδίου οφείλεται στη μετάπτωση από το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο μιας ηλεκτρονιακής διεγερμένης, προς οποιοδήποτε από τα πολλά δονητικά επίπεδα της βασικής της κατάστασης.

Μια πραγματική μοριακή ταινία συνίσταται από πολύ περισσότερες γραμμές διότι για ένα μόριο, ο αριθμός των μεμονωμένων γραμμών είναι πολύ μεγαλύτερος, επειδή οι δονητικές καταστάσεις συνοδεύονται από ένα πλήθος περιστροφικών καταστάσεων.



Μερικό ενεργειακό διάγραμμα ενός μορίου στο οποίο απεικονίζεται η βασική κατάσταση και δύο από τις πολλές διεγερμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις. **Μηχανισμός με τον οποίο εκπέμπονται δύο ταινίες ακτινοβολίας, οι οποίες συνίστανται από πέντε πυκνοδιαταγμένες γραμμές, από ένα διεγερμένο μόριο**

Συνεχή φάσματα: παράγονται όταν ένα στερεό σώμα θερμανθεί μέχρι πυράκτωσης. Η θερμική ακτινοβολία (ακτινοβολία **μέλανος σώματος**), είναι χαρακτηριστική περισσότερο της θερμοκρασίας της εκπέμπουσας επιφάνειας παρά της ουσίας από την οποία συνίσταται αυτή.

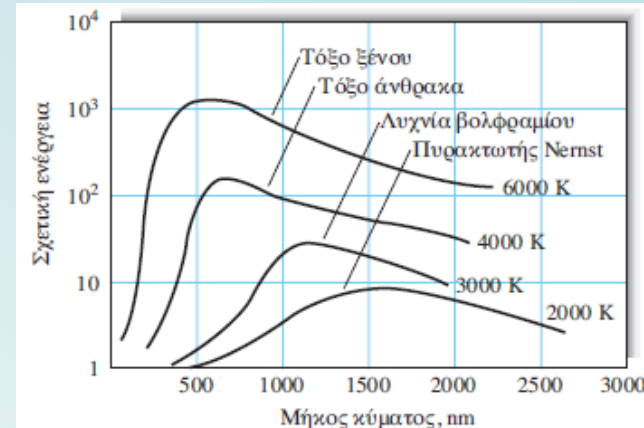
Η ακτινοβολία του μελανού σώματος παράγεται από τις αναρίθμητες ατομικές και μοριακές ταλαντώσεις, οι οποίες διεγείρονται στο συμπυκνωμένο στερεό από τη θερμική ενέργεια.

Οι ενεργειακές κορυφές μετατοπίζονται προς μικρότερα μήκη κύματος με αύξηση της θερμοκρασίας (απαιτούνται πολύ υψηλές θερμοκρασίες για UV ακτινοβολία).

Γιατί? $\lambda T = \text{constant}$ (Wilhelm Wien law)

Ένα μέρος της **συνεχούς ακτινοβολίας υποβάθρου** (η οποία εμφανίζεται στο φάσμα φλόγας θαλασσινού νερού) είναι πιθανότατα θερμική εκπομπή από πυρακτωμένα σωματίδια, που δημιουργούνται στη φλόγα. Η ένταση υποβάθρου μειώνεται όσο πλησιάζουμε προς την υπεριώδη περιοχή.

Τα θερμαινόμενα στερεά αποτελούν ενδιαφέρουσες πηγές υπεριώθρου, ορατής και εγγύς υπεριώδους ακτινοβολίας για αναλυτικά όργανα.



Καμπύλες ακτινοβολίας μελανού σώματος.

Απορρόφηση ακτινοβολίας

Όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διέρχεται μέσα από ένα στρώμα στερεού, υγρού ή αερίου, είναι δυνατόν να απομακρυνθούν εκλεκτικά με **απορρόφηση** μερικές συχνότητες, λόγω της μεταφοράς ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας στα σωματίδια που συνθέτουν το δείγμα.

Η απορρόφηση προάγει τα σωματίδια αυτά από τις κανονικές ή βασικές καταστάσεις τους (στη θερμοκρασία δωματίου), σε μία ή περισσότερες διεγερμένες καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας.

Απορρόφηση: είναι μέτρο της ελάττωσης της ισχύος της ακτινοβολίας

Κβαντική θεωρία: τα άτομα, τα μόρια ή τα ιόντα έχουν συγκεκριμένο αριθμό διακριτών ενεργειακών επιπέδων. Συνεπώς, για να απορροφηθεί ακτινοβολία πρέπει το φωτόνιο, το οποίο θα προκαλέσει τη διέγερση, να έχει **ακριβώς** την ενέργεια που αντιστοιχεί στη διαφορά ενεργειών της βασικής και μιας διεγερμένης κατάστασης του απορροφούντος σωματιδίου.

Οι διαφορές ενεργειών είναι μοναδικές για κάθε σωματίδιο. Άρα, *η μελέτη των συχνοτήτων της απορροφούμενης ακτινοβολίας παρέχει ένα μέσο χαρακτηρισμού των συστατικών ενός δείγματος μιας ουσίας.*

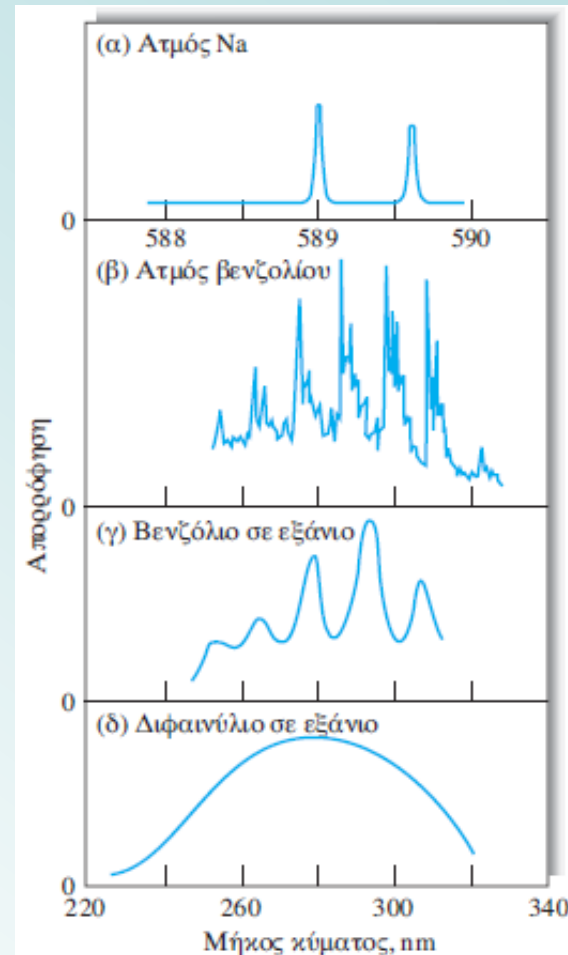
Μετρείται πειραματικά η **απορρόφηση** ως συνάρτηση του μήκους κύματος ή της συχνότητας.

➤ Τα φάσματα απορρόφησης ποικίλλουν σημαντικά σε εμφάνιση.

Μερικά αποτελούνται από ένα αριθμό στενών κορυφών, ενώ άλλα αποτελούνται από ομαλές συνεχείς καμπύλες.

➤ Η μορφή του φάσματος επηρεάζεται από παραμέτρους όπως η πολυπλοκότητα, η φυσική κατάσταση και το περιβάλλον των απορροφούντων σωματιδίων.

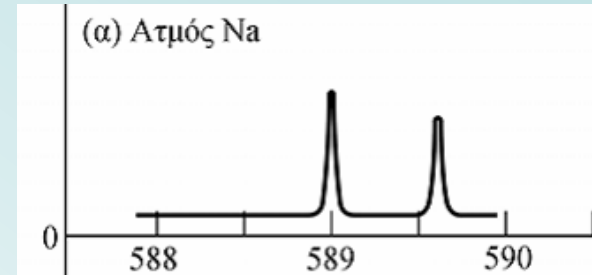
➤ Πιο θεμελιώδεις είναι οι διαφορές μεταξύ των φασμάτων απορρόφησης ατόμων και μορίων



Ατομική απορρόφηση

Η διέλευση πολυχρωματικής ακτινοβολίας υπεριώδους ή ορατής περιοχής από υλικό που αποτελείται από μονοατομικά σωματίδια, όπως υδράργυρος, νάτριο κλπ. σε αέρια κατάσταση, έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση μερικών μόνο σαφώς οριζόμενων συχνοτήτων.

Η σχετικά απλή δομή αυτών των φασμάτων οφείλεται στον μικρό αριθμό δυνατών ενεργειακών καταστάσεων του σωματιδίου που απορροφεί.



Η υπεριώδης και ορατή ακτινοβολία διαθέτουν ενέργεια ικανή να προκαλέσει μεταπτώσεις μόνον στα ηλεκτρόνια σθένους.

Η ακτινοβολία Χ διαθέτει κατά πολλές τάξεις μεγέθους υψηλότερη ενέργεια και είναι ικανή να αλληλεπιδράσει με ηλεκτρόνια, που βρίσκονται πλησιέστερα στον πυρήνα των ατόμων.

Μοριακή απορρόφηση

Τα φάσματα απορρόφησης των πολυατομικών μορίων, ιδιαίτερα στη συμπυκνωμένη κατάσταση, είναι πολύπλοκότερα από τα ατομικά φάσματα, επειδή ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων στα μόρια είναι μεγάλος σε σύγκριση με αυτόν των μεμονωμένων ατόμων.

Η ενέργεια E , η οποία συνδέεται με τις ταινίες του φάσματος ενός μορίου:

$$E = E_{\text{ηλεκτρονιακή}} + E_{\text{δονητική}} + E_{\text{περιστροφική}}$$

$E_{\text{ηλεκτρονιακή}}$ περιγράφει την ηλεκτρονιακή ενέργεια του μορίου, που προκύπτει από τις ενεργειακές καταστάσεις των διάφορων δεσμικών ηλεκτρονίων.

$E_{\text{δονητική}}$ αναφέρεται στην ολική ενέργεια, η οποία συνδέεται με το πλήθος των δια-ατομικών δονήσεων σε ένα μόριο (μεγαλύτερος από τον αριθμό των ηλεκτρονιακών επιπέδων).

$E_{\text{περιστροφική}}$ οφείλεται σε διάφορες περιστροφικές κινήσεις εντός του μορίου (πολύ μεγαλύτερος από τον αριθμό των δονητικών).

Για κάθε ηλεκτρονιακή ενεργειακή κατάσταση ενός μορίου υπάρχουν πολλές δυνατές δονητικές καταστάσεις και για κάθε μία δονητική πάρα πολλές περιστροφικές.

Συνεπώς, ο αριθμός των δυνατών ενεργειακών επιπέδων για ένα μόριο, είναι πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος από τον αριθμό των δυνατών ενεργειακών επιπέδων για ένα ατομικό σωματίδιο.

Απορρόφηση επαγόμενη από μαγνητικό πεδίο

Όταν ηλεκτρόνια ή πυρήνες ορισμένων στοιχείων εκτεθούν σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο, παρατηρούνται επιπλέον κβαντισμένα ενεργειακά επίπεδα, ως αποτέλεσμα των μαγνητικών ιδιοτήτων αυτών των στοιχειωδών σωματιδίων.

Οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ των επαγόμενων καταστάσεων είναι μικρές. Άρα, οι μεταπτώσεις μεταξύ των καταστάσεων αυτών πραγματοποιούνται με απορρόφηση ακτινοβολίας μεγάλου μήκους κύματος (ή χαμηλής συχνότητας).

Πυρήνες: ραδιοκύματα με συχνότητες μεταξύ 30 και 500 MHz ($\lambda = 1000$ έως 60 cm)

Ηλεκτρόνια: απορροφούν τα μικροκύματα με συχνότητες περίπου 9500 MHz ($\lambda = 3$ cm).

Απορρόφηση από πυρήνες ή από ηλεκτρόνια σε μαγνητικό πεδίο: *πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός* (NMR, Nuclear Magnetic Resonance), *ηλεκτρονιακός συντονισμός στροφορμής* (ESR, Electron Spin Resonance).

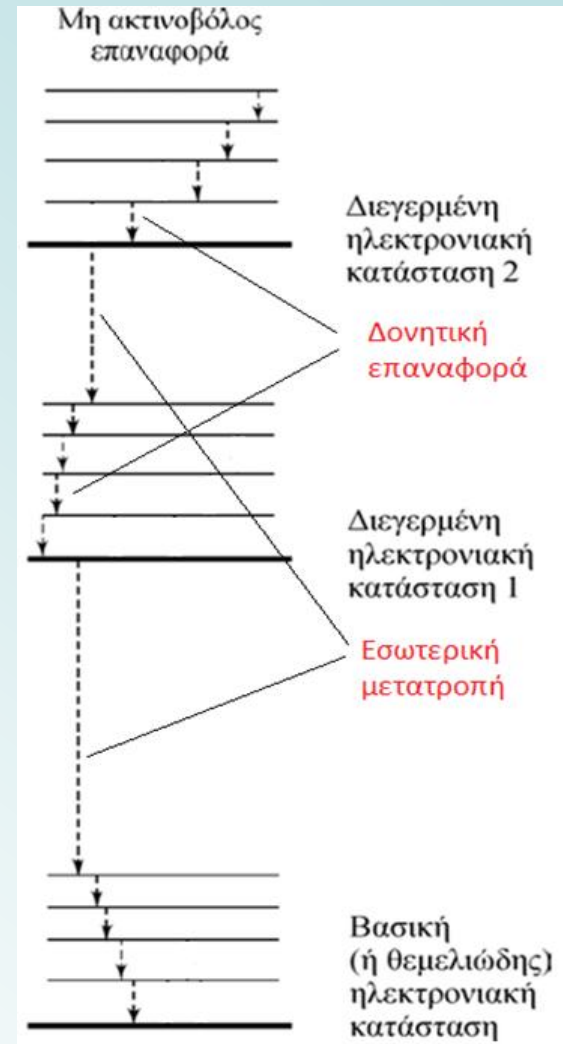
Μηχανισμοί αποδιέγερσης

Συνήθως, η διάρκεια ζωής ενός διεγερμένου ατόμου ή μορίου με απορρόφηση ακτινοβολίας είναι σύντομη.

Οι **μηχανισμοί αποδιέγερσης** ή **επαναφοράς** (relaxation processes) επιτρέπουν την επιστροφή του στη θεμελιώδη κατάσταση.

1. Αποδιέγερση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας

- **Δονητική αποδιέγερση:** Απώλεια ενέργειας με μικρά βήματα, κατά τα οποία η ενέργεια διέγερσης μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια κατά τη σύγκρουση των σωματιδίων μεταξύ τους (και των μορίων του διαλύτη), με σύγχρονη αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος. Η δονητική αποδιέγερση είναι αποτελεσματικός μηχανισμός διότι **ο μέσος χρόνος ζωής δονητικά διηγερμένης κατάστασης είναι μόλις 10^{-15} s.**
- **Εσωτερική μετατροπή:** Αποδιέγερση μεταξύ του χαμηλότερου δονητικού επιπέδου διηγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης και του υψηλότερου δονητικού επιπέδου άλλης ηλεκτρονιακής κατάστασης.



2. Αποδιέγερση με φθορισμό και φωσφορισμό

Εκπομπή φθορισμού και φωσφορισμού: τα μόρια και άτομα διεγείρονται με απορρόφηση δέσμης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και επιστρέφουν στη θεμελιώδη κατάσταση με εκπομπή ακτινοβολίας.

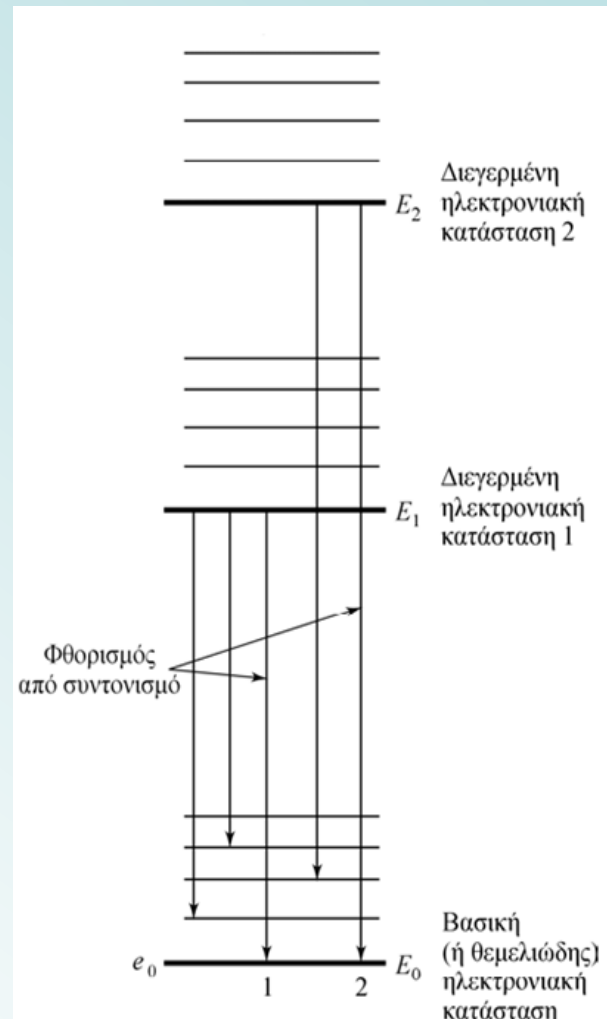
φθορισμός: συμπληρώνεται μέσα σε 10^{-5} s από τη διέγερση.

φωσφορισμός: χρόνους μεγαλύτερους από 10^{-5} s έως λεπτά ή ώρες μετά τη διακοπή ακτινοβολίας διέγερσης.

φθορισμός συντονισμού: η εκπεμπόμενη ακτινοβολία έχει ακριβώς την ίδια συχνότητα με την ακτινοβολία διέγερσης (γραμμές 1 και 2). 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). Παράγεται από **άτομα στην αέρια κατάσταση** τα οποία **δεν διαθέτουν δονητικές ενεργειακές καταστάσεις** που να επικάθονται στα ηλεκτρονικά επίπεδα.

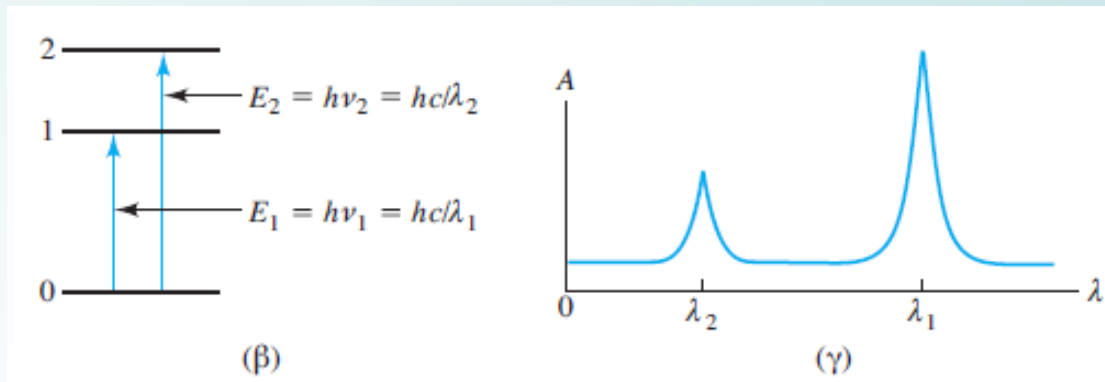
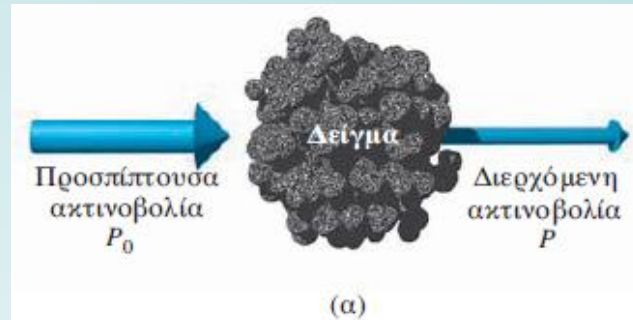
Μη-συντονισμένος φθορισμός: Η διάρκεια ζωής των διεγερμένων δονητικών καταστάσεων (**μορίων σε διάλυμα ή αέρια**) είναι 10^{-15} s, δηλ. πολύ μικρότερη από τη διάρκεια ζωής των διεγερμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων (10^{-8} s). Η δονητική αποδιέγερση πραγματοποιείται πριν από την ηλεκτρονική.

Συνεπώς, η ενέργεια της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι μικρότερη από την απορροφούμενη ίση με την ενέργεια της δονητικής διέγερσης (**μετατόπιση Stokes, μήκους κύματος**).

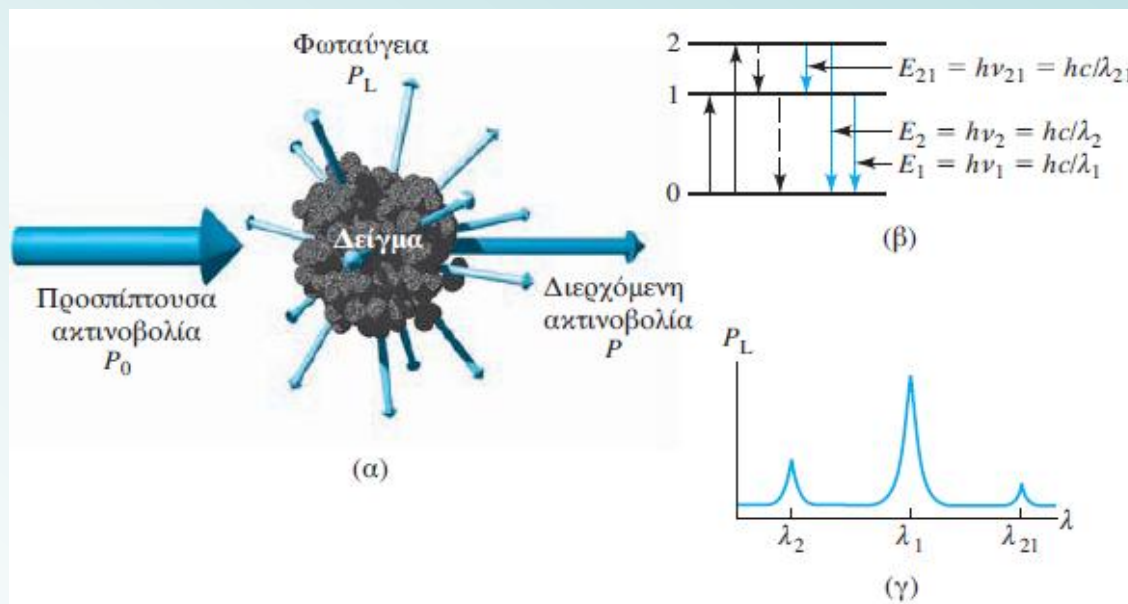


Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης

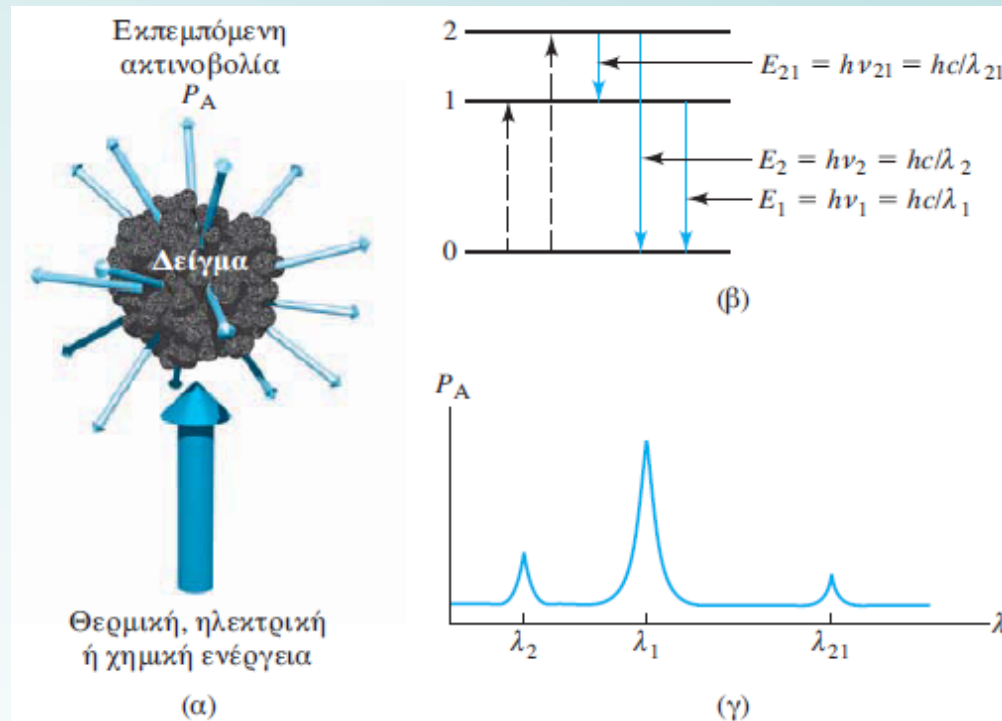
Ισχύς ακτινοβολίας P : είναι η ενέργεια της δέσμης ακτινοβολίας που φθάνει σε μια συγκεκριμένη επιφάνεια ανά δευτερόλεπτο.



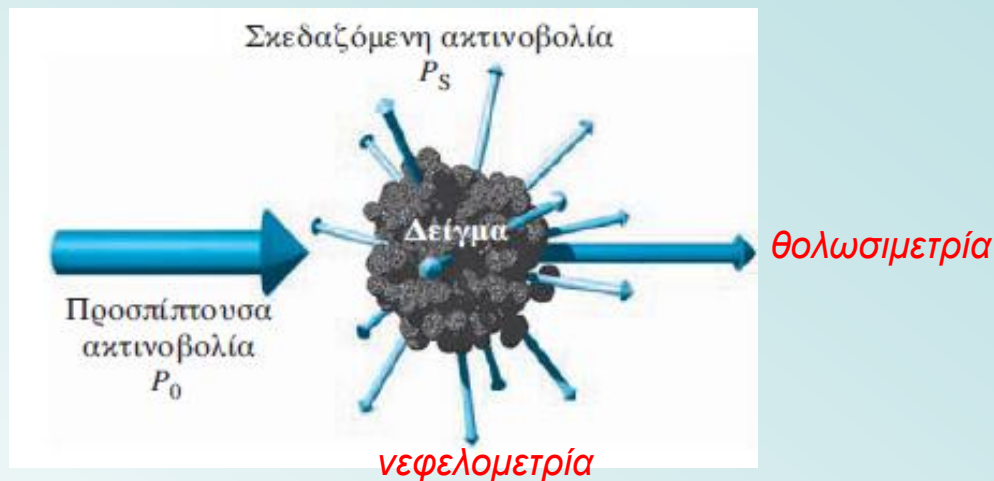
Διαδικασίες απορρόφησης. Μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολούμενης ισχύος P_0 απορροφάται, με αποτέλεσμα η διερχόμενη δέσμη να έχει χαμηλότερη ισχύ P . Για να υπάρξει απορρόφηση, η ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης πρέπει να αντιστοιχεί σε μία από τις ενεργειακές διαφορές. Παραγόμενο φάσμα απορρόφησης.



φθορισμός και φωσφορισμός: Είναι αποτέλεσμα απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και στη συνέχεια διασκορπισμού της ενέργειας ως ακτινοβολίας (α). Η απορρόφηση προκαλεί διέγερση των σωματιδίων προς την κατάσταση 1 ή 2 (β). Μετά τη διέγερση, το πλεόνασμα της ενέργειας μπορεί να χαθεί με εκπομπή ενός φωτονίου (φωταύγεια, που δείχνεται με συνεχές βέλος) ή μέσω διαδικασίας χωρίς ακτινοβολία (διακεκομμένες γραμμές). Η εκπομπή πραγματοποιείται προς όλες τις κατευθύνσεις και τα εκπεμπόμενα μήκη κύματος (γ) αντιστοιχούν στις διαφορές ενέργειας ανάμεσα στις διάφορες ενεργειακές στάθμες.



Εκπομπή και χημειοφωταύγεια: (α) το δείγμα διεγείρεται με εφαρμογή θερμικής, ηλεκτρικής ή χημικής ενέργειας. Η διεγέρση δεν πραγματοποιείται από ακτινοβολούμενη ενέργεια (διακεκομμένα προς τα πάνω βέλη). (β) Διάγραμμα ενεργειακής στάθμης. Τα συνεχή προς τα κάτω βέλη δείχνουν απώλεια ενέργειας εκπέμποντας ένα φωτόνιο. (γ) Παρατηρούμενο φάσμα κατά τη μέτρηση της ακτινοβολούμενης ισχύος P_A ως συνάρτηση του μήκους κύματος λ .



Όταν η ακτινοβολία σκεδάζεται, η αλληλεπίδραση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και του δείγματος μπορεί να είναι **ελαστική** ή **μη ελαστική σκέδαση**.

ελαστική σκέδαση: το μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι ίδιο με εκείνο της πηγής ακτινοβολίας. Η ένταση της ελαστικώς σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μετρείται στη *νεφελομετρία* (nephelometry) και στη *θολωσιμετρία* (turbidimetry), όπως και στις μετρήσεις μεγέθους σωματιδίων.

μη ελαστική σκέδαση: γίνεται χρήση της για την παραγωγή του δονητικού φάσματος των μορίων του δείγματος στη *φασματοσκοπία Raman*. Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας καταγράφεται ως συνάρτηση της μετατόπισης της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (**ορισμένα από τα μόρια του υλικού απορροφούν ή προσφέρουν ενέργεια στα προσπίπτοντα φωτόνια**).

ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Οι “φασματοχημικές” τεχνικές χωρίζονται σε τέσσερις μεγάλες κατηγορίες. Σε όλες απαιτείται η μέτρηση της **ισχύος** της ακτινοβολίας P .

Κατηγορία ακτινοβολίας	Μετρούμενη ισχύς ακτινοβολίας	Σχέση με τη συγκέντρωση	Τύπος αναλυτικής τεχνικής
Εκπομπή Φωταύγεια	Εκπεμπόμενη, P_e Φωταιγάζουσα, P_l	$P_e = k c$ $P_l = k c$	Ατομική εκπομπή Ατομικός και μοριακός φθορισμός, φωσφορισμός και χημειοφωταύγεια
Σκέδαση	Σκεδαζόμενη, P_{sc}	$P_{sc} = k c$	Σκέδαση Raman, θολωσιμετρία και νεφελομετρία
Απορρόφηση	Εισερχόμενη P_0 και διερχόμενη P	$-\log \frac{P}{P_0} = k c$	Ατομική και μοριακή απορρόφηση

Μετατροπή της ενέργειας ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό σήμα S (τάση ή ρεύμα), οπότε:

$$S = k P \text{ (} k \text{ είναι μια σταθερά)}$$

Πολλοί ανιχνευτές παρουσιάζουν μικρή αλλά σταθερή απόκριση ακόμα και χωρίς ακτινοβολία, γνωστή ως **σκοτεινό ρεύμα** (dark current). Οπότε:

$$S = k P + d$$

όπου d είναι το σκοτεινό ρεύμα, το οποίο είναι μικρό και σταθερό (κυκλώματα αντιστάθμισης μειώνουν το d σε μηδενικές τιμές).

Τεχνικές απορρόφησης

Οι ποσοτικές τεχνικές απορρόφησης απαιτούν **δύο μετρήσεις ισχύος**:

Μία πριν περάσει η δέσμη από το δείγμα που περιέχει τον αναλύτη (P_0) και μία μετά (P).

Δύο έννοιες οι οποίες συνδέονται με τη φασματομετρία απορρόφησης και σχετίζονται με τα μεγέθη P_0 και P , είναι η **διαπερατότητα** και η **απορρόφηση**.

Διαπερατότητα

Λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ φωτονίων και απορροφούντων ατόμων ή μορίων η δέσμη εξασθενεί από P_0 σε P . Η **διαπερατότητα** T (transmittance) του υλικού ορίζεται ως το κλάσμα της εισερχόμενης ακτινοβολίας, το οποίο διέρχεται από το μέσο:

$$T = \frac{P}{P_0}$$

Η διαπερατότητα εκφράζεται συχνά και ως σχετικό % μέγεθος, δηλαδή

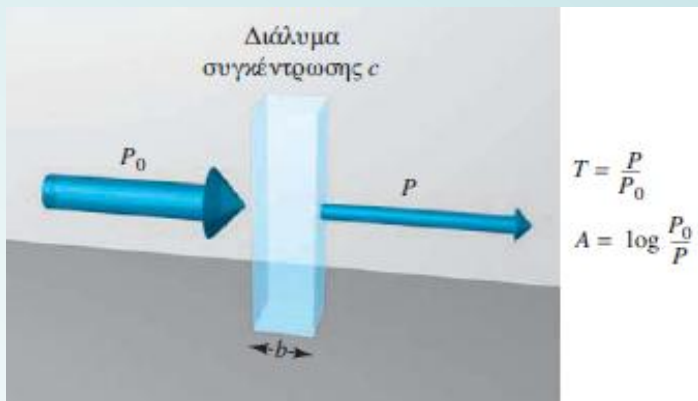
$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100\%$$

Απορρόφηση

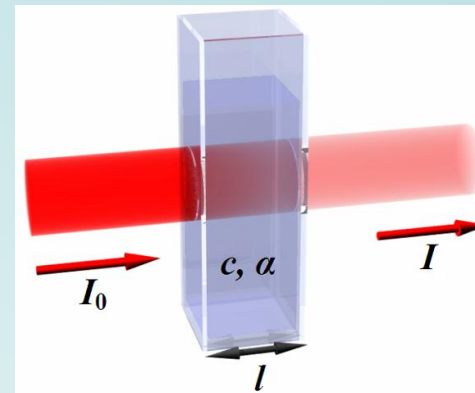
Η **απορρόφηση** A (absorbance) ενός μέσου ορίζεται από την εξίσωση

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P}$$

Σε αντίθεση με τη διαπερατότητα, η απορρόφηση του μέσου αυξάνει, όσο εξασθενεί η διερχόμενη δέσμη.



Εξασθένηση δέσμης ακτινοβολίας που διέρχεται μέσω απορροφούντος διαλύματος.



$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right)$$



Φασματοφωτόμετρο UV-Vis διπλής δέσμης

Ιδιότητες λογαρίθμων

$$a^x = \theta \Leftrightarrow x = \log_a \theta$$

$$\log_a 1 = 0$$

$$\log_a a = 1$$

$$a^{\log_a \theta} = \theta$$

$$\log_a (\theta_1 \theta_2) = \log_a \theta_1 + \log_a \theta_2$$

$$\log_a \frac{\theta_1}{\theta_2} = \log_a \theta_1 - \log_a \theta_2$$

$$\log_a \theta^k = k \log_a \theta$$

$$\log_a a^x = x$$

$$\log_\beta \theta = \frac{\log_a \theta}{\log_a \beta}$$

Νόμος του Beer

Για **μονοχρωματική ακτινοβολία**, η απορρόφηση είναι ανάλογη με την οπτική διαδρομή ***b*** μέσα από το υλικό και τη συγκέντρωση ***c*** του απορροφούντος σωματιδίου

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

συγκέντρωση ***c*** σε mol/L και διαδρομή ***b*** σε cm,

ε καλείται **γραμμομοριακή απορροφητικότητα** (molar absorptivity) και έχει διαστάσεις $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Εξαρτάται από την απορροφούσα ουσία, το μέσο, το μήκος κύματος.

Συνήθεις τιμές: 0 - 10^5

Προσδιορίζεται πειραματικά

Ο νόμος του Beer αποτελεί τη βάση για την ποσοτική ανάλυση τόσο για τη μοριακή όσο και την ατομική φασματομετρία απορρόφησης

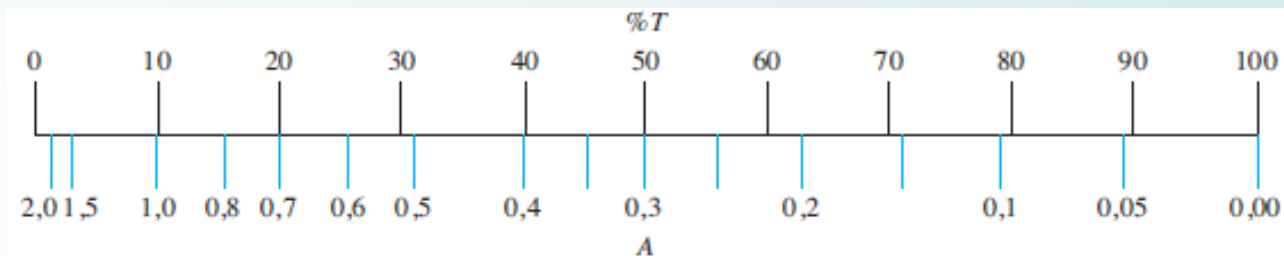
Φασματομετρία Μοριακής Απορρόφησης στο Υπεριώδες / Ορατό (UV/Vis)

Η φασματομετρία μοριακής απορρόφησης στηρίζεται στη μέτρηση της διαπερατότητας T ή της απορρόφησης A διαλυμάτων, που τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες οπτικής διαδρομής b cm. Συνήθως, η συγκέντρωση c ενός αναλύτη που απορροφεί, σχετίζεται γραμμικά προς την απορρόφηση σύμφωνα με την εξίσωση:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Η εξίσωση αυτή αποτελεί τη μαθηματική έκφραση του νόμου του Beer.

Είναι δυνατή η χάραξη στο όργανο ανάγνωσης μιας κλίμακας απορρόφησης.
Η κλίμακα δεν είναι γραμμική.



Κλίμακα ανάγνωσης ενός φωτομέτρου

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

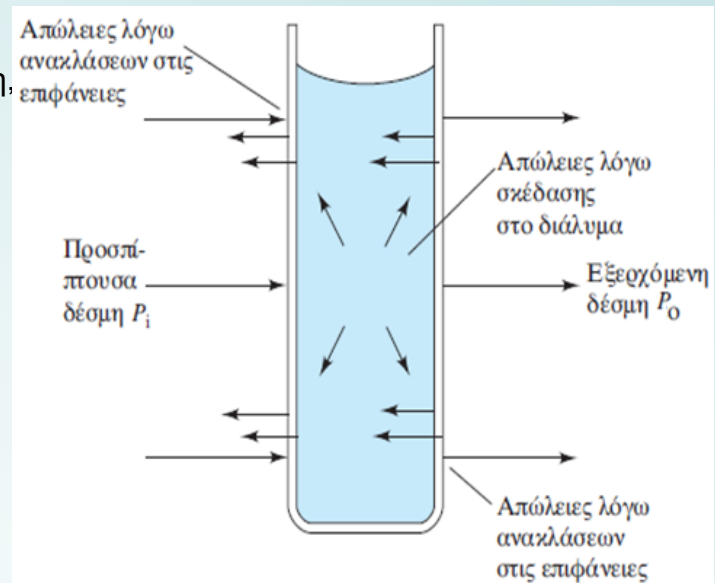
Το διάλυμα-δείγμα πρέπει να τοποθετηθεί σε ένα δοχείο με τοιχώματα διαπερατά στο φως (*κυψελίδα* (cell)). Στις διεπιφάνειες συμβαίνουν ανακλάσεις. (Θυμηθείτε το παράδειγμα κατά τη διέλευση δέσμης κίτρινου φωτός μέσω υάλινης κυψελίδας με νερό, χάνεται περίπου το 8,5% της ισχύος της από ανακλάσεις).

Εξασθένιση μιας δέσμης μπορεί να συμβεί και λόγω σκέδασης από τα μεγάλα μόρια αλλά και απορρόφησης από τα τοιχώματα της κυψελίδας.

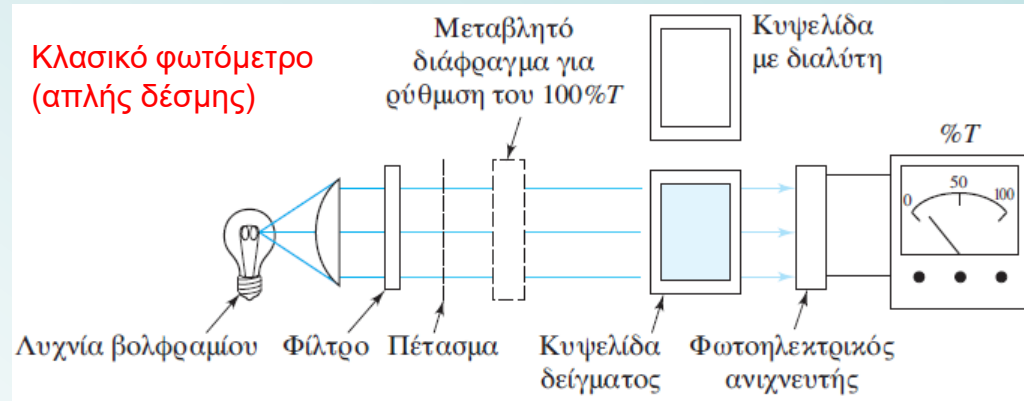
Για αντιστάθμιση αυτών των φαινομένων *συγκρίνεται η ισχύς της δέσμης που διαπερνά το διάλυμα του αναλύτη (P) με την ισχύ της δέσμης που διαπερνά την κυψελίδα, όταν αυτή περιέχει μόνο τον διαλύτη (P₀)*.

Η πειραματική διαπερατότητα και απορρόφηση, που προσεγγίζουν την πραγματική διαπερατότητα και απορρόφηση, υπολογίζονται με τις εξισώσεις

$$T = \frac{P_{\text{διάλυμα}}}{P_{\text{διαλύτης}}} = \frac{P}{P_0}$$
$$A = -\log \frac{P_{\text{διάλυμα}}}{P_{\text{διαλύτης}}} = \log \frac{P_0}{P}$$



ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ



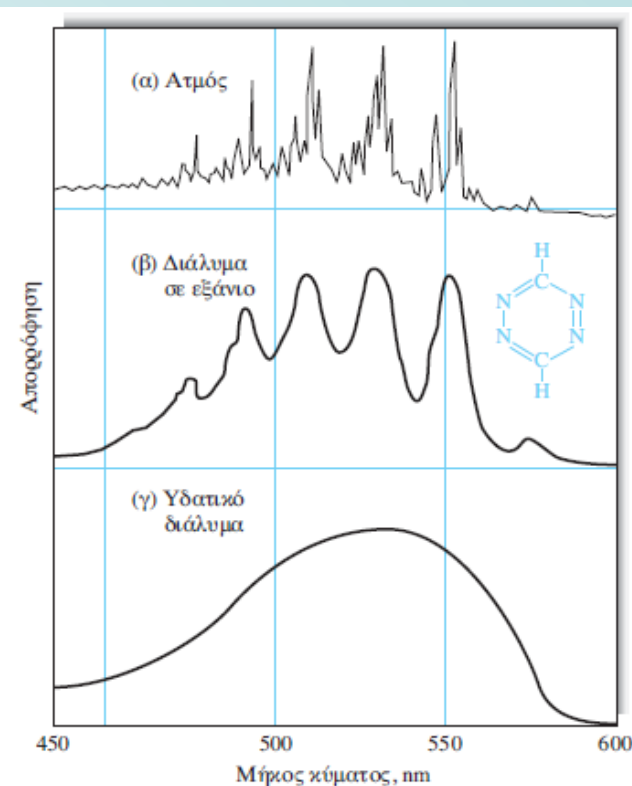
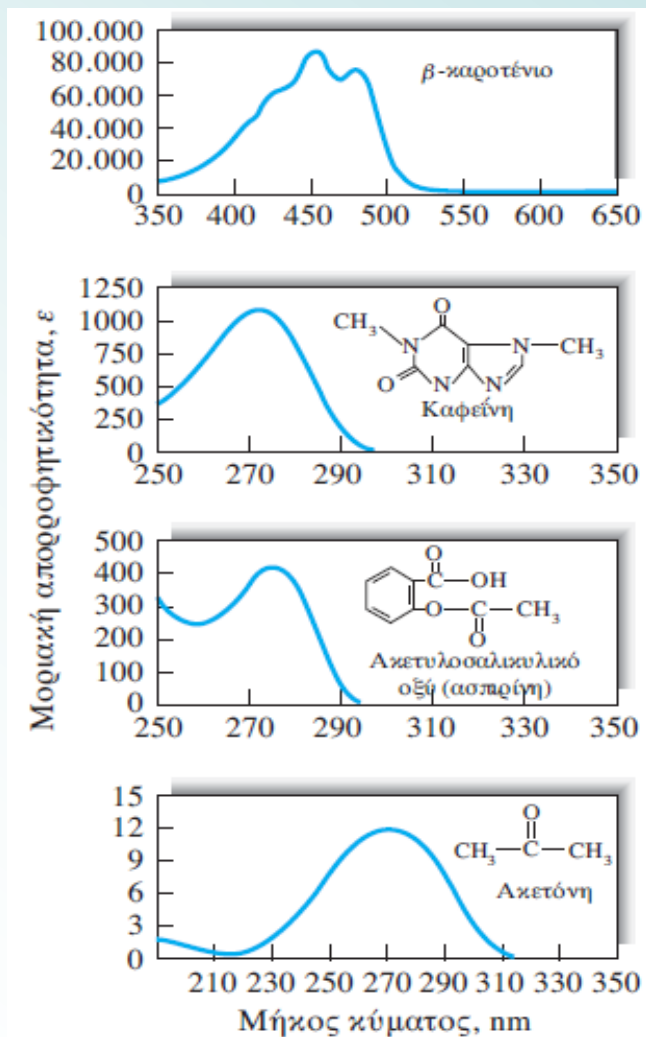
Η κλίμακα του οργάνου είναι γραμμική και εκτείνεται από 0 έως 100. Για να διαβάσουμε την διαπερατότητα ($T\%$) στην κλίμακα του οργάνου, πρέπει να προηγηθούν οι ρυθμίσεις:

α. του $0\% T$ (αναφέρεται και ως **ρύθμιση του σκοτεινού ρεύματος**). Πραγματοποιείται με κλειστό το μηχανικό πέτασμα, το οποίο απομονώνει τον ανιχνευτή ακτινοβολίας.

β. του $100\% T$ πραγματοποιείται με ανοιχτό το πέτασμα και με διαλύτη στην κυψελίδα. Η διαδικασία αυτή στην πραγματικότητα ρυθμίζει την P_0 στο 100% .

Όταν η κυψελίδα αναφοράς (με τον διαλύτη) αντικατασταθεί με την κυψελίδα του δείγματος, η κλίμακα δείχνει την $\% T$, όπως δείχνει η εξίσωση

$$\% T = \frac{P}{P_0} \times 100\% = \frac{P}{100\%} \times 100\% = P$$



Φάσματα απορρόφησης ορατού ή υπεριώδους για κάποιες οργανικές ενώσεις. Ο άξονας των y μπορεί να αντιπροσωπεύει την **απορρόφηση A** ή τη **(γραμμο)μοριακή απορροφητικότητα ϵ** . Ο άξονας των x **το μήκος κύματος**.

Εφαρμογή του νόμου του Beer σε μίγματα

Ο νόμος του Beer εφαρμόζεται και σε υλικά που περιέχουν περισσότερα από ένα απορροφούντα συστατικά.

Εάν δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των διάφορων συστατικών στο μίγμα, η ολική απορρόφηση ενός τέτοιου συστήματος παρέχεται από τη σχέση

$$A_{\text{ολική}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 + \dots + \varepsilon_n b c_n$$

όπου οι δείκτες 1, 2, 3, ... , n αναφέρονται στα επιμέρους συστατικά του μίγματος.

Περιορισμοί στο νόμο του Beer

Συχνά παρουσιάζονται αποκλίσεις από τη γραμμικότητα μεταξύ της μετρούμενης απορρόφησης και της συγκέντρωσης, όταν η οπτική διαδρομή b είναι σταθερή.

Πραγματικοί περιορισμοί

Ο νόμος του Beer περιγράφει την απορρόφηση υλικών που περιέχουν σχετικά μικρές συγκεντρώσεις αναλύτη.

Σε μεγάλες συγκεντρώσεις ($> 0,01 \text{ M}$), η μέση απόσταση μεταξύ των απορροφούντων μορίων, μειώνεται (κάθε μόριο επηρεάζει την κατανομή φορτίου των γειτονικών του. Μπορεί να μεταβάλλεται η ικανότητα των μορίων να απορροφούν ακτινοβολία ενός δεδομένου μήκους κύματος). *Το μέγεθος της αλληλεπίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση.*

Αποκλίσεις από τον νόμο του Beer μπορεί να παρατηρούνται επειδή *η γραμμομοριακή απορροφητικότητα εξαρτάται από το δείκτη διάθλασης του μέσου.*

Δηλαδή, παρατηρούνται αποκλίσεις από τον νόμο του Beer, όταν μεταβολές της συγκέντρωσης προκαλούν σημαντικές μεταβολές του δείκτη διάθλασης n του διαλύματος. Οι αποκλίσεις αυτές μπορούν να διορθωθούν με αντικατάσταση του ϵ , με την ποσότητα

$$\frac{\epsilon n}{(n^2 + 2)^2}$$

Η διόρθωση αυτή δεν είναι απαραίτητη για συγκεντρώσεις μικρότερες των $0,01 \text{ M}$.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

Να μετατραπούν οι παρακάτω τιμές διαπερατότητας %, σε απορροφήσεις:
(α) 29,9, (β) 86,1, (γ) 2,97.

$$A = -\log_{10} T$$

Να μετατραπούν οι παρακάτω τιμές απορρόφησης σε διαπερατότητα %:
(α) 0,278, (β) 1,499, (γ) 0,039.

$$A = -\log T$$

$$-A = \log T$$

$$10^{-A} = 10^{\log T} = T$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

(α) Ποια είναι η τιμή της απορρόφησης που αντιστοιχεί σε $T=45,0\%$?

$$A = -\log T = -\log 0,45 = 0,347$$

(β) Ένα διάλυμα συγκέντρωσης $0,005\text{ M}$ έχει διαπερατότητα $T = 45,0\%$ σε κάποιο μήκος κύματος. Ποια θα είναι η $\%T$ για ένα διάλυμα $0,010\text{ M}$ της ίδιας ένωσης?

Νόμος του Beer: Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης.

Έτσι, η απορρόφηση θα διπλασιαστεί σε διπλάσια συγκέντρωση διαλύματος. Δηλ. $0,694$.

$$A = -\log T$$

$$-A = \log T$$

$$10^{-A} = 10^{\log T} = T = 10^{-0,694} = 0,202$$

$$\text{Άρα } \%T = 20,2\%$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα, η φαινόλη στα 211 nm, έχει $\log \varepsilon = 4,12$. Σε ποια περιοχή συγκεντρώσεων μπορεί η φαινόλη να προσδιορισθεί φωτομετρικά, όταν με κυψελίδα 2,00 cm, οι τιμές απορρόφησης πρέπει να βρίσκονται μεταξύ 0,1 και 0,9;

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Ένα διάλυμα ουσίας Χ συγκέντρωσης $3,78 \times 10^{-3} \text{ M}$ έχει διαπερατότητα $T = 21,2\%$, όταν μετρείται σε κυψελίδα $2,00 \text{ cm}$. Ποια πρέπει να είναι η συγκέντρωση διαλύματος της ίδιας ουσίας Χ σε κυψελίδα $1,00 \text{ cm}$ για να τριπλασιασθεί η διαπερατότητά του;

$$A_1 = -\log T_1 = \epsilon b_1 c_1$$
$$A_2 = -\log T_2 = -\log 3T_1 = \epsilon (b_1 / 2) c_2$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

(α) Διάλυμα μιας ένωσης Α συγκέντρωσης $3,96 \times 10^{-4} \text{ M}$ έχει απορρόφηση 0,624 στα 238 nm, με κυψελίδα 1,00 cm. Ένα λευκό (τυφλό) διάλυμα που περιέχει μόνο το διαλύτη έχει απορρόφηση 0,029 στο ίδιο μήκος κύματος. Να βρεθεί η γραμμομοριακή απορροφητικότητα της ένωσης Α.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$\epsilon = \frac{A}{cb} = \frac{0.624 - 0.029}{(3.96 \times 10^{-4} \text{ M})(1.00 \text{ cm})} = 1.50 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

(β) Η απορρόφηση διαλύματος της ένωσης A, άγνωστης συγκέντρωσης στον ίδιο διαλύτη και ίδια κυψελίδα (όπως στο (α)), είναι 0,375 στα 238 nm. Να βρεθεί η συγκέντρωση του διαλύματος.

$$c = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0.375 - 0.029}{(1.50 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} = 2.31 \times 10^{-4} \text{ M}$$

(γ) Ένα πυκνό διάλυμα της ένωσης A στον ίδιο διαλύτη αραιώθηκε από έναν αρχικό όγκο 2,00 mL σε τελικό όγκο 25,00 mL. Η απορρόφηση του διαλύματος αυτού είναι 0,733. Ποια είναι η συγκέντρωση της ένωσης A στο πυκνό διάλυμα?

$$c = \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{παραγοντας αραιωσης}} \frac{0.733 - 0.029}{(1.50 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} = 5.87 \times 10^{-3} \text{ M}$$

παραγοντας
αραιωσης

2. Οργανολογικές αποκλίσεις λόγω παράσιτης ακτινοβολίας

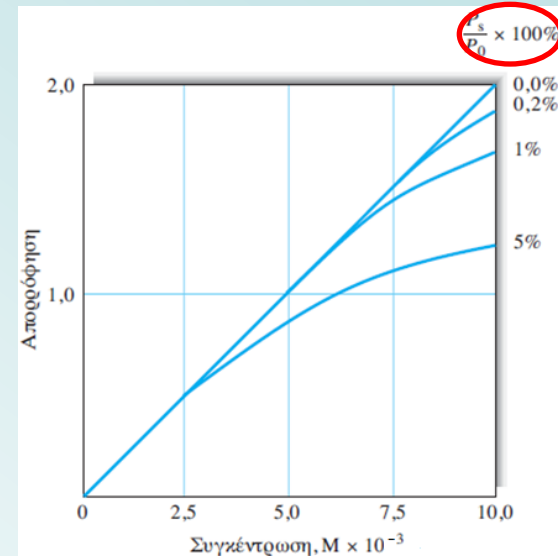
Η ακτινοβολία που εξέρχεται από έναν μονοχρωμάτορα, αναμιγνύεται συνήθως με μικρές ποσότητες παράσιτης ακτινοβολίας, που φθάνει στη σχισμή εξόδου, ως αποτέλεσμα σκέδασης και ανακλάσεων σε διάφορες εσωτερικές επιφάνειες.

Όταν πραγματοποιούνται μετρήσεις παρουσία παράσιτης ακτινοβολίας, η παρατηρούμενη απορρόφηση παρέχεται από τη σχέση

$$A' = \log \frac{P_0 + P_s}{P + P_s}$$

όπου P_s είναι η ισχύς της παράσιτης ακτινοβολίας.

Οι οργανολογικές αποκλίσεις οδηγούν σε τιμές απορρόφησης μικρότερες σε σχέση με τις θεωρητικές τιμές. Οδηγούν πάντοτε σε αρνητικά σφάλματα απορρόφησης.



Γραφική παράσταση της A' ως προς τη συγκέντρωση για διάφορα ποσοστά παράσιτης ακτινοβολίας ($P_s/P_0 \times 100$). Σε μεγάλες συγκεντρώσεις και για μεγαλύτερες οπτικές διαδρομές, η παράσιτη ακτινοβολία προκαλεί σημαντικές αποκλίσεις από τη γραμμικότητα.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Εάν η πραγματική απορρόφηση ενός δείγματος είναι 1,00 και υπάρχει 2,0% παράσιτη ακτινοβολία $((P_s / P_0) \times 100)$, να βρεθεί η μετρούμενη απορρόφηση.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$A = 1,00$ άρα $T = 10^{-A} = 10^{-1,00} = 0,10$ ή $T = 10,0\%$.

$$T = \frac{P}{P_0} = \frac{10}{100} \quad \text{ή} \quad \frac{0,1}{1}$$

Εάν η παράσιτη ακτινοβολία με ισχύ P_s διέρχεται από το δείγμα και το διαλύτη, η μετρούμενη διαπερατότητα είναι

$$T = \frac{P + P_s}{P_0 + P_s}$$

Εάν η παράσιτη ακτινοβολία είναι 2,0% τότε $P_s = 0,020$. Καθώς $P / P_0 = 0,10$, τότε

$$T = \frac{P + P_s}{P_0 + P_s} = \frac{0,1 + 0,020}{1 + 0,020} = 0,1176$$

Για τη μετρούμενη απορρόφηση $A = -\log T = -\log 0,1176 = 0,929$, αντί για 1,00

Οργανολογικές αποκλίσεις λόγω του τρόπου μέτρησης της απορρόφησης

1. πολυχρωματική ακτινοβολία

Ο νόμος του Beer ισχύει για μονοχρωματική ακτινοβολία. *Η χρήση ακτινοβολίας ενός και μόνο μήκους κύματος δεν επιτυγχάνεται στην πράξη* (οι συσκευές που απομονώνουν τμήματα από συνεχή φάσματα διαφόρων πηγών, παράγουν συνήθως συμμετρικές ταινίες μηκών κύματος γύρω από μια επιλεγμένη τιμή).

Ας υποθέσουμε ότι: **α.** η ακτινοβολία αποτελείται από δύο μήκη κύματος λ' και λ'' και **β.** ο νόμος του Beer ισχύει για καθένα από τα δύο μήκη κύματος. Έχουμε:

$$A' = \log \frac{P_0'}{P'} = \varepsilon' bc \quad \text{ή} \quad P_0' / P' = 10^{\varepsilon' bc}$$

$$P' = P_0' 10^{-\varepsilon' bc}$$

Ανάλογα, για το άλλο μήκος κύματος

$$P'' = P_0'' 10^{-\varepsilon'' bc}$$

Για τη μέτρηση της απορρόφησης από τα δύο μήκη κύματος, η ισχύς της δέσμης που εξέρχεται από το διάλυμα είναι: $P' + P''$

και αυτής που εξέρχεται από τον διαλύτη, είναι: $P_0' + P_0''$

Συνεπώς, η μετρούμενη απορρόφηση A_m θα είναι:

$$A_m = \log \frac{(P_0' + P_0'')}{(P' + P'')}$$

Αντικαθιστώντας τα P' και P'' λαμβάνουμε

$$A_m = \log \frac{P_0' + P_0''}{P_0' 10^{-\varepsilon' bc} + P_0'' 10^{-\varepsilon'' bc}}$$

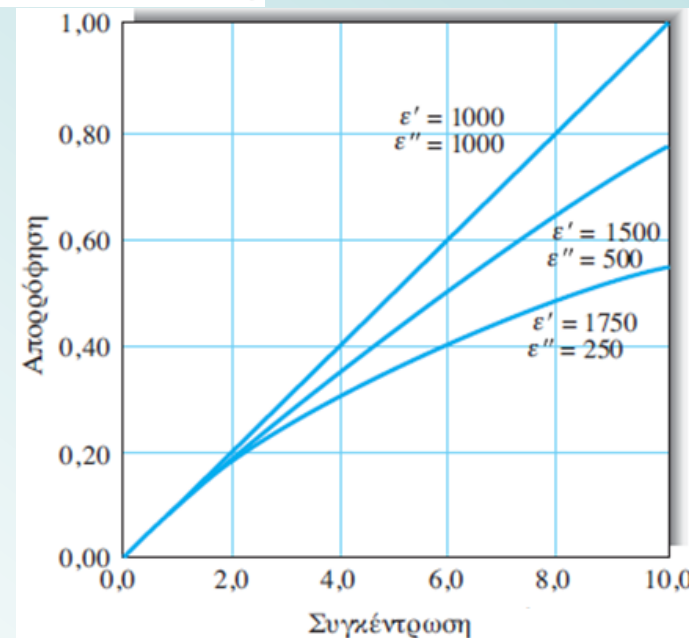
ή $A_m = \log(P_0' + P_0'') - \log(P_0' 10^{-\varepsilon' bc} + P_0'' 10^{-\varepsilon'' bc})$

Αν $\varepsilon' = \varepsilon'' = \varepsilon$ η παραπάνω εξίσωση απλοποιείται στην

$$A_m = \varepsilon bc$$

οπότε ισχύει και ο νόμος του Beer.

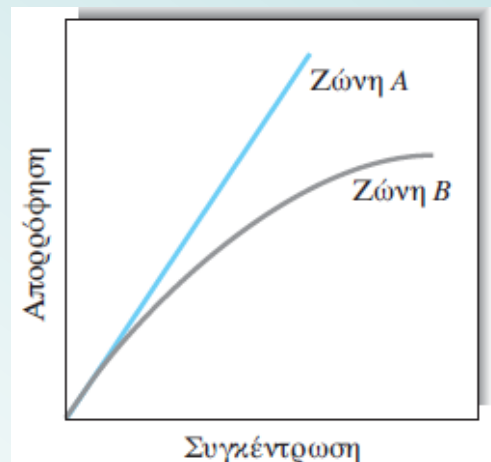
Η σχέση μεταξύ απορρόφησης (A_m) και συγκέντρωσης παύει να είναι γραμμική όταν διαφέρουν οι γραμμομοριακές απορροφητικότητες. Η απόκλιση είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά μεταξύ των ε' και ε'' .



Αποκλίσεις από τον νόμο του Beer λόγω πολυχρωματικής ακτινοβολίας. Το δείγμα έχει τις γραμμομοριακές απορροφήσεις, που δείχνονται, για τα δύο μήκη κύματος λ' και λ'' .

Πειραματικά, αποδεικνύεται ότι οι αποκλίσεις από το νόμο του Beer, λόγω πολυχρωματικής ακτινοβολίας είναι σχετικά μικρές όταν η μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος πραγματοποιείται σε φασματική περιοχή μικρής μεταβολής των τιμών της γραμμομοριακής απορροφητικότητας ως προς το μήκος κύματος.

Έχει διαπιστωθεί πειραματικά, ότι με μετρήσεις απορρόφησης στο μέγιστο κορυφών, οι αποκλίσεις από τον νόμο του Beer δεν είναι σημαντικές (εφόσον το δραστικό εύρος της ζώνης του μονοχρωμάτορα ή του φίλτρου $\Delta\lambda_{\text{δραστ}} < 1/10$ του ημιεύρους της κορυφής απορρόφησης).

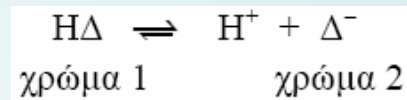


Επίδραση της πολυχρωματικότητας της ακτινοβολίας στον νόμο του Beer. Με μετρήσεις στη ζώνη A οι αποκλίσεις είναι μικρές, επειδή το ϵ δεν μεταβάλλεται σημαντικά σε όλο το εύρος της ζώνης. Με μετρήσεις στη ζώνη B οι αποκλίσεις είναι εντονότερες, επειδή το ϵ μεταβάλλεται σημαντικά στην περιοχή της.

Φαινομενικές χημικές αποκλίσεις λόγω αλλαγών της συγκέντρωσης εξ αιτίας των χημικών μεταβολών

Φαινομενικές αποκλίσεις από τον νόμο του Beer εμφανίζονται όταν ο αναλύτης δίσταται ή αντιδρά με τον διαλύτη και παράγει προϊόντα που έχουν διαφορετικό από αυτόν φάσμα απορρόφησης.

Τυπικό παράδειγμα είναι οι πρωτολυτικοί δείκτες (δίστανται). Η αλλαγή του χρώματος που συνδέεται με έναν τυπικό δείκτη ΗΔ, οφείλεται στη μετατόπιση της ισορροπίας:



Η μετατόπιση της ισορροπίας λόγω αραίωσης οδηγεί σε απόκλιση από το νόμο του Beer

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Οι γραμμομοριακές απορροφητικότητες ενός ασθενούς οξέος ΗΔ ($K_a = 1,42 \times 10^{-5}$) και της συζυγούς βάσης Δ⁻ στα 430 και 570 nm προσδιορίστηκαν με μέτρηση ισχυρώς όξινων και ισχυρώς βασικών διαλυμάτων του.

Αποτελέσματα των μετρήσεων

	ϵ_{430}	ϵ_{570}
ΗΔ	$6,30 \times 10^2$	$7,12 \times 10^3$
Δ ⁻	$2,06 \times 10^4$	$9,61 \times 10^2$

Να υπολογισθεί η απορρόφηση μη ρυθμισμένων (ως προς το pH) υδατικών διαλυμάτων του οξέος σε συγκεντρώσεις $2,0 \times 10^{-5}$ M έως $1,6 \times 10^{-4}$ M.

Υπολογισμός γραμμομοριακών συγκεντρώσεων των σωματιδίων $[H\Delta]$ και $[\Delta^-]$ σε ένα διάλυμα στο οποίο η ολική συγκέντρωση του δείκτη είναι $\underline{2,0 \times 10^{-5} \text{ M}}$. Ισχύει



Από την εξίσωση της διάστασης: $[H^+] = [\Delta^-]$

Επιπλέον,

το άθροισμα των συγκεντρώσεων των δύο ειδών σωματιδίων του οξέος-δείκτη πρέπει να είναι ίσο με την ολική γραμμομοριακή αναλυτική συγκέντρωσή του.

Δηλαδή: $[\Delta^-] + [\text{H}\Delta] = 2,0 \times 10^{-5} \text{M}$

Αντικαθιστώντας τις δύο παραπάνω σχέσεις στην έκφραση του K_a , παίρνουμε

$$\frac{[\Delta^-]^2}{2,0 \times 10^{-5} - [\Delta^-]} = 1,42 \times 10^{-5}$$

$$[\Delta^-]^2 + 1,42 \times 10^{-5} [\Delta^-] - 2,84 \times 10^{-10} = 0$$

από τη (θετική) ρίζα της εξίσωσης προκύπτει:

$$[\Delta^-] = 1,12 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{H}\Delta] = 2,0 \times 10^{-5} - 1,12 \times 10^{-5} = 0,88 \times 10^{-5} \text{ M}$$

	ϵ_{430}	ϵ_{570}
$\text{H}\Delta$	$6,30 \times 10^2$	$7,12 \times 10^3$
Δ^-	$2,06 \times 10^4$	$9,61 \times 10^2$

Υπολογίζουμε την απορρόφηση του διαλύματος στα δύο λ.

$$A = \epsilon_{\Delta^-} b [\Delta^-] + \epsilon_{\text{H}\Delta} b [\text{H}\Delta]$$

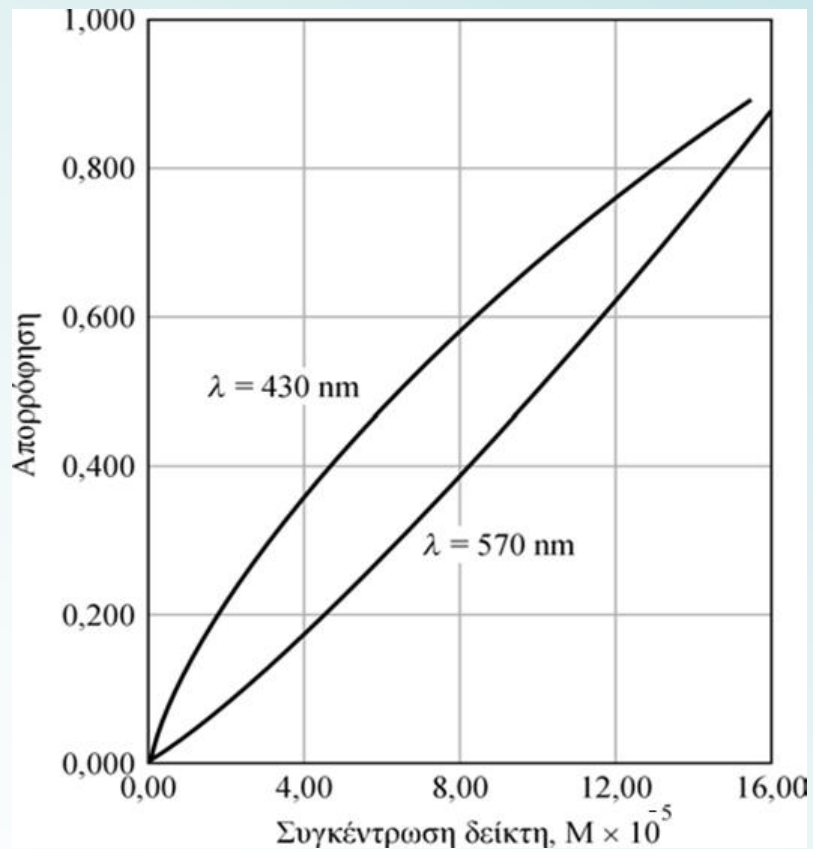
$$A_{430} = (2,06 \times 10^4 \times 1,0 \times 1,12 \times 10^{-5}) + (6,30 \times 10^2 \times 1,0 \times 0,88 \times 10^{-5}) = 0,236$$

Ανάλογα, στα 570 nm:

$$A_{570} = (9,61 \times 10^2 \times 1,0 \times 1,12 \times 10^{-5}) + (7,12 \times 10^3 \times 1,0 \times 0,88 \times 10^{-5}) = 0,073$$

Αναλυτικά δεδομένα, που μπορούν να ληφθούν με τον ίδιο τρόπο

$C_{\text{H}\Delta}, \text{M}$	$[\text{H}\Delta]$	$[\Delta^-]$	A_{430}	A_{570}
$2,00 \times 10^{-5}$	$0,88 \times 10^{-5}$	$1,12 \times 10^{-5}$	0,236	0,073
$4,00 \times 10^{-5}$	$2,22 \times 10^{-5}$	$1,78 \times 10^{-5}$	0,381	0,175
$8,00 \times 10^{-5}$	$5,27 \times 10^{-5}$	$2,73 \times 10^{-5}$	0,596	0,401
$12,00 \times 10^{-5}$	$8,52 \times 10^{-5}$	$3,48 \times 10^{-5}$	0,771	0,640
$16,00 \times 10^{-5}$	$11,9 \times 10^{-5}$	$4,11 \times 10^{-5}$	0,922	0,887



Γραφική παράσταση των δεδομένων

Απεικονίζει τις αποκλίσεις από τον νόμο του Beer, που οφείλονται στη διάσταση ή σύζευξη σωματιδίων με διαφορετικές γραμμομοριακές απορροφητικότητες.

Ανάλυση μιγμάτων ουσιών

Είδαμε ότι, *ο νόμος του Beer εφαρμόζεται και σε υλικά που περιέχουν περισσότερα από ένα απορροφούντα συστατικά*. Απουσία αλληλεπίδρασης μεταξύ των διάφορων συστατικών στο μίγμα, η ολική απορρόφηση ενός τέτοιου συστήματος παρέχεται από τη σχέση

$$A_{\text{ολική}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 + \dots + \varepsilon_n b c_n$$

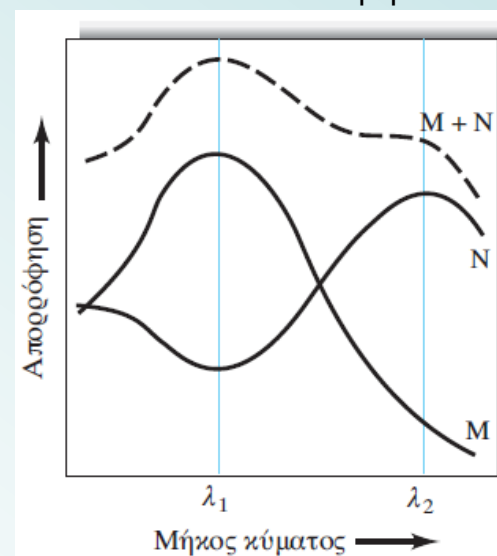
Η σχέση αυτή καθιστά εφικτό τον ποσοτικό προσδιορισμό των συστατικών ενός μίγματος, ακόμα κι αν τα φάσματά τους επικαλύπτονται.

Παράδειγμα: Στο μίγμα δεν υπάρχει κανένα μήκος κύματος στο οποίο η απορρόφηση να οφείλεται μόνο στη μία ουσία. Οι απορροφήσεις του μίγματος των ουσιών M και N στα δύο διαφορετικά μήκη κύματος λ_1 και λ_2 , αποδίδονται από τις εξισώσεις

$$A_1 = \varepsilon_{M_1} b c_M + \varepsilon_{N_1} b c_N$$

$$A_2 = \varepsilon_{M_2} b c_M + \varepsilon_{N_2} b c_N$$

Οι γραμμομοριακές απορροφητικότητες υπολογίζονται με πρότυπα διαλύματα των M και N. Οι απορροφήσεις του μίγματος, A_1 και A_2 και η οπτική διαδρομή, b , είναι πειραματικά μετρήσιμες. *Οι σχέσεις αυτές έχουν εφαρμογή μόνο όταν ισχύει ο νόμος του Beer και εφόσον δεν υπάρχει κάποια αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο προσδιοριζόμενων συστατικών.*



Φασματοφωτομετρική μελέτη συμπλόκου ιόντος

Η φασματοφωτομετρία είναι ένα πολύτιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό της *σύστασης των σύμπλοκων ιόντων* στο διάλυμα και για τον *υπολογισμό των σταθερών σχηματισμού* τους.

Πολλές φασματοφωτομετρικές μελέτες συμπλόκων αφορούν συστήματα στα οποία ένα αντιδραστήριο ή το προϊόν απορροφά.

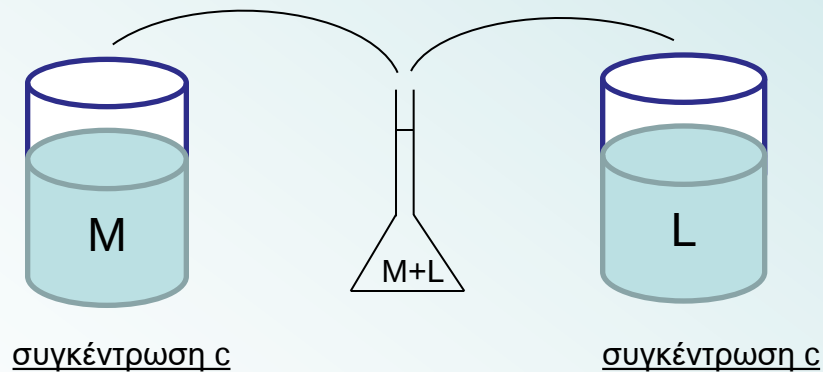
Πλεονέκτημα της τεχνικής: οι ποσοτικές μετρήσεις απορρόφησης μπορούν να εκτελούνται χωρίς να διαταραχθεί η ισορροπία του υπό εξέταση συστήματος.

Μέθοδος των συνεχών μεταβολών για τον προσδιορισμό της σύνθεσης των σύμπλοκων ιόντων

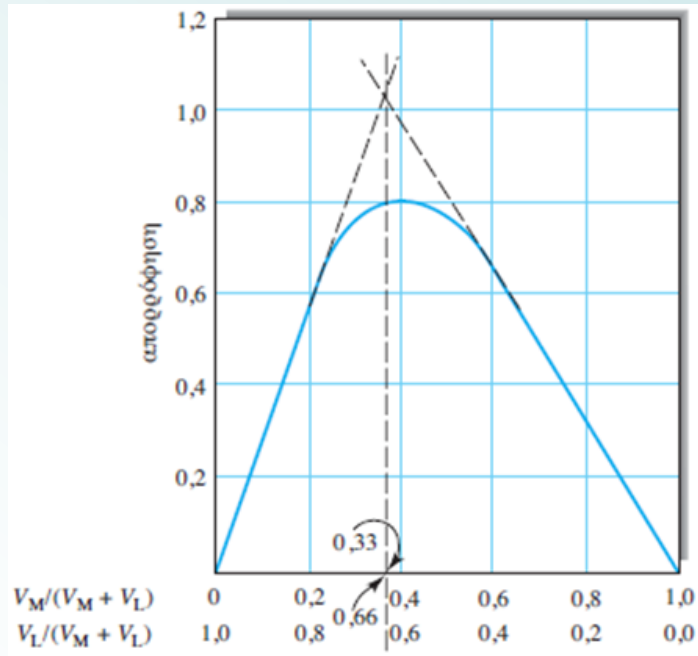
Διαλύματα κατιόντος (M) και υποκαταστάτη (L) με **ίδιες αναλυτικές συγκεντρώσεις**, αναμιγνύονται με τέτοιο τρόπο ώστε:

1. ο συνολικός όγκος να είναι σταθερός
2. το σύνολο των moles των αντιδρώντων να είναι σταθερό
3. η αναλογία moles των αντιδρώντων να διαφέρει συστηματικά (π.χ. 9:1, 8:2, 7:3, κλπ).

Η απορρόφηση κάθε διαλύματος μετρείται σε κατάλληλο μήκος κύματος και παριστάνεται γραφικά ως προς το ογκομετρικό (ή το γραμμομοριακό) κλάσμα του ενός από τα αντιδρώντα.



Μέθοδος των συνεχών μεταβολών



Η μέγιστη απορρόφηση επιτυγχάνεται στη σύσταση εκείνη που αντιστοιχεί στη στοιχειομετρία του επικρατέστερου συμπλόκου

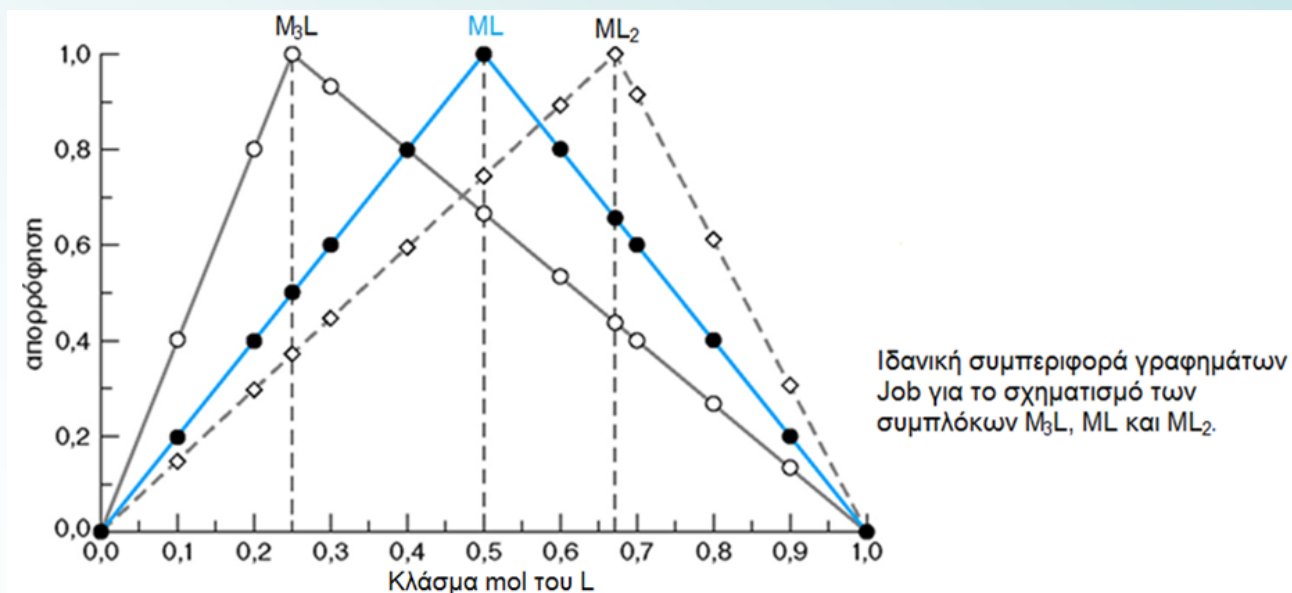
Επειδή $V_M / (V_M + V_L)$ είναι 0,33 και $V_L / (V_M + V_L)$ είναι 0,66, V_M / V_L είναι 0.33 / 0.66,

σημαίνει ότι το σύμπλοκο έχει τον τύπο **ML₂**.

ογκομετρικό (ή το γραμμομοριακό) κλάσμα του καθενός από τα αντιδρώντα

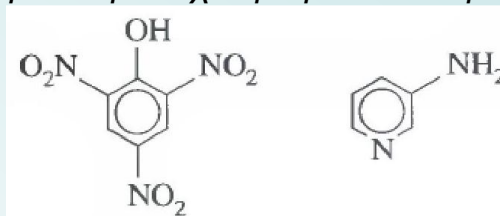
Εφαρμογή της μεθόδου των συνεχών μεταβολών – Παρατηρήσεις

- ✓ Επιβεβαιώνεται ότι το σύμπλοκο ακολουθεί το νόμο του Beer
- ✓ Χρησιμοποιείται σταθερή ιοντική ισχύς και pH, αν είναι δυνατόν
- ✓ Λαμβάνονται μετρήσεις σε περισσότερα μήκη κύματος. Το μέγιστο στις καμπύλες πρέπει να εμφανίζεται στο ίδιο γραμμομοριακό κλάσμα σε κάθε μήκος κύματος
- ✓ Τα πειράματα πραγματοποιούνται σε διαφορετικές ολικές συγκεντρώσεις $M + L$



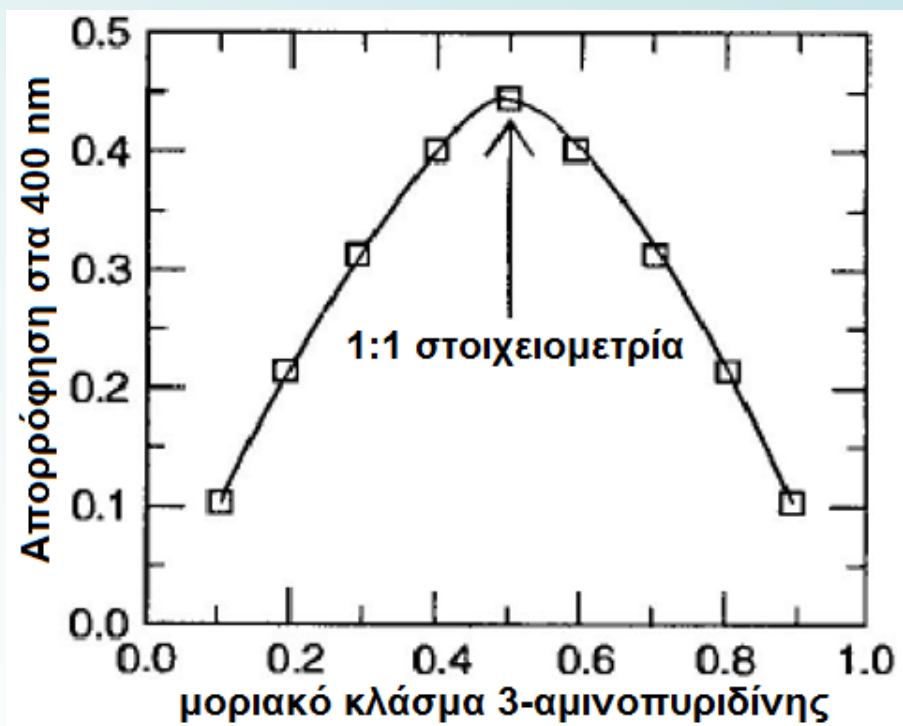
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Το πικρικό οξύ και η 3-αμινοπυριδίνη σε χλωροφόρμιο σχηματίζουν ένα κίτρινο προϊόν με μέγιστη απορρόφηση στα 400 nm. Κανένα από τα δύο αντιδρώντα δεν απορροφά σ' αυτό το μήκος κύματος. Διαλύματα παρακαταθήκης που περιέχουν $1,00 \times 10^{-4}$ M από κάθε ένωση αναμίχθηκαν και οι απορροφήσεις των μιγμάτων καταγράφηκαν. Να κατασκευαστεί ένα γράφημα της απορρόφησης συναρτήσεως του μοριακού κλάσματος της 3-αμινοπυριδίνης και να βρεθεί η στοιχειομετρία του συμπλόκου.



<u>Πικρικό οξύ (mL)</u>	<u>3-αμινοπυριδίνη (mL)</u>	<u>Απορρόφηση, 400 nm</u>	<u>Μοριακό κλάσμα 3-αμινοπυριδίνης</u>
2,70	0,30	0,106	0,1
2,40	0,60	0,214	0,2
2,10	0,90	0,311	0,3
1,80	1,20	0,402	0,4
1,50	1,50	0,442	0,5
1,20	1,80	0,404	0,6
0,90	2,10	0,318	0,7
0,60	2,40	0,222	0,8
0,30	2,70	0,110	0,9

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Φωτομετρικές τιτλοδοτήσεις

Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον ακριβή εντοπισμό του ισοδύναμου σημείου σε μια τιτλοδότηση.

Προϋπόθεση: ο αναλύτης (Α), το αντιδραστήριο (τιτλοδότης, Τ) ή το προϊόν (Π) να απορροφούν ακτινοβολία κάποιου μήκους κύματος.

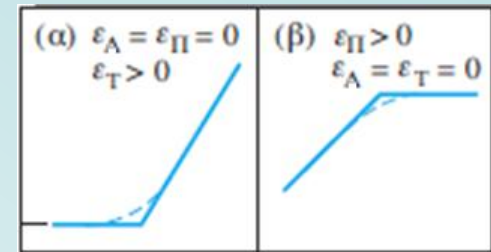
Φωτομετρική καμπύλη τιτλοδότησης (ογκομέτρησης): γραφική παράσταση της απορρόφησης (διορθωμένης ως προς τη μεταβολή του όγκου) ως συνάρτηση του όγκου του τιτλοδότη.

Φωτομετρικές τιτλοδοτήσεις

Περίπτωση (α): Τιτλοδότηση μιας μη απορροφούσας ουσίας (ανάλυτη, A) με τη βοήθεια ενός έγχρωμου τιτλοδότη (T), ο οποίος αποχρωματίζεται στην πορεία της αντίδρασης. Δίνει μια οριζόντια γραμμή στα αρχικά στάδια, ακολουθούμενη από μια απότομη αύξηση της απορρόφησης.

Περίπτωση (β): Σχηματισμός εγχρώμου προϊόντος (Π) κατά την ανάμιξη άχρωμων ουσιών. Παράγει αρχικά μια απότομα αυξανόμενη απορρόφηση, ακολουθούμενη από μια περιοχή, όπου η απορρόφηση είναι ανεξάρτητη από τον όγκο του τιτλοδότη.

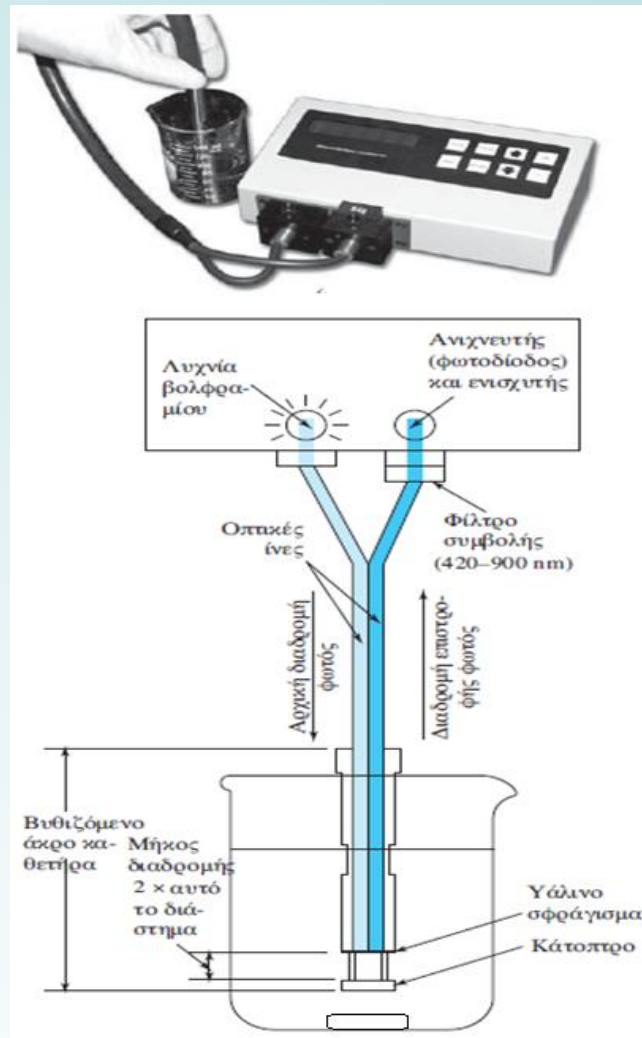
Άλλη περίπτωση: Σχηματισμός άχρωμου προϊόντος (Π) κατά την ανάμιξη απορροφούσας ουσίας (A) με τη βοήθεια ενός άχρωμου τιτλοδότη (T).



Οι γραμμομοριακές απορροφητικότητες της τιτλοδοτούμενης ουσίας (A), του προϊόντος (Π) και του τιτλοδότη (T) εκφράζονται αντίστοιχα ως ϵ_A , ϵ_Π και ϵ_T .

Το απορροφούν σύστημα πρέπει να υπακούει στο νόμο του Beer, διαφορετικά, η καμπύλη τιτλοδότησης δεν εμφανίζει ευθύγραμμα τμήματα.
Επιπλέον, απαιτείται διόρθωση της απορρόφησης ως προς τη μεταβολή του όγκου (πολλαπλ. παράγ. $(V+v)/V$,
V: αρχικός όγκος διαλύματος, v: όγκος τιτλοδότη).

Σχηματικό διάγραμμα ενός
φωτομέτρου τύπου καθετήρα
(probe-type)



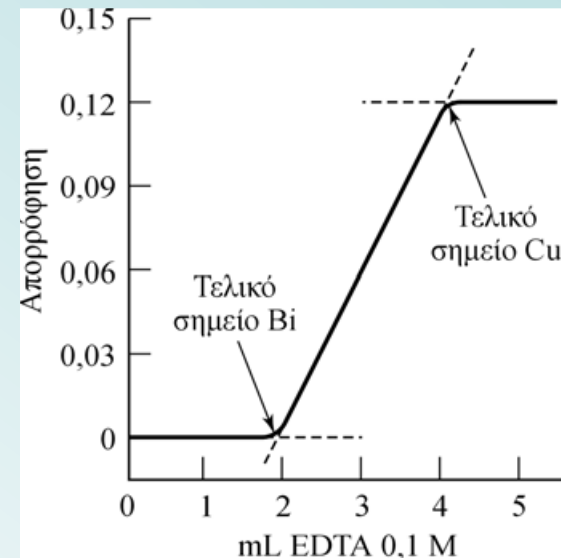
Φωτομετρική τιτλοδότηση μίγματος Bi(III)-Cu(II) (διαδοχικά τελικά σημεία)

Στα 745 nm ΔΕΝ απορροφά κανένα από τα κατιόντα, ούτε το αντιδραστήριο (EDTA), ούτε το σταθερότερο σύμπλοκο του βισμούθιου, το οποίο σχηματίζεται στο πρώτο τμήμα της τιτλοδότησης. Απορροφά μόνο το σύμπλοκο Cu(II)-EDTA.

Το διάλυμα δεν απορροφά καθόλου μέχρι να αντιδράσει πρακτικά όλο το βισμούθιο.

Με το σχηματισμό του συμπλόκου του χαλκού, αρχίζει και η αύξηση της απορρόφησης μέχρι το ισοδύναμο σημείο του χαλκού.

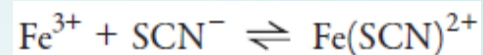
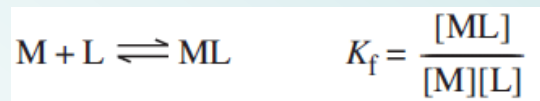
Επιπλέον προσθήκη αντιδραστηρίου δεν προκαλεί καμία μεταβολή (ευδιάκριτα δύο ισοδύναμα σημεία).



Υπολογισμός σταθερών σχηματισμού συμπλόκων

Σχηματισμός απλού 1:1 συμπλόκου **ML**

M: μεταλλικό ιόν, **L**: υποκαταστάτης

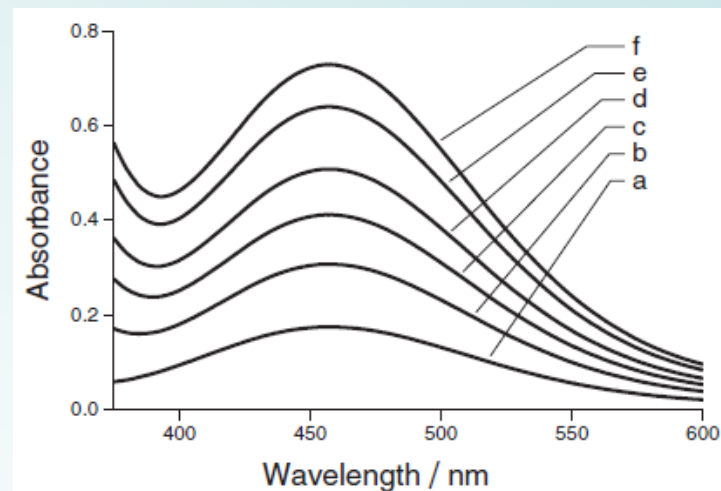


Σε πολύ αραιά διαλύματα, χαμηλού pH (<1,0), σχηματίζεται κυρίως το 1:1 σύμπλοκο **$Fe(SCN)^{2+}$**

Σημείωση: Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις SCN^{-} σχηματίζονται επιπλέον σύμπλοκα, όπως:



Όλα έχουν έντονο χρώμα και ταινίες απορρόφησης μεταξύ 400 και 500 nm.



Υπολογισμός σταθερών σχηματισμού συμπλόκων

Η σταθερά σχηματισμού $K_{\text{Fe-SCN}}$ του $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ δίνεται από τη σχέση

$$K_{\text{Fe-SCN}} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^{-}]}$$

Σε κατάσταση ισορροπίας έχουμε

$$K_{\text{Fe-SCN}} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{\{C_{\text{M}} - [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]\}\{C_{\text{L}} - [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]\}}$$

όπου C_{M} και C_{L} είναι οι ολικές συγκεντρώσεις του $\text{Fe}(\text{III})$ και του SCN^{-} αντίστοιχα.

Σε αραιά διαλύματα, οι απορροφήσεις των ιόντων $\text{Fe}(\text{III})$ και SCN^{-} μεταξύ 400 και 500 nm, είναι αμελητέες.

Υπολογισμός σταθερών σχηματισμού συμπλόκων

Από το νόμο του Beer έχουμε

$$A = \epsilon l [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$$

όπου A είναι η απορρόφηση στο λ_{max} ,
 ϵ η γραμμομοριακή απορροφητικότητα και
 l η οπτική διαδρομή ($=1 \text{ cm}$).

$$K_{\text{Fe-SCN}} = \frac{\left(\frac{A}{\epsilon l}\right)}{\left[C_{\text{M}} - \left(\frac{A}{\epsilon l}\right)\right]\left[C_{\text{L}} - \left(\frac{A}{\epsilon l}\right)\right]}$$

ή πιο απλά

$$K = \frac{x}{(a-x)(b-x)}$$

$$x^2 - \left(a + b + \frac{1}{K}\right)x + ab = 0$$

Υπολογισμός σταθερών σχηματισμού συμπλόκων

Για λόγους τυπογραφικής οικονομίας $x^2 - Px + Q = 0$. Λύνοντας ως προς x

$$x = \frac{P - \sqrt{P^2 - 4Q}}{2} = \frac{P}{2} - \frac{P}{2} \sqrt{1 - \frac{4Q}{P^2}} \quad \text{(Η τετραγωνική ρίζα είναι ανάπτυγμα διωνύμου)}$$

δηλαδή

$$(1 - t)^{\frac{1}{2}} = 1 - \frac{1}{2}t + \frac{\frac{1}{2}(-\frac{1}{2})}{2!}t^2 + \dots = \frac{P}{2} - \frac{P}{2} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{4Q}{P^2} + \frac{\frac{1}{2}(-\frac{1}{2})}{2!} \left(\frac{4Q}{P^2} \right)^2 + \dots \right) =$$

$$= \frac{Q}{P} + \frac{Q^2}{P^3} + \dots \quad \text{Οι 2ος, 3ος ... όρος κλπ μπορούν να παραληφθούν οπότε:}$$

(όπου $Q = C_M C_L$ και $P = C_M + C_L + 1/K$)

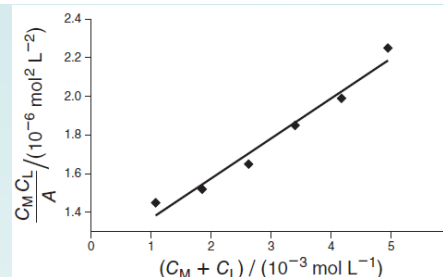
Υπολογισμός σταθερών σχηματισμού συμπλόκων

$$\frac{A}{\varepsilon l} = \frac{c_M c_L}{c_M + c_L + \frac{1}{K}} \quad \text{ή} \quad \frac{\varepsilon l}{A} = \frac{c_M + c_L + \frac{1}{K}}{c_M c_L}$$

$$\frac{c_M c_L}{A} = \frac{c_M + c_L + \frac{1}{K}}{\varepsilon l} \Leftrightarrow \frac{c_M c_L}{A} = \frac{c_M + c_L}{\varepsilon l} + \frac{1}{K \varepsilon l}$$

Η αριστερή πλευρά της εξίσωσης περιέχει μόνο πειραματικά δεδομένα που μπορούν να παρασταθούν γραφικά σε σχέση με τον όρο $c_M + c_L$

Από την ευθεία που προκύπτει μπορούν να υπολογιστούν: η ε (από την κλίση) και η K (από την τεταγμένη επί της αρχής των αξόνων).



$\frac{c_M}{(10^{-3} \text{ mol L}^{-1})}$	$\frac{c_L}{(10^{-4} \text{ mol L}^{-1})}$	Absorbance	$\frac{(c_M + c_L)}{(10^{-3} \text{ mol L}^{-1})}$	$\frac{(c_M c_L / A)}{(10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2})}$	$\varepsilon / (\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$K_{\text{Fe-SCN}} / (\text{L mol}^{-1})$
					Graph	Graph
0.775	3.02	0.1617	1.08	1.45	4830	179
1.55	3.02	0.3076	1.85	1.52		
2.32	3.02	0.4252	2.63	1.65		
3.10	3.02	0.5053	3.40	1.85		
3.87	3.02	0.5880	4.18	1.99		
4.65	3.02	0.6242	4.95	2.25		

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
	$CH_3C(=O)CH_2CH_3$	<i>n</i> -Εξάνιο	180	μεγάλο
			293	12
Καρβοξύλιο	CH_3COOH	Αιθανόλη	204	41
Αμίδιο	CH_3CONH_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

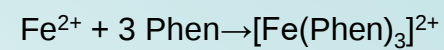
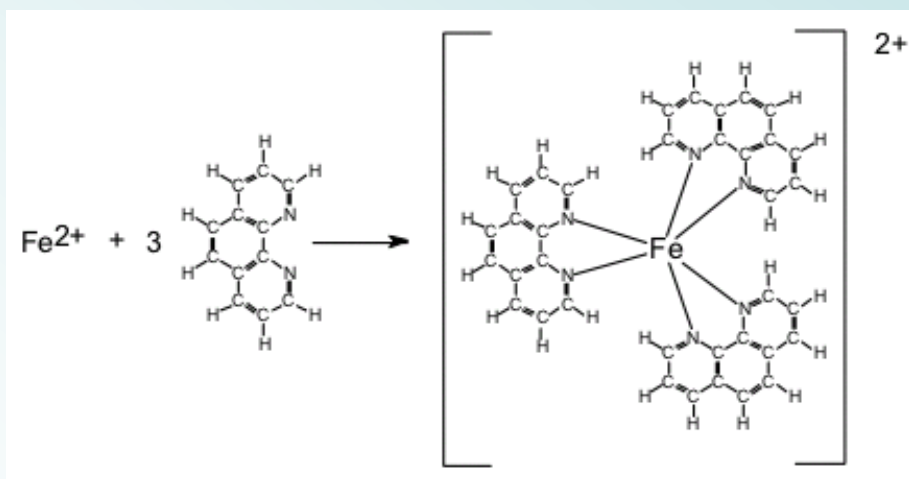
Εφαρμογές σε απορροφούντα χημικά σωματίδια

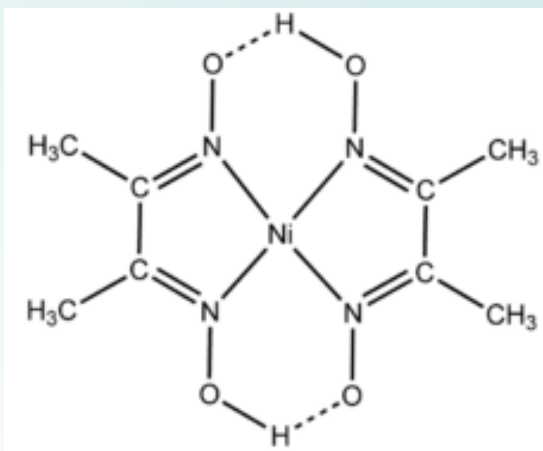
Ο φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός οποιασδήποτε οργανικής ένωσης, η οποία περιέχει χρωμοφόρες ομάδες, είναι εφικτός.

Εφαρμογές σε μη απορροφούντα χημικά σωματίδια

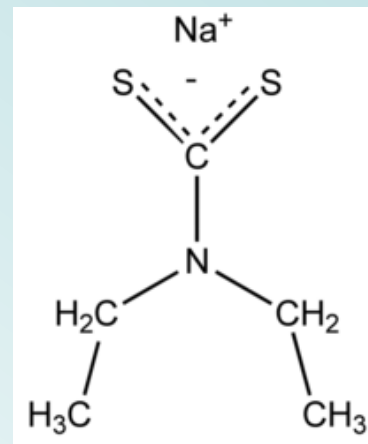
- Μεγάλος αριθμός αντιδραστηρίων (χρωμογόνα) αντιδρούν εκλεκτικά με μη απορροφούντα χημικά σωματίδια και παράγουν προϊόντα, τα οποία εμφανίζουν έντονη απορρόφηση στο υπεριώδες ή στο ορατό.
- Χρωμογόνα αντιδραστήρια χρησιμοποιούνται συχνά για τον προσδιορισμό σωματιδίων που μπορεί να απορροφούν ως έχουν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



δισουλφοδιθειοκαρβαμικό ιόν για τον χαλκό
(436 nm)

ΓΕΝΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

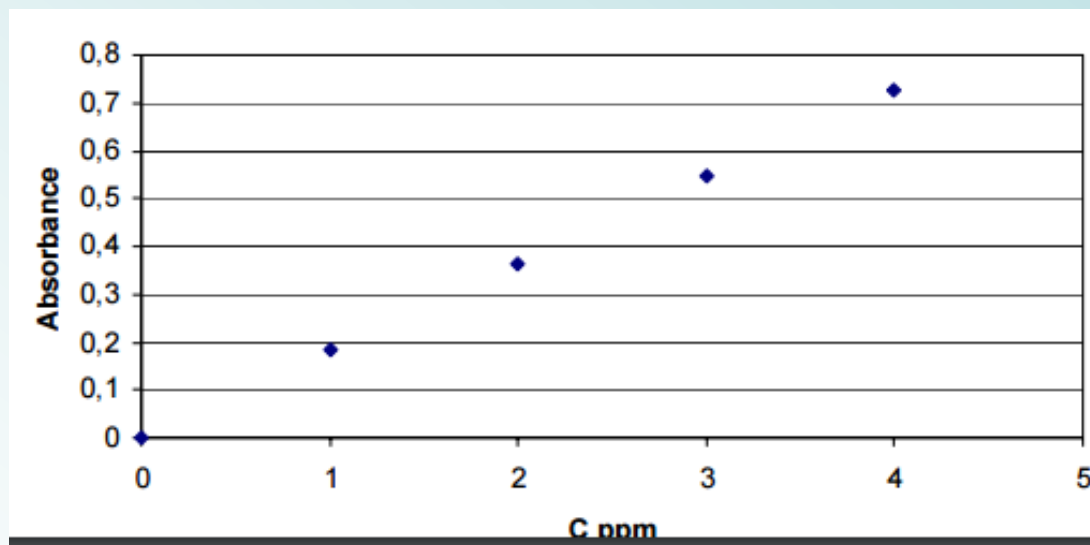
1. Λήψη του φάσματος απορρόφησης της υπό προσδιορισμό ουσίας (αναλύτη)
2. Επιλογή του καταλληλότερου μήκους κύματος
3. Κατασκευή της καμπύλης αναφοράς (πρότυπα διαλύματα)
4. Μέτρηση της απορρόφησης του άγνωστου δείγματος
5. Υπολογισμός της συγκέντρωσης

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

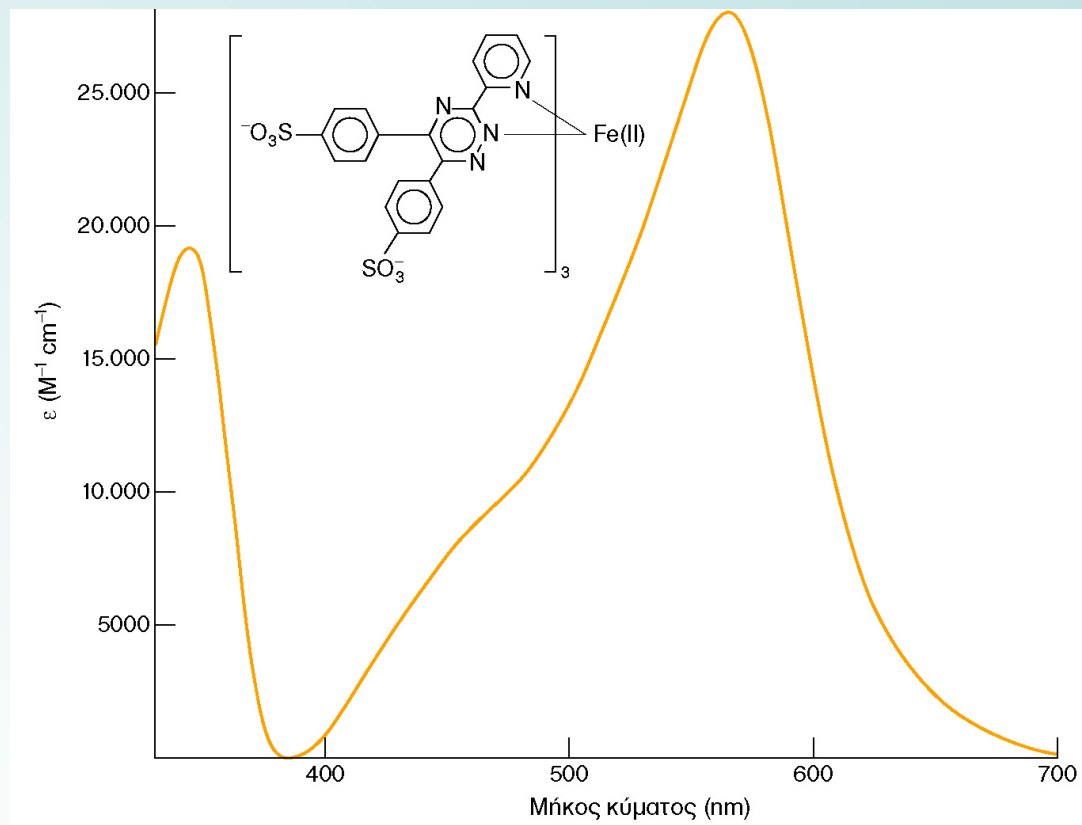
$$y = \alpha x + \beta$$

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

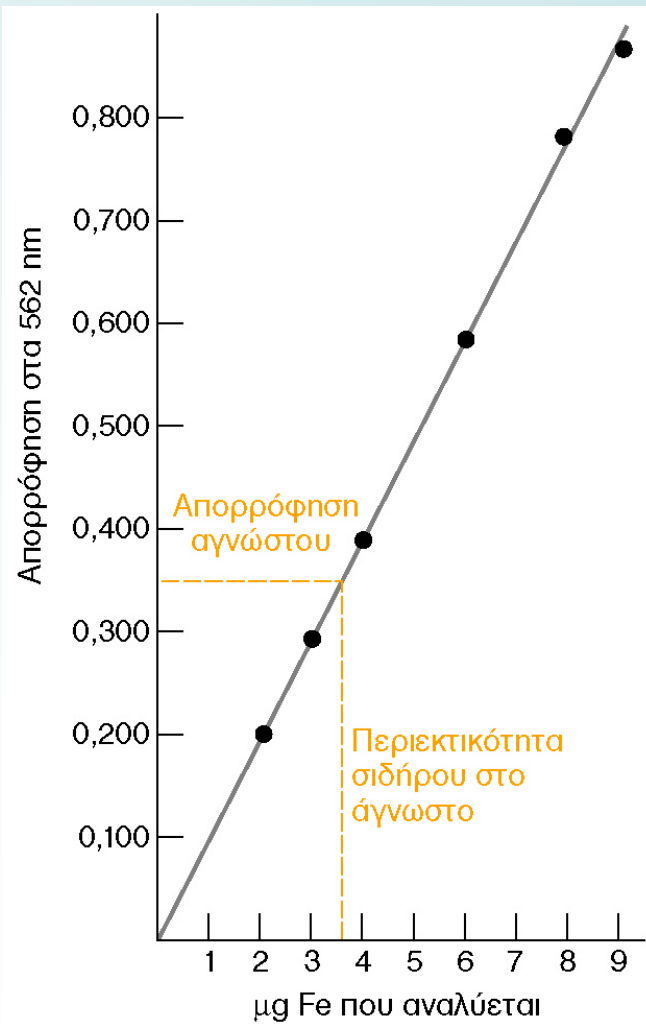
$$\tauομή \beta = \frac{\sum x_i^2 \times \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{(30 \times 1,820) - 10 \times 5,457}{5 \times 30 - (10)^2} = \frac{0,03}{50} = 0,0006$$

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 (φεροζίνη)₃Fe(II) που
χρησιμοποιείται στη χρωματομετρική ανάλυση
του σιδήρου.



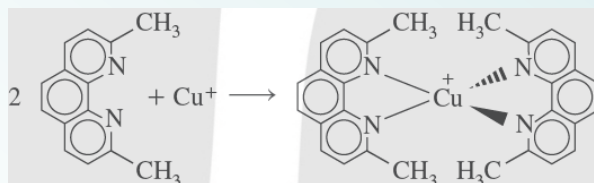
Καμπύλη βαθμονόμησης που δείχνει την ισχύ του νόμου του Beer για το σύμπλοκο (φερροζίνη)₃Fe(II), το οποίο χρησιμοποιείται κατά τη μέτρηση του σιδήρου στον ορό του αίματος.

Σχηματισμός προϊόντος απορρόφησης: Προσδιορισμός σιδήρου στον ορό του αίματος

Ο προσδιορισμός σιδήρου στον ορό αποτελείται από τρία βήματα:

1. Ο Fe^{3+} στην τρανσφερρίνη ανάγεται σε Fe^{2+} , ο οποίος απελευθερώνεται από την πρωτεΐνη
2. Προστίθεται τριχλωροξικό οξύ ($\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$) για την καταβύθιση των πρωτεϊνών, αφήνοντας στο διάλυμα το Fe^{2+} .
3. Μεταφέρεται ένας συγκεκριμένος όγκος του υπερκείμενου υγρού από το βήμα 2 σε ένα ποτήρι ζέσης. Προστίθεται ρυθμιστικό και περίσσεια φερροζίνης για να παραχθεί το ροζ σύμπλοκο. Μετράται η απορρόφηση στο μέγιστο, στα 562 nm.

Δοκιμές επικύρωσης της μεθόδου αποκάλυψαν ότι τα αποτελέσματα ήταν περίπου 10% πιο υψηλά. Ο Cu του ορού σχηματίζει επίσης ένα έγχρωμο σύμπλοκο με τη φερροζίνη. Η παρεμπόδιση εξαλείφεται εάν προστεθεί νεοκουπροΐνη ή θειουρία κατά τη διάρκεια του σταδίου συμπλοκοποίησης (εμποδίζουν το Cu^+ να αντιδράσει με τη φερροζίνη).



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:

	<u>ϵ_{550}</u>	<u>ϵ_{396}</u>
<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) $1,26 \times 10^{-4} \text{ M}$.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Η τρανσφερρίνη είναι μια γλυκοπρωτεΐνη που μεταφέρει το σίδηρο στο αίμα. Μεταφέρει δύο ιόντα Fe(III) κι έχει μοριακό βάρος 81000. Η δεσφερριοξαμίνη είναι ένα χηλικό μόριο που χρησιμοποιείται για τη θεραπεία ασθενών με υψηλή συγκέντρωση σιδήρου στο αίμα. Έχει μοριακό βάρος 650 και μπορεί να συνδεθεί με ένα ιόν Fe(III) . Οι γραμμομοριακές απορροφητικότητες των ενώσεων αυτών του σιδήρου σε δύο μήκη κύματος δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

λ (nm)	Τρανσφερρίνη- Fe_2	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Δεσφερριοξαμίνη-Fe
428	3540	—	2730
470	4170	—	2290

Και οι δύο ενώσεις (δηλ. η τρανσφερρίνη και η δεσφερριοξαμίνη) είναι άχρωμες απουσία σιδήρου.

(α) Ένα διάλυμα τρανσφερρίνης-σιδήρου έχει απορρόφηση 0,463 στα 470 nm σε κυψελίδα του 1,00 cm. Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση της τρανσφερρίνης σε mg/mL και τη συγκέντρωση του συνδεδεμένου σιδήρου σε mg/mL.

(β) Μετά την προσθήκη και της δεσφερριοξαμίνης σε ένα διάλυμα Fe, οι απορροφήσεις είναι 0,424 και 0,401, στα 470 nm και 428 nm αντίστοιχα. Να υπολογίσετε το κλάσμα του σιδήρου στην τρανσφερρίνη και το αντίστοιχο στην δεσφερριοξαμίνη.

$$(α) \quad c = \frac{A}{\varepsilon b} = \frac{0,463}{4170 \times 1,00} = 1,11 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Γνωρίζουμε ότι: 1 mol τρανσφερρίνης-Fe₂ περιέχει 1 mol τρανσφερρίνης και 2 mol Fe

$$1,11 \times 10^{-4} \text{ M} \times 81000 = 8,99 \text{ g/L} \quad \text{δηλ. } 8,99 \text{ mg τρανσφερρίνης / mL.}$$

$$\text{Η συγκέντρωση του Fe θα είναι: } 2 \times 1,11 \times 10^{-4} \text{ M} \times 56 = 0,0124 \text{ g/L} = 12,4 \text{ } \mu\text{g/mL.}$$

$$(β) \quad A_{\lambda} = \sum \varepsilon b C$$

$$0,424 = 4170 C_{\text{Τρανσ-Fe}_2} + 2290 C_{\text{δεσφερ-Fe}} \quad \text{και}$$

$$0,401 = 3540 C_{\text{Τρανσ-Fe}_2} + 2730 C_{\text{δεσφερ-Fe}}$$

$$\text{Λύνοντας ως προς } C_{\text{Τρανσ-Fe}_2} \text{ και } C_{\text{δεσφερ-Fe}} \text{ λαμβάνουμε } C_{\text{Τρανσ-Fe}_2} = 7,30 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{και } C_{\text{δεσφερ-Fe}} = 5,22 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

Το κλάσμα του σιδήρου στην τρανσφερρίνη (η οποία συνδέεται με δύο ιόντα σιδήρου) είναι:

$$\frac{2 \times C_{\text{Τρανσ-Fe}_2}}{2 \times C_{\text{Τρανσ-Fe}_2} + C_{\text{δεσφερ-Fe}}} = 0,737 \text{ ή } 73,7\%$$

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 (δηλ. μάζες):

Διάλυμα 1

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).

Διάλυμα 2

Αρα, στα 1000 ml δείγματος περιέχονται 0,1157 mg. Δηλ. η συγκέντρωση του Fe είναι **0,1157 ppm**.

Μπορώ να δουλέψω με όγκους (δηλ. συγκεντρώσεις):

Διάλυμα 1

Τα 0,01375 mg βρίσκονται σε 100 ml δ/τος. Αρα 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

Αρα X = 0,0057855 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)

ΓΕΝΙΚΟΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΙ ΤΩΝ ΟΠΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ

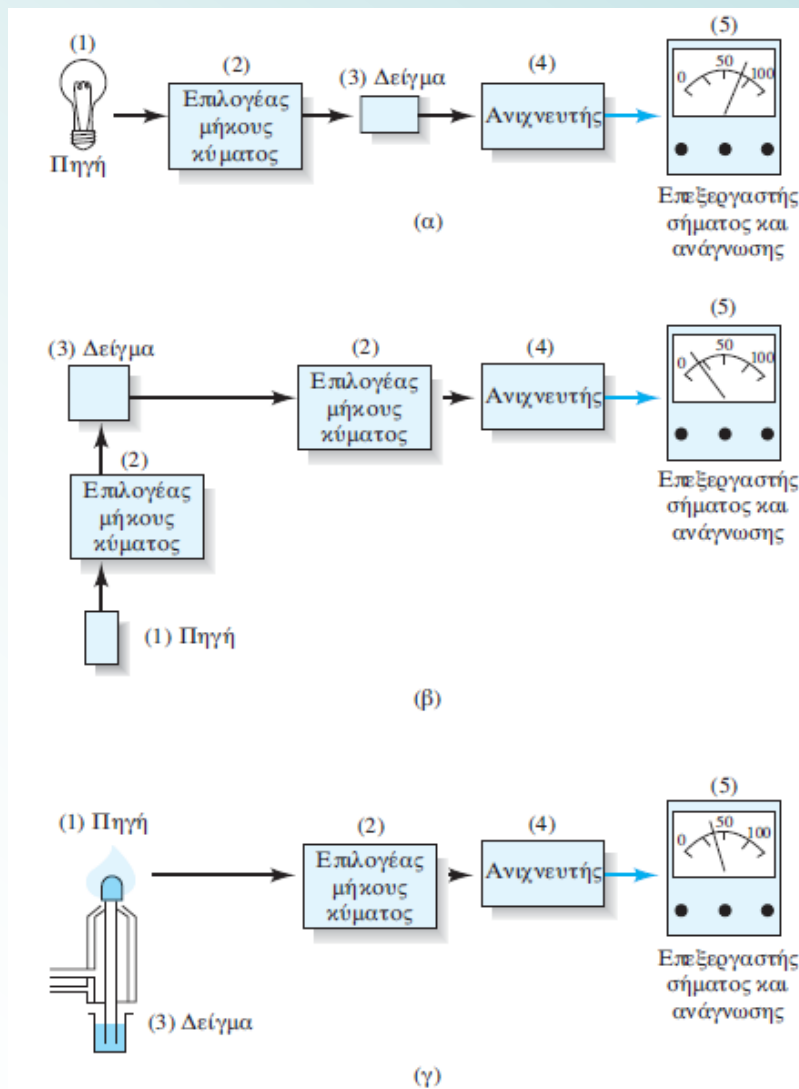
Οι οπτικές φασματοσκοπικές τεχνικές βασίζονται στα ακόλουθα φαινόμενα:

- (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:

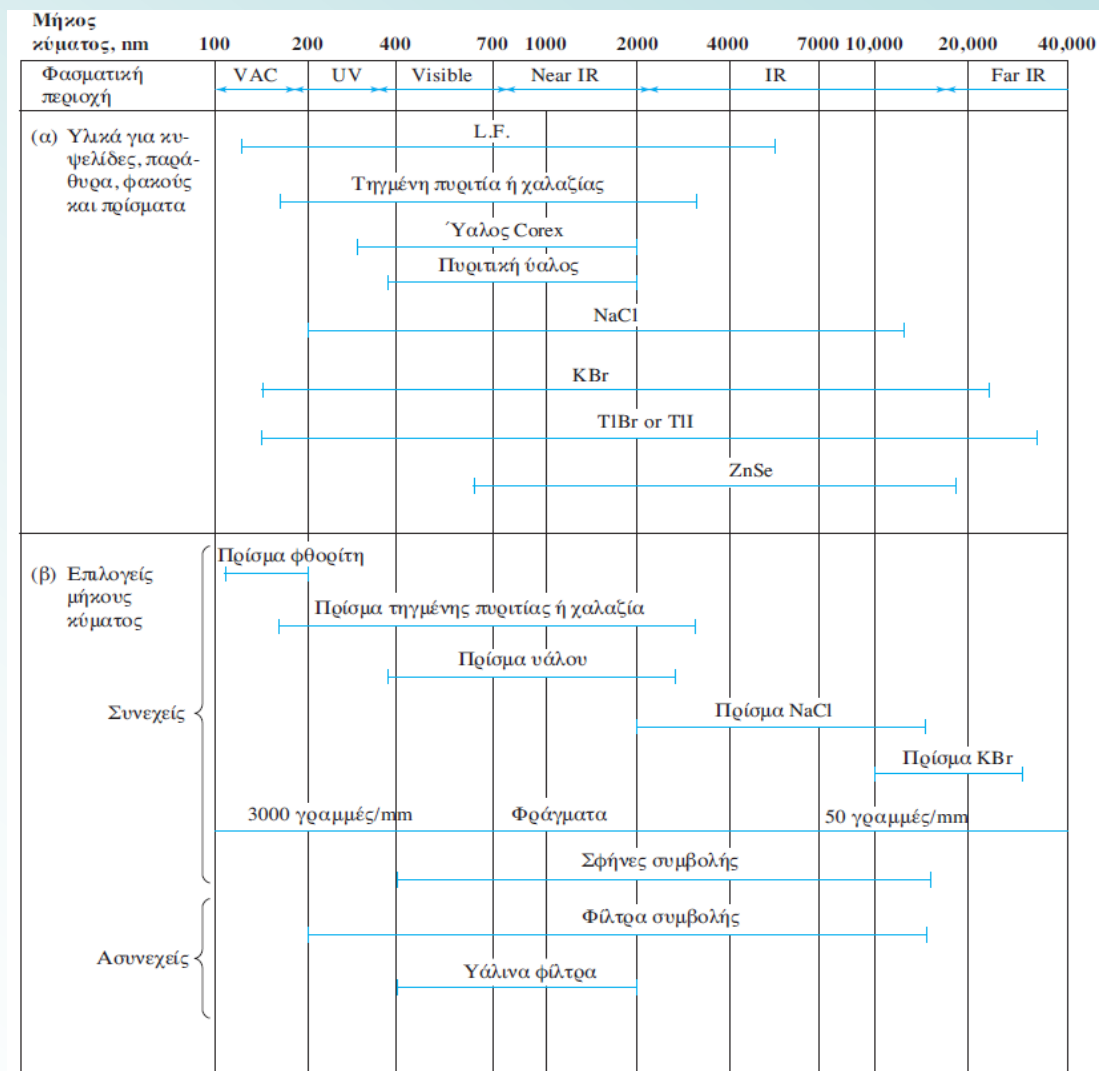
(α) απορρόφησης

(β) φθορισμού, φωσφορισμού ή σκέδασης

(γ) εκπομπής και χημειοφωταύγειας

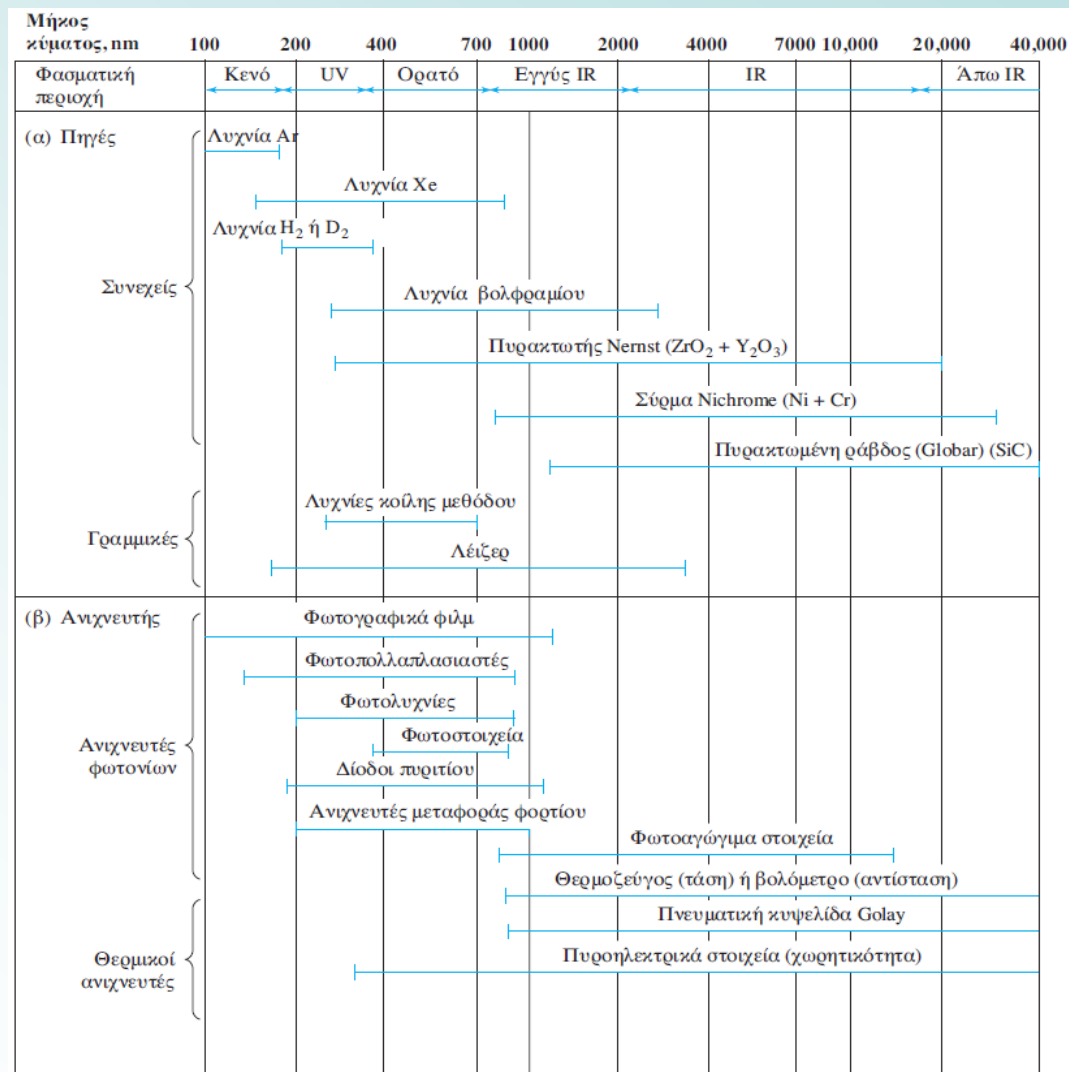
(α) Υλικά κατασκευής οπτικών τμημάτων οργάνων

(β) Υλικά επιλογέων μήκους κύματος φασματοσκοπικών οργάνων



**(α) Πηγές
ακτινοβολίας**

**(β)
Ανιχνευτές
φασματοφω-
τομέτρων**



ΠΗΓΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

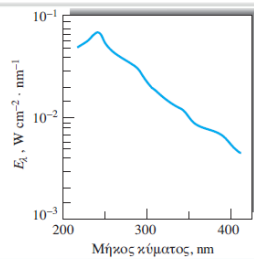
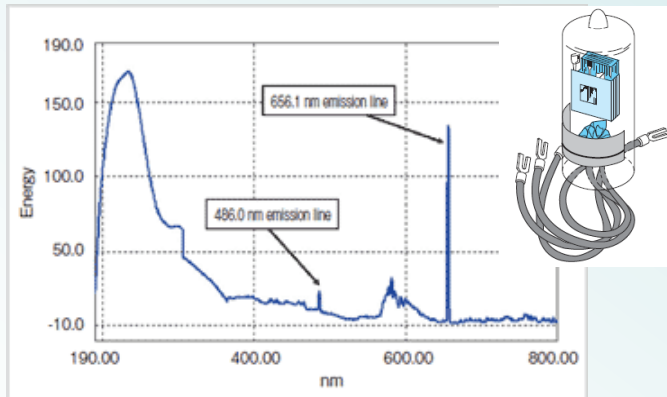
Χαρακτηριστικά: αρκετή ισχύ για ανίχνευση και μέτρηση, σταθερή με το χρόνο.

Συνεχείς πηγές

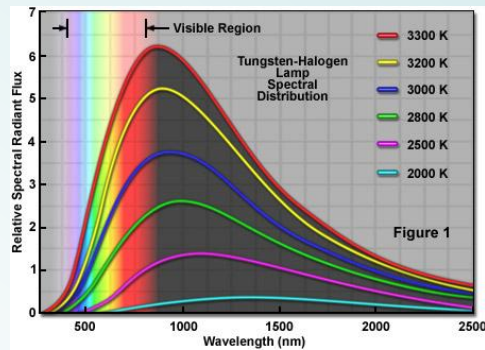
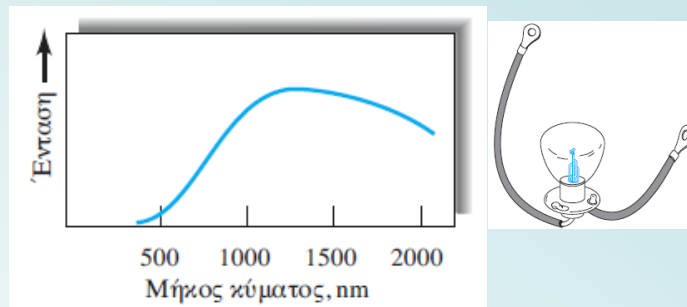
Οι συνεχείς πηγές χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία απορρόφησης και στη φασματοσκοπία φθορισμού.

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



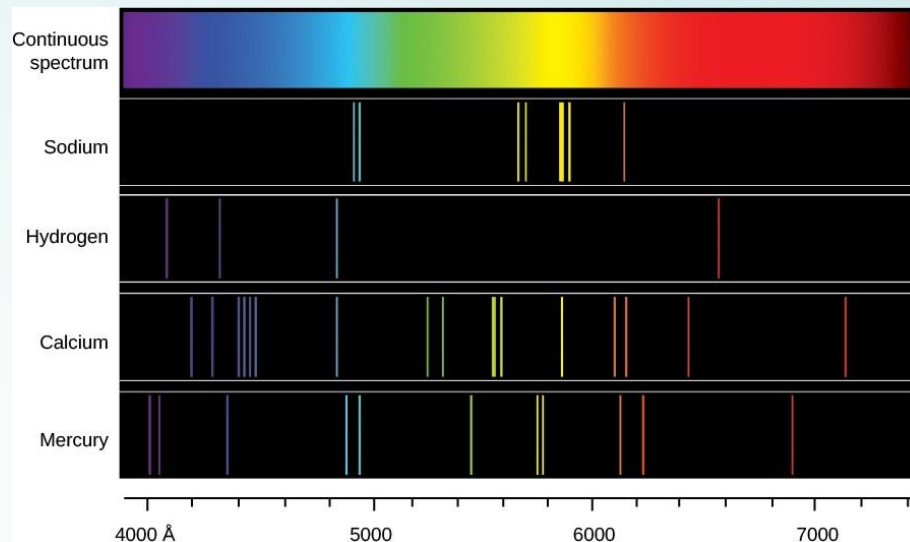
Φάσμα λυχνίας βολφραμίου (πυράκτωσης)

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 περισσότερες χρησιμοποιούμενες πηγές γραμμών στην τεχνική της ατομικής απορρόφησης και στη φθορισμομετρία.

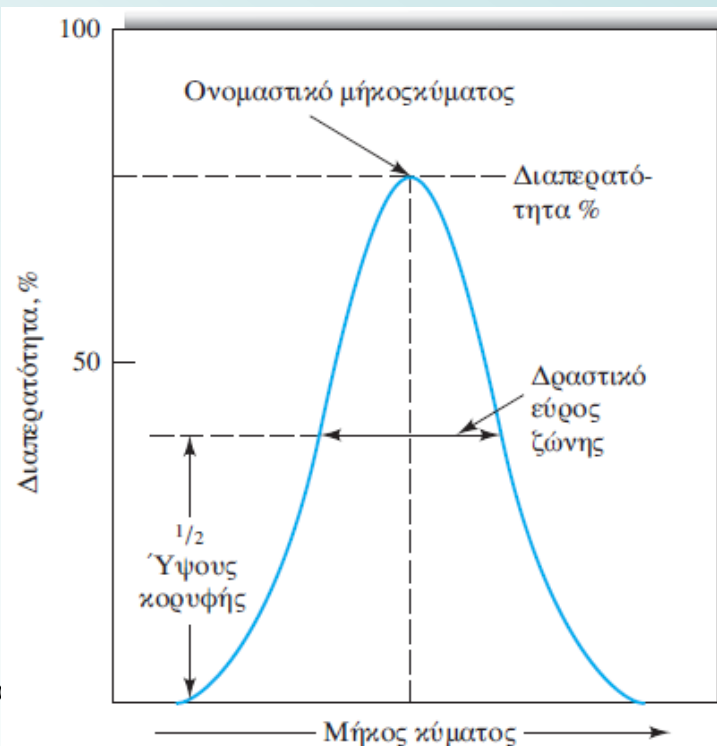


ΕΠΙΛΟΓΕΙΣ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ

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.

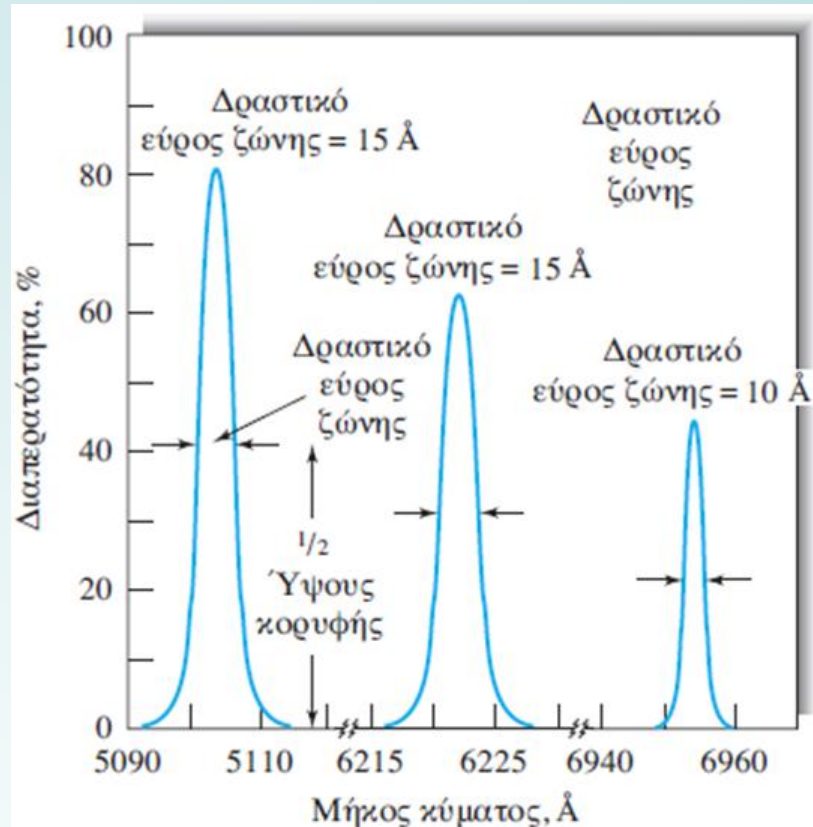


Δραστικό (ή αποτελεσματικό) εύρος ζώνης (effective bandwidth): αντιστρόφως ανάλογο της ποιότητας του επιλογέα. Βασικοί τύποι επιλογέων μήκους κύματος είναι τα *φίλτρα* και οι *μονοχρωμάτορες*.

ΦΙΛΤΡΑ

Ποιοτικά χαρακτηριστικά φίλτρων

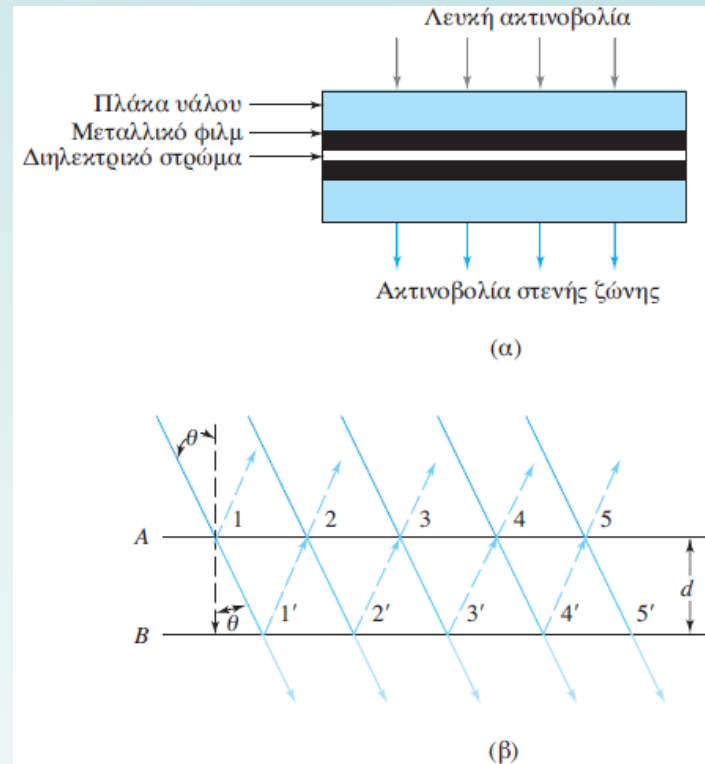
- (1) μήκος κύματος των διερχόμενων κορυφών ακτινοβολίας
- (2) % ποσοστό της διερχόμενης ακτινοβολίας ως προς την εισερχόμενη (δηλ. η διαπερατότητα. Διαφορά από τη διαπερατότητα του νόμου του Beer) και
- (3) δραστικό εύρος ζώνης
 - φίλτρα συμβολής
 - φίλτρα απορρόφησης
 - φίλτρα αποκοπής



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.



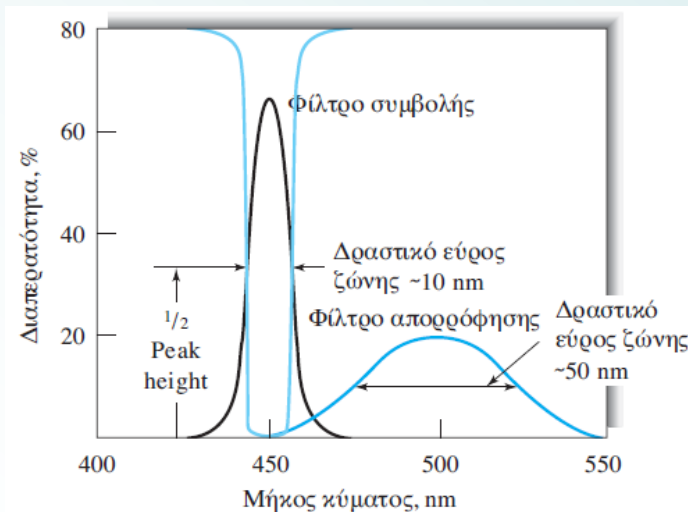
(α) Τομή φίλτρου συμβολής. Το σχήμα δεν είναι σε πραγματική κλίμακα και οι τρεις κεντρικές ζώνες είναι πολύ στενότερες απ' όσο δείχνονται. (β) Σχηματική παράσταση που δείχνει την ενισχυτική συμβολή.

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.

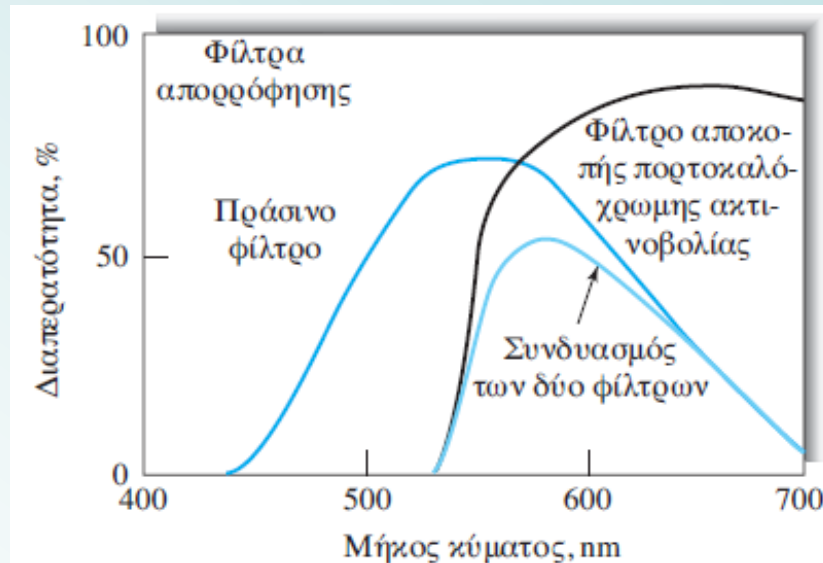
Τα φίλτρα απορρόφησης έχουν δραστικά εύρη ταινιών, τα οποία ποικίλλουν από 30 έως 250 nm. Φίλτρα με στενότερα εύρη ταινιών απορροφούν ένα σημαντικό κλάσμα της επιθυμητής ακτινοβολίας και έχουν διαπερατότητα μόλις 10% στο μήκος κύματος κορυφής.

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

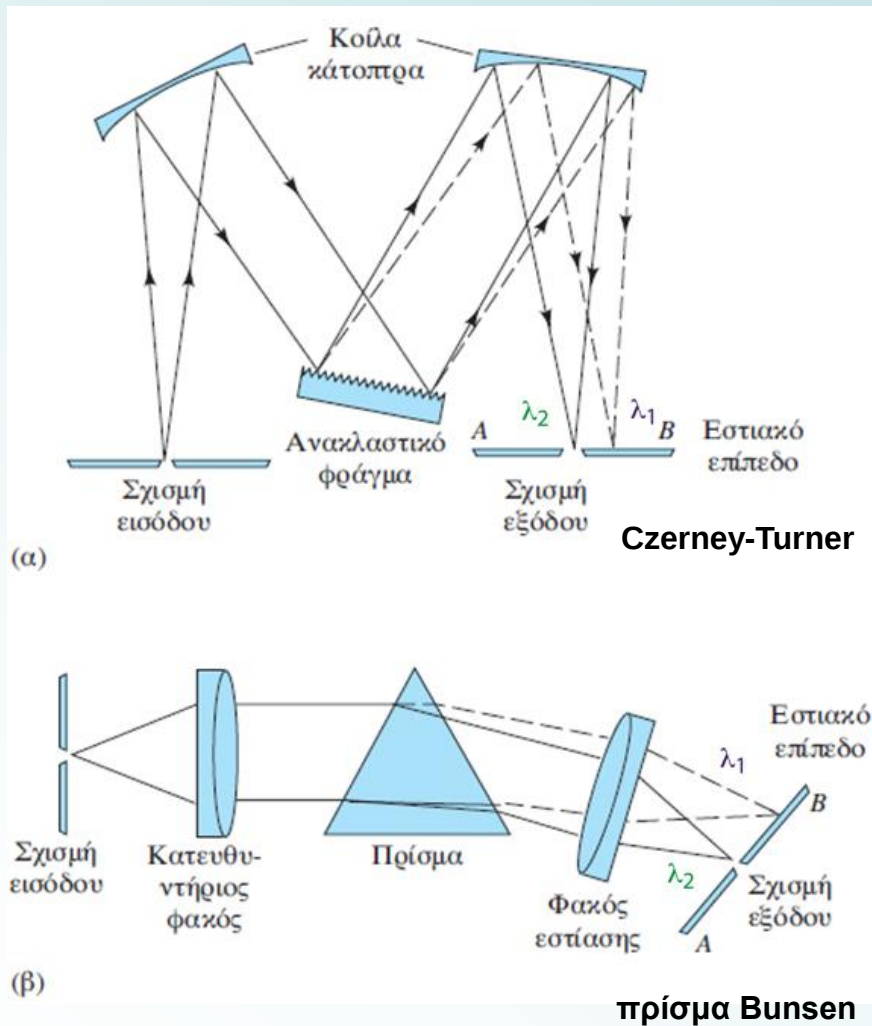
➤ **Σάρωση-scanning**: Σε πολλές φασματοσκοπικές τεχνικές είναι αναγκαία (ή επιθυμητή) η συνεχής μεταβολή του μήκους κύματος σε μια σημαντική περιοχή του φάσματος.

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.

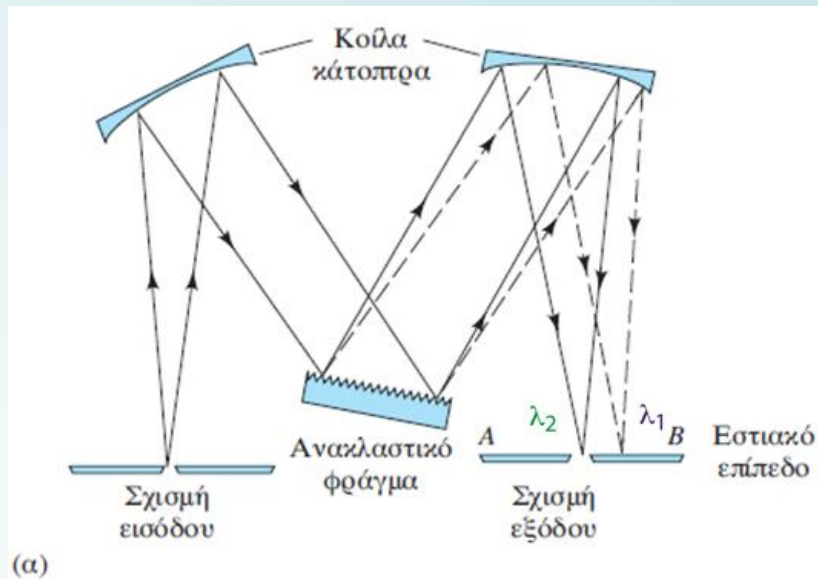


Εξαρτήματα των μονοχρωματόρων

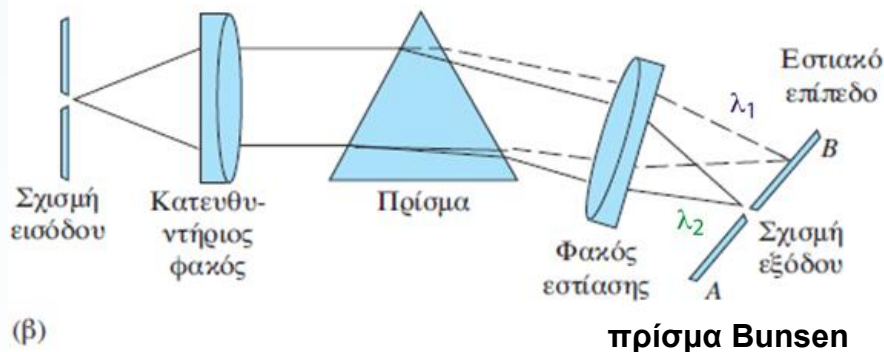
(1) σχισμή εισόδου η οποία εξασφαλίζει ένα ορθογώνιο οπτικό είδωλο, (2) κάτοπτρο ή κατευθυντήριος φακός που καθιστά παράλληλη τη δέσμη ακτινοβολίας, (3) φράγμα ή πρίσμα, το οποίο αναλύει την ακτινοβολία στα συνιστώσα μήκη κύματος, (4) στοιχείο εστίασης, το οποίο ανασχηματίζει το είδωλο της σχισμής εισόδου 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.



Czerny-Turner



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.**

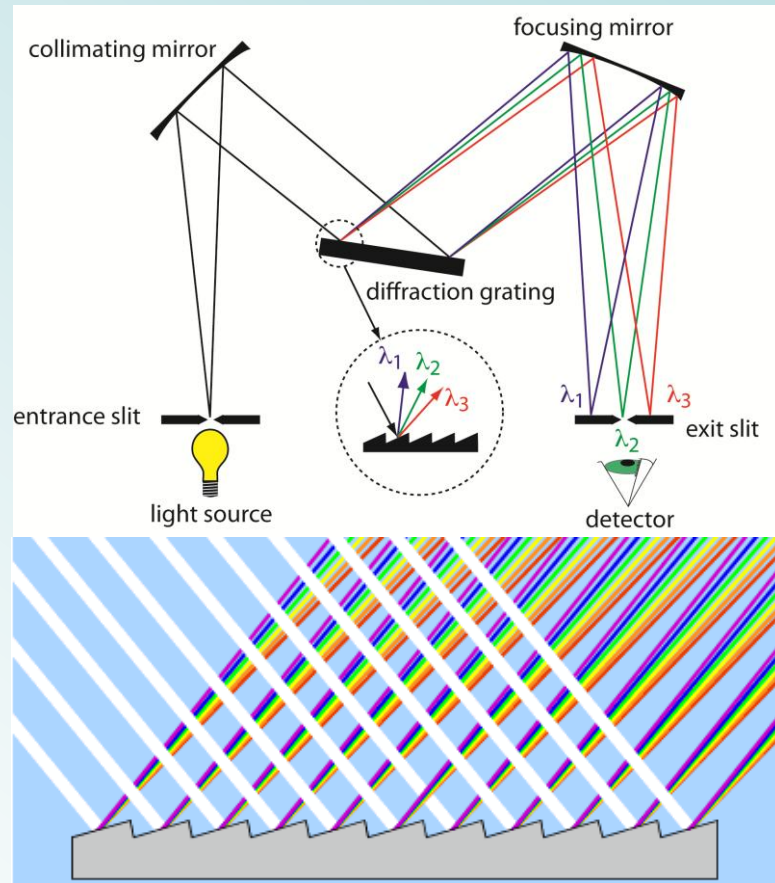
Γωνιακή διασπορά: ο λόγος της μεταβολής της γωνίας ανάκλασης ή διάθλασης προς τη μεταβολή του μήκους κύματος.

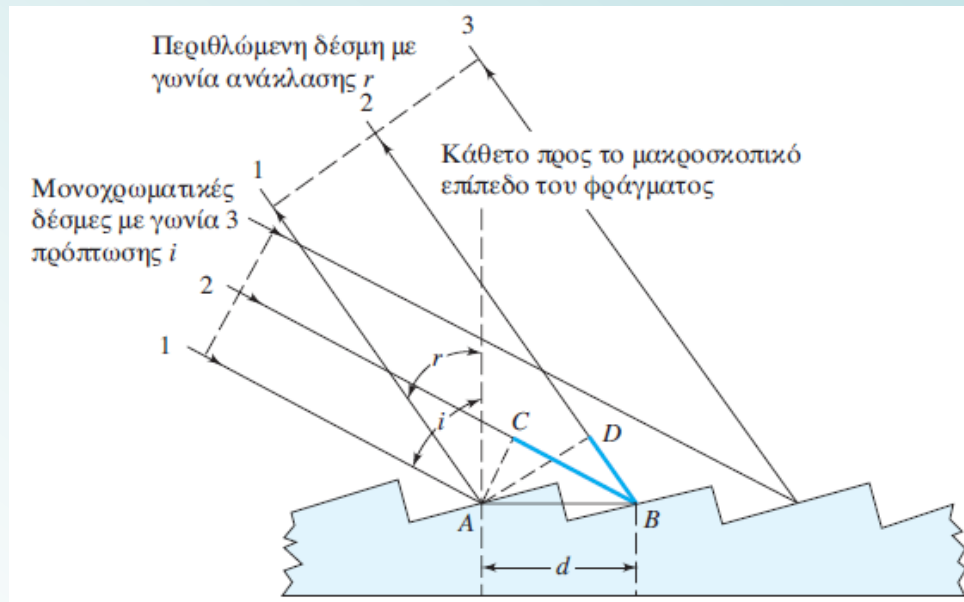
Μονοχρωμάτορες φράγματος

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.





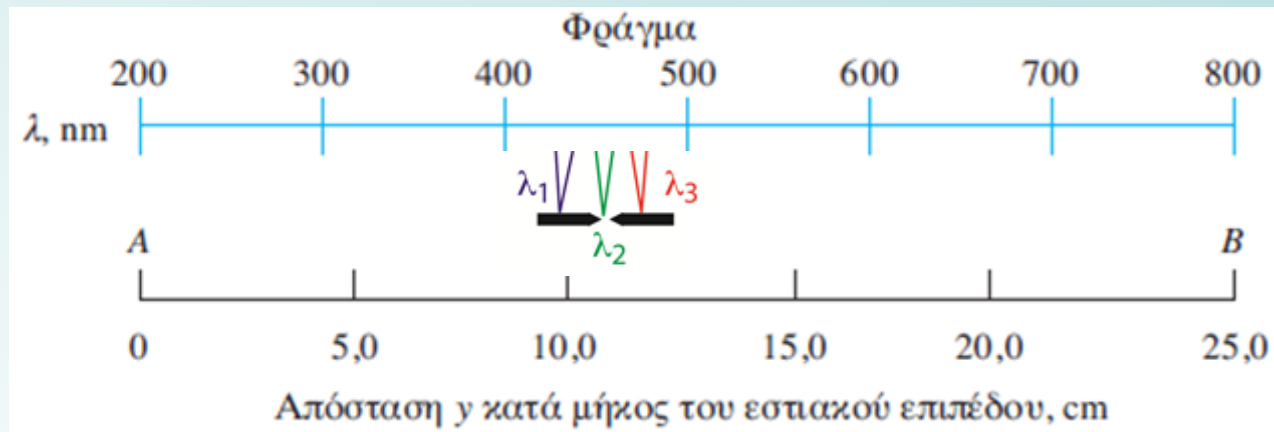
Το φως περιθλάται σύμφωνα με τη σχέση

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

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

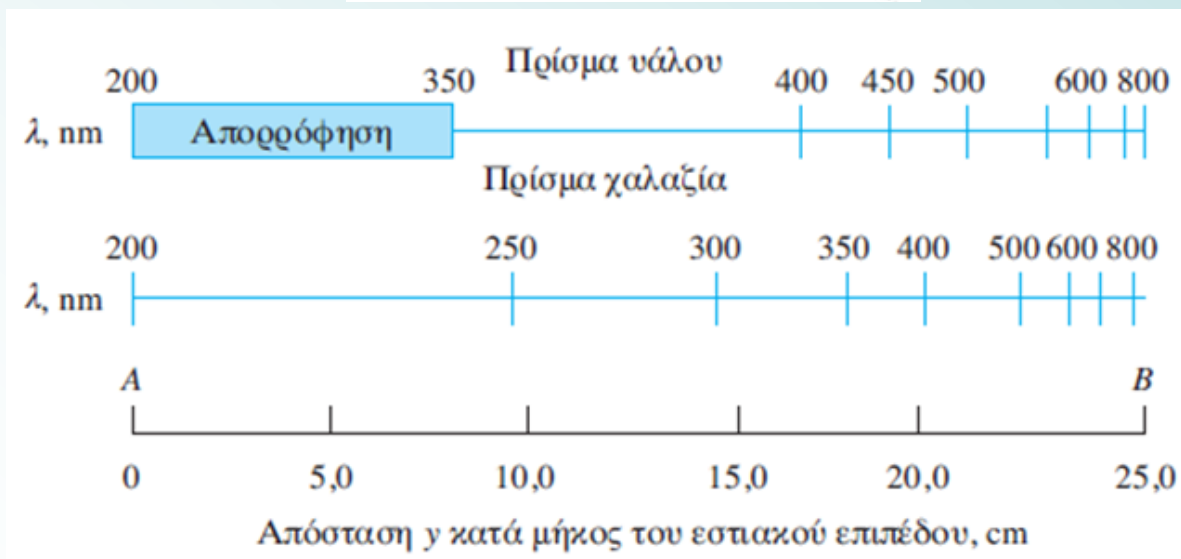
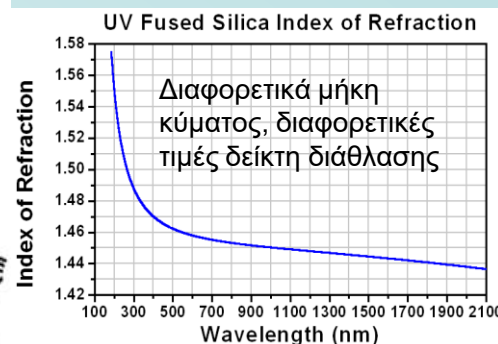
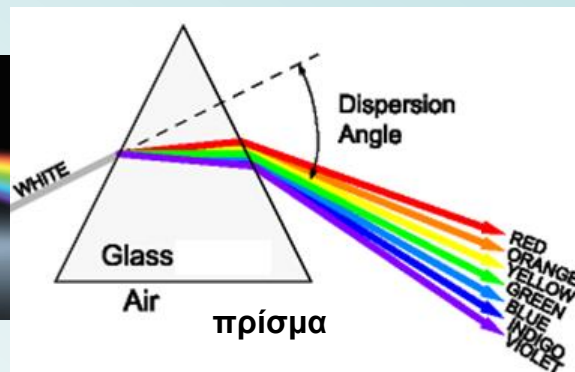
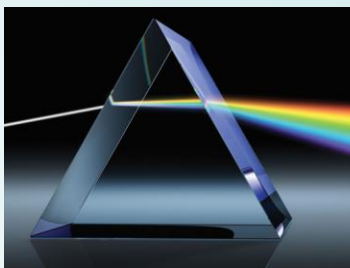
Μηχανισμοί περίθλασης σε **φράγμα τύπου echellette** (από την λέξη echelon: κλιμακωτός σχηματισμός).

- 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
- την ισχύ 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.

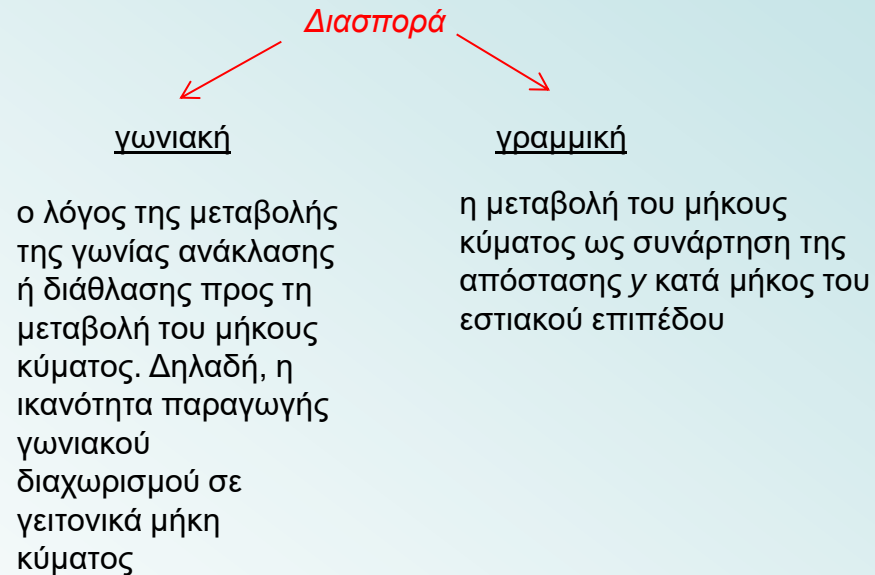
Ακτινοβολία **σκέδασης** είναι δυνατόν να προκληθεί από σωματίδια σκόνης στην ατμόσφαιρα ή επάνω στις επιφάνειες των οπτικών στοιχείων ενός μονοχρωμάτορα και να οδηγήσει σε εμφάνιση παράσιτης ακτινοβολίας στην έξοδο.

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** ή **ικανότητα** (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

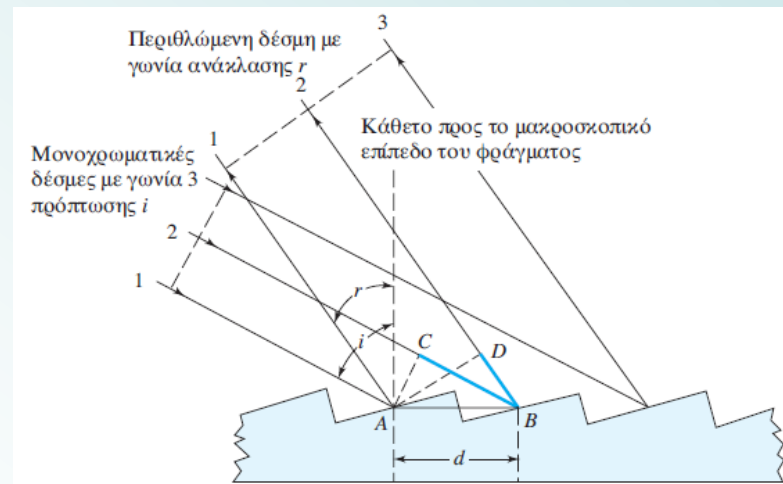
$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$

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 .

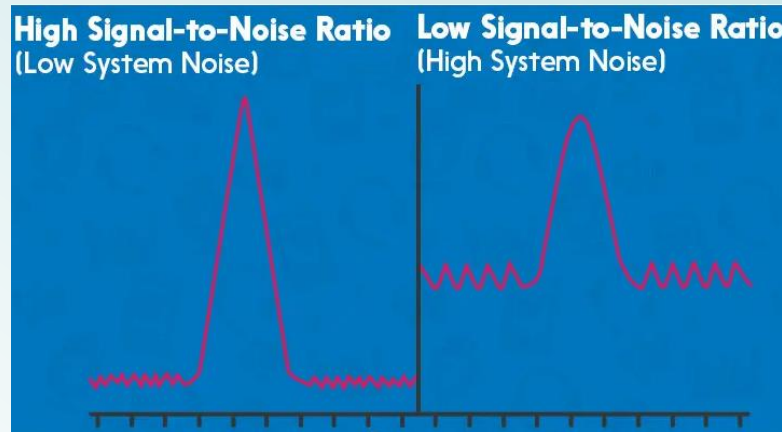
$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN$$

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 μονοχρωμάτων. 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.

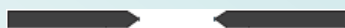


5. Εύρος της φασματικής ταινίας

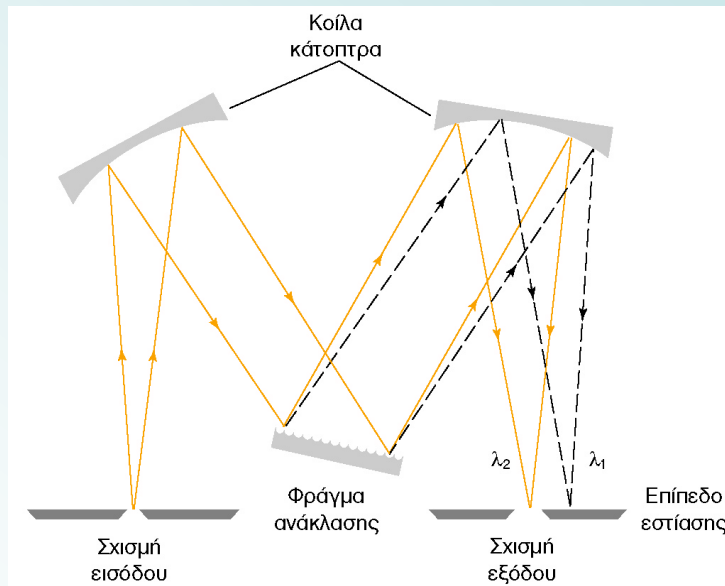
Σχετίζεται με το εύρος των σχισμών του μονοχρωμάτωρα

Σχισμές μονοχρώματα

Οι **σχισμές** (slits) του μονοχρώματα 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 μονοχρώματα, το εύρος των σχισμών είναι μόνιμο, ενώ σε άλλους μπορεί να μεταβάλλεται με έναν μικρομετρικό μηχανισμό.



➤ Η σχισμή εισόδου ενός μονοχρωμάτορα 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 μονοχρωμάτορα το συγκεκριμένο μήκος κύματος.

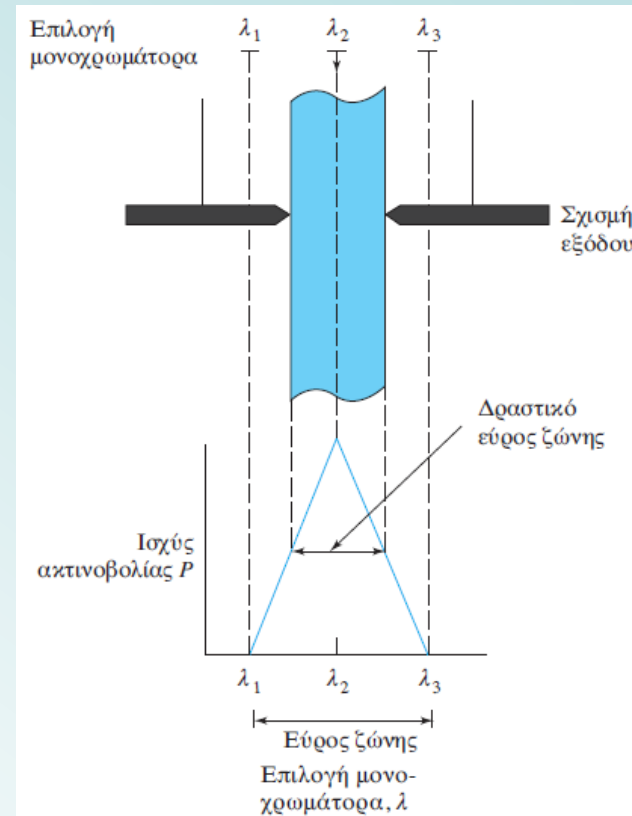
Επίδραση του εύρους της σχισμής στη διακριτική ισχύ (ικανότητα) R

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

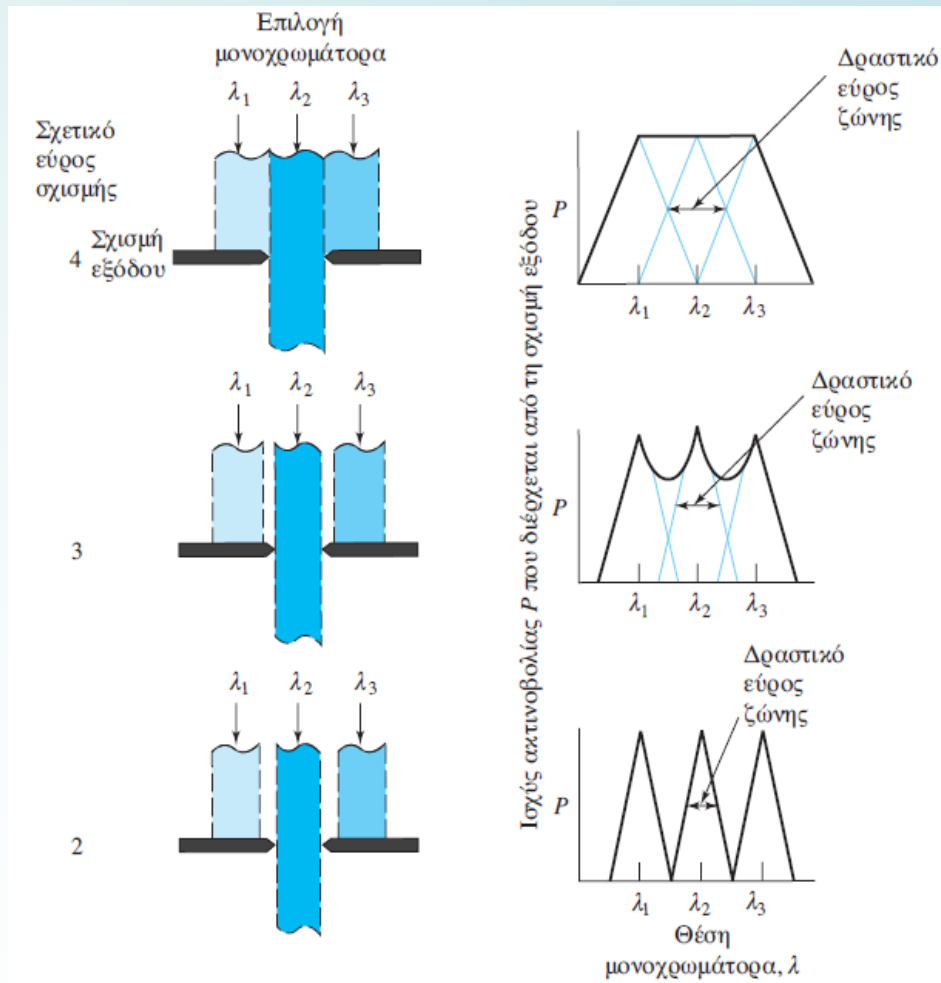
1. Στον μονοχρωμάτορα έχει επιλεγεί το μήκος κύματος λ_2 και οι δύο σχισμές έχουν το ίδιο ακριβώς εύρος.
2. Το είδωλο της σχισμής εισόδου επικαλύπτει ακριβώς τη σχισμή εξόδου.

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.

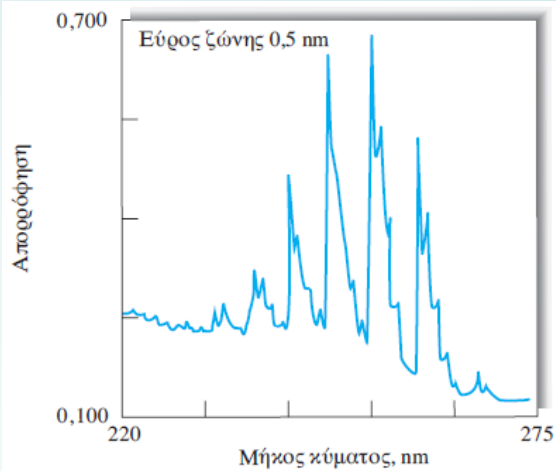


Επίδραση του εύρους της σχισμής στα φάσματα

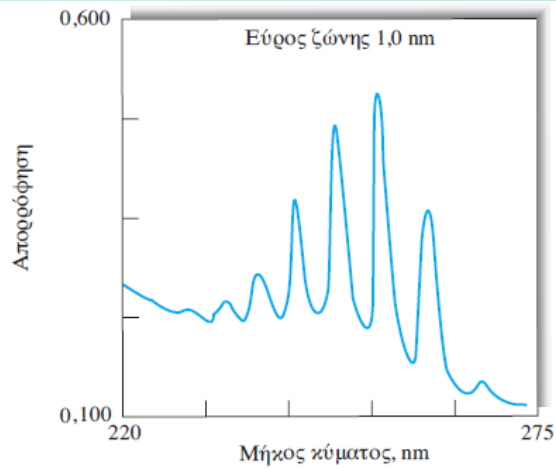
➤ Η σχισμή εξόδου φωτίζεται με δέσμες λ_1 , λ_2 και λ_3 . Οι τρεις γραμμές μηκών κύματος λ_1 , λ_2 και λ_3 ισοαπέχουν μεταξύ τους και έχουν την ίδια ένταση.

➤ Μετακίνηση της επιλογής στον μονοχρωμάτορα 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.

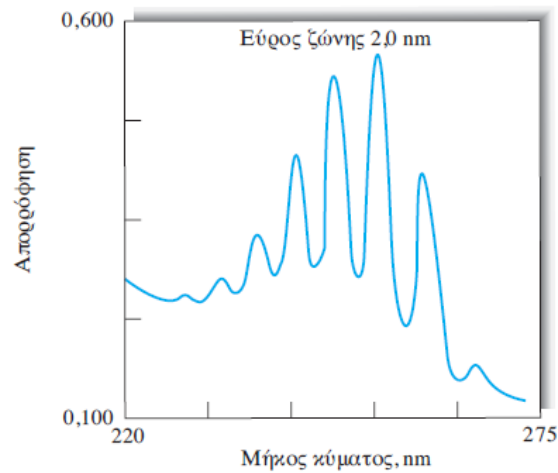
➤ Πλήρης διαχωρισμός δύο φασματικών κορυφών είναι δυνατός μόνο όταν το εύρος της σχισμής ρυθμισθεί στο μισό της διαφοράς των μηκών κύματος των δύο κορυφών.



(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

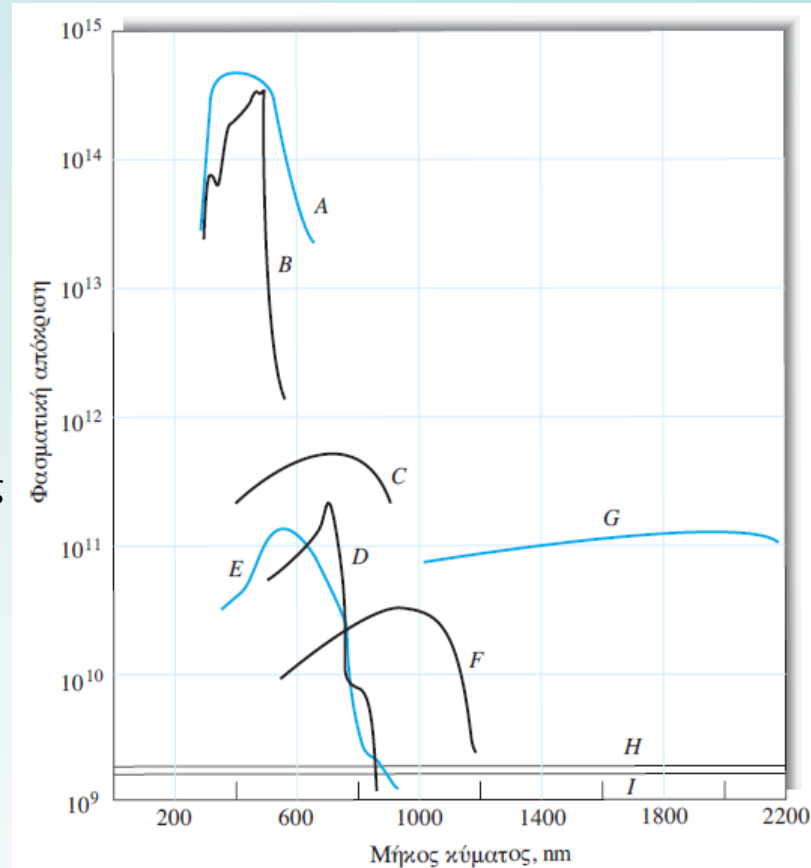
Γενικοί τύποι μεταλλακτών ακτινοβολίας:

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 φωτορρέυματος.

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)

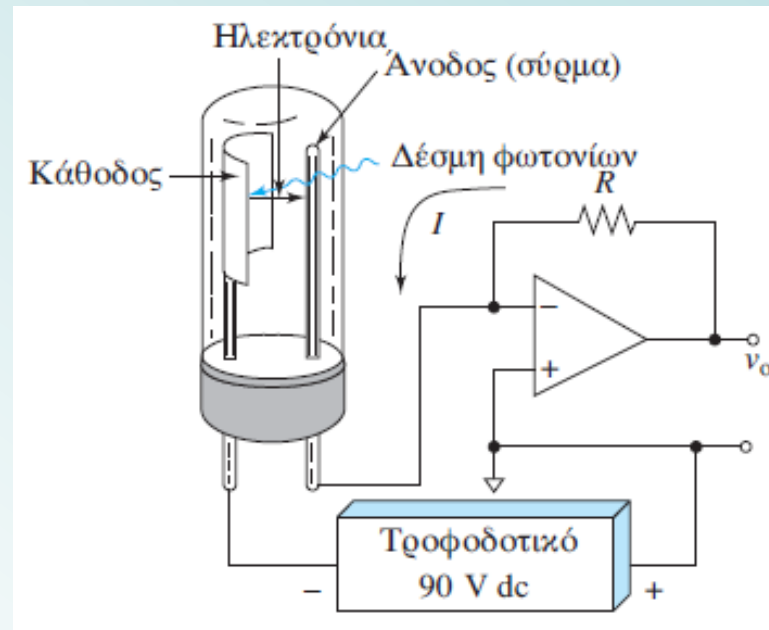
Φωτοηλεκτρικοί μεταλλάκτες

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.

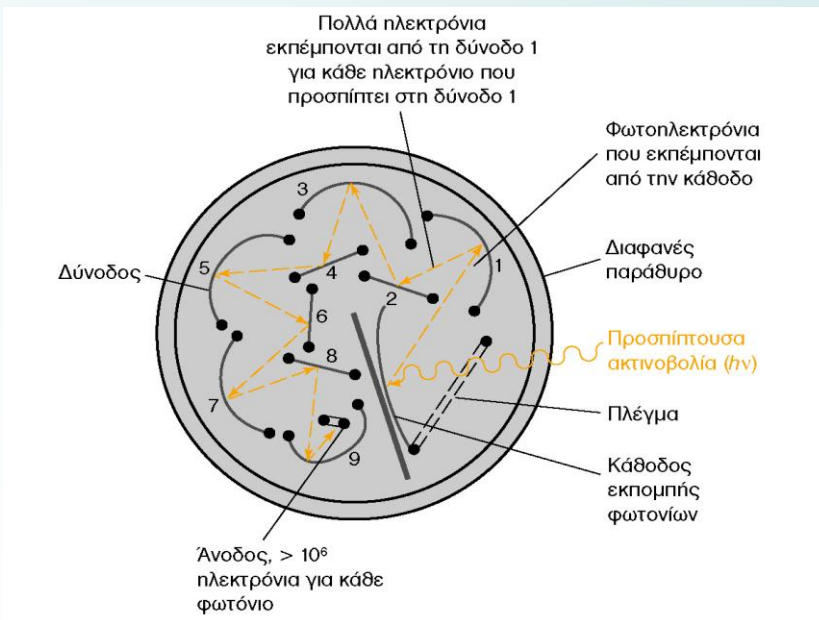
Ποικιλία φωτοευαίσθητων επιφανειών: κράματα Na/K/Cs/Sb), σκευάσματα, Ag/O/Cs, μίγματα Ga/In/As κλπ.



Φωτοπολλαπλασιαστής (photomultiplier tubes, PMTs)

Χρησιμοποιείται για τη μέτρηση ακτινοβολίας χαμηλής ισχύος.

Η σύσταση της φωτοκαθόδου είναι ίδια με αυτή των φωτολυχνίων 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 από τις ελεύθερες άκρες του συνδέεται με ένα मिली볼тόμετρο που παρέχει την ένδειξη.

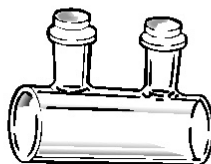
Ένας καλά σχεδιασμένος θερμικός μεταλλάκτης δίνει μετρήσιμο αναλυτικό σήμα ακόμη και για διαφορές θερμοκρασίας της τάξης των 10^{-6} K.

ΥΠΟΔΟΧΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

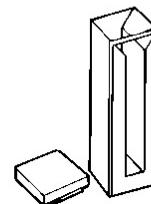
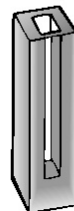
Συνήθως
πάχους
1 cm



Κυλινδρικές



Μικροκυψελίδες



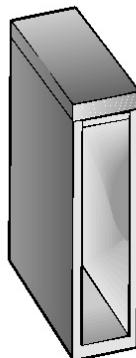
Πάχους
5 mm



Πάχους
1 mm



Πάχους 20 mm



Ροής



Θερμική



ΥΠΟΔΟΧΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

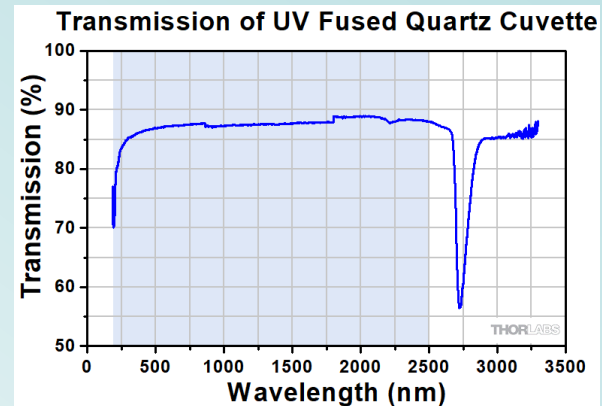
Οι **κυψελίδες** (cuvettes) που περιέχουν το δείγμα ή τον διαλύτη, πρέπει να κατασκευάζονται από υλικό το οποίο επιτρέπει τη διέλευση της ακτινοβολίας της περιοχής εργασίας.

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 υπέρυθη ακτινοβολία μέχρι περίπου 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.

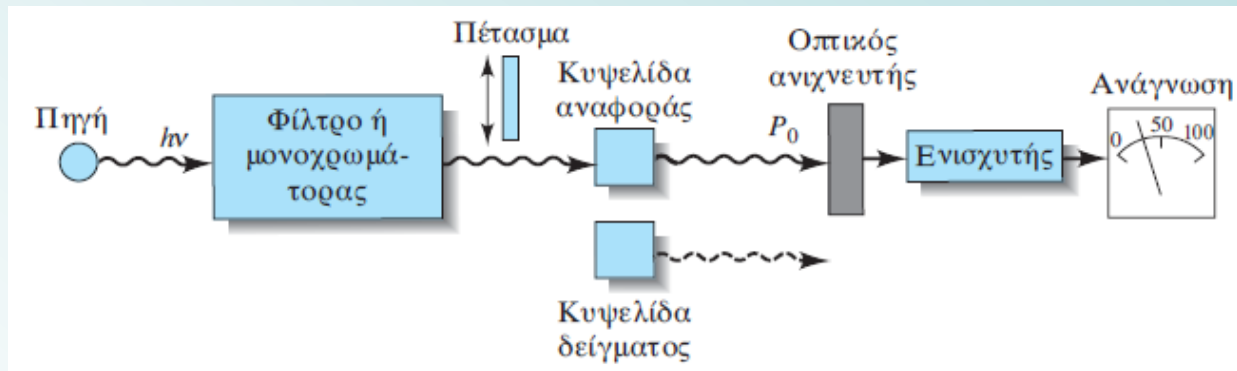
Η συνηθέστερη οπτική διαδρομή για μελέτες στο υπεριώδες και ορατό είναι 1 cm. Άλλες οπτικές διαδρομές, από 0,1 cm (και μικρότερες) μέχρι 10 cm, υπάρχουν στο εμπόριο και διατίθενται ζεύγη από ακριβώς “ταιριασμένες” (matched) κυψελίδες.



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



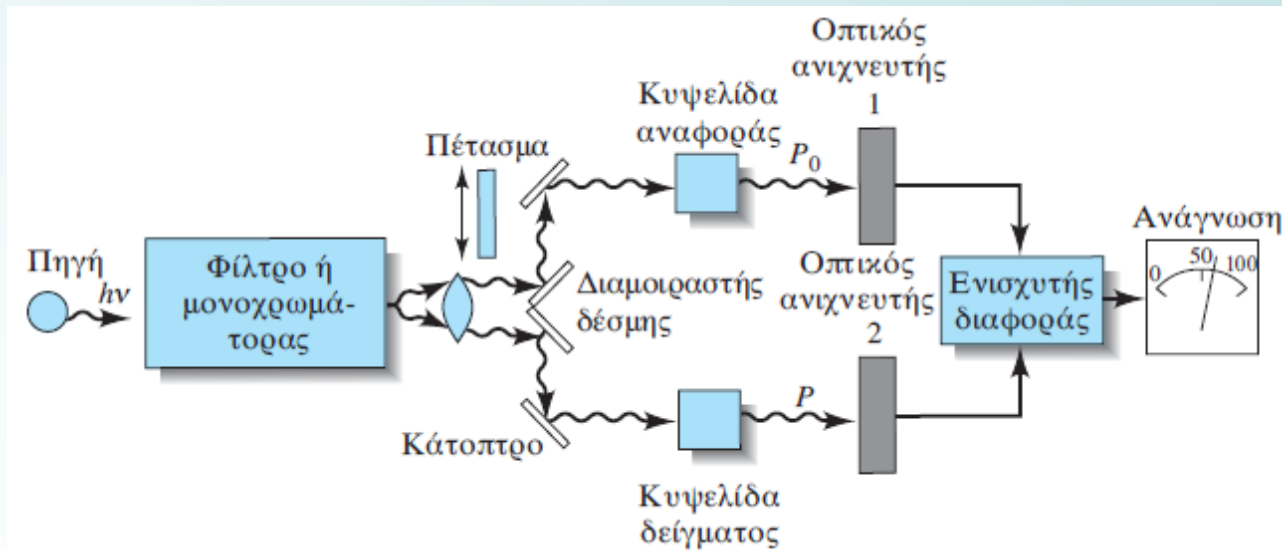
Αποτελούνται από μια πηγή ακτινοβολίας, ένα φίλτρο ή μονοχρωμάτορα για επιλογή του μήκους κύματος, ταιριασμένες κυψελίδες, έναν μεταλλακτή και μία συσκευή ανάγνωσης του αναλυτικού σήματος.

Όργανα διπλής δέσμης

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

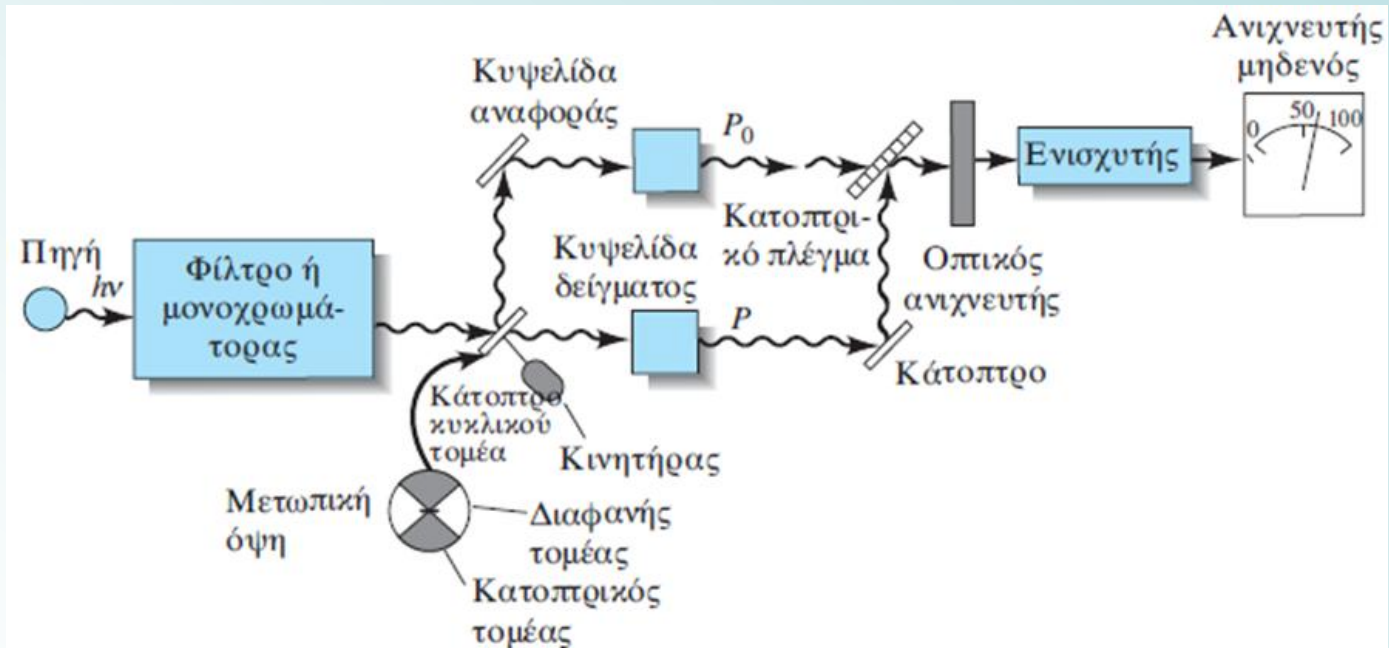
Μία από τις δέσμες διέρχεται από το διάλυμα αναφοράς και φθάνει στον φωτομεταλλάκτη και παράλληλα η δεύτερη περνά από το δείγμα και φθάνει σε έναν δεύτερο φωτομεταλλάκτη ίδιο με τον προηγούμενο.

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.

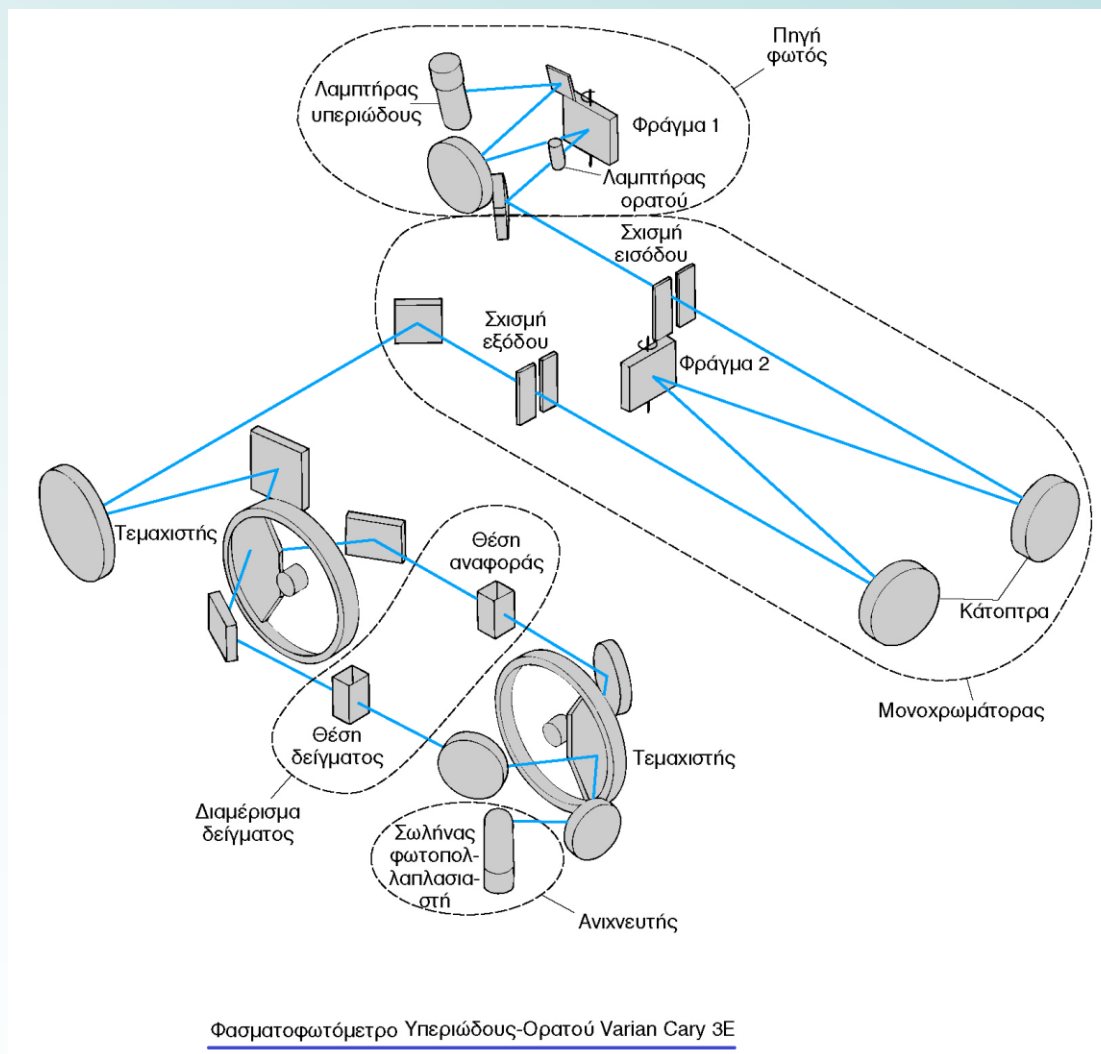


Όργανο διπλής δέσμης-**χώρου**, στο οποίο οι δύο δέσμες σχηματίζονται στον χώρο με ένα κάτοπτρο σχήματος V που ονομάζεται **διαμοιραστής δέσμης** (beam splitter).

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 αναφοράς μπορεί να θεωρηθεί ως πρακτικά ανεξάρτητη από το μήκος κύματος και επομένως αναμένονται μικρότερες αποκλίσεις από το 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.