

Ι. Α. Στράτης ♦ Δ. Γ. Θεμελής ♦ Γ. Α. Ζαχαριάδης

Α. Ν. Ανθεμίδης ♦ Α. Σ. Οικονόμου

# Ενόργανη Χημική Ανάλυση II



ISBN 960-431-940-X

© Copyright: Ι. Α. Στράτης, Δ. Γ. Θεμελής, Γ. Α. Ζαχαριάδης, Α. Ν. Ανθεμίδης,  
Α. Σ. Οικονόμου, Εκδόσεις Ζήτη, Οκτώβριος 2004, Θεσσαλονίκη

---

*Το παρόν έργο πνευματικής ιδιοκτησίας προστατεύεται κατά τις διατάξεις του Ελληνικού νόμου (Ν.2121/1993 όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει σήμερα) και τις διεθνείς συμβάσεις περί πνευματικής ιδιοκτησίας. Απαγορεύεται απολύτως η άνευ γραπτής άδειας του εκδότη και συγγραφέων κατά οποιοδήποτε τρόπο ή μέσο αντιγραφή, φωτοανατύπωση και εν γένει αναπαραγωγή, εκμίσθωση ή δανεισμός, μετάφραση, διασκευή, αναμετάδοση στο κοινό σε οποιαδήποτε μορφή (ηλεκτρονική, μηχανική ή άλλη) και η εν γένει εκμετάλλευση του συνόλου ή μέρους του έργου.*

---



**Εκτύπωση**

**Π. ΖΗΤΗ & Σία ΟΕ**

18ο χλμ Θεσ/νίκης-Περαιάς

Τ.Θ. 4171 • Περαία Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19

Τηλ.: 23920 72.222 (5 γραμ.) - Fax: 23920 72.229

e-mail: info@ziti.gr

**Βιβλιοπωλείο**

**ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ**

Αρμενοπούλου 27 • 546 35 Θεσσαλονίκη

Τηλ. 2310 203.720, Fax 2310 211.305

e-mail: sales@ziti.gr

**www.ziti.gr**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

---

Με την ευκαιρία του συγγράμματος αυτού επιθυμούμε να τονίσουμε, για μια ακόμη φορά, τη σπουδαιότητα της Χημικής Ανάλυσης στη σύγχρονη κοινωνία. Η χημική ανάλυση αποτελεί ουσιαστικά ένα χρήσιμο εργαλείο για όλους τους κλάδους των φυσικών επιστημών αλλά ταυτόχρονα παρέχει τις υπηρεσίες της στην κοινωνία. Είναι απαραίτητη στην Ιατρική, τη Φυσική, τη Βιολογία, τη Φαρμακευτική, κλπ. αλλά και στην Αρχαιολογία, την Τέχνη και την Οικολογία. Δεν υπάρχει πτυχή της σύγχρονης κοινωνικής ζωής από την οποία απουσιάζει η χημική ανάλυση. Τις τελευταίες δεκαετίες οι μαζικές παραγωγικές διαδικασίες "ανάγκασαν" τους αναλυτικούς χημικούς να αναπτύξουν αξιόπιστες αυτοματοποιημένες ενόργανες τεχνικές που είναι ικανές να εξασφαλίσουν τον συνεχή έλεγχο της ποιότητας των προϊόντων αλλά και των παρεχόμενων υπηρεσιών (π.χ. στα βιολογικά εργαστήρια). Ταυτόχρονα, η προσπάθεια επίλυσης των προβλημάτων της σύγχρονης κοινωνίας έδωσαν ώθηση σε εξειδικευμένους κλάδους της χημικής ανάλυσης.

Παράλληλα, η επιστήμη της χημικής ανάλυσης αποτελεί μια ανεξάρτητη επιστήμη η οποία έχει ως στόχο να βελτιώνει τις τεχνικές που ήδη εφαρμόζονται, να επιλέγει με επιστημονικά κριτήρια την ιδανική μεθοδολογία για κάθε αναλυτικό πρόβλημα και να εστιάζεται στη φύση της ύλης ανακαλύπτοντας ομοιότητες και διαφορές μεταξύ φαινομενικά όμοιων δειγμάτων. Το τελευταίο είναι πολύ χρήσιμο στην Εγκληματολογία (forensic science) και στην Αρχαιομετρία (archaeometry) όπου η εύρεση ομοιοτήτων και διαφορών πολλές φορές αποτελεί τον κύριο στόχο μιας δεδομένης μελέτης. Οι συγγραφείς του βιβλίου επιθυμούν να το αφιερώσουν σε όλους του συναδέλφους που συνταξιοδοτούνται τις ακαδημαϊκή χρονιές 2003-2004 και 2004-2005 για την προσφορά τους στο Τμήμα Χημείας, το οποίο υπηρέτησαν για δεκαετίες με αφοσίωση και με δημιουργικό πνεύμα.

Το βιβλίο αυτό της *Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης II* απευθύνεται στους φοιτητές Χημείας αλλά και σε όσους επιθυμούν να εμβαθύνουν περισσότερο στο πεδίο της σύγχρονης Χημικής Ανάλυσης. Αποτελείται από δέκα αυτόνομα κεφάλαια τα οποία πραγματεύονται διαφορετικές αναλυτικές τεχνικές ή συνδυασμούς τεχνικών. Τα κεφάλαια 1 και 2 γράφτηκαν από τον κ. Ι. Α. Στράτη,

τα κεφάλαια 3 και 4 από τον κ. Γ. Α. Ζαχαριάδη, τα κεφάλαια 5 και 6 από τον κ. Δ. Γ. Θεμελή, τα κεφάλαια 7 και 8 από τον κ. Α. Ν. Ανθεμίδη και τα κεφάλαια 9 και 10 από τον κ. Α. Σ. Οικονόμου. Το βιβλίο αυτό αποτελεί συνέχεια και ολοκλήρωση των διδακτικών σημειώσεων που είχαν προηγηθεί για το μάθημα της *Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης II* που διδάσκεται στο 7<sup>ο</sup> εξάμηνο των φοιτητών του Χημικού Τμήματος του Α.Π.Θ. Πέρα από την ύλη του συγγράμματος επιθυμούμε να τονίσουμε, ιδιαίτερα στους φοιτητές μας, ότι στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει μια πλειάδα εξειδικευμένων βιβλίων, πολλά από τα οποία βρίσκονται στη βιβλιοθήκη του Τμήματος Χημείας και θα ήταν χρήσιμο να τα συμβουλευούνται.

Γνωρίζουμε ότι η έκδοση κάθε βιβλίου συνοδεύεται από λάθη και παραλήψεις ιδιαίτερα στην πρώτη έκδοση. Κάθε παρατήρηση που αφορά τόσο στα λάθη και τις παραλήψεις αλλά και στη συνολική δομή του συγγράμματος θα ληφθεί σοβαρά υπόψη.

*Ιωάννης Στράτης*  
*Καθηγητής ΑΠΘ*

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

### **1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο : Εισαγωγή στην Ατομική Φασματοσκοπία**

1.1	Σύντομη ιστορική ανασκόπηση .....	11
1.2	Εισαγωγή στην Ατομική φασματοσκοπία .....	14

### **2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο : Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης**

2.1	Οργανολογία (Instrumentation) .....	19
2.2	Πηγές ακτινοβολίας ( <i>Radiation Sources</i> ).....	20
2.3	Εξειδικευμένες διατάξεις εισαγωγής δειγμάτων .....	39
2.4	Πηγές σφαλμάτων – Παρεμποδίσεις .....	43
2.5	Συνδυασμός της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με άλλες τεχνικές .....	51
2.6	Εξειδικευμένες Τεχνικές Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης .....	58
2.7	Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης Ψυχρού Ατμού ( <i>Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry CV-AAS</i> ) .....	60
2.8	Οργανολογία της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης ψυχρού ατμού .....	64
2.9	Παράγοντες που επιδρούν στη λειτουργία της CV-AAS .....	68
2.10	Παρεμποδίσεις στον προσδιορισμό Hg με την CV-AAS .....	72
2.11	Σχήματα προσδιορισμού χημικών μορφών ( <i>speciation</i> ) .....	74
2.12	Χαρακτηριστικά απόδοσης της CV-AAS .....	77
2.13	Φούρνος θερμαινόμενου γραφίτη (θ.γ.) ως ατομοποιητής .....	78
2.14	Εφαρμογή της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης στη χημική ανάλυση των μη μεταλλικών ιόντων .....	103
2.15	Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής ( <i>Atomic Emission Spectrometry</i> ) .....	108

### **3<sup>ο</sup> Κεφάλαιο : Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος**

3.1	Γενικά στοιχεία.....	113
3.2	Διέγερση και ιονισμός των στοιχείων .....	113
3.3	Ατομικές και ιονικές γραμμές εκπομπής .....	115
3.4	Χαρακτηριστικά και τύποι πλάσματος .....	117

3.5	Ένταση εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.....	118
3.6	Γενική περιγραφή φασματομέτρου ICP – AES.....	120
3.7	Γεννήτρια ραδιοσυχνότητας.....	121
3.8	Σύστημα προώθησης και εισαγωγής δείγματος .....	122
3.9	Εκνεφωτές .....	123
3.10	Θάλαμος ψεκασμού.....	126
3.11	Πυρσός και σχηματισμός πλάσματος.....	127
3.12	Φασματοφωτόμετρο .....	131
3.13	Ανιχνευτές .....	136
3.14	Ποσοτικοί προσδιορισμοί με την τεχνική ICP-AES.....	139
3.15	Εφαρμογές της ICP-AES στην χημική ανάλυση.....	144
3.16	Φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα .....	146

#### **4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο : Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ**

4.1	Εισαγωγή.....	157
4.2	Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence Spectroscopy).....	162
4.3	Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ακτίνων Χ (X-Ray Absorption Spectroscopy) .....	196
4.4	Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων Χ (X-ray diffraction spectroscopy, XRD) .....	200
4.5	Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων Χ (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS ή XPES) .....	205
4.6	Ηλεκτρονική φασματοσκοπία Auger (Auger Electron Spectroscopy, AES).....	207
4.7	Δόσεις ακτινοβολίας και ασφάλεια προσωπικού .....	209

#### **5<sup>ο</sup> Κεφάλαιο : Κινητικές Μέθοδοι Ανάλυσης**

5.1	Εισαγωγή.....	213
5.2	Κινητικές μέθοδοι ανάλυσης .....	214

#### **6<sup>ο</sup> Κεφάλαιο : Αυτόματες Μέθοδοι Χημικής Ανάλυσης**

6.1	Αναλυτικοί Αυτοματισμοί .....	239
6.2	Αυτόματοι Αναλυτές Συνεχούς Ροής με Διακοπτόμενα Τμήματα .....	254
6.3	Αυτόματοι Αναλυτές με Έγχυση Δείγματος σε Συνεχή Ροή.....	267

#### **7<sup>ο</sup> Κεφάλαιο : Ανάλυση με Έγχυση σε Ροή (FI) και Ατομική Φασματομετρία (AS)**

7.1	Αυτόματες και αυτοματοποιημένες μέθοδοι χημικής ανάλυσης.....	339
-----	---	-----

7.2	Τεχνική έγχυσης σε ροή (Flow Injection Analysis, FIA ή FI).....	342
7.3	Συνδυασμός της τεχνικής έγχυσης σε ροή (FI) με την ατομική φασματομετρία (AS) .....	344
7.4	Οργανολογία των FI-AS συστημάτων .....	351

### **8<sup>ο</sup> Κεφάλαιο :**    **Συστήματα Έγχυσης σε Ροή για Προσυγκέντρωση και Διαχωρισμό σε Σειρά που Συνδυάζονται με την Ατομική Φασματομετρία (FI-AS)**

8.1	Εισαγωγή.....	373
8.2	Αξιολόγηση των συστημάτων on-line προσυγκέντρωσης .....	374
8.3	Συστήματα έγχυσης σε ροή για on-line προσυγκέντρωση και / ή διαχωρισμό «υγρού - στερεού» που συνδυάζονται με την ατομική φασματομετρία (AS) ...	376
8.4	Προσυγκέντρωση με καταβύθιση και συγκαταβύθιση σε on-line συστήματα ..	396
8.5	Συστήματα έγχυσης σε ροή προσυγκέντρωσης / διαχωρισμού «υγρού-υγρού» που συνδυάζονται με την ατομική φασματομετρία .....	401
8.6	Συστήματα έγχυσης σε ροή προσυγκέντρωσης και/ή διαχωρισμού «υγρού-αερίου» που συνδυάζονται με την ατομική φασματομετρία – Παραγωγή ατμών .....	420

### **9<sup>ο</sup> Κεφάλαιο :**    **Τεχνική Αυτόματης Ανάλυσης με Διαδοχική Έγχυση του Δείγματος σε Ροή**

9.1	Εισαγωγή.....	437
9.2	Αρχή λειτουργίας της SIA .....	438
9.3	Βασικά τμήματα ενός αναλυτή SIA .....	440
9.4	Πλεονεκτήματα της τεχνικής .....	442
9.5	Τεχνικές SIA .....	443
9.6	Εφαρμογές .....	451

### **10<sup>ο</sup> Κεφάλαιο :**    **Προχωρημένες Μέθοδοι Ηλεκτροανάλυσης**

10.1	Αναδιαλυτική βολταμμετρία .....	453
10.2	Ποτενσιομετρία .....	472

## 1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο

# ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

### 1.1 Σύντομη ιστορική ανασκόπηση

Οι οπτικές τεχνικές χημικής ανάλυσης μπορούν να διακριθούν σε αυτές που βασίζονται στις φασματοσκοπικές ιδιότητες των ουσιών και στις υπόλοιπες, (δηλαδή στην αλληλεπίδραση της ύλης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία), όπως π.χ. η πολωσιμετρία, και η διαθλασιμετρία. Η λέξη φασματοσκοπία χρησιμοποιείται σήμερα ευρέως και είναι συνδυασμένη με τον διαχωρισμό, την ανίχνευση και την καταγραφή ενεργειακών μεταβολών που συνοδεύουν τους πυρήνες, τα ιόντα, τα άτομα ή τα μόρια των ουσιών. Οι μεταβολές αυτές αφορούν την εκπομπή, την απορρόφηση ή τη διάχυση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ή των σωματιδίων. Η καταγραφή αυτών των μεταβολών δίνει τα φάσματα και η φασματομετρία είναι ο κλάδος των φυσικών επιστημών που ασχολείται με την αποτίμηση των φασμάτων. Οι φασματοσκοπικές τεχνικές ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το μήκος κύματος, αν βασίζονται στην απορρόφηση ή την εκπομπή μιας συγκεκριμένης ακτινοβολίας, την ενεργειακή κατάσταση του δείγματος (π.χ. φλογοφασματομετρία, φασματομετρία εκπομπής με πλάσμα κλπ.). Μια μεγάλη κατηγορία μεθόδων είναι και η ατομική φασματοσκοπία η οποία μπορεί να διακριθεί στην ατομική φασματοσκοπία εκπομπής και στην ατομική φασματοσκοπία απορρόφησης. Η κάθε μια από αυτές διακρίνεται σε επιμέρους τεχνικές. Όπως όλοι οι επιστημονικοί κλάδοι, έτσι και η ατομική φασματοσκοπία έχει την ιστορία της.

Ορισμένοι ισχυρίζονται ότι η φασματοσκοπία ξεκίνησε αμέσως μόλις τελεί-



ωσε ο κατακλυσμός και ο Νώε αντίκρισε το ουράνιο τόξο, στην πραγματικότητα χρώματα και ουράνιο τόξο προϋπήρχε του Νώε. Η απαρχή των οπτικών τεχνικών χημικής ανάλυσης μπορεί να αναζητηθεί στις πρώτες παρατηρήσεις των πρωτόγονων ανθρώπων, οι οποίοι παρατηρούσαν τον έγχρωμο κόσμο μας και σύγκριναν τόσο τα χρώματα μεταξύ τους όσο και τις αποχρώσεις του ίδιου του χρώματος. Η σύγκριση αυτή οδήγησε τις πρώτες οργανωμένες κοινωνίες στην υιοθέτηση τεχνικών ελέγχου ποιότητας που βασιζόντουσαν, μεταξύ των άλλων, και στη σύγκριση του χρώματος ομοειδών προϊόντων (π.χ. οίνος, λάδι, κλπ.). Από τις πρώτες όμως ποιοτικού χαρακτήρα παρατηρήσεις μέχρι την εύρεση ποσοτικών σχέσεων και την εισαγωγή νέων εννοιών πέρασαν χιλιάδες χρόνια, έγιναν πολλές παρατηρήσεις και κυρίως αξιολογήθηκε το σύνολο των δεδομένων που οδήγησαν στην υιοθέτηση συγκεκριμένων θεωριών αλλά και τεχνικών.

Σε ότι αφορά στην ατομική φασματοσκοπία είναι παραδεκτό ότι τα πρώτα φασματοσκοπικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν από τον Newton (1666) ο οποίος αναπαρήγαγε το ουράνιο τόξο στο εργαστήριό του. Ο Merville παρατήρησε το κίτρινο χρώμα που εκπέμπει η φλόγα αλκοόλης η οποία περιέχει χλωριούχο νάτριο (1752) και ο Volta εφαρμόζει τη χρήση των σπινθήρων στη χημική ανάλυση (1776). Ο Wollaston, επαναλαμβάνοντας (1802) τα πειράματα του Newton και παρατήρησε επιπλέον μερικές σκοτεινές γραμμές στο ηλιακό φάσμα. Οι γραμμές αυτές μελετήθηκαν λεπτομερώς από τον Fraunhofer, ο οποίος και μέτρησε τα μήκη κύματός τους (1823) δίνοντας έτσι μια ποσοτική διάσταση στην όλη μελέτη. Ο Talbot (1826) ανακοίνωσε τις παρατηρήσεις του που αφορούσαν στο χρωματισμό των φλογών από μία σειρά αλάτων (ποιοτική πυροχημική ανάλυση). Μεγάλη ώθηση στην πυροχημική ανάλυση, πρόδρομο της ατομικής φασματοσκοπίας, έδωσε ο λύχνος προανάμιξης του Bunsen. Οι βάσεις όμως στην ατομική φασματοσκοπία μπαίνουν ουσιαστικά από τον Kirchhoff (1859) όταν έδειξε ότι χρώματα στις φασματικές γραμμές οφείλονται στα άτομα των χημικών στοιχείων και όχι σε μόρια.

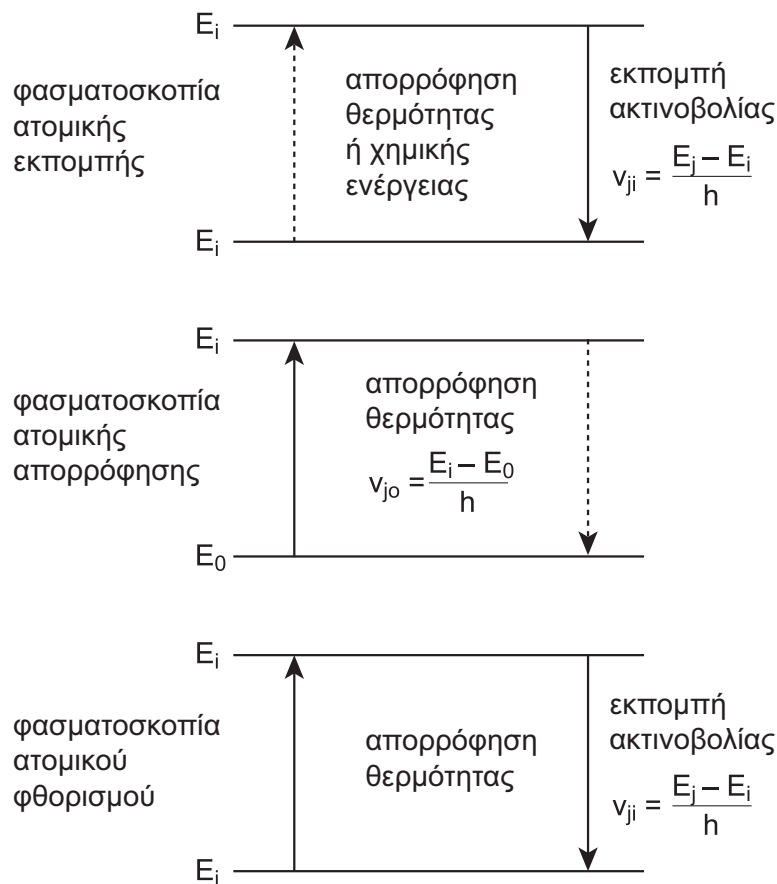
Το 1928 ο Lunegardh επιδεικνύει το πρώτο φασματόμετρο ατομικής εκπομπής με φλόγα ακετυλενίου - αέρα και εφαρμόζει το σύστημα στη γεωργική ανάλυση. Μέχρι τότε ο προσδιορισμός του νατρίου και του καλίου ήταν μια περιπέτεια και αυτό καταδεικνύεται και από τους τιμοκαταλόγους των χημικών αναλύσεων της εποχής, όπου ο προσδιορισμός αυτών των στοιχείων ήταν από τους ακριβότερους. Παράλληλα με τη φλογοφωτομετρία προσδιορίζεται και το ασβεστόιο, αλλά όχι το μαγνήσιο (οι λόγοι αναφέρονται παρακάτω. Η προσπάθεια των ερευνητών στρέφεται στην ανεύρεση φλογών υψηλών θερμοκρασιών, κι έτσι δοκιμάζεται η εφαρμογή ακόμη και φλόγας ενεργού υδρο-

γόνου με ενεργό οξυγόνο (φθάνει περίπου στη θερμοκρασία των 5.000 °C), χρησιμοποιώντας συστήματα επικίνδυνα. Η εφαρμογή της ατομικής απορρόφησης άργησε γιατί απαιτούσε συστήματα με υψηλή διαχωριστική ικανότητα των φασματικών γραμμών για να προκύψουν ποσοτικές μετρήσεις. Τη δυσκολία αυτή την υπερπήδησε ο Walsh (1953) χρησιμοποιώντας ως φωτεινή πηγή όχι τις μέχρι τότε πηγές συνεχούς φάσματος αλλά τη γνωστή από τη δεκαετία του 1910 λυχνία κοίλης καθόδου η οποία δίνει γραμμικό φάσμα. Η συγκεκριμένη λυχνία είχε προταθεί από τον Pashen για τη μελέτη των ατομικών φασμάτων. Σχεδόν ταυτόχρονα με τον Walsh, ο Alkemade σε ανεξάρτητη εργασία που δημοσιεύεται το 1955 προτείνει την ατομική φασματομετρία ατομικής απορρόφησης. Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης έλυσε μια σειρά αναλυτικών προβλημάτων και βρήκε εφαρμογή σε όλα τα επιστημονικά πεδία τα οποία απαιτούσαν γνώση της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων. Μετά από μια περίοδο που δοκιμάστηκε η αξιοπιστία της και ταυτόχρονα θωρακίστηκε με τη συμβολή πολλών ερευνητών (L' von, Slavin, Weltz, κλπ.) η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης κατέστη, με τις διάφορες τροποποιήσεις της, η κατεξοχήν τεχνική (ουσιαστικά αποτελεί ένα σύνολο τεχνικών) που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων.

Η επανεκπομπή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η οποία προσροφήθηκε από τα άτομα ενός στοιχείου, ονομάζεται ατομικός φθορισμός. Ο Alkemade (1962) ισχυρίζεται ότι ο ατομικός φθορισμός έχει πιθανότητες εφαρμογής στη χημική ανάλυση και ένα χρόνο αργότερα εφαρμόζεται από τον Winefolder. Ο Greenfield (1964), όπως αναφέρεται παρακάτω, συνδέει το όνομά του με το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης (ICP). Από το 1973 και μετά η τεχνική του ICP γνωρίζει ραγδαία εξέλιξη και οι εφαρμογές της προσελκύουν τα μεγαλύτερα εργαστήρια στον κόσμο. Ο συνδυασμός ICP-MS (Mass Spectroscopy) δίνει τη δυνατότητα στους αναλυτικούς να προσδιορίζουν τα περισσότερα των στοιχείων σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Παράλληλα, αναπτύσσονται νέες τεχνικές και στη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης οι οποίες εστιάζονται κυρίως στον έλεγχο της γεωμετρίας του νέφους των ατόμων, στην ποσότητα του δείγματος, στη δυνατότητα απλοποίησης της προκατεργασίας, στην ελαχιστοποίηση των παρεμποδίσεων (όλων των προελεύσεων) στη βελτιστοποίηση της αξιοπιστίας του φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη κλπ. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί, ότι παράλληλα με τις βασικές μεθοδολογίες που αναπτύχθηκαν, εφαρμόζονται και νέες τεχνικές που συνδέονται με αυτές και βελτιώνουν τις αρχικές ιδέες.

## 1.2 Εισαγωγή στην Ατομική φασματοσκοπία

Οι εφαρμογές της φασματοσκοπίας στην επίλυση προβλημάτων είναι πολλές. Όλες έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό, την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τις κβαντωμένες ενεργειακές καταστάσεις της ύλης. Ο κλάδος της φασματοσκοπίας που πραγματεύεται την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τις κβαντωμένες ενεργειακές καταστάσεις των ατόμων αποτελεί την ατομική φασματοσκοπία η οποία διακρίνεται στην ατομική εκπομπή, την ατομική απορρόφηση και τον ατομικό φθορισμό. Οι τρεις αυτοί φασματοσκοπικοί τύποι δίνονται διαγραμματικά στο *σχήμα 1.1*.

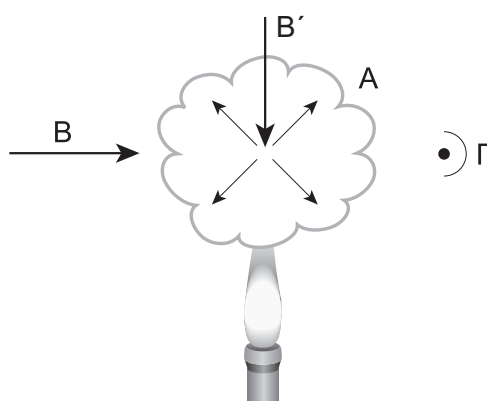


**Σχήμα 1.1:** Απεικόνιση των τριών τύπων φασματοσκοπίας

Οι οριζόντιες γραμμές δίνουν αντίστοιχα τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της βασικής ενεργειακής κατάστασης ( $E_0$ ) του ατόμου και της αντίστοιχης διεγερμένης μορφής ( $E_i$  και  $E_j$ ,  $E_j > E_i$ ). Οι συνεχείς κάθετες γραμμές δείχνουν την

ενέργεια που αποβάλλεται ή προσροφάται, από το άτομο με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, ενώ οι διακεκομμένες κάθετες γραμμές την ενέργεια που προσροφάτε και δεν ανήκει στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, (π.χ. θερμική). Φυσικά, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία η οποία αποβάλλεται ή προσροφάτε ακολουθεί τη γνωστή εξίσωση του Planck,  $E = h\nu$ , όπου  $h$  είναι η σταθερά του Planck,  $\nu$  η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και  $E$  η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων του ατόμου.

Η χρήση της ατομικής φασματοσκοπίας στη χημική ανάλυση ρουτίνας μπορεί να γίνει και χωρίς τη γνώση της θεωρίας στην οποία βασίζεται. Γενικά η αρχή πάνω στην οποία βασίζεται η ατομική φασματομετρία εκπομπής και απορρόφησης μπορεί να αποδοθεί συνοπτικά και με το *σχήμα 1.2*.



**Σχήμα 1.2** Αρχή της ατομικής φασματοσκοπίας

Στο σχήμα αυτό θεωρούμε ένα νέφος από άτομα του στοιχείου A είναι ελεύθερα από κάθε δεσμό. Αν σε αυτό το νέφος δοθεί ενέργεια, με μορφή π.χ. θερμότητας, μερικά από τα άτομα του A θα μεταπηδήσουν (ουσιαστικά τα ηλεκτρόνια του A) σε υψηλότερες στάθμες ενέργειας  $E_i$  και  $E_j$ , από τη βασική  $E_0$ . Η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, μιας ορισμένης συχνότητας ( $\nu$ ) σε μια ορισμένη θερμοκρασία είναι ένα μέτρο του αριθμού των ατόμων που έχουν διεγερθεί και συνεπώς του ολικού αριθμού των ατόμων στο χώρο του νέφους των ατόμων. Αν η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ενισχυθεί και μετρηθεί με ένα κατάλληλο σύστημα ( $\Gamma$ ), τότε η όλη διάταξη αποτελεί την αρχή της Φασματομετρίας Ατομικής Εκπομπής (ΦΑΕ). Αν όμως προσπέσει στο νέφος των ατόμων μία ακτινοβολία, της ίδιας συχνότητας  $\nu$ , τότε η απορρόφηση της ακτινοβολίας αποτελεί πάλι ένα μέτρο της συγκεντρώσεως των ατόμων στο χώρο του νέφους. Η διάταξη αυτή αποτελεί την αρχή της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (ΦΑΑ). Όταν η ακτινοβολία προσπίπτει

από πλάγια κατεύθυνση, έστω  $B'$ , τότε ενδέχεται το φωτομετρικό σύστημα να μετρήσει την ένταση μιας άλλης συχνότητας, έστω  $\nu'$ , οπότε η ένταση της ακτινοβολίας αυτής αποτελεί ένα επίσης μέτρο του αριθμού των ατόμων  $A$  και η όλη διάταξη αποτελεί τη Φασματομετρία Ατομικού Φθορισμού (ΦΑΦ). Επομένως, η ατομική φασματοσκοπία περιλαμβάνει, όπως προαναφέρθηκε, τρεις τεχνικές, την Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής, την Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης και τη Φασματομετρία Ατομικού Φθορισμού.

Αν υποθεθεί ότι το προηγούμενο νέφος ατόμων βρίσκεται σε θερμοκρασία  $T$ , τότε μια συγκεκριμένη φασματική γραμμή θα οφείλεται στην μετάπτωση του ατόμου από τη διεγερμένη κατάσταση  $E_i$  στη βασική  $E_o$ , στη βασική δηλαδή κατάστασή του. Ο αριθμός των ατόμων που βρίσκονται στις δύο καταστάσεις  $N_i$  και  $N_o$  δίνεται από τις σχέσεις (A.1) και (A.2) αντίστοιχα, όπου  $c$  μια σταθερά ανεξάρτητη της ενέργειας,  $k$  η σταθερά του Boltzmann,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία  $P_i$  και  $P_o$  τα αντίστοιχα στατιστικά βάρη των δύο ενεργειακών καταστάσεων (statistical weights), ο λόγος  $P_i/P_o$  δηλώνει την πιθανότητα που έχει ένα άτομο να βρίσκεται στη στάθμη στη διεγερμένη κατάσταση ή στη βασική στη θερμοκρασία  $T$ .

$$N_i = c P_i^{-E_i/kT} \quad (A.1)$$

$$N_o = c P_o^{-E_o/kT} \quad (A.2)$$

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό, ότι σημασία στην επιλογή μιας τεχνικής έχει ο λόγος  $\frac{N_i}{N_o}$  ο οποίος δίνεται από τη σχέση (A.3). Η σχέση αυτή προκύπτει από το συνδυασμό των (A.1), (A.2) και της εξίσωσης του Planck.

$$\frac{N_i}{N_o} = \left( \frac{P_i}{P_o} \right)^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (A.3)$$

Ο λόγος  $\frac{P_i}{P_o}$  υπολογίζεται θεωρητικά (Russel - Saunders coupling ή LS coupling) και δίνεται σε πίνακες (Πίνακας A.1). Είναι φανερό ότι για όλες σχεδόν τις περιπτώσεις τα άτομα που βρίσκονται στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση αποτελούν ένα μικρό ποσοστό του συνολικού αριθμού των ατόμων στη θερμοκρασία των συμβατικών φλογών. Το ποσοστό αυτό είναι ικανοποιητικό για να γίνει ο προσδιορισμός των αλκαλιμετάλλων με τη μέτρηση της εκπομπής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε θερμοκρασία κοινής φλόγας ( $\sim 2000$  °K), ενώ για τα υπόλοιπα στοιχεία απαιτούνται πολύ υψηλότερες θερ-

μοκρασίες για να παρατηρηθεί το ίδιο αποτέλεσμα. Αυτό εξηγεί γιατί η ΦΑΑ υιοθετήθηκε από όλα τα αναλυτικά εργαστήρια για την ιχνοανάλυση και εκτοπίστηκε μερικώς από την τεχνική του ICP. Ένας άλλος παράγοντας που υπεισέρχεται στην εκτίμηση της τιμής  $N_0$ , είναι ο βαθμός ιονισμού των ατόμων στις θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται και θα γίνει μια περιληπτική αναφορά στο κεφάλαιο των ιονικών παρεμποδίσεων.

**Πίνακας Α.1** Τιμές  $P_i/P_0$  υπολογίζεται θεωρητικά

Γραμμή συντονισμού (nm)		$P_i/P_0$	$N_i/N_0$			
			$T=2000^\circ\text{K}$	$T=3000^\circ\text{K}$	$T=4000^\circ\text{K}$	$T=5000^\circ\text{K}$
Cs	852,1	2	$4,44 \times 10^{-4}$	$7,24 \times 10^{-3}$	$2,98 \times 10^{-2}$	$6,82 \times 10^{-2}$
Na	589,0	2	$9,86 \times 10^{-6}$	$5,88 \times 10^{-4}$	$4,44 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^{-2}$
Ca	422,7	2	$1,10 \times 10^{-7}$	$3,69 \times 10^{-5}$	$6,03 \times 10^{-4}$	$3,33 \times 10^{-3}$
Zn	213,9	2	$7,29 \times 10^{-15}$	$5,58 \times 10^{-10}$	$1,48 \times 10^{-6}$	$4,32 \times 10^{-6}$

**Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής** βασίζεται στην αυθόρμητη εκπομπή μιας ακτινοβολίας από άτομα τα οποία βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση και η ένταση της ακτινοβολίας αυτής δίνεται από την εξίσωση Α.4

$$I_{em} = A_{ji} h \nu_{ji} N_j \quad (\text{Α.4})$$

Όπου  $I_{em}$  : η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας

$A_{ji}$  : η πιθανότητα μετάπτωσης (transition probability)

$h$  : σταθερά του Planck

$\nu_{ji}$  : η συχνότητα της ακτινοβολίας και

$N_j$  : ο αριθμός των ατόμων στην διεγερμένη κατάσταση

Από την εξίσωση Α.4 φαίνεται ότι η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι γραμμική εξάρτηση του αριθμού των διεγερμένων ατόμων και συνεπώς του συνολικού αριθμού των ατόμων στο ατομικό νέφος.

Η απορρόφησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τα άτομα ονομάζεται **ατομική απορρόφηση** (atomic absorption). Είναι γνωστό ότι ένα άτομο διαθέτει διάφορες ενεργειακές καταστάσεις / επίπεδα. Για να συμβεί ατομική απορρόφηση πρέπει στα άτομα που βρίσκονται στη βασική ενεργειακή τους κατάσταση να προσπέσει ακτινοβολία ορισμένης συχνότητας (ενέργειας). Η ακτινοβολία όταν εξέρχεται από το νέφος των ατόμων έχει μικρότερη ένταση

από την αρχική. Η ελάττωση της έντασης συνδέεται με την έννοια της ατομικής απορρόφησης σύμφωνα με τη σχέση A.5, η οποία είναι ανάλογη της εξίσωσης των Beer - Lambert.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = K_v \beta \log e = 0,4343 K_v \beta \quad (\text{A.5})$$

Όπου A : η ατομική απορρόφηση

$I_0$  : η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

I : η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας

$K_v$  : είναι ένας συντελεστής ανάλογος του αριθμού των ατόμων ανά μονάδα όγκου

$\beta$  : το μήκος που διασχίζει η ακτινοβολία μέσα από το ομοιογενές ατομικό νέφος

Σύμφωνα με τη σχέση A.5 η ατομική απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων στο ατομικό νέφος και συνεπώς ανάλογη με τη συγκέντρωση του στοιχείου στο διάλυμα από το οποίο δημιουργήθηκε το ατομικό νέφος.

Στην ατομική φασματοσκοπία φθορισμού (atomic fluorescence spectroscopy) μια πηγή εκπομπής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας υψηλής έντασης εστιάζεται στο ατομικό νέφος. Τα άτομα διεγείρονται και με τη σειρά τους εκπέμπουν ακτινοβολία προς όλες τις κατευθύνσεις. Ο ανιχνευτής βρίσκεται σε κάθετη θέση προς την πορεία της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και η ένταση της ακτινοβολίας φθορισμού δίνεται από τη σχέση A.6.

$$I_f = k \Phi I_0 C \quad (\text{A.6})$$

Όπου  $I_f$  : ένταση της ακτινοβολίας φθορισμού

k : είναι μια σταθερά

$\Phi$  : κβαντική απόδοση (quantum efficiency), ο λόγος του αριθμού των ατόμων τα οποία φθορίζουν προς τον αριθμό των ατόμων τα οποία βρίσκονται στη βασική τους ενεργειακή κατάσταση και προσπίπτει η αρχική ακτινοβολία.

$I_0$  : Η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και

C : Η συγκέντρωση των ατόμων στο ατομικό νέφος.