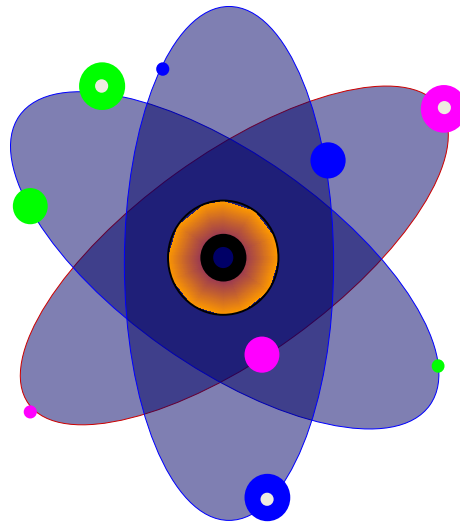


Φασματομετρία ατομικής εκπομπής (φλογοφωτομετρία) & Ατομικής Απορρόφησης



Ατομική Φασματομετρία

Ατομική Φασματομετρία:

Αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με άτομα →

ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

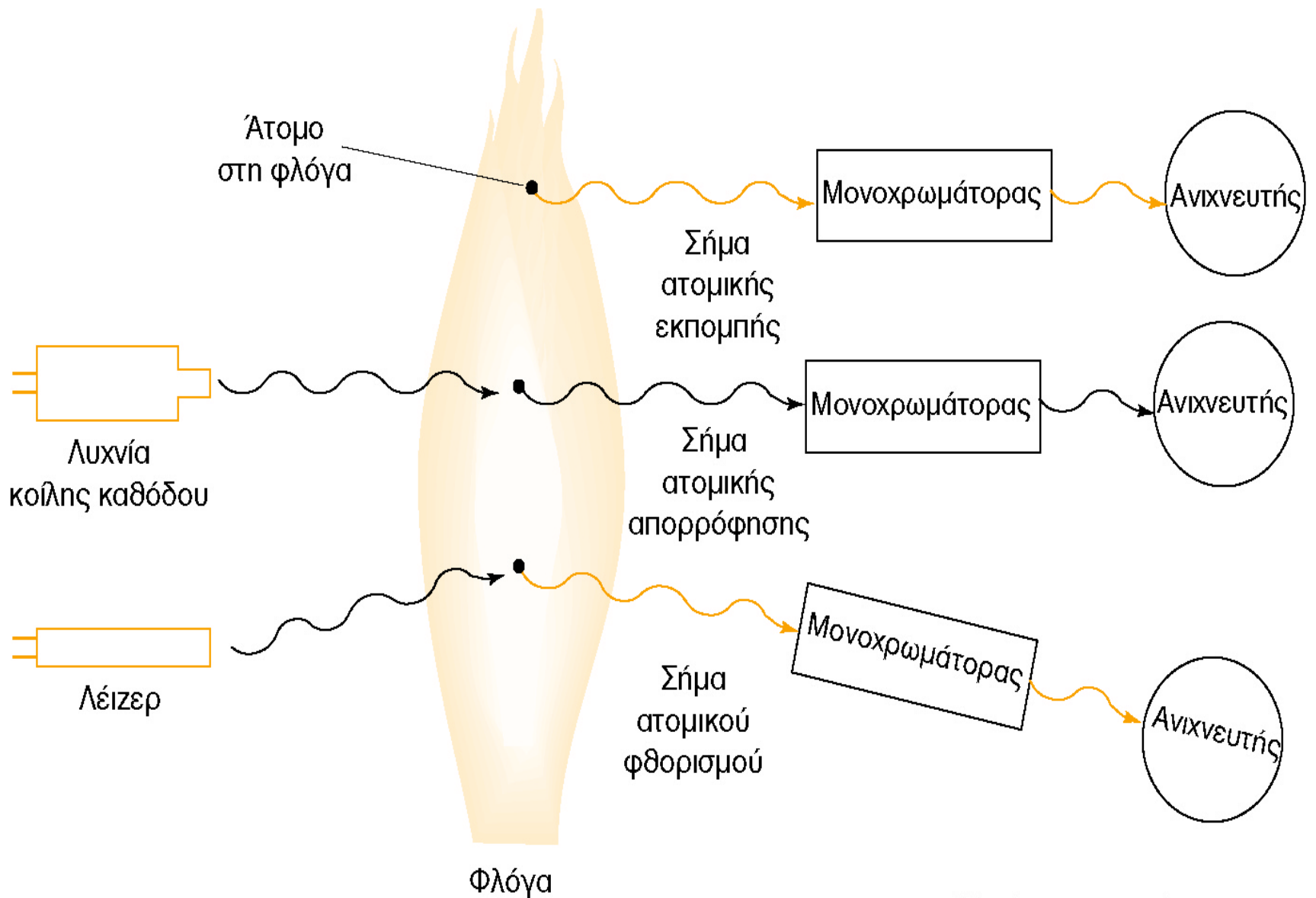
Το δείγμα εκτίθεται σε **θερμική** ή **ηλεκτρική** ενέργεια:

→ **Εξαέρωση**

→ **Ατομοποίηση**

- Διέγερση με επιπλέον ενέργεια και **εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας (AES)**
- **Απορρόφηση μονοχρωματικής ακτινοβολίας (AAS)**
- Διέγερση με τη βοήθεια ακτινοβολίας και **εκπομπή ατομικού φθορισμού (AFS)**

Φαινόμενα



ΦΛΟΓΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ AES

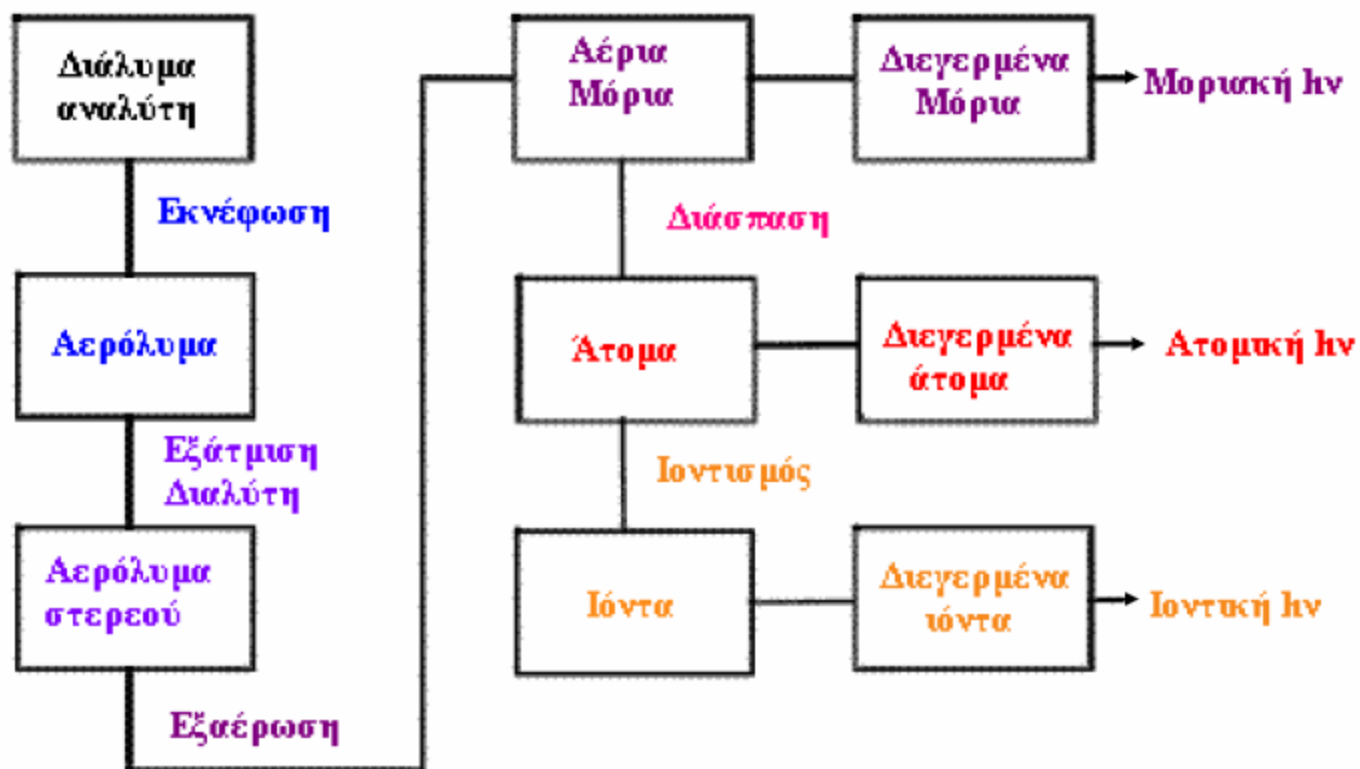
- Μέτρηση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τα άτομα όταν βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις.

Φαινόμενα φλογοφωτομετρίας (ΦΦ)

Κατά τον ψεκασμό διαλύματος (αερολύματος) ενώσεως (συνήθως μεταλλοϊόντος) εντός φλόγας λαμβάνουν χώρα ταχύτατα τα εξής φαινόμενα:

- 1. Εξάτμιση του διαλύτη (H_2O)
- 2. Τήξη και εξαέρωση της ενώσεως
- 3. Ατομοποίηση (το δείγμα μετατρέπεται σε άτομα)
- 4. Διέγερση και ιοντισμός ορισμένων ατόμων
- 5. Αποδιέγερση και εκπομπή ακτινοβολίας

Διεργασίες



Παρατηρήσεις

- Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι **χαρακτηριστικού μήκους κύματος (χρώματος)** του στοιχείου που διεγείρεται.
- Η **ποιοτική ανάλυση** βασίζεται στη **μέτρηση του μήκους κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας**.
- Η **ποσοτική ανάλυση** βασίζεται στη **μέτρηση της ισχύος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας**.
- Η ισχύς εξαρτάται από το **κλάσμα των διεγερμένων ατόμων προς τα σταθερά άτομα (N_{Δ}/N_0)** ο οποίος είναι ελάχιστος και εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία της φλόγας.
- Ο **ιοντισμός** μεταβάλλει το πλήθος των σταθερών ατόμων και επηρεάζει την ποσοτικοποίηση.

- Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ευνοείται η ατομοποίηση ενώ σε υψηλότερες η διέγερση και ο ιοντισμός.
- Μεταβολές θερμοκρασίας μεταβάλλουν τον ρυθμό και βαθμό εξελίξεως όλων των φαινομένων.
- Η θερμοκρασία της φλόγας δεν είναι απαραίτητως κατάλληλη για να επιφέρει διέγερση ατόμων.
- Η μέθοδος εφαρμόζεται μόνο για την ανάλυση στοιχείων των οποίων τα άτομα διαθέτουν μικρή ενέργεια ιοντισμού (EI).
- Αναλύονται αλκάλια και αλκαλικές γαίες που εκπέμπουν ορατή ακτινοβολία συγκεκριμένου χρώματος.

Ρυθμιστές ιοντισμού

Τα άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου μπορεί να υποστούν ιοντισμό (μη αντιστρεπτό φαινόμενο) πέρα από τη διέγερση. Τότε το N_0 μειώνεται, το κλάσμα αυξάνεται και έχω σφάλμα με την ποσοτικοποίηση. Ο ιοντισμός δεν γίνεται ομοιόμορφα σε όλα τα πρότυπα και δείγματα.

Λύσεις:

1. Ελάττωση $\theta_{\text{φλόγας}}$
2. Επιλογή ενός στοιχείου που είναι πιο ηλεκτροθετικό-χαμηλότερη ενέργεια ιοντισμού (EI)- από αυτή του μελετούμενου. Το στοιχείο αυτό **προστίθεται σε περίσσεια** σε όλα τα διαλύματα, λέγεται **ρυθμιστής ιοντισμού** και ιοντίζεται εκλεκτικά έναντι του μελετούμενου.

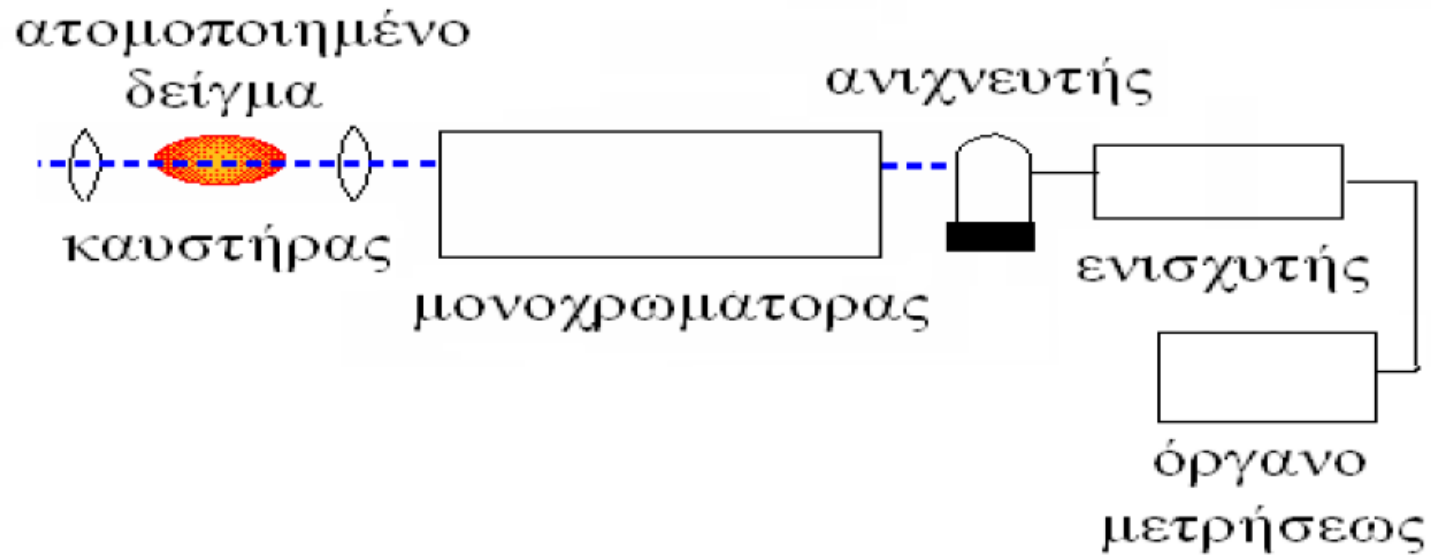
Πχ. Προσθήκη K ως ρυθμιστή ιοντισμού σε μέτρηση Na. (τα στοιχεία βρίσκονται σε αέρια κατάσταση στο περιβάλλον της φλόγας)



Element	Emission Wavelength (nm)	Flame Colour
Sodium (Na)	589	Yellow
Potassium (K)	766	Violet
Barium (Ba)	554	Lime Green
Calcium (Ca)	622*	Orange
Lithium (Li)	670	Red

*Note: Calcium is measured by using the calcium hydroxide band emission at 622nm as the Calcium main atomic emission occurs at 423nm.

Σχήμα φλογοφωτομέτρου και αρχή μεθόδου





Flame Photometer

Πηγή ατομοποίησης

Πηγές που χρησιμοποιούνται για ατομοποίηση:

- Φλόγα
- Ηλεκτρικά θερμαινόμενος φούρνος γραφίτη
- Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού
- Ηλεκτρικό τόξο ή σπινθήρας εκκένωσης συνεχούς ή εναλλασσόμενου ρεύματος

- Η φλόγα έχει ένα **εύρος ενεργειών**
- Η ενέργεια απορροφάται από τα στοιχεία που θέλουμε να προσδιορίσουμε αλλά δεν μπορούμε να την μετρήσουμε (δεν είναι ποσοτικό φαινόμενο).
- Μετράμε την **ενέργεια που εκπέμπεται κατά την αποδιέγερση** (φωταύγεια σε συγκεκριμένο λ—εκλεκτικότητα μεθόδου). Τη μετράμε ως ισχύ (ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας) σε κάποιο σημείο γύρω από τον καυστήρα (ανιχνευτής).

Κίτρινη φλόγα Na



Θερμοκρασία φλόγας **450-600 °C**

- Το είδος του καυσίμου (H_2 , C_2H_2 , κλπ.) και του οξειδωτικού (αέρας, O_2 , κλπ.)
- Την αναλογία του καυσίμου και του οξειδωτικού όπως και την ταχύτητα ροής τους.
- Τον τύπο του καυστήρα (ολικής καταναλώσεως ή προαναμείξεως).

Περίσσεια οξειδωτικού – οξειδωτική φλόγα – μπλε χρώμα

- Η $\Theta_{\text{φλόγας}}$ πρέπει να είναι σταθερή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

Κατανομή Boltzmann:

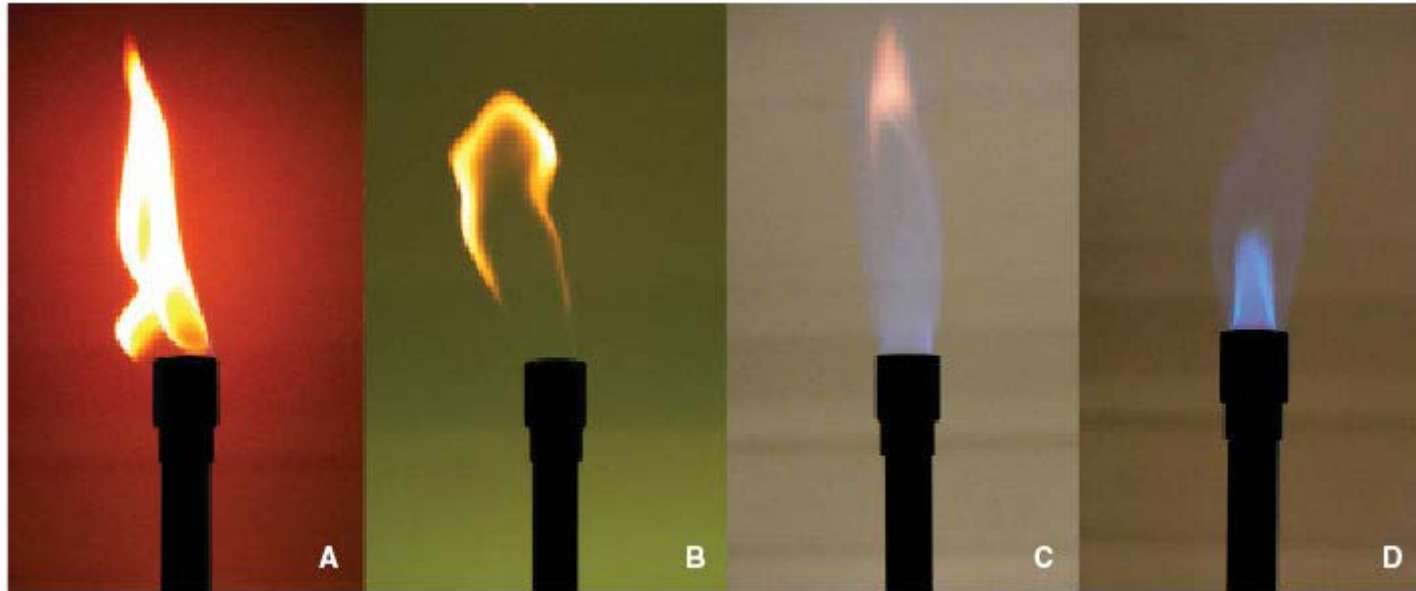
Σταθερό κλάσμα
Επηρεάζει την ποσοτικοποίηση

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{g_j}{g_o} \exp\left(-\frac{\Delta E_j}{kT}\right)$$

Ο λόγος N_j/N_o :

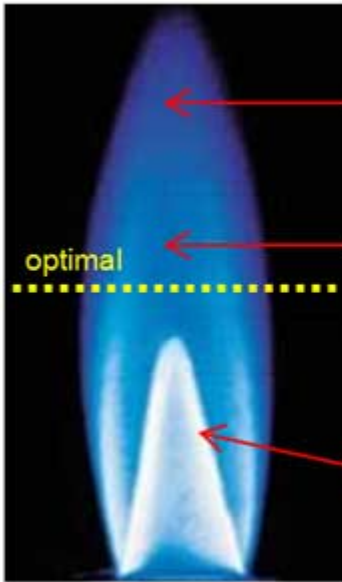
- Αυξάνεται με αύξηση της T
- Μειώνεται εκθετικά με ελάττωση του λ

Οξειδωτική/Αναγωγική φλόγα



1 Four different flame qualities are present, ranging from the most fuel rich (reductive) on the left to the most oxygen rich (oxidative) on the far right with intermediates between the two.





Post-Combustion Zone

Main Reaction "Luminous" Zone

Pre-Combustion "Reducing" Zone

Προκατεργασία δείγματος

- Άλατα στοιχείων.
- Επεξεργασία τροφίμου για απελευθέρωση στοιχείων ως άλατα – υγρή χώνευση

AAS vs AES

- <https://youtu.be/-fCX80FBO-A?t=15> (AAS)
- <https://youtu.be/ShAFQ4ZX7A?t=14> (AES)

Τυπολόγιο

- Ο νόμος της ΦΦ αποδεικνύεται όπως και της φθορισμομετρίας και προέρχεται από τον νόμο Beer-Lambert.
- $P_{\text{φωτ}} = kC$
- Για να ισχύσει η γραμμική αυτή συνάρτηση θέλουμε **πολύ αραιά διαλύματα**

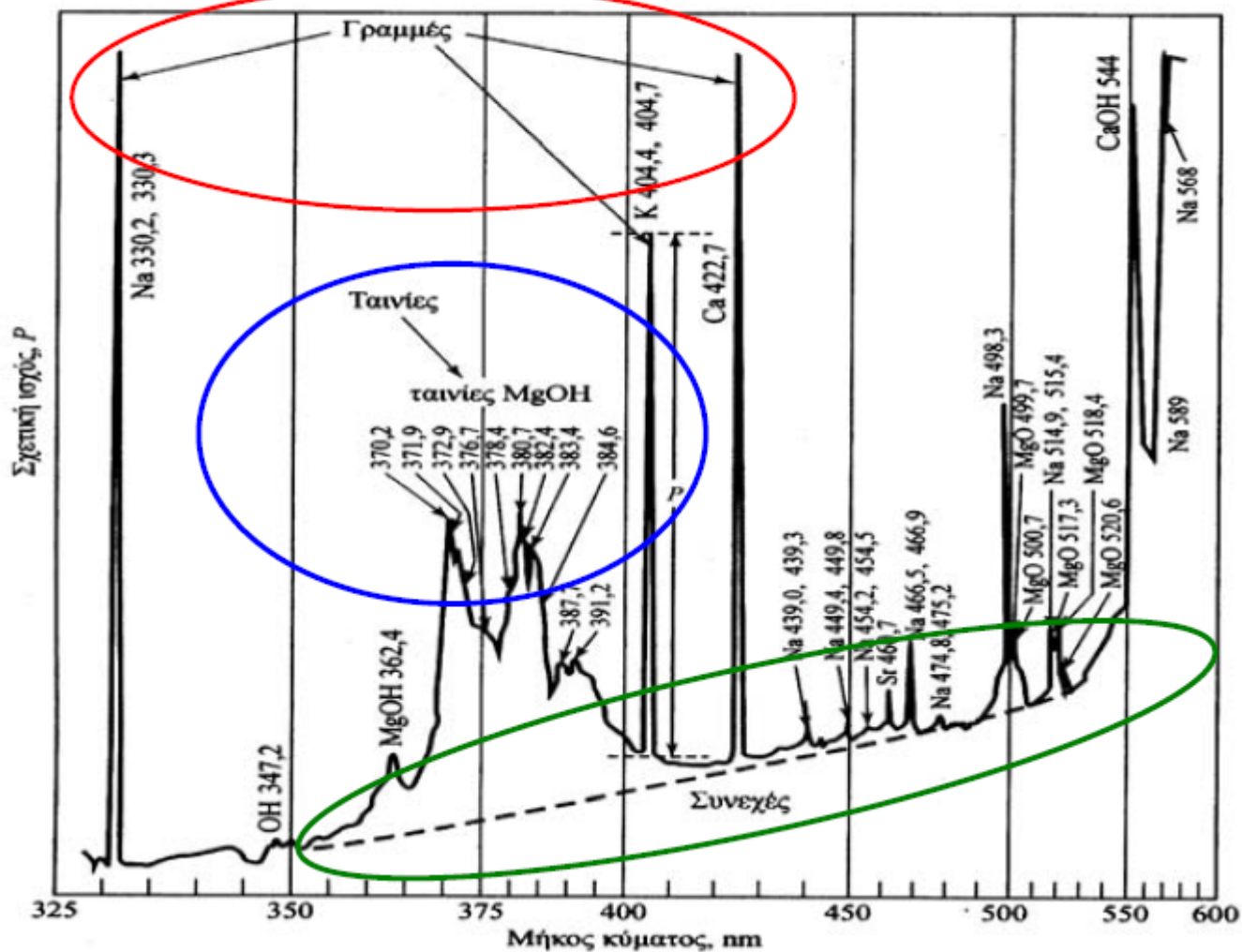
Το k εξαρτάται από

- Φύση του δείγματος
- N_{δ}/N_0
- Γεωμετρικά χαρακτηριστικά καυστήρα (κυψελίδα)

Παρεμποδίσεις

- Φασματικές
- Φυσικές
- Χημικές
- Ιοντισμού

ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ



Φλογοφωτομετρικός προσδιορισμός Να σε πόσιμο νερό

- Η μέθοδος εφαρμόζεται για την στοιχειακή ποσοτική ανάλυση και αφορά σε στοιχεία με πολύ μικρή ενέργεια ιοντισμού (ΕΙ) (αλκάλια και αλκαλικές γαίες).
- Στοιχειακή ανάλυση:
Ανίχνευση/προσδιορισμός στοιχείων (πχ τοξικά μέταλλα)

- Τυφλό: δις απεσταγμένο νερό (χωρίς ιόντα Na)
- 4 πρότυπα αυξανόμενων συγκεντρώσεων
- Ρυθμίζω την $P_{\text{φωταύγειας}}$ για το τυφλό και το πυκνό πρότυπο.
- Κάνουμε σχετική μέτρηση ισχύος. Δίνουμε δική μας κλίμακα 0 στο τυφλό, 100 στο πυκνό.
- Αποτελέσματα με πρότυπη καμπύλη αναφοράς και με excel.