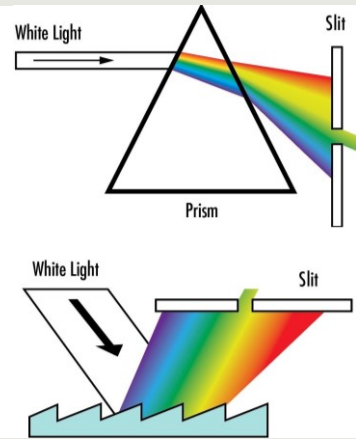


Ατομική Φασματομετρία

Δρ. Μάριος Κωστάκης



1

Φασματοχημικές Τεχνικές

- Φασματοσκοπία

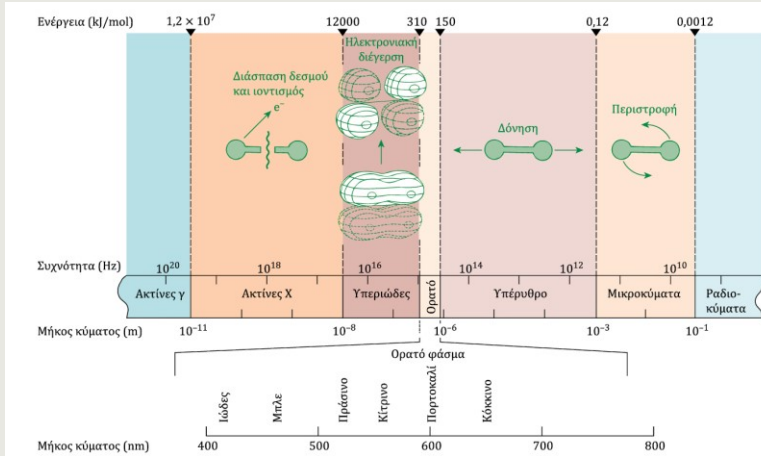
Η μελέτη της απορρόφησης και της εκπομπής του φωτός και άλλων ακτινοβολιών με την ύλη. Τα τελευταία χρόνια έχει επεκταθεί σε σωματίδια όπως ηλεκτρόνια, πρωτόνια κλπ.

- Φασματομετρία

Είναι η μέτρηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ του φωτός και της ύλης καθώς και των αντιδράσεων και η μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας και του μήκους κύματος. Με απλά λόγια είναι η μέτρηση και η μελέτη ενός συγκεκριμένου φάσματος για την ποσοτικοποίηση ή την ταυτοποίηση μιας ένωσης ή μιας κατηγορίας ενώσεων

2

Αλληλεπίδραση Φωτός και Ύλης

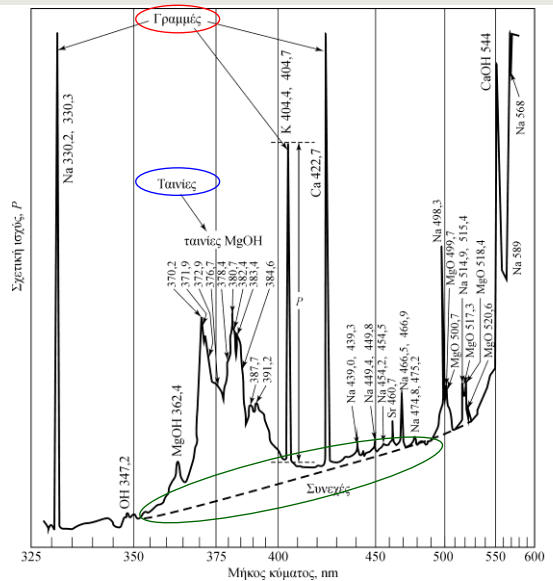


ΕΙΚΟΝΑ 18-2 Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα που δείχνει αντιπροσωπευτικές μοριακές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα όταν απορροφάται φως στη συγκεκριμένη περιοχή. Το ορατό φως καλύπτει τα μήκη κύματος στην περιοχή 380-780 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

3

Φάσμα Εκπομπής

- Φάσμα Εκπομπής δείγματος θαλασσινού ύδατος με φλόγα οξυγόνου-υδρογόνου.
- Γραμμωτά (Άτομα)
- Ταινιωτά (Μόρια ή ρίζες)
- Συνεχή (ακτινοβολία μέλανος σώματος, ακτινοβολία υποβάθρου, σωματίδια φλόγας)



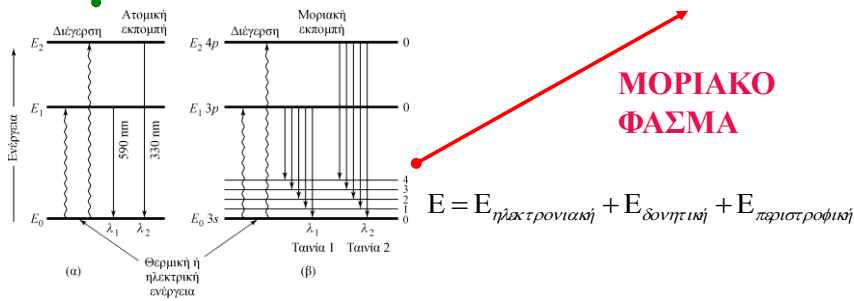
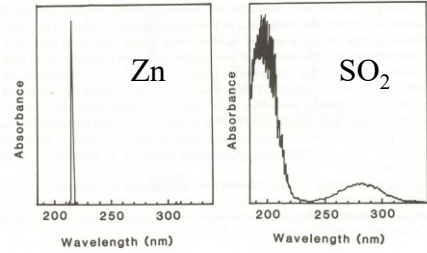
4

Ατομικό Φάσμα vs Μοριακό Φάσμα

ΑΤΟΜΙΚΟ ΦΑΣΜΑ

$$\lambda_1 = \frac{hc}{(E_1 - E_0)}$$

$$\lambda_2 < \lambda_1$$



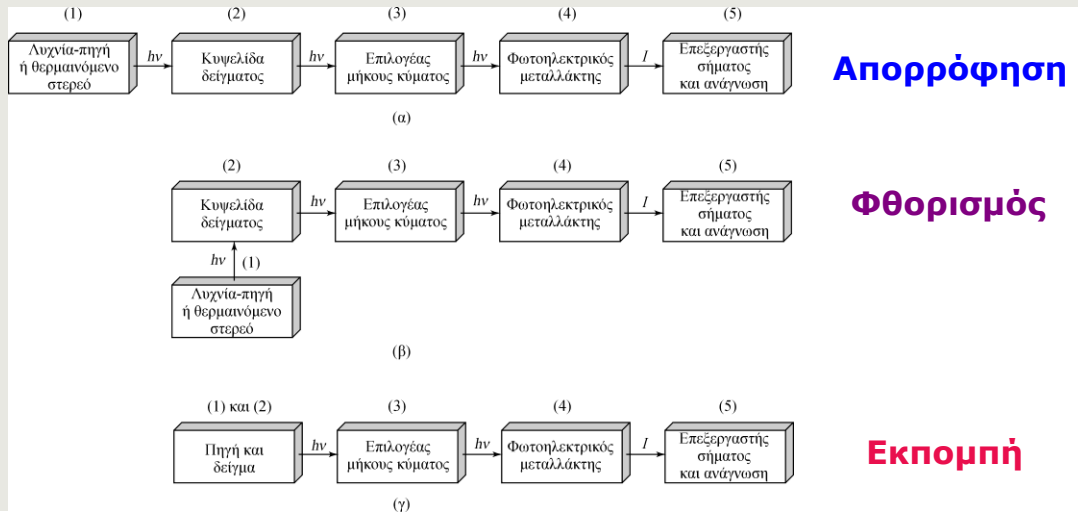
ΜΟΡΙΑΚΟ ΦΑΣΜΑ

5

Ποια είναι τα μέρη των φασματομετρικών τεχνικών;

6

Ποια είναι τα μέρη των φασματομετρικών τεχνικών;



7

Ατομική Φασματομετρία

8

Ατομική Φασματομετρία

Αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με **άτομα** στην αεριώδη κατάσταση ή σε στοιχειακά ιόντα

ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ:

Προσδιορισμός της συγκέντρωσης σε διάλυμα ή περιεκτικότητας σε στερεό δείγμα στοιχείων

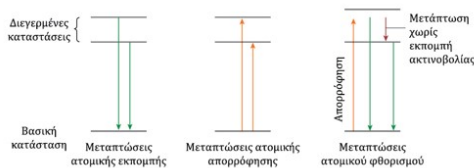
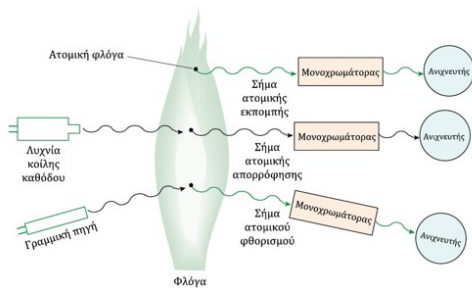
Το δείγμα εκτίθεται σε **θερμική** ή **ηλεκτρική** ενέργεια:

→ **Εξαέρωση**

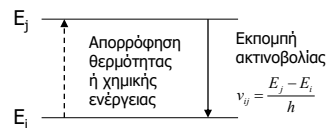
→ **Ατομοποίηση**

9

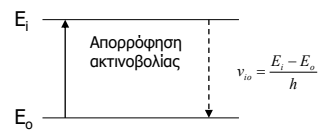
Τύποι Ατομικής Φασματομετρίας



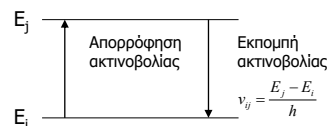
Εκπομπή (AES) από θερμικά διεγερμένες καταστάσεις



Απορρόφηση (AAS) από οξείες γραμμές από λυχνία κοίλης καθόδου

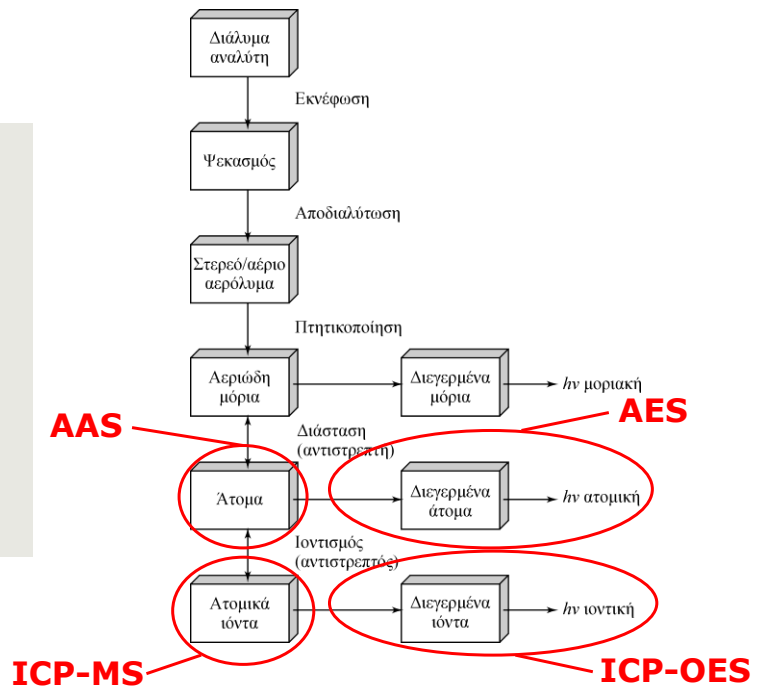


Φθορισμός (AFS) από απορρόφηση ισχυρής πηγής γραμμικής ακτινοβολίας



10

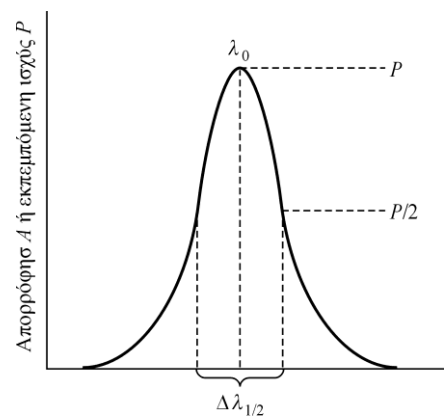
Διεργασίες



11

Διεύρυνση Ατομικών Γραμμών

- ΦΥΣΙΚΗ ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ
- ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ DOPPLER
- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΙΕΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΟΥΣΕΩΝ (LORENTZ)
- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ZEEMAN)



12

ΦΥΣΙΚΗ ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ

Αρχή απροσδιοριστίας του Heisenberg, $\Delta t \geq 1/\Delta \nu$

Παράδειγμα:

Ο μέσος χρόνος ζωής μια διεγερμένης κατάστασης ατμού Hg, που προκύπτει με ακτινοβόληση στα 257,3 nm, είναι 2×10^{-8} s.

Να υπολογιστεί προσεγγιστικά το εύρος της γραμμής φθορισμού που παράγεται.

$$\Delta \nu \cdot \Delta t \geq 1, \Delta t = 2 \times 10^{-8} \text{ s} \Rightarrow \Delta \nu = 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}.$$

Όμως $\nu = c/\lambda$ και με διαφόριση: $d\nu = -c \, d\lambda / \lambda^2$

Αν υποθέσουμε ότι $d\nu \approx \Delta \nu$ και $d\lambda \approx \Delta \lambda_{1/2}$

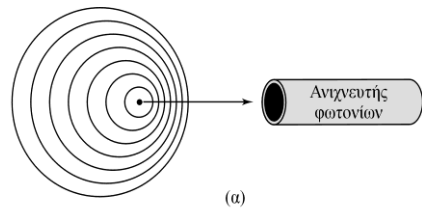
τότε

$$|\Delta \lambda_{1/2}| = \frac{\lambda^2 \Delta \nu}{c} = 1,1 \times 10^{-14} \text{ m} = 1,1 \times 10^{-4} \text{ \AA} = 0,011 \text{ pm}$$

13

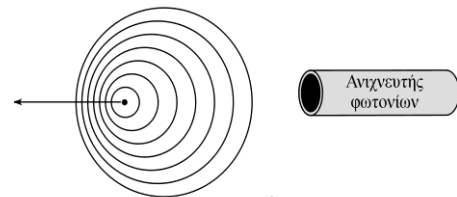
Φαινόμενο Doppler

α) Άτομο κινούμενο με την κατεύθυνση της εισερχόμενης ακτινοβολίας βλέπει τα κυματικά μέτωπα συχνότερα και έτσι απορροφά ακτινοβολία, η οποία στην πραγματικότητα έχει υψηλότερη συχνότητα



(α)

β) Άτομο κινούμενο αντίθετα προς την κατεύθυνση της εισερχόμενης ακτινοβολίας βλέπει τα κυματικά μέτωπα αραιότερα και έτσι απορροφά ακτινοβολία, η οποία στην πραγματικότητα έχει χαμηλότερη συχνότητα



(β)

14

ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ ΟΦΕΙΛΟΜΕΝΗ ΣΤΗΝ ΠΙΕΣΗ (ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ LORENTZ)

- Τα άτομα που εκπέμπουν ή απορροφούν συγκρούονται μεταξύ τους.
- Οι κρούσεις αυτές ή η πίεση προκαλούν μικρές μεταβολές στην ενέργεια των βασικών ενεργειακών καταστάσεων.
- Φλόγα: τα άτομα του αναλύτη συγκρούονται με διάφορα προϊόντα καύσης
- Λυχνίες HCL ή EDL (AAS): Συγκρούσεις μεταξύ ομοίων ατόμων
- Διεύρυνση της τάξης μερικών pm

15

Διεύρυνση φασματικών γραμμών κατά Doppler ($\Delta\lambda_D$) και κατά Lorentz ($\Delta\lambda_L$)

Element	Wavelength (nm)	$\Delta\lambda_D$ (pm)		$\Delta\lambda_L$ (pm)	
		2000 K	3000 K	2000 K	3000 K
Barium	553.56	1.5	1.8	3.2	2.6
Calcium	422.67	2.1	2.6	1.5	1.2
Cobalt	338.29	1.0	1.3	1.5	1.2
Copper	324.75	1.3	1.6	0.9	0.7
Gold	267.59	0.6	0.7	–	–
Iron	371.99	1.6	1.9	1.3	1.0
Magnesium	285.21	1.8	2.3	–	–
Silver	328.07	1.0	1.2	1.5	1.3
Sodium	589.00	3.9	4.8	3.2	2.7
Vanadium	437.92	2.0	2.4	–	–
Zinc	213.86	0.8	1.0	–	–

16

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

Κατανομή Boltzmann:

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

N_j : αριθμός ατόμων στην διεγερμένη κατάσταση
 N_0 : αριθμός ατόμων στην θεμελιώδη κατάσταση
 ΔE_j : Διαφορά Ενέργειας μεταξύ διεγερμένης και θεμελιώδους κατάστασης (σε joule)
 T : Θερμοκρασία

Ο λόγος N_j/N_0 :

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

17

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

Η ευαισθησία των μεθόδων ΑΕ αυξάνεται όσο το λ είναι μεγαλύτερο (αλκάλια και αλκαλικές γαίες)

Στοιχείο	Γραμμή συν/σμού (nm)	$\frac{g_j}{g_0}$	Ενέργεια διεγέρσεως (eV)	N_j/N_0		
				2000K	3000K	4000K
Cs	852,1	2	1,46	$4,44 \times 10^{-4}$	$7,24 \times 10^{-3}$	$2,98 \times 10^{-2}$
Na	589,0	2	2,11	$9,86 \times 10^{-6}$	$5,88 \times 10^{-4}$	$4,44 \times 10^{-3}$
Ca	422,7	3	2,93	$1,21 \times 10^{-7}$	$3,69 \times 10^{-5}$	$6,04 \times 10^{-4}$
Zn	213,9	3	5,80	$7,29 \times 10^{-15}$	$5,38 \times 10^{-10}$	$1,48 \times 10^{-7}$

1. $N_j \ll N_0$ ($N_j \rightarrow$ AES, ενώ $N_0 \rightarrow$ AAS, AFS)
2. Μικρή μεταβολή στην T επηρεάζει σημαντικά την ισχύ της ΑΕ: για το Na $\Delta T=10K \rightarrow \Delta N = +4\%$

18

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

- Στις τεχνικές AES απαιτείται αυστηρός έλεγχος T ατομοποίησης. Αυτό δεν είναι απαραίτητο στις τεχνικές AAS και AFS αφού αυτές βασίζονται στο >99,9% των ατόμων του αναλύτη
- Θεωρητικά μια τεχνική AA αναμένεται πιο ευαίσθητη από μια τεχνική ΑΕ. Αυτό αντισταθμίζεται από τις διαφορικές μετρήσεις που λαμβάνουν χώρα στην AA ($A = \log I_0 - \log I$) οπότε αναμένονται μεγαλύτερα σχετικά σφάλματα. Οι τεχνικές AA και ΑΕ είναι συμπληρωματικές. Από θεωρητικής απόψεως, αναμένεται η AFS να είναι η πλέον ευαίσθητη.

19

Ατομοποιητές

Τύπος Ατομοποιητή	Τυπικές Θερμοκρασίες Ατομοποίησης (°C)
Φλόγα	1700-3150
Ηλεκτρικά Θερμαινόμενος φούρνος Γραφίτη	1200-3000
Επαγωγικά Συζευγμένο πλάσμα Αργού (ICP)	4000-6000
Επαγόμενο Πλάσμα με μικροκύματα (MIP ή MP)	2000-3000
Ηλεκτρικό Τόξο	4000-5000
Ηλεκτρικός Σπιθνήρας Εκκένωσης	40000 (;)

20

ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης
(AAS: FAAS, ETAAS, HGAAS, CVAAS, κ.ά.)

Φλογοφωτομετρία Ατομικής Εκπομπής
(FAES)

Ατομικός Φθορισμός (AFS)

Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES)

Φασματομετρία ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)

21

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ AAS

22

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ BEER ΣΤΗΝ AAS

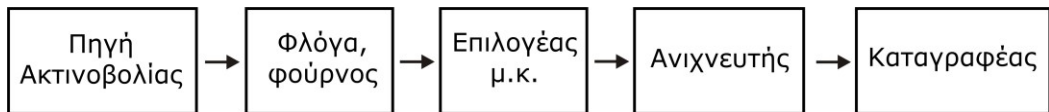
$$A = -\log T = -\log(P/P_0) = 0.434k_v b =$$

$$= k' \cdot b \cdot N = k'' \cdot c$$

Σχετικές μετρήσεις – Καμπύλη αναφοράς

Χαρακτηριστική C_0 ή m_0 (1% A ή 0.0044)

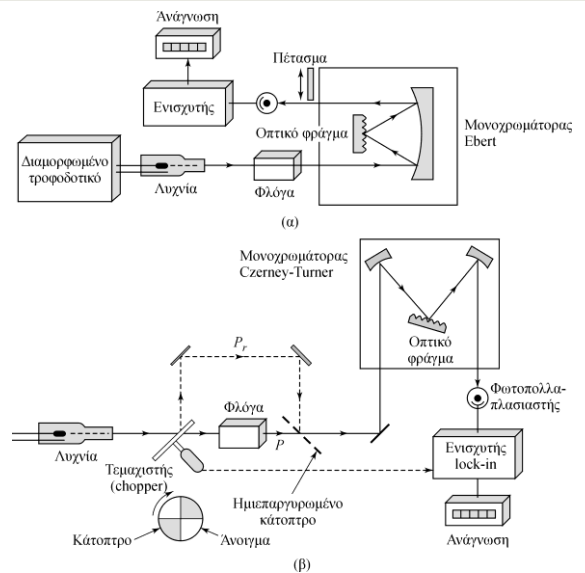
Διάταξη οργάνων AAS



23

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ AAS

- Φασματόμετρο Απλής Δέσμης
- Φασματόμετρο Διπλής Δέσμης



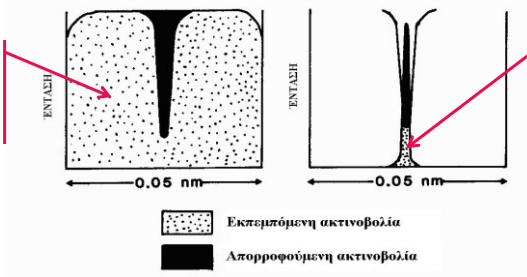
24

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ AAS Πηγές Ακτινοβολίας

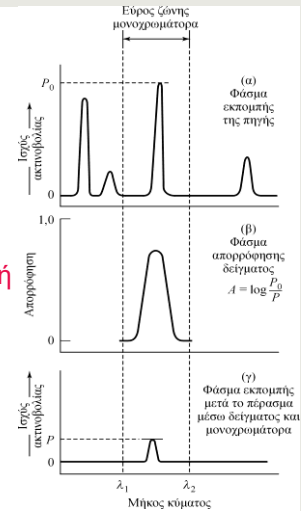
Γραμμικές πηγές :

- ✓ Δεν απαιτείται μονοχρωμάτορας υψηλής διακριτικής ικανότητας
- ✓ Αυξημένη ευαισθησία και ακρίβεια, μεγαλύτερη γραμμικότητα
- ✓ Γραμμές εκπομπής στενότερες από αυτές της απορρόφησης (εύρος εκπεμπόμενης $h\nu$: 2-5nm)

Πηγή συνεχούς ακτινοβολίας



Γραμμική πηγή



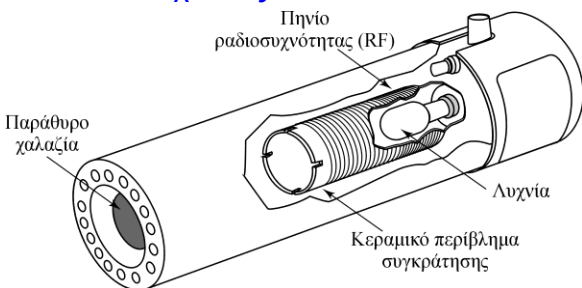
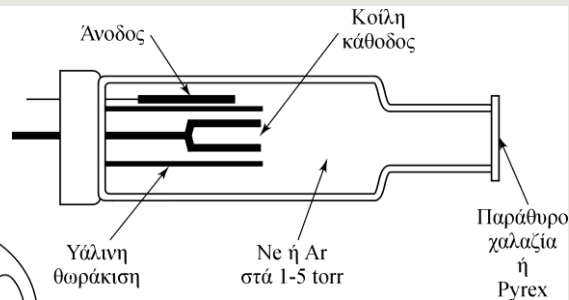
25

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ AAS Πηγές Ακτινοβολίας

Λυχνία Κοίλης Καθόδου

Hollow Cathode Lamp (HCL)

- Μονοστοιχειακές
- Πολυστοιχειακές



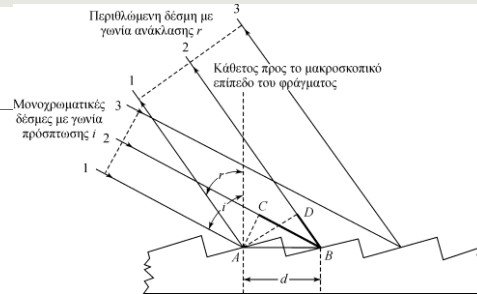
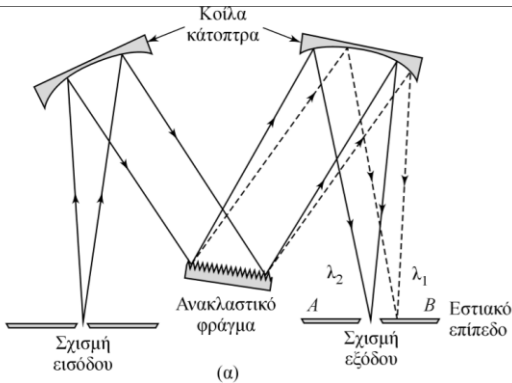
Λυχνία εκκενώσεως άνευ ηλεκτροδίων

Electrodeless Discharge Lamps (EDL)

26

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ ΑΑΣ Μονοχρωμάτορας

Μονοχρωμάτορας κλιμακωτού φράγματος περιθλάσης



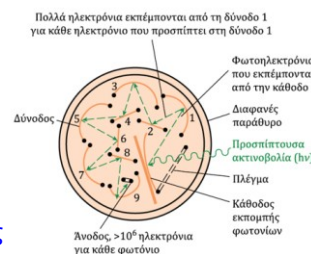
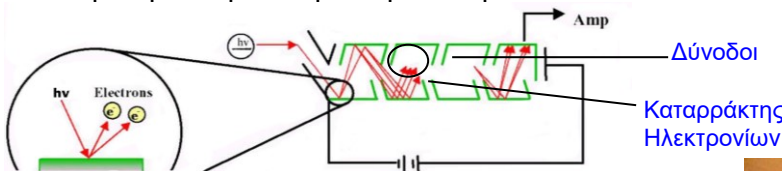
- Φασματική καθαρότητα
- Αντίστροφη γραμμική διασπορά, D^{-1} (nm/mm)
- Διακριτική ισχύς $R = (\lambda/\Delta\lambda) = nN$ (N:χαραγές/mm)

27

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ ΑΑΣ Μεταλλάκτες: Φωτομεταλλάκτες

Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο (Einstein, 1905):

Εκπομπή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια μετάλλων, όταν ακτινοβοληθούν με υπεριώδη ακτινοβολία



- Υψηλή ευαισθησία
- Μεγάλη ταχύτητα απόκρισης
- Μέτρηση $h\nu$ χαμηλής ισχύος (φωτοστεγανό διαμέρισμα)



28

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ με Φλόγα (FAAS)

29

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ με Φλόγα (FAAS)

The diagram illustrates the FAAS process. At the bottom, a sample solution (M^+X^-) is introduced into a flame through a nebulizer. The process involves atomization, evaporation, and dissociation of the sample into $M(g)$. In the flame, $M(g)$ can undergo oxidation to $MO(g)$ or $MOH(g)$, or ionization to $M^+(g) + e^-$. The diagram shows the following reactions and processes:

- Atomization:** $M^+X^- \rightarrow M(g) + X^-(g)$
- Evaporation:** $M(g) \rightarrow M^*(g)$
- Dissociation:** $MX(g) \rightarrow M^*(g) + X^-(g)$
- Oxidation:** $M(g) + O_2 \rightarrow MO(g)$ and $M(g) + OH \rightarrow MOH(g)$
- Ionization:** $M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-$
- Excitation and Emission:** $M^*(g) \rightarrow M^{**}(g) \rightarrow M^*(g) + h\nu$
- Relaxation and Spontaneous Emission:** $M^{**}(g) \rightarrow M^*(g) + h\nu$
- Resonance Transfer:** $M^*(g) + M(g) \rightarrow M^*(g) + M(g)$
- Collisional Deactivation:** $M^*(g) + M(g) \rightarrow M(g) + M(g)$
- Collisional Ionization:** $M^*(g) + M(g) \rightarrow M^+(g) + M(g)$

The diagram also shows the flame structure with the burner head, sample introduction, and the resulting flame. The flame is divided into three regions: (α) reducing flame, (β) stoichiometric flame, and (γ) oxidizing flame.

Φλόγες καύσεως: Η ατομοποίηση εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το χημικό περιβάλλον της φλόγας

- Οξειδωτική φλόγα (το καύσιμο σε έλλειμμα)
- Αναγωγική φλόγα (το καύσιμο σε περίσσια)
- Σε στοιχειομετρία

30

Τύποι Φλόγας - FAAS

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

ΦΛΟΓΑ ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟΥ – ΑΕΡΑ:

- ✓ Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη φλόγα
- ✓ Δεν απορροφά πάνω από τα 230 nm
- * Σχηματίζονται δύστηκτα οξειδία για 30 στοιχεία

ΦΛΟΓΑ ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟΥ – ΥΠΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ:

- ✓ Υψηλότερη θερμοκρασία
- ✓ Χρησιμοποιείται με αναγωγικό περιβάλλον
- ✓ Δεν σχηματίζονται οξειδία
- * Πολλά στοιχεία ιονίζονται
- * Ισχυρή εκπομπή σε πολλές περιοχές (335, 350-390 nm)

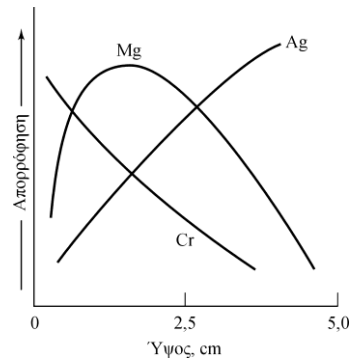
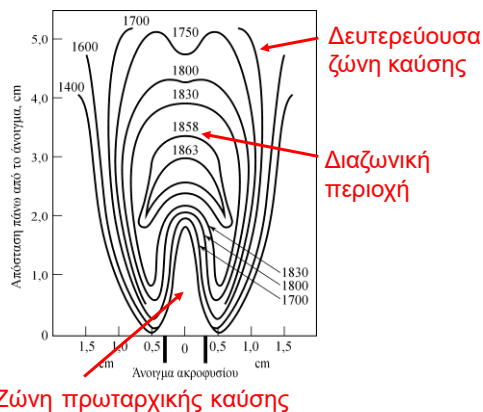
ΦΛΟΓΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ – ΑΕΡΑ:

- ✓ Υψηλότερη ευαισθησία για αλκάλια και κασσίτερο
- ✓ Υψηλή διαπερατότητα μέχρι τα 200 nm
- * Χαμηλότερη θ, υψηλή ταχύτητα καύσης, παρεμποδίσεις

31

ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

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

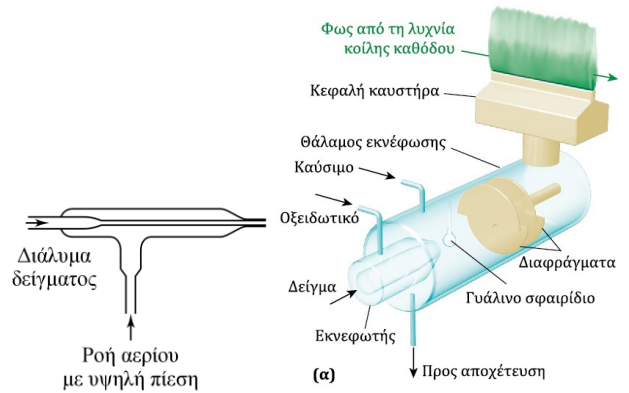


Η ρύθμιση της θέσης της φλόγας σε σχέση με τη σχισμή εισόδου είναι κρίσιμη

32

ΑΤΟΜΟΠΟΙΗΤΕΣ ΦΛΟΓΑΣ: ΚΑΥΣΤΗΡΑΣ ΠΡΟΑΝΑΜΙΞΕΩΣ

- ✓ Ομοιογενής, ήρεμη φλόγα
- ✓ Πολύ καλή επαναληψιμότητα
- ✓ Μικρά σωματίδια
- * Μικρή ποσότητα δείγματος φτάνει στη φλόγα
- * Μικρός χρόνος των ατόμων στην οπτική διαδρομή



33

Παρεμποδίσεις στην Ατομική Φασματομετρία

34

Παρεμποδίσεις στην Ατομική Φασματομετρία

- **Παρεμπόδιση** είναι οποιαδήποτε επίδραση που αλλάζει το σήμα ενώ η συγκέντρωση του αναλύτη παραμένει αμετάβλητη
- Οι παρεμποδίσεις μπορούν να διορθωθούν απομακρύνοντας την πηγή που τις προκαλεί ή παρασκευάζοντας πρότυπα διαλύματα που εμφανίζουν ίδια παρεμπόδιση.

35

Τύποι παρεμποδίσεων

- **Φασματικές** παρεμποδίσεις αναφέρονται στην επικάλυψη του σήματος του αναλύτη. Ανεπιθύμητα σήματα που επικαλύπτονται με το σήμα του αναλύτη
- **Φυσικές** παρεμποδίσεις προκαλούνται από οποιοδήποτε συστατικό του δείγματος που επηρεάζει τη μεταφορά του δείγματος ή την εκνέφωση (ιξώδες ή πυκνότητα διαλυμάτων)
- **Χημικές** χημικές αντιδράσεις που μειώνουν τη συγκέντρωση των ατόμων του αναλύτη
- **Ιοντισμού** ο ιοντισμός των ατόμων του αναλύτη μειώνει τη συγκέντρωση των ουδέτερων ατόμων

36

Τύποι παρεμποδισεων Φασματικές Παρεμποδίσεις

Παράδειγμα 1: Η γραμμή Cd στα 228,802 nm προκαλεί φασματική παρεμπόδιση στη γραμμή του As στα 228,812 nm στα περισσότερα φασματόμετρα. Με αρκετά υψηλή διακριτική ικανότητα, οι κορυφές διαχωρίζονται και δεν υπάρχει παρεμπόδιση.

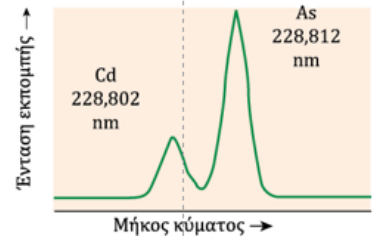
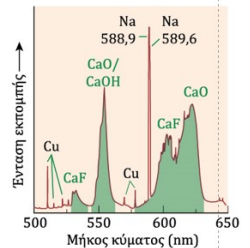
Παράδειγμα 2: Στο πλάσμα που περιέχει άτομα Cu και Na, καθώς και μόρια CaO και CaF. Οι μοριακές γραμμές είναι ευρείες σε σχέση με τις ατομικές.

Ο καλύτερος τρόπος αντιμετώπισης της αλληλοεπικάλυψης μεταξύ γραμμών διαφορετικών στοιχείων στο δείγμα είναι:

- Η επιλογή ενός **διαφορετικού** μήκους κύματος για την ανάλυση.
- Τα φασματόμετρα **υψηλής διακριτικής ικανότητας** εξαλείφουν τις παρεμποδίσεις από άλλα στοιχεία με τον διαχωρισμό πολύ κοντινών γραμμών

Στην FAAS

- Άμεση επικάλυψη σπάνια ⇒ Επιλογή άλλης γραμμής
- Μοριακή απορρόφηση ή εκπομπή
- Σκέδαση hn σε σωματίδια ⇒ **Διόρθωση υποβάθρου**



37

Τύποι παρεμποδισεων Φυσικές Παρεμποδίσεις

Οι διαφορές στο ιξώδες ή την πυκνότητα των δειγμάτων λόγω της μήτρας τους ή των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται για πέψη και συντήρηση μπορεί να αναγκάσουν το δείγμα να εκνεφωθεί με διαφορετικό τρόπο. Οι αποθέσεις αλάτων στον εκνεφωτή μπορεί να επηρεάσουν την εκνέφωση

Πως δημιουργούνται;

- Αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων του διαλύματος (ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα)
- Άλατα ή οργανικοί διαλύτες
- Μεταβολή στην ταχύτητα εκνέφωσης και στη διάμετρο των σωματιδίων του αερολύματος.

Αντιμετώπιση

- Προσαρμογή στη μήτρα του δείγματος, ή
- Μέθοδος σταθερών προσθηκών

38

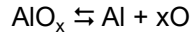
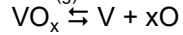
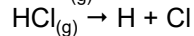
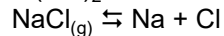
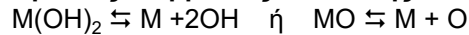
Τύποι παρεμποδίσεων Χημικές Παρεμποδίσεις

A) Σχηματισμός ενώσεων χαμηλής πτητικότητας

- Υψηλότερη T φλόγας
- Αντιδραστήρια αποδέσμευσης (κατιόντα που αντιδρούν εκλεκτικά με τον παρεμποδιστή)
- Προστατευτικά αντιδραστήρια (σχηματίζουν σταθερά και πτητικά προϊόντα με τον αναλύτη)

→ Παρεμπόδιση φωσφορικών στο Ca^{2+} : προσθήκη La^{3+} ή Sr^{+} ή EDTA

B) Αντιστρεπτές ισορροπίες διάστασης



} Μείωση σήματος Na λόγω Cl

} Αύξηση σήματος V λόγω παρουσίας Al

39

Τύποι παρεμποδίσεων Παρεμποδίσεις Ιοντισμού

Αλκάλια και αλκαλικές γαίες

$M \rightleftharpoons M^+ + e^- \Rightarrow$ Θετική απόκλιση στην καμπύλη αναφοράς

Προσθήκη **ρυθμιστή ιοντισμού**

(π.χ. K στον προσδιορισμό του Sr)

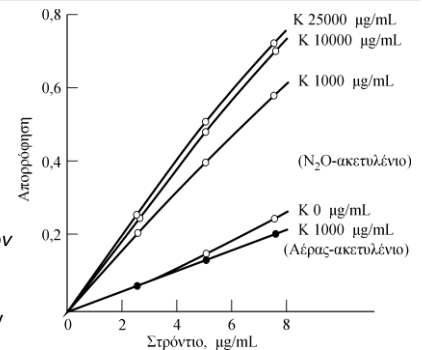
$K^0 \rightleftharpoons K^+ + e^-$ οπότε $e^- + Sr^+ \rightarrow Sr^0$

Οι **παρεμποδίσεις ιοντισμού** μπορεί να είναι πρόβλημα στην ανάλυση αλκαλιμετάλλων σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και στις αναλύσεις άλλων στοιχείων σε υψηλότερη θερμοκρασία

Τα ιόντα έχουν επίπεδα ενέργειας διαφορετικά από εκείνα των ουδέτερων ατόμων, έτσι το σήμα του ουδέτερου ατόμου μειώνεται

Ένας **καταστολέας ιοντισμού** μειώνει το ποσοστό ιοντισμού του αναλύτη.

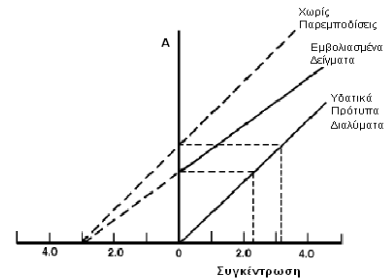
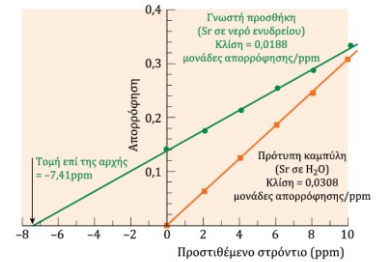
Καταστολέας ιοντισμού: Υψηλή Συγκέντρωση ενός άλλου μετάλλου αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών. Συχνά είναι το K, αλλά όταν θέλω να το προσδιορίσω? CsCl,



40

Γνωστή Προσθήκη και Παρεμποδίσεις

- Η μέθοδος γνωστής προσθήκης αντισταθμίζει πολλούς τύπους παρεμποδίσεων προσθέτοντας γνωστές ποσότητες αναλύτη σε ένα άγνωστο δείγμα με σύνθετη μήτρα
- Για παράδειγμα στο προσδιορισμό του στρόντιου σε νερό ενυδρείου
- Η κλίση της καμπύλης γνωστής προσθήκης είναι 0,018 8 μονάδες απορρόφησης/ppm. Εάν, αντίθετα, προστίθεται Sr σε απεσταγμένο νερό η κλίση είναι 0,030 8 μονάδες απορρόφησης/ppm. Δηλαδή, σε απεσταγμένο νερό, η απορρόφηση αυξάνεται $0,0308/0,0188 = 1,64$ φορές περισσότερο από ό,τι στο νερό ενυδρείου για κάθε προσθήκη προτύπου διαλύματος Sr
- Αποδίδουμε τη χαμηλότερη απόκριση στο νερό ενυδρείου σε παρεμποδίσεις από άλλα χημικά σωματίδια.



1. Προσαρμογή στη μήτρα του δείγματος
2. Μέθοδος σταθερών προσθηκών

> Ποιες είναι οι διαφορές;

41

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ με Ηλεκτροθερμαινόμενο Φούρνο Γραφίτη (ETAAS)

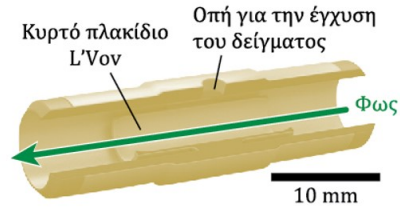
42

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ με Γραφίτη (ETAAS)

L'von 1959

Massmann 1968

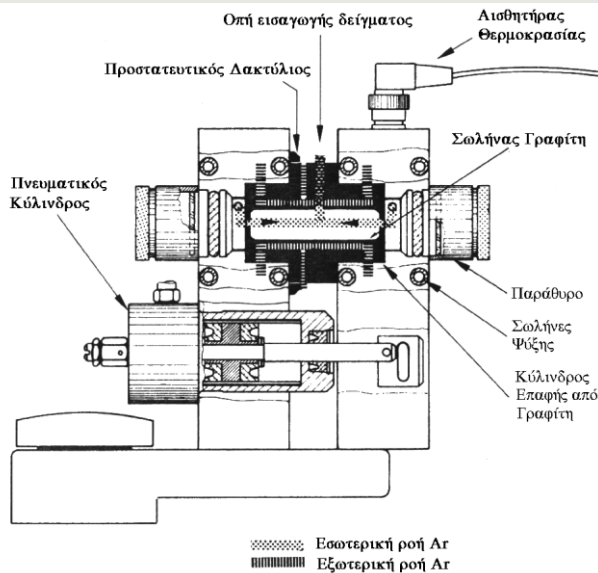
Ηλεκτρογραφίτης με στρώμα από πυρολυτικό γραφίτη



ΓΕΝΙΚΑ ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ - ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ:

- ✓ Αυξημένη ευαισθησία, λόγω αυξημένη παραμονής στην οπτική διαδρομή και ατομοποίηση του συνόλου του δείγματος
- ✓ Δυνατότητα ανάλυσης μικρών δειγμάτων (10-50 μ l)
- ✓ Δυνατότητα ανάλυσης στερεών δειγμάτων
- ✗ Χαμηλή επαναληψιμότητα (5%)

43



ΔΙΑΤΑΞΗ ΦΟΥΡΝΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ

44

Λειτουργία Φούρνου Γραφίτη

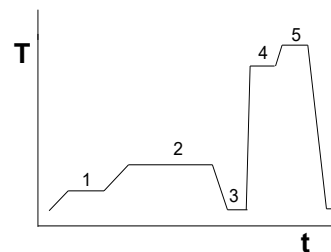
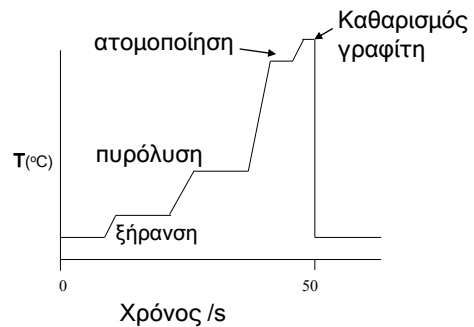
- Μια μικρή ποσότητα δείγματος εισάγεται (2-50 μL) στο γραφίτη από τον δειγματολήπτη. *Σε αντίθεση με την φλόγα που απαιτείται 1-2 mL.*
- Το δείγμα μέσα στο γραφίτη υπόκειται σε θέρμανση με προγραμματισμένο τρόπο.
- Τη στιγμή της ατμοποίησης του δείγματος γίνεται ανάγνωση της απορρόφησης και καταγράφεται η απορρόφηση
- Το τελικό αποτέλεσμα για την ποσοτική ανάλυση είναι το εμβαδόν κορυφής (*Σε αντίθεση με τη φλόγα όπου η ανάγνωση είναι συνεχής*)

45

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΦΟΥΡΝΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ

1. Ξήρανση (εξαρτάται από τον όγκο δείγματος και το διαλύτη)
2. Πυρόλυση (εξαρτάται από την πτητικότητα αναλύτη)
3. (Ψύξη πριν την ατομοποίηση)
4. Ατομοποίηση (με αργή αύξηση T ή με μέγιστη ισχύ)
5. Καθαρισμός φούρνου

Ramp Time (s): χρόνος ανόδου
Hold Time (s): χρόνος αναμονής

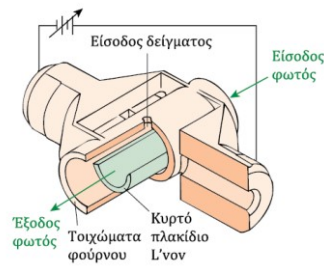
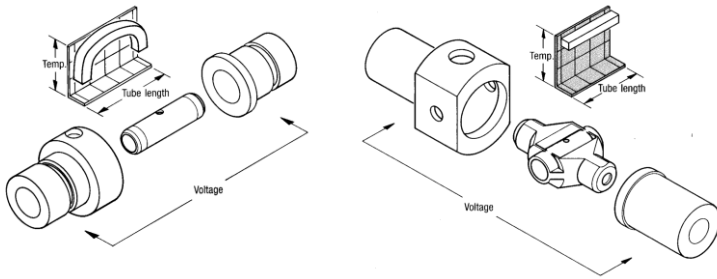


46

Διαμήκης vs Εγκάρσιος γραφίτης

ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ ΑΤΟΜΟΠΟΙΗΤΗΣ

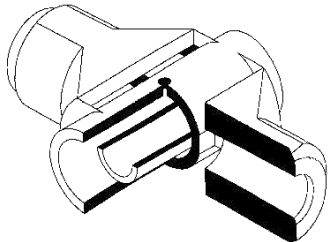
- ✓ Αποφυγή επανασηματισμού μορίων στην αέρια φάση
- ✓ Ένας φούρνος για όλα τα στοιχεία
- ✓ Μείωση φαινομένων μνήμης
- ✓ Αύξηση χρόνου ζωής φούρνου γραφίτη



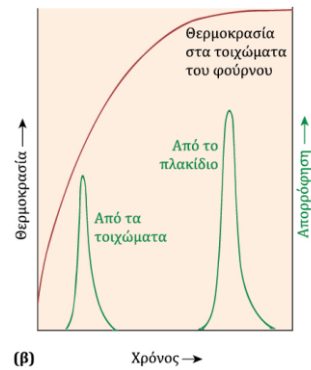
Transverse Heated Graphite Atomizer

47

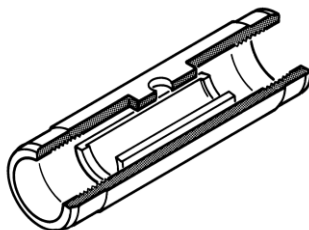
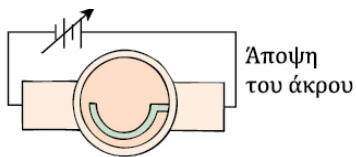
πλατφόρμα L'νον



Stabilized Temperature Platform Furnace



- ✓ Μείωση συμπίκνωσης του ατομικού ατμού στα άκρα του γραφίτη
- ✓ Μείωση παρεμποδίσεων (σηματισμός αέριων μορίων)
- ✓ Σωλήνας και πλατφόρμα από το ίδιο υλικό
- ✓ Μηχανική σταθερότητα
- ✓ Ελάχιστη επαφή με το σωλήνα
- ✓ Θέρμανση με επαγωγή
- ✗ Η επαφή με το σωλήνα μη ιδανική

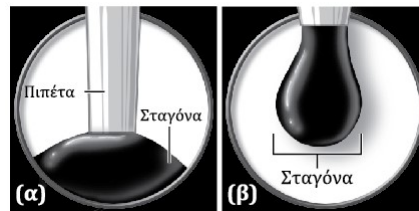


48

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΤΑΑΣ - Φυσικές

Φυσικές:

- Διαφορετικές φυσικές ιδιότητες του πρότυπου διαλύματος και του δείγματος (ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα)
- Διαφορά στην τοποθέτηση του δείγματος στην επιφάνεια του γραφίτη



49

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΤΑΑΣ - Φασματικές

- ♦ Άμεση επικάλυψη σπάνια - Zeeman: περισσότερες γραμμές!
 - ♦ Μοριακή απορρόφηση ή εκπομπή
 - ♦ Σκέδαση ην σε σωματίδια
- } ⇒ Διόρθωση υποβάθρου

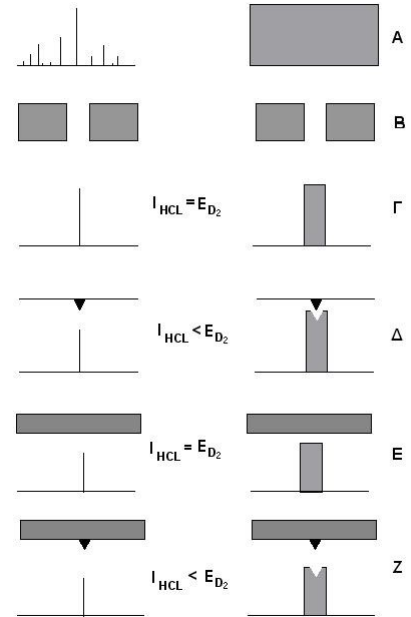
Τρόποι διόρθωση υποβάθρου

- Διόρθωση με πηγή συνεχούς φάσματος
- Διόρθωση βασισμένη στο φαινόμενο Zeeman
- Διόρθωση βασισμένη στην αυτοαναστροφή της πηγής (Smith-Hieftje)

50

ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ με λυχνία συνεχούς ακτινοβολίας

- Α. Εκπομπή από HCL & D₂
 - Β. Επιλογή από τη σχισμή εισόδου
 - Γ. Εξίσωση εντάσεων HCL & D₂
 - Δ. Μόνο Ατομική Απορρόφηση (AA)
 - (Η I_{HCL} μειώνεται αισθητά)
 - Ε. Απορρόφηση υποβάθρου (BG)
 - (οι εντάσεις μειώνονται εξίσου)
 - Ζ. AA + απορρόφηση BG
 - Τελικά ηλεκτρονικά (Z - E) = AA
- ✓ Εμφανίζει καλύτερη ευαισθησία
✓ Μεγαλύτερη γραμμική περιοχή
✓ Φθηνότερη



51

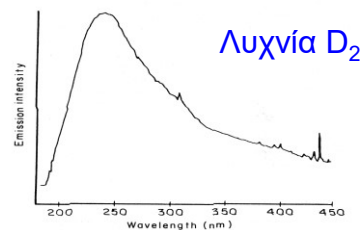
ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ με λυχνία συνεχούς ακτινοβολίας

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ:

- ✓ Εμφανίζει καλύτερη ευαισθησία
- ✓ Μεγαλύτερη γραμμική περιοχή
- ✓ Φθηνότερη

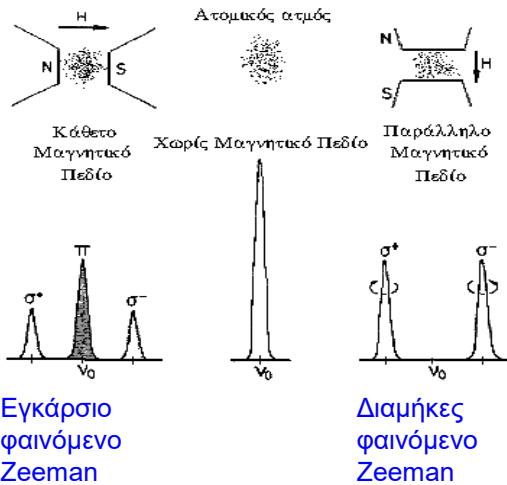
ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ:

- ✗ Μη ιδανική απόδοση → Υπερδιόρθωση ή υποδιόρθωση
- ✗ Υποβάθμιση λόγου S/N εξαιτίας χρήσης δεύτερης λυχνίας και τεμαχιστή
- ✗ Απαιτείται τέλεια ευθυγράμμιση λυχνίας D₂ και HCL
- ✗ Χαμηλή ένταση μετά τα 350 nm → λυχνία W – αλογόνου



52

ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ με τη βοήθεια του φαινομένου Zeeman



Αντίστροφο Zeeman:

Το μ.π. εφαρμόζεται στον ατομικό ατμό

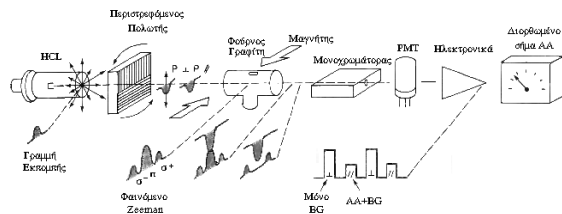
Άμεσο Zeeman:

Το μ.π. εφαρμόζεται στην πηγή ακτινοβολίας

53

ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ με τη βοήθεια του αντίστροφου φαινομένου Zeeman

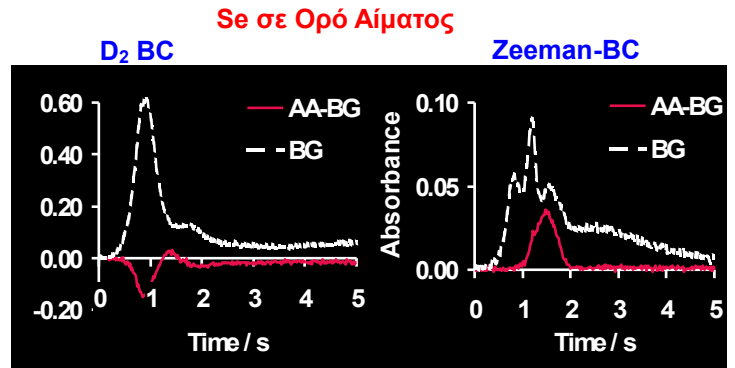
- Αρχικά η γραμμή εκπομπής γίνεται παράλληλη με το μ.π., άρα μετρείται όλο το σήμα AA+BG
- Μετά η γραμμή από την πηγή γίνεται κάθετη στο μ.π., άρα μετρείται μόνο το BG.



54

ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ με τη βοήθεια του φαινομένου Zeeman

- ✓ Μπορούν να διορθωθούν σήματα BG μέχρι και 2 A
- ✓ Χρησιμοποιούνται όργανα απλής δέσμης
- ✓ Με διαμήκη διάταξη δε χρησιμοποιείται πολωτής
- * Αύξηση φασματικών παρεμποδίσεων
- * Μείωση ευαισθησίας
- * Μειωμένη γραμμική περιοχή
- * Υψηλότερο κόστος

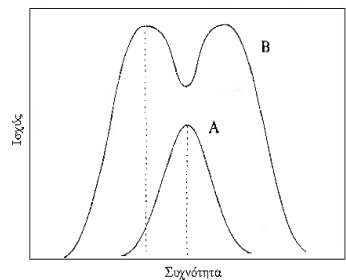


55

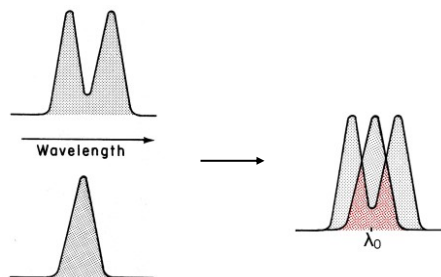
ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ βασιζόμενη στην αυτοαναστροφή της πηγής (Smith-Hieftje)

Αυτοαπορρόφηση ακτινοβολίας από ουδέτερα άτομα στη ΛΚΚ με εφαρμογή ισχυρού ρεύματος

- A. Χαμηλό ρεύμα: μέτρηση AA+BG
- B. Υψηλό ρεύμα: μέτρηση μόνο BG



- ✓ Διόρθωση BG μέχρι 1 A
- ✓ Πιο φθηνό από ZAAS



- * Μείωση ευαισθησίας
- * Χρήση ειδικών παλμικών λυχνιών (κόστος)
- * Δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε όλα τα στοιχεία (V, Mo)

56

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΤΑΑΣ – Χημικές

Παρεμποδίσεις στη στερεά φάση (επιφάνεια γραφίτη)

Παρεμποδίσεις στην αέρια φάση

Σχηματισμός σταθερών δύστηκτων ενώσεων

Σχηματισμός σταθερών πτητικών ενώσεων

Εμφανίζονται τόσο κατά την πυρόλυση, όσο και κατά την ατομοποίηση

ΕΛΕΓΧΟΝΤΑΙ ΜΕ:

Προσεκτική επιλογή προγράμματος θερμοκρασιών

Απομάκρυνση μήτρας με διαχωρισμό (π.χ. εκχύλιση)

STPF συνθήκες:

➤ Πλατφόρμα + Χρήση **Χημικών τροποποιητών**

57

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΤΑΑΣ – Χημικές

Χημικοί Τροποποιητές (chemical modifiers)

Μεταβάλλουν *in situ* τη θερμοχημική συμπεριφορά του αναλύτη, της μήτρας του δείγματος καθώς και των χαρακτηριστικών της επιφάνειας του γραφίτη και της αέριας φάσης, πριν και κατά τη διάρκεια του σταδίου ατομοποίησης.

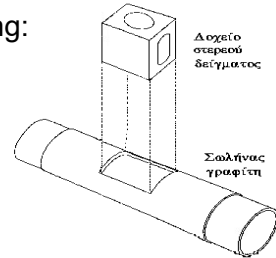
- Αυξάνουν τη θερμική σταθερότητα του αναλύτη στην πυρόλυση
- Αυξάνουν την πτητικότητα του αναλύτη κατά την ατομοποίηση
- Εξισώνουν τα σήματα διαφορετικών μορφών του ίδιου αναλύτη
- Αυξάνουν την πτητικότητα του μητρικού υλικού κατά την πυρόλυση
- Μετατρέπουν τους παρεμποδιστές σε λιγότερο δραστικές ουσίες
- Μεταβάλλουν τη χημική σύσταση της αέριας φάσης όπως και τη δραστικότητα της επιφάνειας του γραφίτη

58

ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΜΕ ETAAS

ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ 1-2 mg:

- ✓ Δύσκολα δείγματα (πχ Ti)
- ✓ Πτητικά στοιχεία (πχ Hg)
- ✓ Αποφυγή μόλυνση δείγματος
- * Δυσκολία βαθμονόμησης
- * Προβληματική επαναληψιμότητα (10%)



ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ (Slurry sampling)

Ανάλυση με την ελάχιστη προκατεργασία δείγματος:

- 2-20 mg στερεού σε σκόνη (<10μm) ομογενοποιούνται μέσα σε 1-3 mL ενός «διαλύτη» συνήθως 5% HNO₃+0.1% Triton X-100
- (Αυτόματη) ομογενοποίηση σε υπερήχους
- Εισαγωγή του εναιωρήματος (4-400 μg του μητρικού υλικού) μέσα στο φούρνο γραφίτη (χρήση χημικών τροποποιητών)

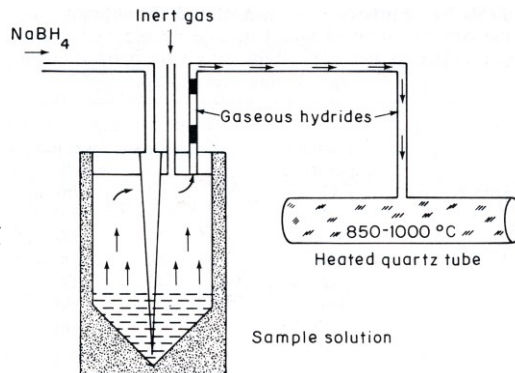
59

AAS με Σχηματισμό Υδριδίων (HGAAS)

- Προσδιορισμός Se, Te, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb, αλλά και Zn, Cd. Προσδιορισμός ατομικού Hg (CVAAS)
- Αυξημένη ευαισθησία – Διαχωρισμός από τη μήτρα του δείγματος

- i. Σχηματισμός υδριδίου με αντίδραση με NaBH₄

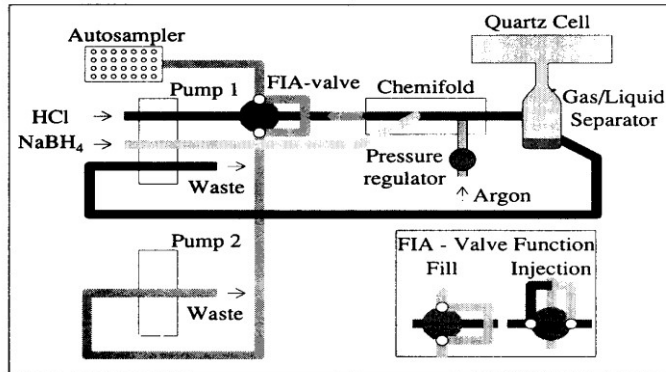
$$3\text{BH}_4^- + 3\text{H}^+ + 4\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightarrow 3\text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{AsH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$
- ii. Μεταφορά μέσω φέροντος αερίου
- iii. Ατομοποίηση σε φούρνο χαλαζία



60

AAS με Σχηματισμό Υδριδίων (HGAAS)

- Με συνεχή ροή (Batch mode)
- Με έκχυση του δείγματος σε ροή (FIA mode)



➔ Χρονικά μεταβαλλόμενα σήματα

61

AAS με Σχηματισμό Υδριδίων (HGAAS)

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ:

Φασματικές παρεμποδίσεις σπάνια παρατηρούνται

Χημικές παρεμποδίσεις:

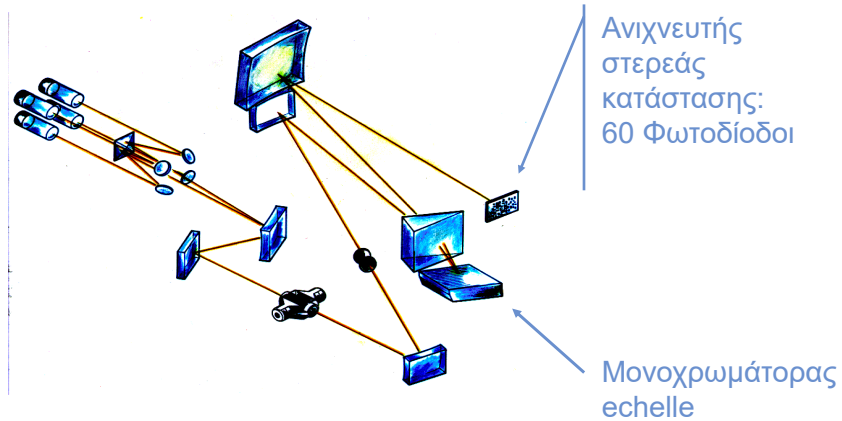
- Κατά το σχηματισμό των υδριδίων:
 - Επίδραση αριθμού οξειδωσης
 - Επίδραση συστατικών δείγματος
- Κατά την ατομοποίηση (αέρια φάση):
 - Από άλλα στοιχεία που σχηματίζουν υδρίδια

Χρήση καλυπτικών αντιδραστηρίων

62

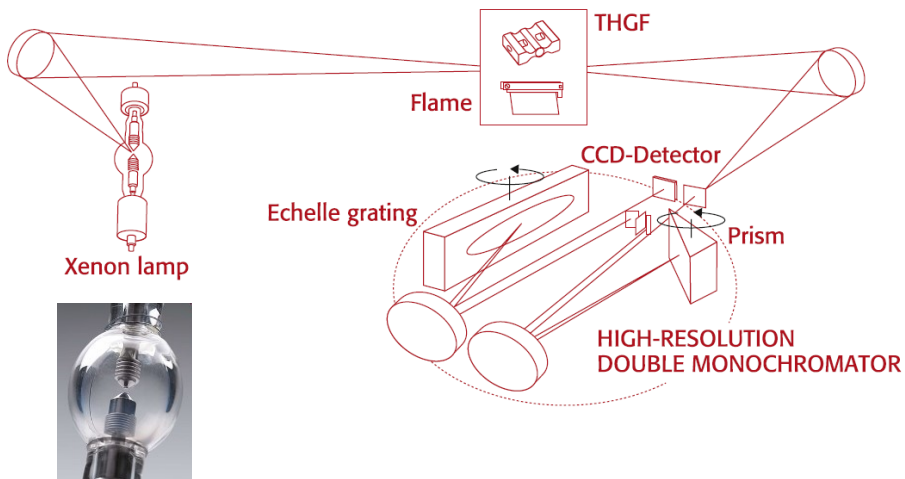
Φασματομετρία Ταυτόχρονης Ατομικής Απορρόφησης (SIMAA)

4-6 στοιχεία προσδιορίζονται ταυτόχρονα – THGA



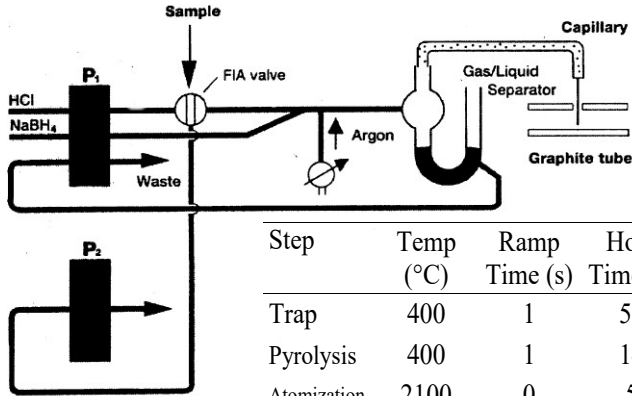
63

Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με πηγή συνεχούς ακτινοβολίας (CSAAS)



64

FI - HG - ETAAS

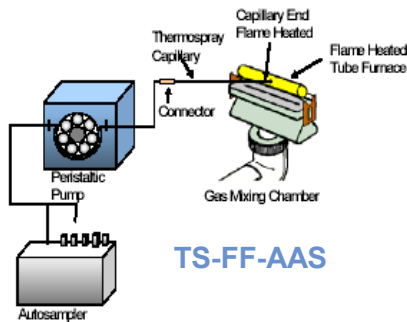


Step	Temp (°C)	Ramp Time (s)	Hold Time (s)	Ar Flow (ml min ⁻¹)	Read
Trap	400	1	50	0	
Pyrolysis	400	1	14	250	
Atomization	2100	0	5	0	×
Clean	2200	1	3	250	

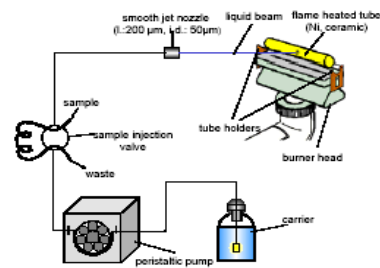
- ✓ Μεγάλη ευαισθησία, χαμηλά LOD (As: 20-50 ng L⁻¹)
- ✓ Απομάκρυνση μήτρας πριν την ατομοποίηση
- ✓ Συλλογή υδριδίων σε επίστρωση PGMs (Ir)

65

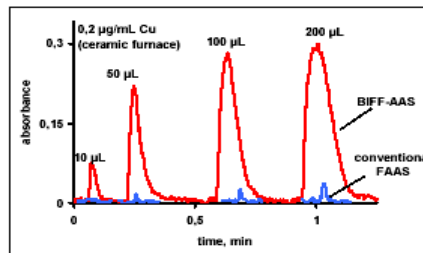
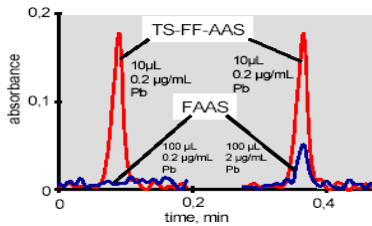
FLAME - FURNACE AAS (FF-AAS)



TS-FF-AAS



BI-FF-AAS



66