



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837

ΤΜΗΜΑ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ,
ΑΓΡΟΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΚΑΙ
ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ

Δρ. Πάυλος Πανδής (Χημικός
Μηχανικός)

Δημήτρης Φραγκούλης
(Χημικός Msc, PhDc)

Δρ. Βασίλειος Σταθόπουλος
(Χημικός)

vasta@uoa.gr (**ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ**
ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ)

**Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας
Υλικών**

<http://lcmt.agro.uoa.gr/>

Αιθ. Β013, Συγκρότημα Ευρίπου
ΕΚΠΑ



ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ:

Μέτρηση της έντασης της (συνήθως) ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με (φωτο-ηλεκτρικούς ή άλλους κατάλληλους) μεταλλάκτες, μετά την αλληλεπίδρασή της με την ύλη.

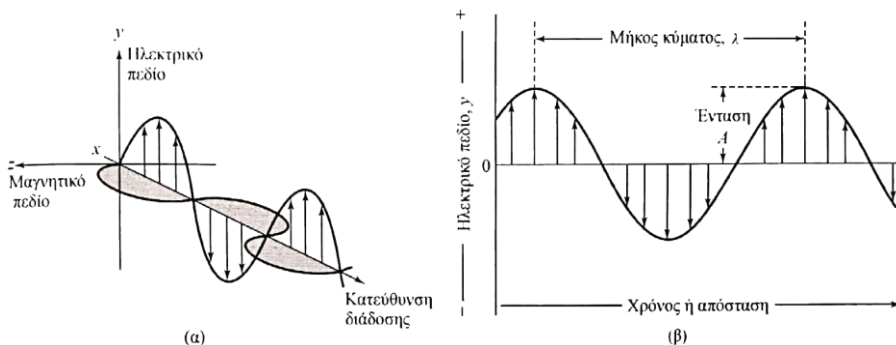
ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ:

ΔΙΣΥΠΟΣΤΑΤΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ:

«ΚΥΜΑ – ΣΩΜΑΤΙΔΙΟ» - ΦΩΤΟΝΙΟ

$$E = h \nu = h c / \lambda$$

Ένα φωτόνιο με υψηλή ενέργεια έχει υψηλή συχνότητα, δηλαδή μικρό μήκος κύματος



ΚΥΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

Μήκος κύματος (λ), γραμμική απόσταση μεταξύ δύο ισοδύναμων σημείων σε ένα κύμα, μονάδες nm, για το ορατό & UV

Συχνότητα (ν), αριθμός μηκών κύματος ανά δευτερόλεπτο, μονάδες Hertz, $1 \text{ Hz} = 1 \text{ κύκλος/s}$

Κυματαριθμός ($\bar{\nu}$), αντίστροφο του μήκους κύματος, μονάδες cm^{-1}

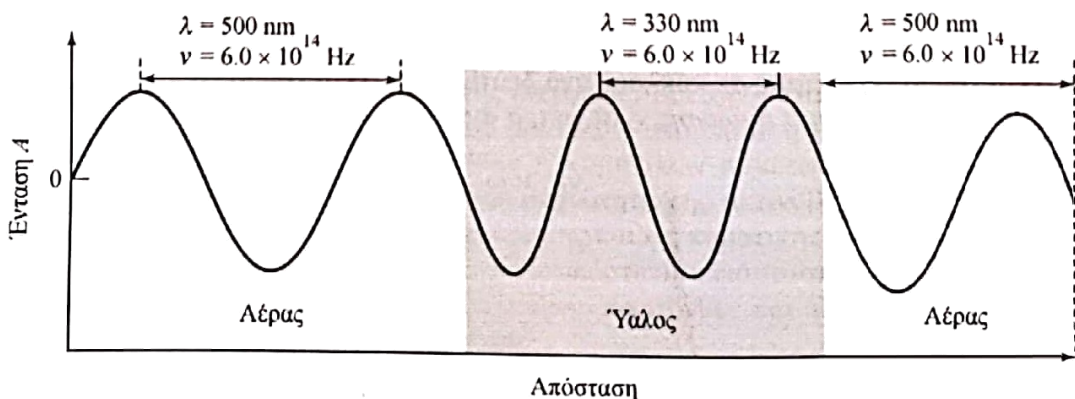
Ισχύς ακτινοβολίας (P), ενέργεια ανά δευτερόλεπτο

Ένταση ακτινοβολίας (I), ισχύς ανά μονάδα στερεάς γωνίας (P/rad)

Ταχύτητα φωτός (c), $c = \nu\lambda = 3,00 \times 10^{10} \text{ cm/s}$

Εκτός κενού:

Ταχύτητα διάδοσης ακτινοβολίας, $u = c / n$,
όπου n = δείκτης διάθλασης



ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ



Φασματοσκοπική τεχνική	Συνήθης περιοχή μήκους κύματος*	Συνήθης περιοχή κυματαριθμού, cm^{-1}	Τύπος κβαντικής μετατροπής
Εκπομπή ακτίνων γ	0,005-1,4 Å	-	Πυρηνικός
Απορρόφηση, εκπομπή, φθορισμός και διάθλαση ακτίνων X	0,1-100 Å	-	Εσωτερικά ηλεκτρόνια
Απορρόφηση υπεριώδους κενού	10-180 nm	$1 \times 10^6 - 5 \times 10^4$	Δεσμικά ηλεκτρόνια
Απορρόφηση, εκπομπής και φθορισμός UV-Vis	180-780 nm	$5 \times 10^4 - 1,3 \times 10^4$	Δεσμικά ηλεκτρόνια
Απορρόφηση υπέρυθρου και σκέδαση Raman	0,78-300 μm	$1,3 \times 10^4 - 3,3 \times 10^1$	Περιστροφή / δόνηση μορίων
Απορρόφηση μικροκυμάτων	0,75-3,75 mm	13 - 27	Περιστροφή μορίων
Συντονισμός ηλεκτρονικού spin (ESR)	3 cm	0,33	Στροφορμή ηλεκτρονίων σε μαγνητικό πεδίο
Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)	0.6-1 m	$1,7 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-3}$	Στροφορμή πυρήνων σε μαγνητικό πεδίο

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

ΧΡΩΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΟΡΑΤΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

λ,nm	Χρώμα που απορροφάται	Συμπληρωματικό (εμφανιζόμενο χρώμα)
400 – 450	ιώδες	κιτρινοπράσινο
450 – 480	κυανούν	κίτρινο
480 – 490	πρασινομπλέ	πορτοκαλί
490 – 500	μπλε-πράσινο	κόκκινο
500 – 560	πράσινο	ροδέρυθρο
560 – 575	κιτρινοπράσινο	ιώδες
575 – 590	κίτρινο	κυανούν
590 – 625	πορτοκαλί	πρασινομπλέ
625 - 750	ερυθρό	μπλε-πράσινο

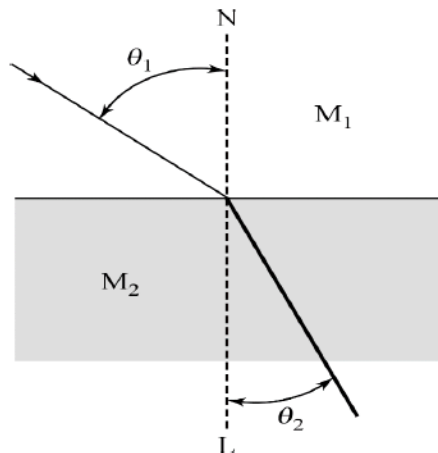
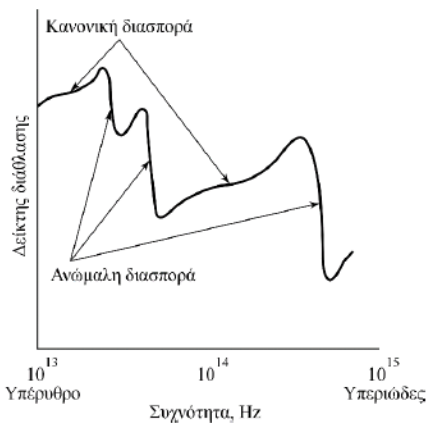
Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης οφείλονται σε ειδικές ομάδες στο μόριο που λέγονται **χρωμοφόρες**. Ορισμένοι υποκαταστάτες αν και δεν παρέχουν οι ίδιοι χρώμα όταν υπάρχουν στο μόριο μετατοπίζουν το λ απορρόφησης και λέγονται **αυξόχρωμοι**. Όταν προκαλούν μετατόπιση προς την ερυθρά περιοχή λέμε ότι έχουμε **βαθυχρωμική μετατόπιση**, ενώ όταν η μετατόπιση γίνεται προς την κυανή περιοχή λέμε ότι έχουμε **υψηχρωμική μετατόπιση**.

ΚΥΜΑΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ & ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ (ΟΡΙΣΜΟΙ)

•**ΔΕΙΚΤΗΣ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ** (refractive index): Αποτελεί μέτρο της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με το μέσο διάδοσης και ορίζεται ως το κλάσμα της ταχύτητας της ακτινοβολίας στο κενό προς την ταχύτητα στο μέσο διάδοσης $n_i = c/v_i$

•**ΔΙΑΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ**: Όταν η ακτινοβολία προσπέσει με μια ορισμένη γωνία σε μια διεπιφάνεια, που χωρίζει δύο διαφανή υλικά με διαφορετικές πυκνότητες, τότε λέμε ότι έχουμε διάθλαση ακτινοβολίας

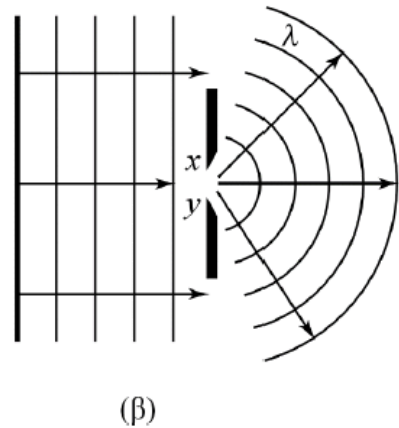
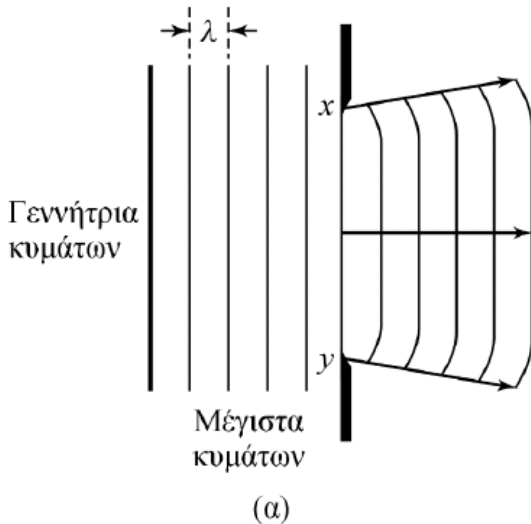
•**ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ**: Η μεταβολή του δείκτη διάθλασης με το λ (ή τη ν)



•**ΑΝΑΚΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ**: Όταν μια ακτινοβολία προσπέσει σε μια διεπιφάνεια που χωρίζει δύο υλικά με δύο διαφορετικούς δείκτες διάθλασης τότε παρατηρείται πάντα ένα ποσοστό ανάκλασης.

ΚΥΜΑΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ & ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ (ΟΡΙΣΜΟΙ)

ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (diffraction): Η διαδικασία κατά την οποία μια δέσμη παράλληλων ακτίνων κάμπτεται, όταν διέρχεται μέσω μιας πολύ λεπτής σχισμής ή μέσω ενός πολύ λεπτού εμποδίου.



ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ:

Όταν μια ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διέρχεται από ένα μέσο διάδοσης, μέρος της εκπέμπεται προς όλες τις κατευθύνσεις (σκεδάζεται). Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων.

ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

- Εξηγεί φαινόμενα αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με την ύλη όπως η **εκπομπή** και η **απορρόφηση**.
- Θεωρούμε την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ως μια συνεχή ροή διακριτών σωματιδίων ή πακέτων ενέργειας τα οποία ονομάζονται **φωτόνια** ή quanta.

ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

1. Σωματίδια (άτομα, μόρια ή ιόντα) βρίσκονται σε **καθορισμένες, διακριτές** καταστάσεις. Όταν ένα σωματίδιο αλλάζει ενεργειακή κατάσταση απορροφά ή εκπέμπει ποσότητα ενέργειας **ακριβώς** ίση με την διαφορά δύο ενεργειακών καταστάσεων
2. Όταν τα άτομα απορροφούν ή εκπέμπουν ακτινοβολία για να μεταβούν από μία ενεργειακή κατάσταση σε μια άλλη, η συχνότητα ν ή το μήκος κύματος (λ) της ακτινοβολίας σχετίζεται με την ενεργειακή διαφορά των δύο καταστάσεων και συνδέεται με τον τύπο:

$$E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda$$

ΤΥΠΟΙ ΕΝΕΡΓΙΑΚΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ

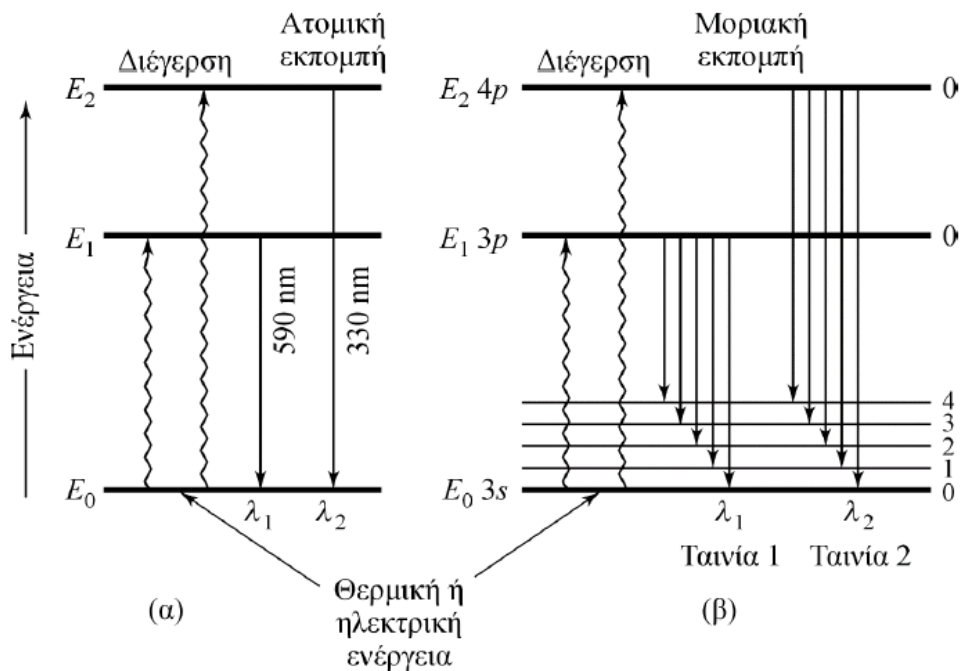
Θεμελιώδης κατάσταση (ground state): Η κατώτερη ενεργειακή κατάσταση ενός ατόμου, ιόντος ή μορίου (E_0)

Διεγερμένη κατάσταση: Οποιαδήποτε ενεργειακή κατάσταση υψηλότερης ενέργειας από τη θεμελιώδη ($E_1, E_2, E_3 \dots$)

Ηλεκτρονιακές καταστάσεις (electron states): Οφείλονται στην κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα

Δονητικές καταστάσεις: Οφείλονται στις ενδοατομικές δονήσεις των μορίων

Περιστροφικές καταστάσεις: Οφείλονται στην περιστροφή των μορίων γύρω από τα κέντρα βάρους τους



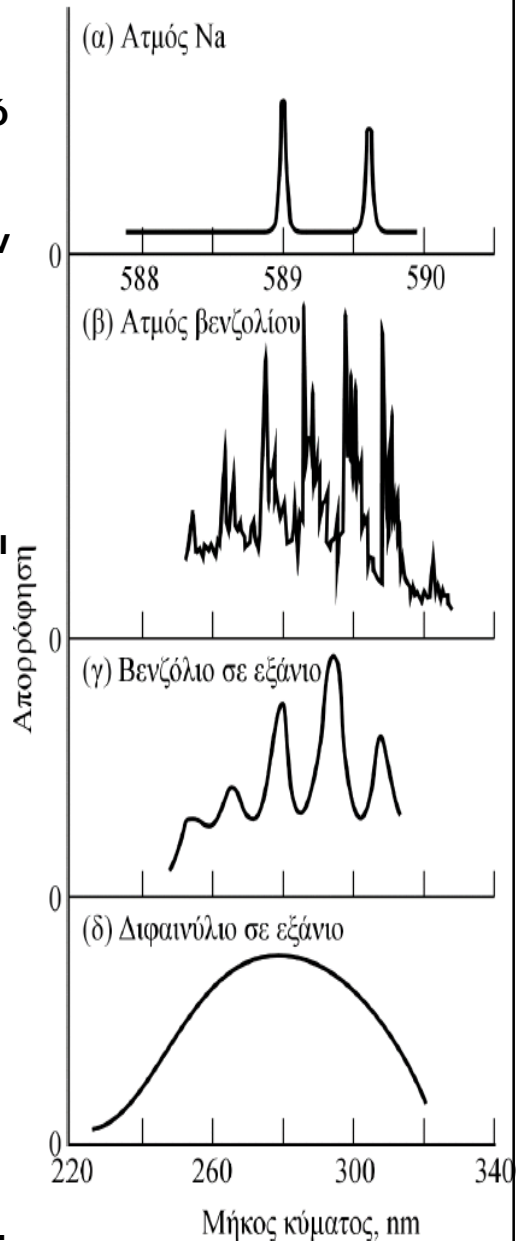
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

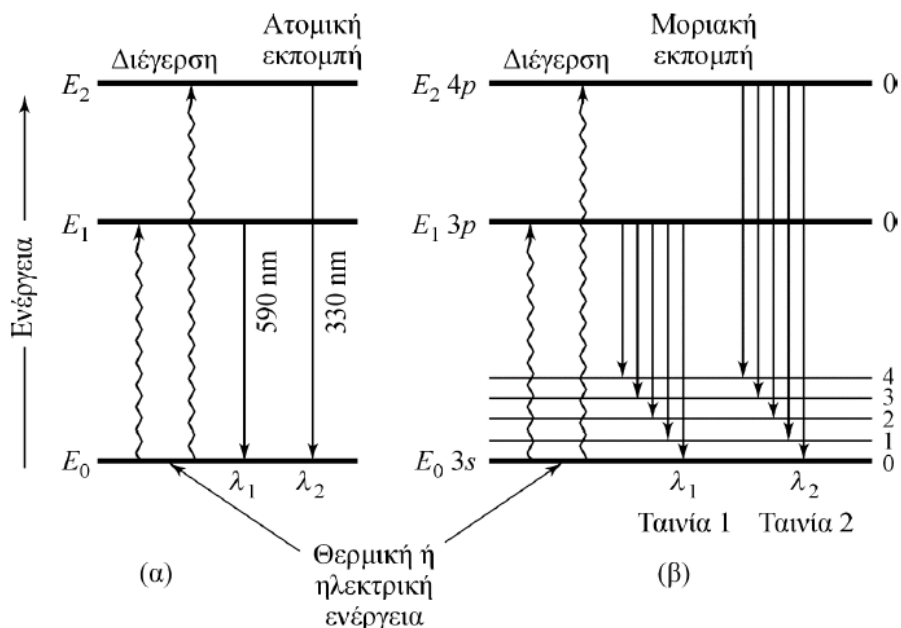
Η διέλευση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μέσα από ένα σώμα έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση κάποιων συχνοτήτων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται

ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ

• Για να απορροφηθεί μια ακτινοβολία πρέπει να έχει ενέργεια **ακριβώς** ίση με την διαφορά των δύο ενεργειακών καταστάσεων.

• Τα φάσματα απορρόφησης επηρεάζονται από την **πολυπλοκότητα** (μόρια ή άτομα), τη **φυσική κατάσταση** (στερεό, υγρό ή αέριο) και το **περιβάλλον των απορροφούντων σωματιδίων** (διαλύτης).





Ατομική Απορρόφηση: Απλά φάσματα με στενές γραμμές απορρόφησης (π.χ. ατμοί Na). Οι στενές ατομικές γραμμές οφείλονται **μόνο** σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις.

Μοριακή Απορρόφηση: Πολύπλοκα φάσματα, τα οποία οφείλονται κυρίως στην ύπαρξη πολλών ενεργειακών καταστάσεων, τόσο **ηλεκτρονιακών** όσο **δονητικών** και **περιστροφικών** (εσωτερική κίνηση του μορίου)

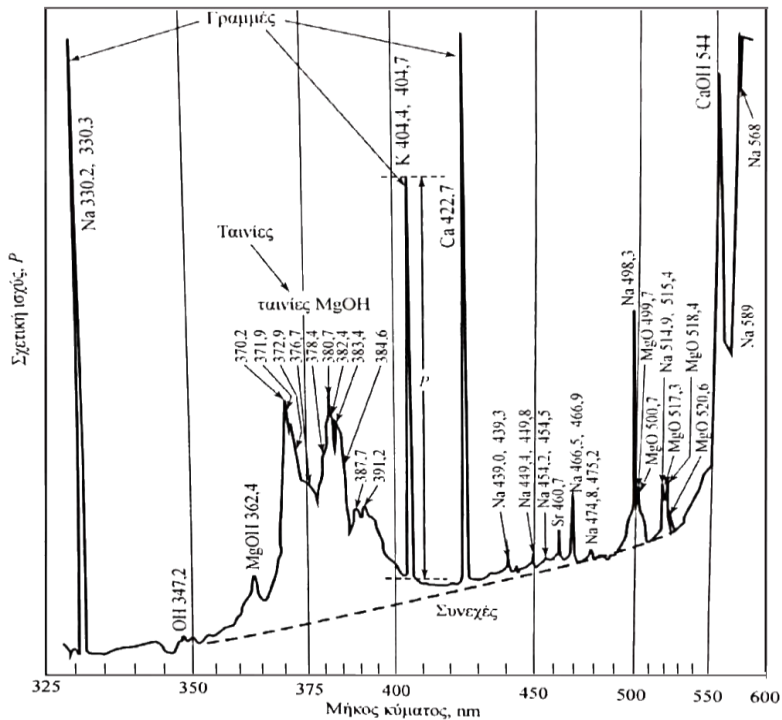
$$E = E_{\text{ηλεκτρονιακή}} + E_{\text{δονητική}} + E_{\text{περιστροφική}} = h\nu$$

ΕΚΠΟΜΠΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

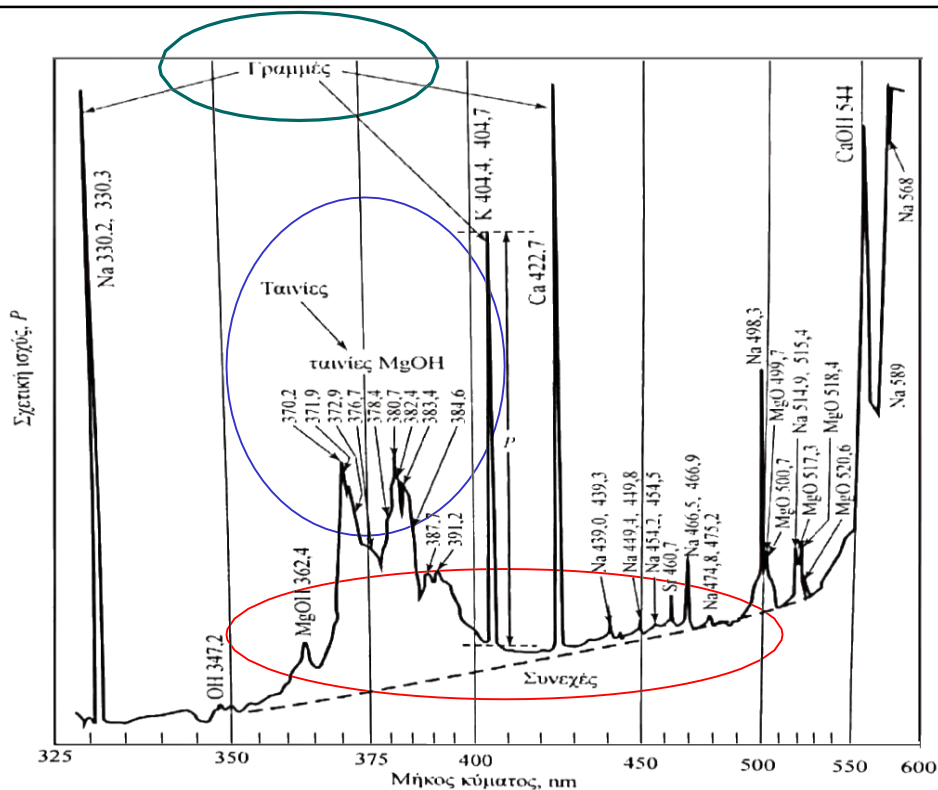
ΕΚΜΠΟΜΠΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ: Όταν τα διεγερμένα άτομα, μόρια ή ιόντα επανέρχονται στην θεμελιώδη ενεργειακή στάθμη και εκπέμπουν την περίσσεια ενέργειας με την μορφή φωτονίων.

ΦΑΣΜΑ: είναι η γραφική παράσταση της έντασης της ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος λ ή της συχνότητας ν

ΦΑΣΜΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ: όταν η αντίστοιχη ένταση της ακτινοβολίας οφείλεται σε εκπομπή μιας ουσίας ή μίγματος.



Φάσμα εκπομπής δείγματος θαλασσινού ύδατος σε φλόγα οξυγόνου - υδρογόνου

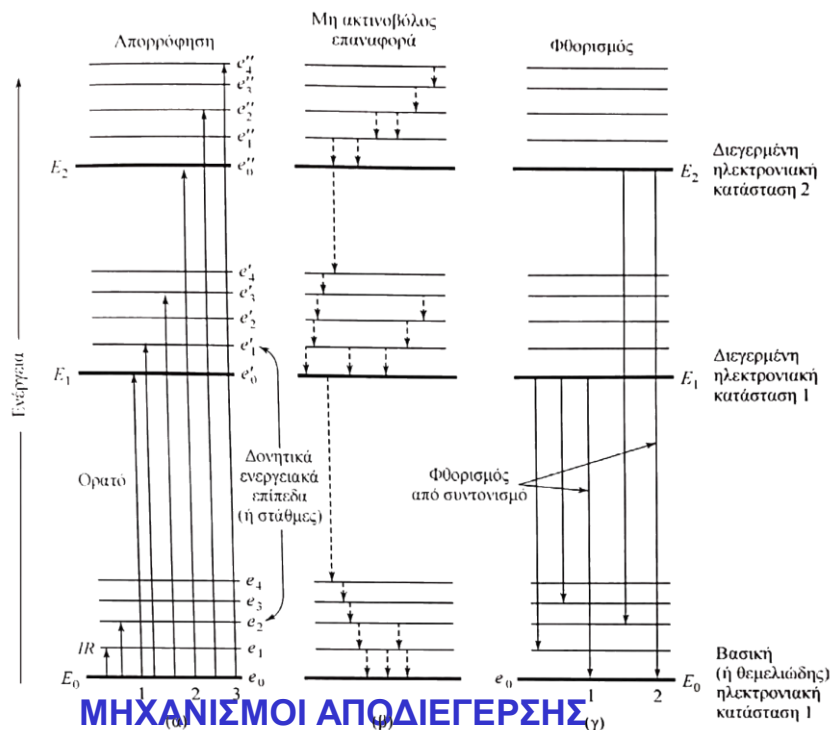


ΤΥΠΟΙ ΦΑΣΜΑΤΩΝ

ΓΡΑΜΜΩΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ: είναι οι απότομες και σαφώς καθορισμένες κορυφές, που οφείλονται σε συγκεκριμένη διέγερση ενός ατόμου.

ΤΑΙΝΙΩΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ: είναι ομάδες γραμμών που είναι συμπυκνωμένες στην ίδια περιοχή και δεν διακρίνεται η μία από την άλλη. Η ύπαρξή τους οφείλεται σε μικρά μόρια ή ρίζες.

ΣΥΝΕΧΗ ΦΑΣΜΑΤΑ: οφείλονται στην ακτινοβολία του μέλανος σώματος, που παράγεται από την θέρμανση ενός στερεού σώματος.



Αποδιέγερση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας

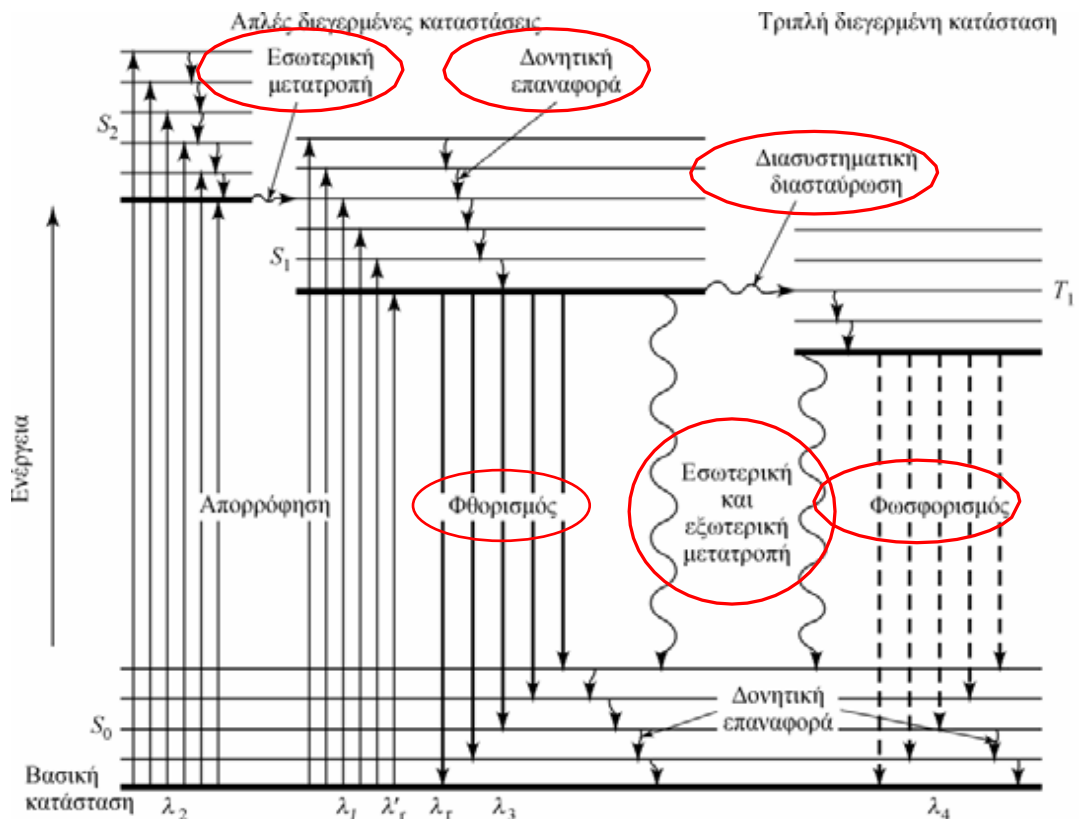
Αποδιέγερση σε μικρά βήματα = Μετατροπή ενέργειας σε κινητική με σύγκρουση των σωματιδίων και ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας τού συστήματος.

Αποδιέγερση με εκπομπή ακτινοβολίας

• **Φθορισμός:** Αποδιέγερση του σωματιδίου σε χρόνο μέχρι $10^{-5}s$ (ατομικός – μοριακός φθορισμός)

• **Φωσφορισμός:** Αποδιέγερση του μορίου μέσω μιας μετασταθερής διεγερμένης ηλεκτρονικής κατάστασης (τριπλή κατάσταση) με μεγάλο χρόνο ζωής $>10^{-5}s$

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΟΡΙΩΝ ΠΟΥ ΕΜΦΑΝΙΖΟΥΝ ΦΩΤΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ



Μηχανισμοί αποδιέγερσης:

➤ **Δονητική επαναφορά:** ένα μόριο κατά την ηλεκτρονική διέγερση μπορεί να ανυψωθεί σε οποιοδήποτε δονητικό επίπεδο. Η περίσσεια της δονητικής ενέργειας χάνεται λόγω κρούσεων. Η εμφάνιση φθορισμού περιλαμβάνει πάντα μετάπτωση από το κατώτατο δονητικό επίπεδο σε μια διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση. Ωστόσο πάντα το ηλεκτρόνιο μπορεί να επιστρέψει σε οποιοδήποτε δονητικό επίπεδο της βασικής κατάστασης, από όπου μεταπίπτει προς το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης.

➤ **Εσωτερική μετατροπή:** Περιγράφει ενδομοριακούς μηχανισμούς με τους οποίους ένα μόριο καταλήγει σε ενεργειακά χαμηλότερη ηλεκτρονική κατάσταση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας. Ο ακριβής μηχανισμός δεν είναι γνωστός. Η εσωτερική μετατροπή είναι ιδιαίτερα αποδοτική όταν δύο ηλεκτρονικά επίπεδα βρίσκονται αρκετά κοντά, ώστε να επικαλυφθούν μέσω των δονητικών επιπέδων.

ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΙΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (1)

Σε κάθε φασματόμετρο μας ενδιαφέρει να ισχύει:

$$S=k P$$

S: Σήμα (τάση ή ρεύμα) από τον ανιχνευτή

P: Η ισχύς της ακτινοβολίας

Συνήθως όμως:

$$S=kP+k_d$$

k_d : το σκοτεινό ρεύμα

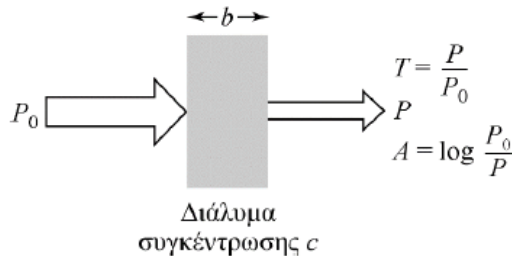
Κατηγορία Ακτινοβολίας	Μετρούμενη ισχύς ακτινοβολίας	Σχέση με την συγκέντρωση	Τύπος αναλυτικής τεχνικής
Εκπομπή	Εκπεμπόμενη, P_e	$P_e=kc$	Ατομική Εκπομπή
Φωταύγεια	Φωταυγάζουσα, P_l	$P_l=kc$	Ατομικός και μοριακός φθορισμός, φωσφορισμός και χημειοφωταύγεια
Σκέδαση	Σκεδαζόμενη, P_{sc}	$P_{sc}=kc$	Σκέδαση Raman, θολωσιμετρία και νεφελομετρία
Απορρόφηση	Εισερχόμενη P_0 και διερχόμενη P	$-\log(P/P_0)=kc$	Ατομική και μοριακή Απορρόφηση

ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΙΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (2)

Με βάση τον παραπάνω πίνακα για τις τεχνικές **εκπομπής, φωταύγειας και σκέδασης** και συνδυάζοντας τις εξισώσεις θα προκύψει:

$$S=k'C$$

Αντίθετα οι τεχνικές **απορρόφησης** απαιτούν δύο μετρήσεις, **πριν εισέλθει στο δείγμα (P_0)** και **μετά το δείγμα (P)**.



Διαπερατότητα (transmittance) T : το κλάσμα της εισερχόμενης ακτινοβολίας το οποίο διέχεται από το μέσον:

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

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

Απορρόφηση (Absorbance) A : ενός οπτικού μέσου ορίζεται ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της διαπερατότητας

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

ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ BEER: Για μια μονοχρωματική ακτινοβολία, η απορρόφηση είναι ανάλογη με την *οπτική διαδρομή* b μέσα από το υλικό και την *συγκέντρωση* C του απορροφούντος σωματιδίου

$$A=abC$$

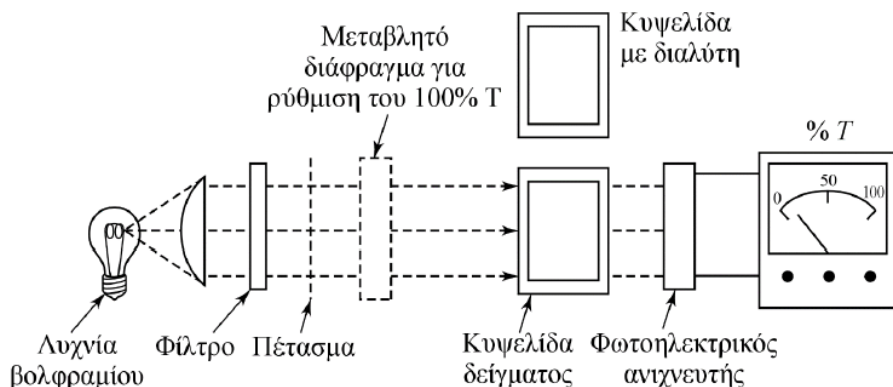
$$A=\epsilon bC$$

Τα a , ϵ εξαρτώνται από τις μονάδες του b , C
Επομένως

a : *απορροφητικότητα* με μονάδες $L\ g^{-1}\ cm^{-1}$

ϵ : *γραμμομοριακή απορροφητικότητα* με μονάδες $L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$

ΒΑΣΙΚΑ ΤΜΗΜΑΤΑ ΦΩΤΟΜΕΤΡΟΥ

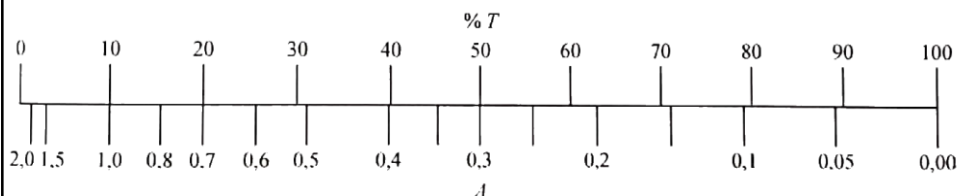


ΚΛΙΜΑΚΑ ΑΝΑΓΝΩΣΗΣ ΕΝΟΣ ΦΩΤΟΜΕΤΡΟΥ

Μέτρηση Διαπερατότητας:

• **Ρύθμιση 0% T** : κενή η κυψελίδα και πέτασμα κλειστό

• **Ρύθμιση 100% T** : κυψελίδα με διαλύτη του δείγματος και πέτασμα ανοικτό

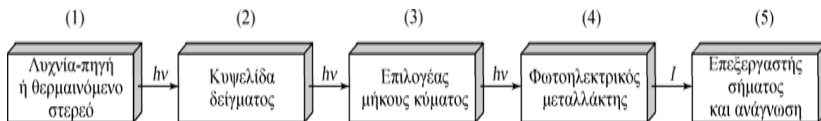


ΔΥΟ ΚΛΙΜΑΚΕΣ:

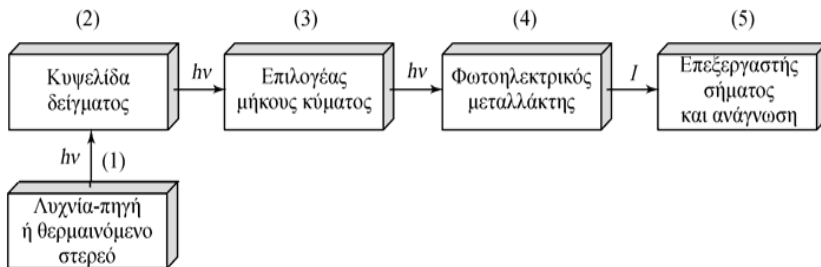
- **Διαπερατότητα (%T):** Δεκαδική κλίμακα
- **Απορρόφηση (A):** Λογαριθμική κλίμακα
(μεγάλη αβεβαιότητα στην ανάγνωση)

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ:

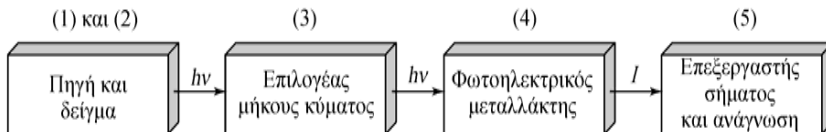
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ



ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ, ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟΥ, ΣΚΕΔΑΣΗΣ



ΕΚΠΟΜΠΗΣ, ΧΗΜΕΙΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ

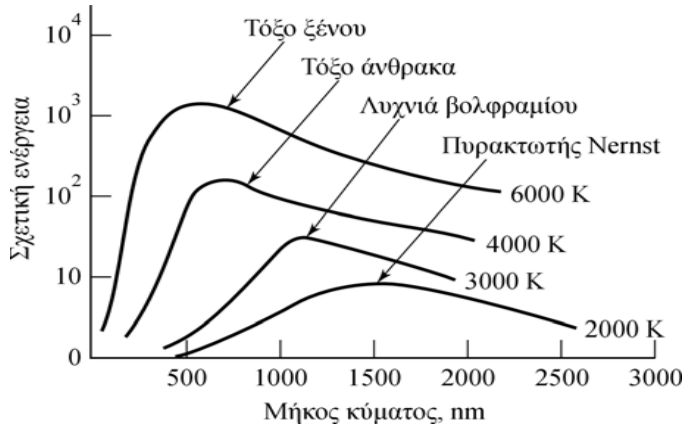


Μήκος κύματος, nm	100	200	400	700	1000	2000	4000
Φασματική περιοχή	Κενού	UV	Ορατό	Εγγύς IR			IR
(α) Υλικά για κυψελίδες, παράθυρα, φακούς και πρίσματα			LiF				
			Τηγμένη πυριτίδα ή χαλαζίας				
			Υαλος Corex				
			Πορτοκί υαλος				
					NaCl		
					KBr		
					TlBr ή TlI		
							ZnSe
(β) Επιλογείς μήκους κύματος		Πρίσμα φοθורתη					
			Πρίσμα τηγμένης πυριτίδας ή χαλαζία				
			Πρίσμα νάλου				
Συνεχείς {						Πρίσμα	
		3000 γραμμές/mm		Φράγματα			
					Σφήνες συμβολής		
					Φίλτρα συμβολής		
Ασυνεχείς {				Υάλινα φίλτρα			

Μήκος κύματος, nm		100	200	400	700	1000	2000	4000	7000	10.000	
Φασματική περιοχή		Κενό	UV	Ορατό	Εγγύς IR			IR			
(α) Πηγές	Συνεχείς	Αυχνία Ar		Αυχνία Xe							
		Αυχνία H ₂ or D ₂		Αυχνία βολφραμίου							
				Πυρακτωτής Nernst (ZrO ₂ + Y ₂ O ₃)							
					Σόρμα nichrome (Ni + Cr)						
					Πυρακτωμένη ράβδος (Globar)						
	Γραμμικές	Αυχνίες κοίλης καθόδου									
				Λέζερ							
(β) Ανιχνευτές	Ανιχνευτές φωτονίων	Φωτογραφικά φιλμ									
		Φωτοπολλαπλασιαστές									
		Φωτολυχνίες									
		Φωτοστοιχεία									
		Δίοδοι πυριτίου									
	Θερμικοί ανιχνευτές	Ανιχνευτές μεταφοράς φορτίου									
							Φωτοαγώγιμα στοιχεία				
							Θερμοζεύγος (τάση) ή βολόμετρο (αντ)				
							Πνευματική κυψελίδα Golay				
							Πυροηλεκτρικά στοιχεία (χωρητικότητα)				

ΠΗΓΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

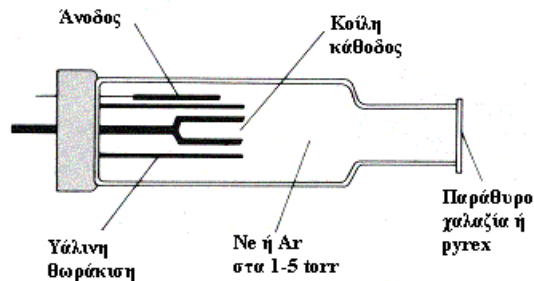
ΣΥΝΕΧΕΙΣ ΠΗΓΕΣ



ΠΗΓΕΣ ΓΡΑΜΜΩΝ

•ΚΟΙΛΗΣ ΚΑΘΟΔΟΥ & ΛΥΧΝΙΕΣ ΕΚΚΕΝΩΣΕΩΝ

- Εκπέμπουν συγκεκριμένες γραμμές.
- Χρησιμοποιούνται κυρίως στη Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης και Ατομικού Φθορισμού



Εκτός ύλης

ΠΗΓΕΣ ΓΡΑΜΜΩΝ

•Laser

Light amplification by stimulated emission of radiation: ενίσχυση φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας

Παράγουν δέσμες υψηλής μονοχρωματικότητας (στενού εύρους ζώνης), υψηλής έντασης



Πηγές Laser

1. Στερεάς Κατάστασης:

- Ρουμπίνι: $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.05\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ ($\lambda = 694,3 \text{ nm}$)
- Nd:YAG ($\lambda = 1064 - 532 \text{ nm}$)

2. Αερίων:

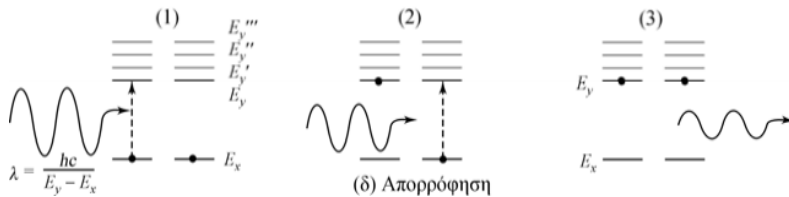
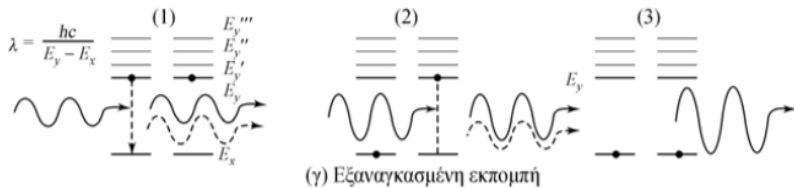
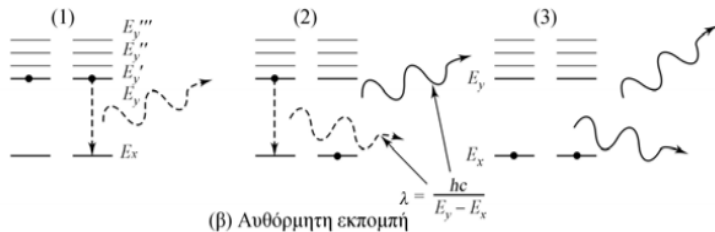
- Ουδέτερων ατόμων (He/Ne) ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$)
- Ιόντων (Ar^+) ($\lambda = 514,5 - 488,0 \text{ nm}$)
- Μορίων (N_2 ή CO) ($\lambda = 337,1 \text{ nm}$)
- Διεγερμένου διμερούς (διεγερμένα ArF^+ , KrF^+ , XeF^+)
($\lambda = 193 - 248 - 351 \text{ nm}$)

3. Οργανικών Χρωστικών

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ LASER

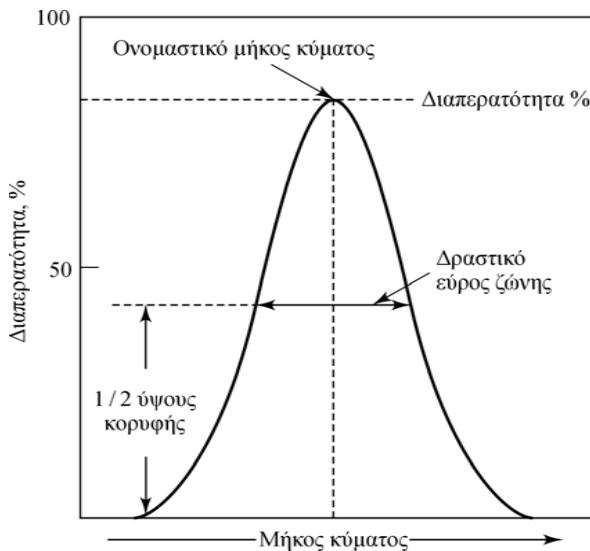
Τέσσερα βασικά στάδια λειτουργίας:

1. Άντληση
2. Αυθόρμητη Εκπομπή
3. Εξαναγκασμένη Εκπομπή
4. Απορρόφηση



ΕΠΙΛΟΓΕΙΣ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ

- Ιδανικά θέλουμε **μονοχρωματική ακτινοβολία**
- Στην πραγματικότητα έχουμε μια **στενή ζώνη μηκών κύματος**
- Όσο πιο στενή είναι η ζώνη μηκών κύματος, τόσο πιο μεγάλη η **ευαισθησία και η εκλεκτικότητα**, αλλά και η **γραμμικότητα**, $S=f(C)$
- Μέτρο της ποιότητας ενός επιλογέα μήκους κύματος είναι το **δραστικό εύρος ζώνης (effective bandwidth)**

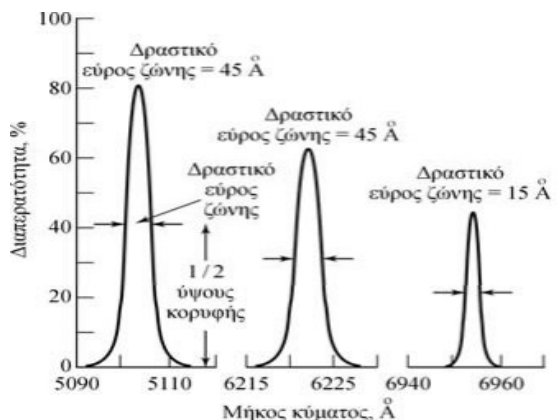
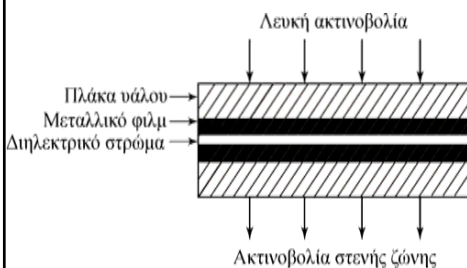


Βασικοί τύποι επιλογέων μήκους κύματος είναι τα **Φίλτρα** και οι **Μονοχρωμάτορες**

ΕΠΙΛΟΓΕΙΣ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ: ΦΙΛΤΡΑ

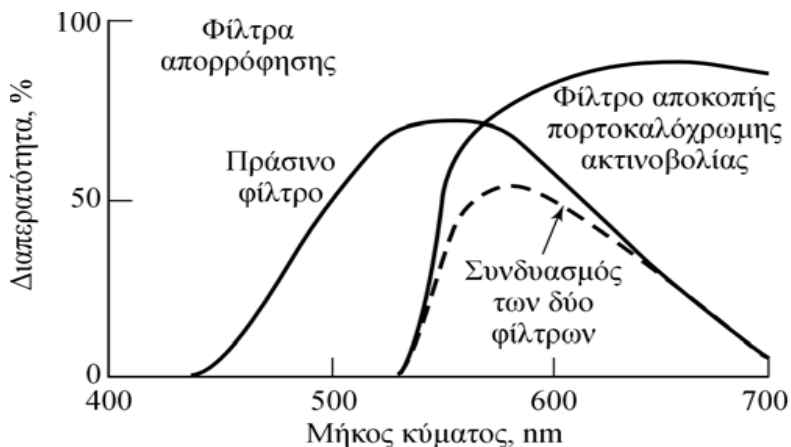
ΦΙΛΤΡΑ ΣΥΜΒΟΛΗΣ

- Αποτελούνται από ένα διαφανές διηλεκτρικό υλικό (CaF_2 ή MgF_2) μεταξύ δύο ημιπερατών μεταλλικών φιλμ. Το στρώμα τοποθετείται μεταξύ δυο υάλινων πλακών.
- Από το **πάχος** του διηλεκτρικού καθορίζεται και το μήκος κύματος της διερχόμενης ακτινοβολίας.
- Η ακτινοβολία, όταν διέρχεται από το φίλτρο, υφίσταται τα εξής:
 1. Ένα κλάσμα της ακτινοβολίας που διέρχεται από το φίλτρο ανακλάται στα δύο μεταλλικά στρώματα και απομονώνεται μόνο το κατάλληλο μήκος κύματος.
 2. Το κλάσμα που ανακλάται στην 2^η μεταλλική επιφάνεια ανακλάται και στην εσωτερική επιφάνεια του 1^{ου} μεταλλικού φιλμ.
 3. Η ανακλώμενη αυτή ακτινοβολία συμβάλει με τη διερχόμενη (ίδιου λ) και την ενισχύει.



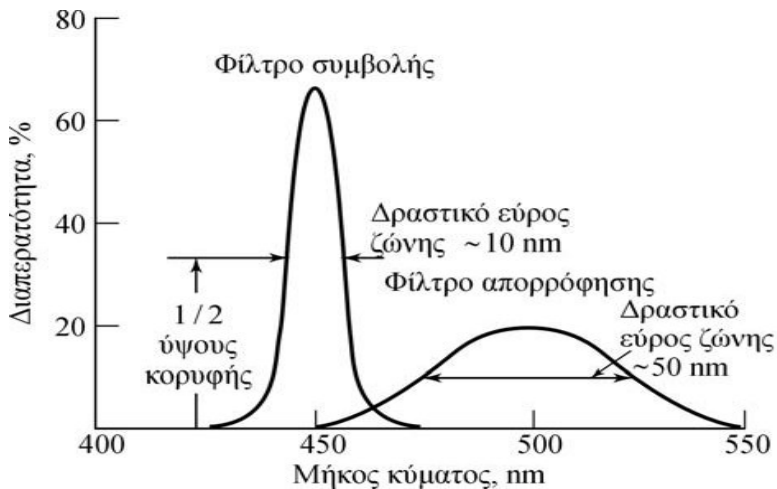
ΕΠΙΛΟΓΕΙΣ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ: ΦΙΛΤΡΑ ΦΙΛΤΡΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

- Χρησιμοποιούνται κυρίως για την **ορατή περιοχή**
- Η λειτουργία τους βασίζεται κυρίως στην απορρόφηση συγκεκριμένων **περιοχών φάσματος**
- Αποτελούνται κυρίως από μια **έγχρωμη ύαλο** (μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα) ή **μια έγχρωμη ουσία διεσπαρμένη σε φιλμ ζελατίνης**, το οποίο τοποθετείται ανάμεσα σε δυο γυάλινες πλάκες.
- Δραστικά εύρη ζωνών από 30 nm έως 250 nm.
- Φίλτρα με στενό εύρος ζώνης απορροφούν σημαντικό κομμάτι της επιθυμητής ακτινοβολίας (διαπερατότητα μόλις 10%).
- Τα **φίλτρα αποκοπής περιοχής** έχουν 100% διαπερατότητα σε κάποιο τμήμα του ορατού φάσματος και αποκόπτουν τελείως το υπόλοιπο.
- Δυνατότητα συνδυασμού για την απομόνωση της κατάλληλης ακτινοβολίας.



ΕΠΙΛΟΓΕΙΣ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ: ΦΙΛΤΡΑ

ΦΙΛΤΡΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ vs ΦΙΛΤΡΑ ΣΥΜΒΟΛΗΣ



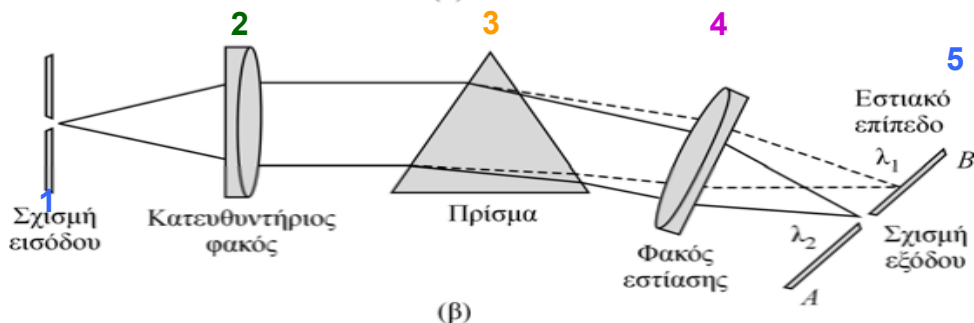
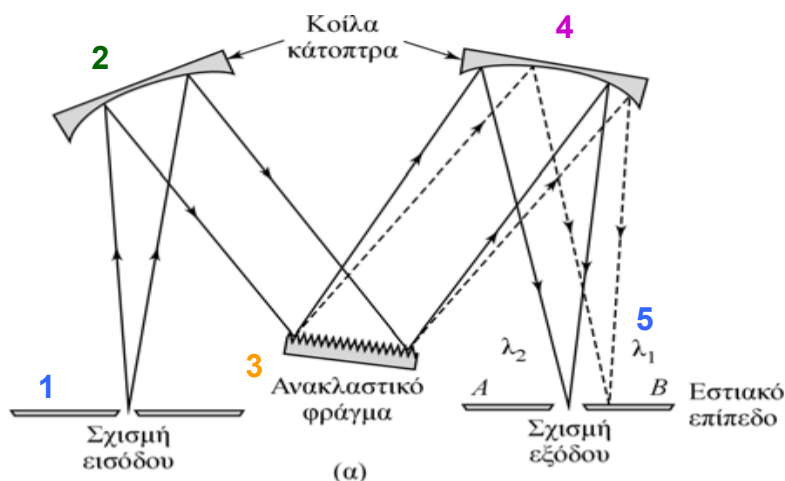
- Τα φίλτρα συμβολής έχουν πιο μικρά εύρη ζωνών
- Τα φίλτρα απορρόφησης δίνουν πιο μικρή διαπερατότητα του επιθυμητού μήκους κύματος
- Τα φίλτρα απορρόφησης είναι πιο φθηνά και έχουν πολλές εφαρμογές

ΕΠΙΛΟΓΕΙΣ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ: ΜΟΝΟΧΡΩΜΑΤΟΡΕΣ

Σάρωση: συνεχής μεταβολή του λ σε μια περιοχή φάσματος

ΒΑΣΙΚΑ ΤΜΗΜΑΤΑ ΕΝΟΣ ΜΟΝΟΧΡΩΜΑΤΟΡΑ

1. Σχισμή εισόδου (ορθογώνιο οπτικό είδωλο)
2. Κατευθυντήριο κάτοπτρο (παράλληλη δέσμη)
3. Στοιχείο διασποράς (αναλύει την ακτινοβολία)
4. Στοιχείο εστίασης (εστιάζει την ακτινοβολία)
5. Σχισμή Εξόδου (απομονώνει την φασματική ζώνη)

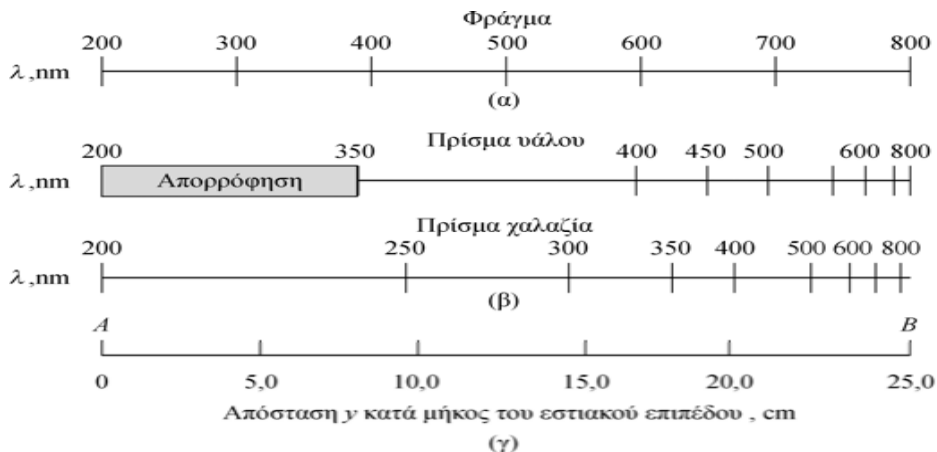


Δοο βασικοί τύποι μονοχρωμάτορα: **πρίσματος** και **φράγματος**



ΕΠΙΛΟΓΕΙΣ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ: ΜΟΝΟΧΡΩΜΑΤΟΡΕΣ

ΦΡΑΓΜΑ vs ΠΡΙΣΜΑ



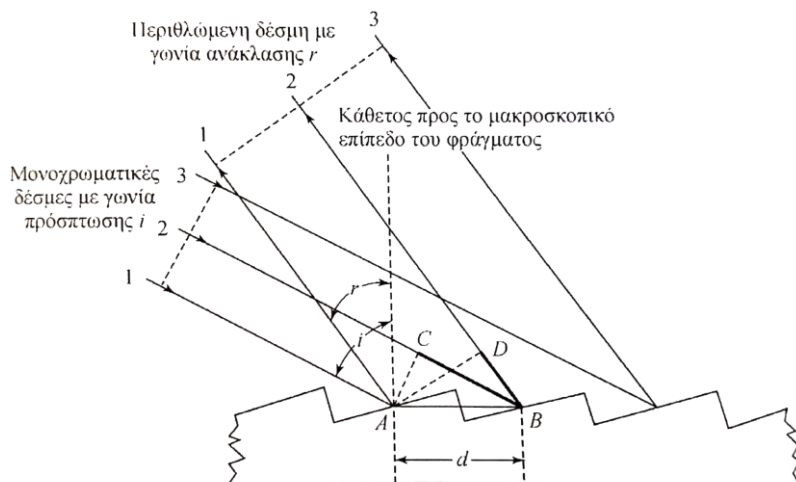
Φράγμα	Πρίσμα
Διασπορά λόγω περίθλασης στην ανακλαστική επιφάνεια	Διασπορά λόγω διάθλασης στις δύο επιφάνειες του πρίσματος
Γωνιακή διασπορά με την μορφή γωνιακών ειδώλων	
Επιλογή μήκους κύματος με περιστροφή του στοιχείου διασποράς	
Γραμμική διασπορά σε όλο το μήκος του εστιακού επιπέδου	Μεγαλύτερη διασπορά των μικρών μηκών κύματος από τα μεγάλα



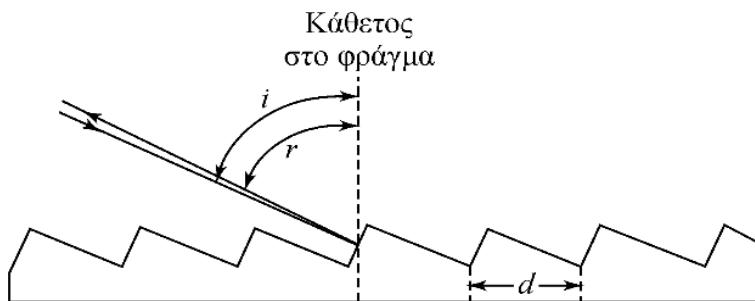
ΦΡΑΓΜΑΤΑ

Συμβατικό κλιμακωτό φράγμα περίθλασης:

Φράγμα τύπου echellette



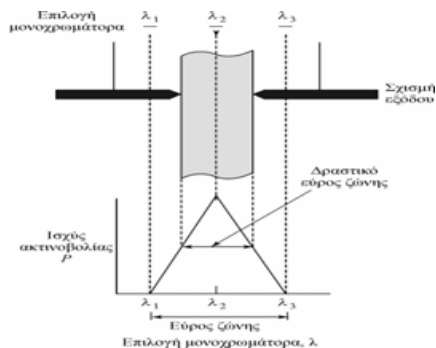
Φράγμα τύπου echelle



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

ΕΠΙΛΟΓΕΙΣ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ: ΜΟΝΟΧΡΩΜΑΤΟΡΕΣ

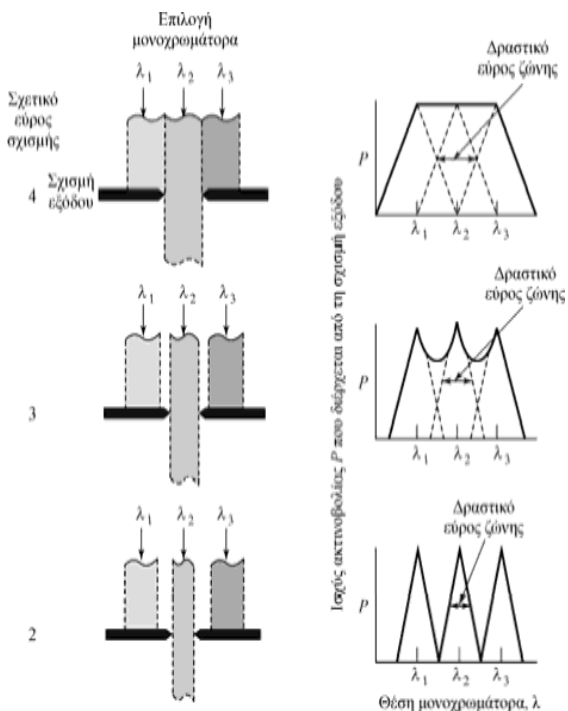
ΣΧΙΣΜΕΣ ΜΟΝΟΧΡΩΜΑΤΟΡΑ



- Καθορίζουν τα χαρακτηριστικά απόδοσης και ποιότητας του μονοχρωμάτορα
- Παράλληλες και στο ίδιο επίπεδο**
- Εύρος σχισμής είτε σταθερό, είτε μεταβαλλόμενο (ανάλογα με την τεχνική και το όργανο)

Δραστικό εύρος ζώνης: Το μισό του εύρους ζώνης ισούται με την περιοχή μηκών κύματος που εξέρχεται από τον μονοχρωμάτορα (για σχισμές με το ίδιο μέγεθος)

Για να έχουμε πλήρη διάκριση κορυφής από τη γειτονική, πρέπει το εύρος σχισμής να είναι στο $\frac{1}{2}$ της διαφοράς των μηκών των δυο γειτονικών κορυφών



ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ (ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΕΣ)

Μετατροπή ενέργειας ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό σήμα

Δύο κατηγορίες μεταλλακτών:

- **Θερμικοί μεταλλάκτες** (αποκρίνονται σε θερμότητα) - IR
- **Φωτοηλεκτρικοί μεταλλάκτες** (αποκρίνονται σε φωτόνια) - UV/Vis & εγγύς IR

Ιδιότητες ενός **ιδανικού** ανιχνευτή:

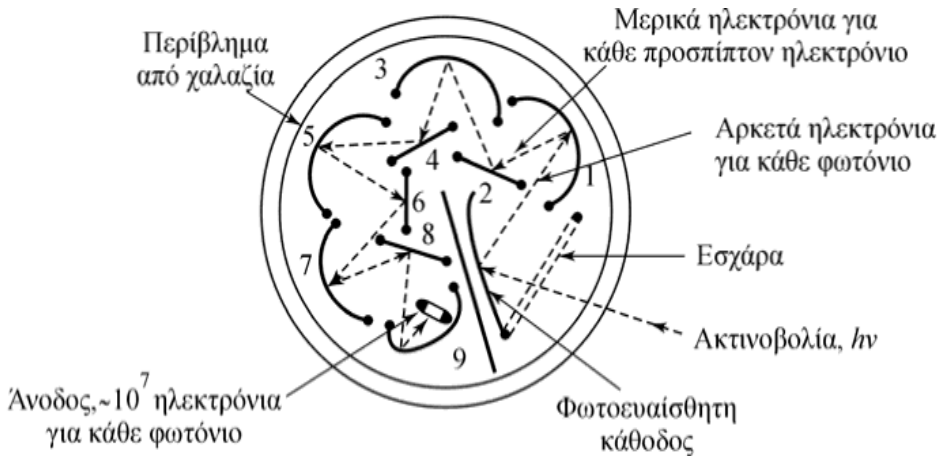
- Να είναι **ευαίσθητος**
- Υψηλό λόγο **S/N**
- **Σταθερή** απόκριση σε μεγάλη περιοχή λ
- **Ταχεία** απόκριση (για σάρωση)
- Μηδενικό σκοτεινό ρεύμα
- Σήμα (S) **αναλογικό** προς την ισχύ της ακτινοβολίας (P): $S = kP + k_d$

ΦΩΤΟΛΥΧΝΙΕΣ ΚΕΝΟΥ



ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ (ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΕΣ)

ΦΩΤΟΠΟΛΛΑΠΛΑΣΙΑΣΤΕΣ

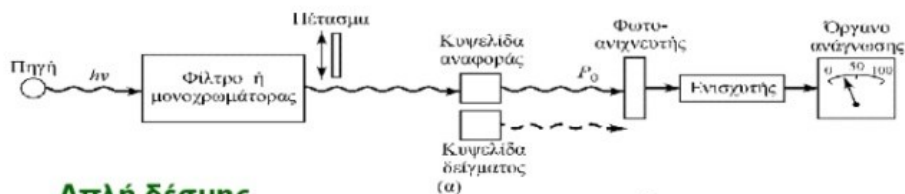


- Αποτελείται από μια φωτοευαίσθητη **κάθοδο** και μία **άνοδο**. Μεταξύ ανόδου και καθόδου παρεμβάλλονται οι **δύνοδοι** (στο σχήμα 9)
- **Δύνοδος** είναι η επιφάνεια-ηλεκτρόδιο που συμπεριφέρεται και ως άνοδος και ως κάθοδος, ανάλογα με το δυναμικό που εφαρμόζεται
- Μια δύνοδος δέχεται ηλεκτρόνια από τη δύνοδο με το μικρότερο δυναμικό και παράλληλα εκπέμπει ηλεκτρόνια προς την δύνοδο με το μεγαλύτερο δυναμικό
- Από ένα φωτοηλεκτρόνιο παράγονται 10^6 έως 10^7 ηλεκτρόνια: **Καταρράκτης Ηλεκτρονίων**
- Υπερευαίσθητοι στην υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία
- Κίνδυνος βλάβης από υψηλής ισχύος ακτινοβολία.

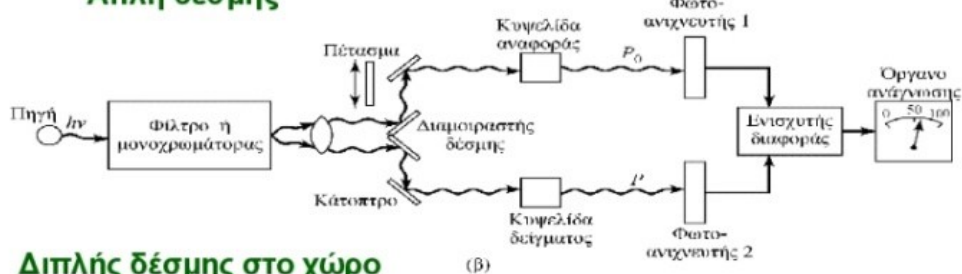
ΤΥΠΟΙ ΟΠΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ - ΟΡΙΣΜΟΙ

- **Χρωματόμετρο:** όργανο μέτρησης της A, στο οποίο χρησιμοποιείται ως ανιχνευτής το ανθρώπινο μάτι για τη σύγκριση του χρώματος δείγματος με τα χρώματα πρότυπων διαλυμάτων.
- **Φωτόμετρο:** αποτελείται από μια πηγή, ένα φίλτρο, ένα φωτοηλεκτρικό μεταλλάκτη και ένα επεξεργαστή σήματος.
- **Φθορισμόμετρα:** είναι το φωτόμετρο που προορίζεται για μετρήσεις φθορισμού.
- **Φασματόμετρο:** παρέχει πληροφορίες για την ένταση της ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος ή την συχνότητα.
- **Φασματοφωτόμετρο** είναι ένα φασματόμετρο εξοπλισμένο με μία ή περισσότερες σχισμές εξόδου και φωτοηλεκτρικούς μεταλλάκτες, οι οποίοι επιτρέπουν τον προσδιορισμό του λόγου των εντάσεων δύο δεσμών σε συνάρτηση με το μήκος κύματος.
- **Φασματοφθορισμόμετρο** είναι ένα φασματοφωτόμετρο για αναλύσεις με μετρήσεις εντάσεως φθορισμού και λήψη φασμάτων διέγερσης - εκπομπής

ΤΥΠΟΙ ΟΠΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ



Απλή δέσμης



Διπλής δέσμης στο χώρο



Διπλής δέσμης στο χρόνο

- **Διπλής Δέσμης:** Η ακτινοβολία διέρχεται από το διάλυμα αναφοράς και από το δείγμα, είτε ταυτόχρονα (στο χώρο), είτε εναλλάξ (στο χρόνο).
- Αντισταθμίζονται οι διακυμάνσεις της ακτινοβολίας της πηγής και οι ολισθήσεις του μεταλλάκτη και του ενισχυτή.
- Κατάλληλα για την συνεχή καταγραφή φασμάτων

Κεφάλαιο 13

Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ BEER

Μαθηματική εξίσωση και βασικοί όροι και ορισμοί :

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

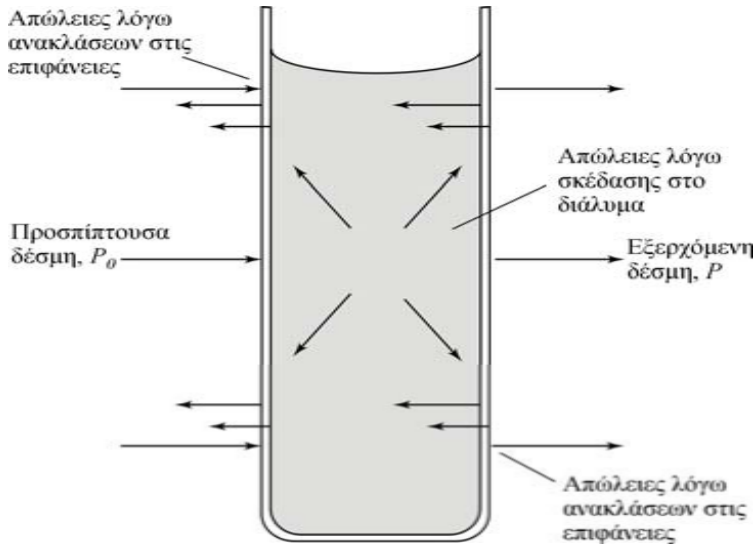
Όρος και σύμβολο	Ορισμός	Εναλλακτικό όνομα και σύμβολο
Ακτινοβολούμενη ισχύς, P, P ₀	Η ενέργεια της ακτινοβολίας (σε erg), που προσπίπτει σε μια επιφάνεια 1 cm ² ενός ανιχνευτή ανά s	Ένταση ακτινοβολίας, I, I ₀
Απορρόφηση, A	log(P ₀ /P)	Οπτική πυκνότητα, D, απόσβεση, E
Διαπερατότητα, T	P/P ₀	Εκπομπή, διάδοση
Μήκος διαδρομής της ακτινοβολίας, b	-	l, d
Απορροφητικότητα, α	A/bc	Συντελεστής απόσβεσης, k
Γραμμομοριακή απορροφητικότητα, ε	A/bc	Γραμμομοριακός συντελεστής απόσβεσης

Μαθηματική έκφραση του νόμου του Beer σε μίγματα

Ο νόμος του Beer εφαρμόζεται και σε υλικά που περιέχουν περισσότερα του ενός απορροφούντα συστατικά με την προϋπόθεση ότι **δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ τους**. Η ολική απορρόφηση του συστήματος δίνεται από την σχέση:

$$A_{\text{ολική}} = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n = \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \epsilon_3 bc_3 + \dots + \epsilon_n bc_n$$

ΕΞΑΣΘΕΝΙΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ



Κυψελίδα: το δοχείο που τοποθετείται το διάλυμα-δείγμα για την μέτρηση της διαπερατότητας ή της απορρόφησης, με τοιχώματα διαπερατά στο φως

Εξασθένηση της ακτινοβολίας έχουμε λόγω των παρακάτω φαινομένων:

- Ανάκλαση λόγω αλλαγής μέσου διάδοσης
- Σκέδαση της ακτινοβολίας λόγω της ύπαρξης μεγάλων μορίων στο διάλυμα-δείγμα
- Απορρόφηση από τα γυάλινα τοιχώματα της κυψελίδας

$$T = \frac{P_{\text{διάλυμα}}}{P_{\text{διαλύτη}}} = \frac{P}{P_0}$$

$$A = \log \frac{P_{\text{διάλυμα}}}{P_{\text{διαλύτη}}} \approx \log \frac{P}{P_0}$$



ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΤΟΥ BEER

Προϋποθέσεις για να ισχύει ο νόμος του Beer:

1. Η ακτινοβολία να είναι **μονοχρωματική**
2. Μοναδικό φαινόμενο η απορρόφηση
3. Ομοιόμορφος όγκος του διαλύματος
4. Κάθε σωματίδιο να απορροφά ανεξάρτητα και να μην αλληλεπιδρά με τα άλλα σωματίδια του διαλύματος

Υπάρχουν **περιορισμοί** στην χρήση του νόμου του Beer: δεν ισχύει η **γραμμική σχέση** μεταξύ απορρόφησης και συγκέντρωσης.

Οι αποκλίσεις αυτές οφείλονται σε **πραγματικούς** περιορισμούς του νόμου ή ως αποτέλεσμα αποκλίσεων που οφείλονται, είτε στον **τρόπο μέτρησης**, είτε σε μεταβολές της c λόγω **χημικών μεταβολών** στο διάλυμα.

Επομένως, οι **περιορισμοί (αποκλίσεις)** χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

- Πραγματικοί Περιορισμοί
- Φαινομενικοί Περιορισμοί:
 - **Χημικές Αποκλίσεις**
 - **Οργανολογικές Αποκλίσεις**



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ BEER

Ο νόμος του Beer δεν ισχύει για πυκνά διαλύματα ($C > 0,01M$)

- Στα **πυκνά διαλύματα** οι αποστάσεις μεταξύ των μορίων μικραίνουν
- Όταν οι **αποστάσεις** είναι πολύ μικρές, τότε χάνεται η ικανότητα των μορίων να απορροφούν στο συγκεκριμένο (αρχικό) λ, γιατί **αλληλεπιδρούν** μεταξύ τους
- Η ικανότητα των μορίων να απορροφούν μπορεί μεταβληθεί και από μόρια που αλληλεπιδρούν με το μόριο που απορροφά (όπως **ηλεκτρολύτες**)

Η γραμμομοριακή απορροφητικότητα, ϵ , εξαρτάται από το δείκτη διάθλασης, n . Μεταβολή του n του διαλύματος (λόγω μεταβολής της C) μεταβάλλει και την γραμμομοριακή απορροφητικότητα, με αποτέλεσμα την απόκλιση από τη γραμμικότητα του νόμου του Beer.

Διόρθωση λόγω της επίδρασης στο δείκτη διάθλασης:

Αντικατάσταση ϵ με $\epsilon n / (n^2 + 2)^2$ (n είναι ο δείκτης διάθλασης)

Σπάνια απαιτείται διόρθωση για $C < 0,01M$.



ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΝΟΜΟΥ ΤΟΥ BEER

ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΩΝ ΑΠΟΚΛΙΣΕΩΝ

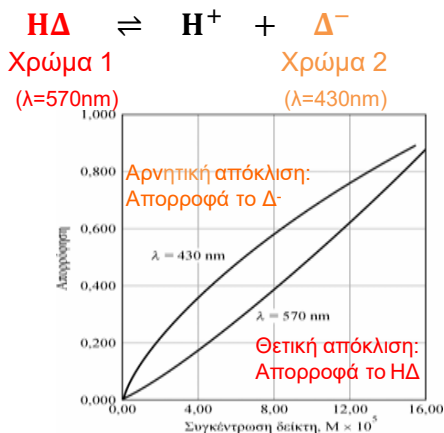
1. Χημικές Αποκλίσεις
2. Οργανολογικές Αποκλίσεις

ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ

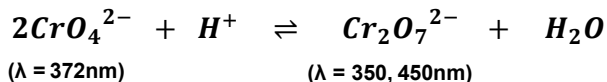
Παρατηρούνται χημικές αποκλίσεις όταν ο αναλύτης **δίσταται, συζεύγνυται ή αντιδρά** με τον διαλύτη και τα προϊόντα που παράγονται **απορροφούν** σε διαφορετικό λ απ' ότι ο αναλύτης.

Παράδειγμα 1:

Πρωτολυτικοί δείκτες



Παράδειγμα 2:





ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ

Α. Επίδραση της πολυχρωματικής ακτινοβολίας

Ο νόμος του Beer ισχύει μόνο για μονοχρωματικές ακτινοβολίες. Η επίδραση φαίνεται παρακάτω:

Έστω δύο ακτινοβολίες με μήκη κύματος λ' και λ'' . Αφού ισχύει ο νόμος του Beer και για τις δύο ακτινοβολίες, θα έχουμε:

$$A' = \log \frac{P'_0}{P'} = \varepsilon' b c \Rightarrow \frac{P'_0}{P'} = 10^{\varepsilon' b c} \Rightarrow \underline{P' = P'_0 10^{-\varepsilon' b c}}$$

Αντίστοιχα για την ακτινοβολία λ'' θα ισχύει:

$$\underline{P'' = P''_0 10^{-\varepsilon'' b c}}$$

Επομένως, η μετρούμενη A_m σε δύο μήκη κύματος θα είναι:

$$A_m = \log \frac{(P'_0 + P''_0)}{(P' + P'')}$$

Αντικαθιστώντας από τις παραπάνω σχέσεις έχουμε:

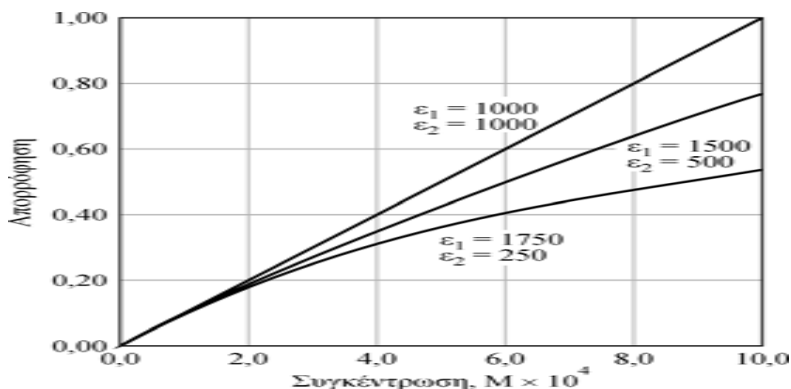
$$A_m = \log \frac{(P'_0 + P''_0)}{(P'_0 10^{-\varepsilon' b c} + P''_0 10^{-\varepsilon'' b c})}$$

$$\underline{A_m = \log(P'_0 + P''_0) - \log(P'_0 10^{-\varepsilon' b c} + P''_0 10^{-\varepsilon'' b c})}$$

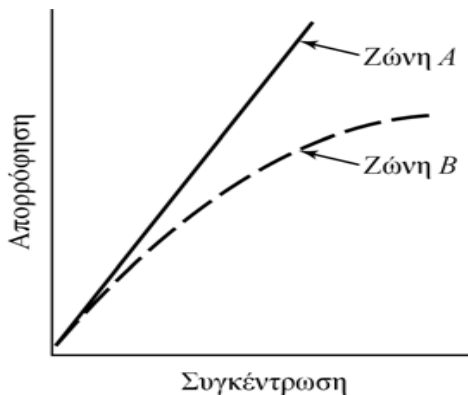


A. Επίδραση της πολυχρωματικής ακτινοβολίας (2)

Με βάση την παραπάνω σχέση μόνο αν $\epsilon' = \epsilon''$ θα ισχύει ο νόμος του Beer:



Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά μεταξύ ϵ' και ϵ'' τόσο μεγαλύτερη είναι η απόκλιση από το νόμο του Beer



Όταν οι μετρήσεις γίνονται στο μέγιστο της φασματικής κορυφής, τότε οι αποκλίσεις δεν είναι σημαντικές

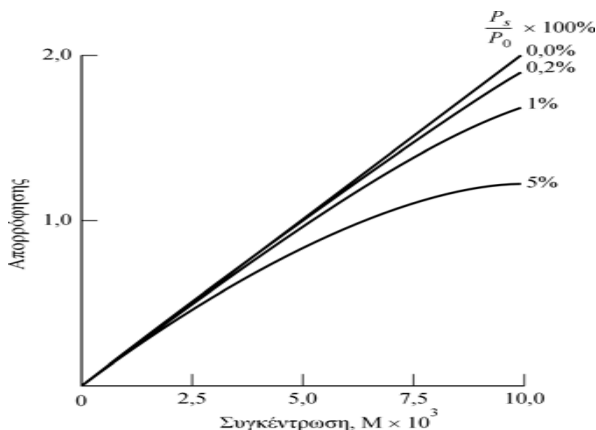


ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ

Β. Επίδραση της παράσιτης ακτινοβολίας

Η ακτινοβολία που εξέρχεται από το μονοχρωμάτορα αναμειγνύεται με μικρές ποσότητες παράσιτης ακτινοβολίας από **σκέδαση και ανάκλαση** στις **εσωτερικές επιφάνειες**. Η παράσιτη ακτινοβολία έχει διαφορετικό λ και δε διέρχεται από το δείγμα:

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



Μεγάλες τιμές παράσιτης ακτινοβολίας σε μεγάλες συγκεντρώσεις (ή μεγάλες οπτικές διαδρομές) έχει αποτέλεσμα σημαντικές αποκλίσεις από την γραμμικότητα ως προς την συγκέντρωση και την οπτική διαδρομή

Γενικά οι οργανολογικές αποκλίσεις οδηγούν πάντοτε σε αρνητικά σφάλματα A



Φωτομετρικό Σφάλμα

(ή ο οργανολογικός θόρυβος ως συνάρτηση της T)

Σε φασματοφωτόμετρα με αναλογικές ενδείξεις με χρήση βελόνας ή καταγραφέα παρουσιάζεται σφάλμα ανάγνωσης της διαπερατότητας του οργάνου ΔT .

Το σχετικό σφάλμα της συγκέντρωσης υπολογίζεται ως εξής:

$$A = -\log T = \epsilon b c \Rightarrow c = -\frac{1}{\epsilon b} \log T \quad (1)$$

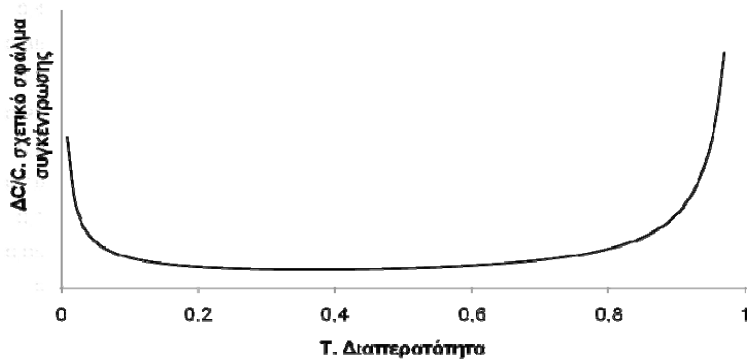
Παραγωγίζοντας την σχέση (1) έχουμε:

$$dc = -\frac{1}{\epsilon b} \log \frac{e dT}{T} \quad (2)$$

Επομένως από τις σχέσεις (1) και (2), το σχετικό σφάλμα (dc/c) θα δίνεται από την σχέση:

$$\frac{dc}{c} = \frac{dT \log e}{T \log T} \quad (3)$$

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{0,434 \Delta T}{T \log T} \quad (4)$$



Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι έχουμε κάποιο ελάχιστο και μια περιοχή όπου το σφάλμα ανάγνωσης είναι πολύ μικρό.

Η παράγωγος της σχέσης (3) ως προς την T :

$$\frac{d(\Delta C/C)}{dT} = \frac{d(\log e / T \log T)}{dT} = \log T + \log e \quad (5)$$

Για το ελάχιστο σφάλμα, θα πρέπει η σχέση (5) να ισούται με μηδέν:

$$\log T + \log e = 0 \Rightarrow \log T = -\log e \Rightarrow T = 0,368$$

Άρα για διαπερατότητα $T=0,368$ ($A=0,434$) το σφάλμα στην συγκέντρωση λόγω σφάλματος στην ανάγνωση είναι ελάχιστο.

Ωστόσο, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, για μια περιοχή $T=0,15-0,65$ ($A=0,2-0,8$) το σχετικό σφάλμα είναι ελάχιστο.

Για ακριβή αποτελέσματα: $A < 1$

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΟΡΑΤΟΥ/ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ

ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΕΥΡΕΩΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗ
ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΤΙ- ΚΟΤΗΤΑΣ:

Εμπειρικά κυμαίνονται από 0 έως και 10^5 . Εξαρτάται από τη διατομή σύλληψης του μορίου, καθώς και από την πιθανότητα να συμβεί μια μετάπτωση με απορρόφηση ενέργειας.

$$\epsilon = 8,7 \times 10^{19} \times P \times A$$

Όπου

P: η πιθανότητα διέγερσης και A: η επιφάνεια του στόχου σε cm^2

Για τυπικά οργανικά μόρια: $A \approx 10^{-15}$ και $0 < P < 1$.

Για τις κβαντομηχανικά επιτρεπόμενες μεταπτώσεις: $0,1 < P < 1 \Rightarrow \epsilon_{\max} = 10^4 - 10^5$.

Για τις λεγόμενες «απαγορευμένες» μεταπτώσεις: $\epsilon < 10^3$ και $P < 0,1$

ΑΠΟΡΡΟΦΟΥΝΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Η απορρόφηση ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας από ένα ατομικό ή μοριακό σωματίδιο M , μπορεί να θεωρηθεί σαν μια διαδικασία **δύο σταδίων**, το πρώτο από τα οποία περιλαμβάνει την **ηλεκτρονιακή διέγερση του M προς το ενδιάμεσο σωματίδιο M^*** και το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την **αποδιέγερση του ενδιάμεσου σωματιδίου M^* με εκπομπή θερμότητας**.

Πρώτο στάδιο $M + h\nu \rightarrow M^*$

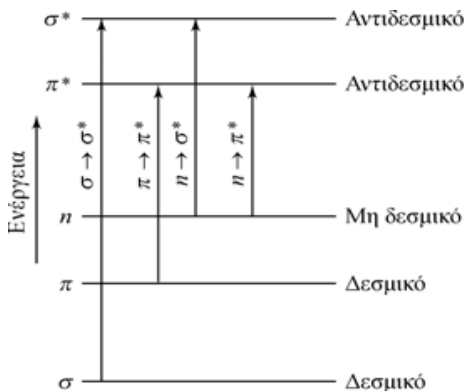
Δεύτερο στάδιο $M^* \rightarrow M + \text{θερμότητα}$

Αποδιέγερση μπορεί να πραγματοποιηθεί και με διάσπαση του ενδιάμεσου σωματιδίου M^* προς νέο σωματίδιο (**φωτοχημική αντίδραση**). Εναλλακτικά, η διαδικασία αποδιέγερσης μπορεί να περιλαμβάνει **εκπομπή φθορισμού ή φωσφορισμού**.

Η A οφείλεται συνήθως στη διέγερση δεσμικών e (σε τροχιακά σ και π) αλλά και μη δεσμικών (μονήρων) εξωτερικών ηλεκτρονίων (γύρω από άτομα όπως το O , S , N και αλογόνα και συμβολίζονται ως n).

Διακρίνουμε τρεις τύπους ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων:

- **π , σ , και n ηλεκτρονίων**
- **d και f ηλεκτρόνια**
- **ηλεκτρόνια μεταφοράς φορτίου**





ΑΠΟΡΡΟΦΟΥΝΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ με π , σ , και n ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ

• **Μεταπτώσεις $\sigma \rightarrow \sigma^*$:** Εδώ, ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται από ένα δεσμικό τροχιακό προς το αντίστοιχο αντιδεσμικό. Απαιτείται $\uparrow E$ και επομένως $\downarrow \lambda$ (συνήθως $< 185 \text{ nm}$ – UV κενού – δεν είναι χρήσιμες μεταπτώσεις).

• **Μεταπτώσεις $n \rightarrow \sigma^*$:** Εμφανίζονται σε κορεσμένες ενώσεις που περιέχουν άτομα με ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων. Απαιτούν μικρότερη E σε σχέση με τις $\sigma \rightarrow \sigma^*$ μεταπτώσεις. Είναι δυνατόν να προέλθουν από ακτινοβολίες με μήκη κύματος $150 - 250 \text{ nm}$. Σε πολικούς διαλύτες (νερό, αιθανόλη) μετατοπίζονται σε ακόμη μικρότερα λ .

• **Μεταπτώσεις $n \rightarrow \pi^*$ και $\pi \rightarrow \pi^*$:** Σε αυτές βασίζονται οι περισσότερες εφαρμογές της φασματομετρίας μοριακής απορρόφησης, όσον αφορά στις οργανικές ενώσεις. Ο λόγος είναι ότι οι ενέργειες που απαιτούνται για τις μεταπτώσεις αυτές βρίσκονται στη φασματική περιοχή $200 \text{ έως } 700 \text{ nm}$. Και οι δύο κατηγορίες μεταπτώσεων προϋποθέτουν την **παρουσία μιας ακόρεστης χαρακτηριστικής ομάδας στο μόριο της οργανικής ένωσης, η οποία παρέχει τα τροχιακά π** . Για τις ομάδες αυτές ισχύει ο όρος «**ΧΡΩΜΟΦΟΡΟ**». Οι γραμμομοριακές απορροφητικότητες για κορυφές απορρόφησης από τη n στη π^* διεγερμένη κατάσταση είναι σχετικά χαμηλές ($10 - 100 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) και για τις μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ βρίσκονται στην περιοχή $1000 - 10000 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

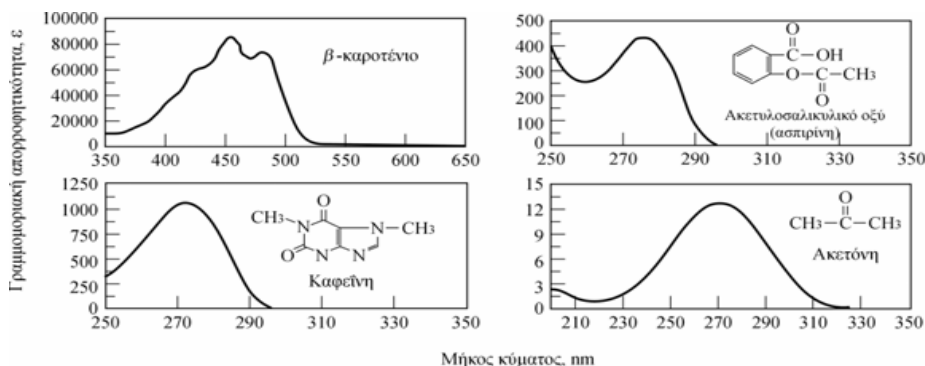
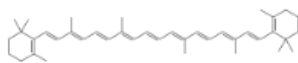
Επίδραση διαλύτη: Διαλύτες μεγάλης πολικότητας μετατοπίζουν τις κορυφές των $n \rightarrow \pi$ μεταπτώσεων σε μικρότερα λ (**υποχρωμική ή κυανή μετατόπιση**). Το αντίθετο συμβαίνει σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις (**βαθυχρωμική ή ερυθρά μετατόπιση**).

ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΧΡΩΜΟΦΟΡΑ

• Επίδραση Συζυγίας Χρωμοφώρων

Σύμφωνα με τη θεωρία μοριακών τροχιακών, τα π ηλεκτρόνια απεντοπίζονται ακόμη περισσότερο λόγω του συζυγιακού φαινομένου.

Συνέπεια αυτού του απεντοπισμού είναι να ελαττωθεί η ενέργεια των τροχιακών π^* και να αποκτήσουν αυτά λιγότερο αντιδεσμικό χαρακτήρα. Έτσι τα μέγιστα της απορρόφησης μετατοπίζονται **σε μεγαλύτερα μήκη κύματος**.



Τα μήκη κύματος των κορυφών απορρόφησης των συζυγιακών συστημάτων, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το είδος των ομάδων, που συνδέονται με τα άτομα του διπλού δεσμού.

• Απορρόφηση αρωματικών συστημάτων

Οι υποκαταστάτες αρωματικών δακτυλίων επιδρούν σημαντικά στο φάσμα Α. Κάθε χαρακτηριστική ομάδα η οποία μετατοπίζει τις κορυφές των χρωμοφώρων σε μεγαλύτερα λ και τις ενισχύει (ενώ η ίδια δεν απορροφά στο UV) ονομάζεται **αυξό-χρωμη** (αυξοχρωμικοί υποκαταστάτες).

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

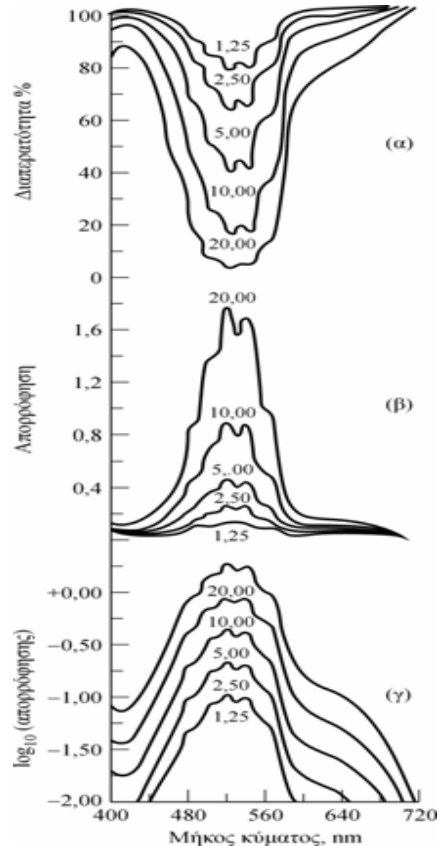
ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Στην ποιοτική μοριακή φασματοφωτομετρία συναντώνται διάφοροι τρόποι παρουσίασης των φασμάτων. Ο άξονας των x είναι συνήθως το μήκος κύματος ή ο κυματαριθμός και σπανιότερα η συχνότητα. Στον άξονα των y είναι συνήθως η (%) διαπερατότητα, ο λογάριθμος της απορρόφησης ή η γραμμομοριακή απορροφητικότητα.

Στο διπλανό σχήμα παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του αναλύτη σε τρεις από τους συνηθέστερους τρόπους παρουσίασης των φασμάτων.

ΔΙΑΦΟΡΕΣ

- Τα καταγραφήματα απορρόφησης παρουσιάζουν μεγαλύτερες διαφορές στις κορυφές σε σχέση με τα αντίστοιχα της διαπερατότητας.
- Στην περίπτωση των «κοιλάδων» μεγαλύτερες διαφορές παρουσιάζονται σε υψηλές διαπερατότητες
- Η γραφική παράσταση με τον λογάριθμο της απορρόφησης στον άξονα των y αποκαλύπτει λιγότερες φασματικές λεπτομέρειες, αλλά είναι χρήσιμη για τη σύγκριση φασμάτων, επειδή φάσματα διαφορετικών συγκεντρώσεων εμφανίζονται πάντοτε ίδια και μετατοπισμένα μόνο προς τον κατακόρυφο άξονα.



ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ

ΕΛΕΓΧΟΥΜΕ:

- ✓Τη διαπερατότητά του.
- ✓Πιθανές αλληλεπιδράσεις με το σύστημα που απορροφά.

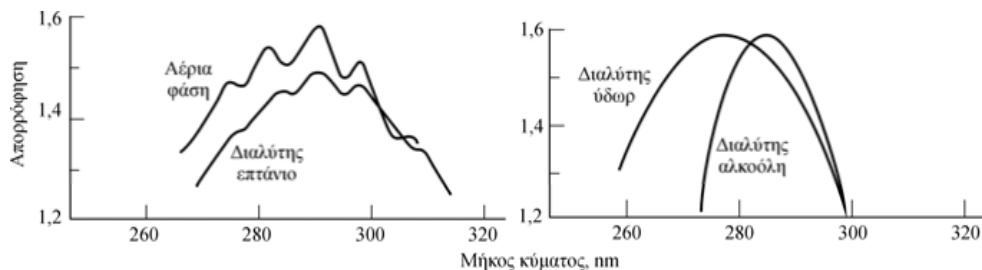
ΓΕΝΙΚΑ:

✓Πολικοί διαλύτες, όπως νερό, αλκοόλες, εστέρες και κετόνες τείνουν να εξαλείψουν τη λεπτή φασματική υφή, που οφείλεται σε δονητικά φαινόμενα.

✓Φάσματα παρόμοια με αυτά που λαμβάνονται με δείγματα σε αέρια φάση είναι πιθανότερο να ληφθούν με άπολους διαλύτες, όπως π.χ υδρογονάνθρακες.

✓Οι θέσεις των μεγίστων επηρεάζονται από τη φύση του διαλύτη.

Στο σχήμα παρουσιάζεται η επίδραση του διαλύτη στο φάσμα απορρόφησης της ακεταλδεΐδης:



ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΘΟΔΩΝ ΜΟΡΙΑΚΗΣ Α:

- (1) Ευρεία εφαρμοσιμότητα (οργανικά και ανόργανα συστήματα)
- (2) Όρια προσδιορισμού της τάξης 10^{-5} M (10^{-4} – 10^{-7} M)
- (3) Μέτρια έως μεγάλη εκλεκτικότητα
- (4) Καλή ακρίβεια (τυπικές αβεβαιότητες 1-3%)
- (5) Εύκολη συλλογή και επεξεργασία αποτελεσμάτων

ΑΚΡΙΒΕΙΑ ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ

Καθορίζονται συχνά από το θόρυβο (όργανο).

Σχετίζονται με το τελικό αποτέλεσμα, δεδομένου ότι μία φασματοφωτομετρική μέτρηση περιλαμβάνει τρία στάδια:

- ✓ τη ρύθμιση του 0% T
- ✓ τη ρύθμιση του 100% T
- ✓ τη μέτρηση της % T του δείγματος.

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΜΗ ΑΠΟΡΡΟΦΟΥΝΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Μη απορροφούντα σωματίδια μπορούν να αντιδράσουν εκλεκτικά με αντιδραστήρια τα οποία εμφανίζουν έντονη Α στο UV/Vis (**χρωμογόνα αντιδραστήρια**).

Χρησιμοποιούνται και για την αύξηση της ευαισθησίας (αύξηση ε) ή της εκλεκτικότητας κάποιου προσδιορισμού (αύξηση λ).

Πλήθος (οργανικών και ανόργανων) συμπλεκτικών αντιδραστηρίων χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό ανόργανων ουσιών (πχ SCN^- για τον προσδιορισμό του Fe^{3+} ή η διμεθυλογλυοξίμη για τον προσδιορισμό Ni^{2+}).

ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ

Επιλογή βέλτιστων συνθηκών και κατασκευή καμπύλης αναφοράς ($A = f(C)$)

ΕΠΙΛΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ

✓ **Επιλογή μήκους κύματος:** η μέτρηση γίνεται συνήθως σε μήκος κύματος, που αντιστοιχεί σε μία **κορυφή απορρόφησης** (μεγαλύτερη ευαισθησία). Επιπλέον, στην περιοχή του μεγίστου της καμπύλης, η απορρόφηση **δεν επηρεάζεται σημαντικά από τις αποκλίσεις του νόμου του Beer** και οι μετρήσεις είναι λιγότερο ευαίσθητες στα τυχαία σφάλματα.

Παράμετροι που επηρεάζουν την απορρόφηση: Οι συνηθέστερες είναι η φύση του διαλύτη, το pH του διαλύματος, η θερμοκρασία, οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ηλεκτρολυτών και η ύπαρξη παρεμποδίσεων. Η επίδραση των παραπάνω παραμέτρων πρέπει να είναι γνωστή (μελετάται κατά την ανάπτυξη της μεθόδου) και να ρυθμίζονται έτσι ώστε **μικρές μεταβολές στην τιμή τους να μην επηρεάζουν τη μετρούμενη A (ανθεκτικότητα της μεθόδου)**.

✓ **Καθαρισμός και χρήση κυψελίδων:** Απαιτούνται κυψελίδες υψηλής ποιότητας, «ταιριασμένες». Πρέπει να βαθμονομούνται για την αποφυγή διαφορών μεταξύ τους, τυχαίων φθορών και να καθαρίζονται πριν τη χρήση (με μεθανόλη).

ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

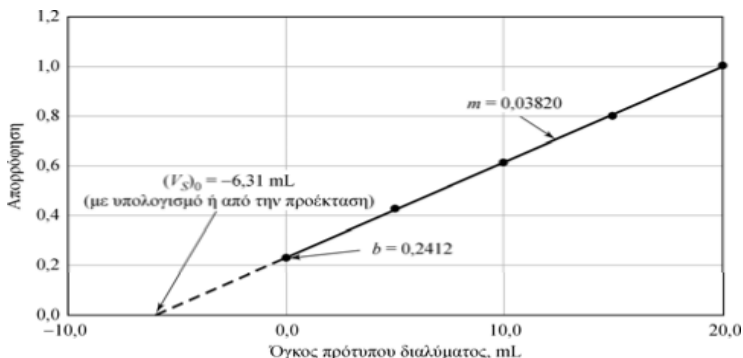
ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΣΧΕΣΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ

✓ **Αναγωγή σε ένα πρότυπο:** Σπάνια θεωρούμε ότι η απορρόφηση υπακούει στο νόμο του Beer και για αυτό το λόγο πρέπει να αποφεύγεται η χρήση ενός μόνο προτύπου.

✓ **Καμπύλη αναφοράς προτύπων διαλυμάτων:** Μετά τη βελτιστοποίηση των συνθηκών και πριν τη μέτρηση αγνώστων δειγμάτων κατασκευάζεται καμπύλη αναφοράς με πρότυπα διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων, που περικλείουν τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις αγνώστων δειγμάτων.

✓ **Προσαρμογή στη μήτρα του δείγματος:** Τα πρότυπα βαθμονόμησης προσομοιάζουν τα πραγματικά δείγματα ως προς τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων συστατικών του δείγματος, ώστε να ελαχιστοποιείται το αναλυτικό σφάλμα από την επίδραση τους στη μετρούμενη A .

✓ **Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας:** Περιλαμβάνει την προσθήκη μιας ή περισσότερων ποσοτήτων προτύπου διαλύματος σε ίσους όγκους αγνώστου διαλύματος, το οποίο στη συνέχεια αραιώνεται στον ίδιο όγκο πριν τη μέτρηση της απορρόφησης. Στο σχήμα φαίνεται η εφαρμογή της μεθόδου στον φωτομετρικό προσδιορισμό του σιδήρου:



Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας

Για εξοικονόμηση χρόνου και δείγματος γίνεται μια μόνο προσθήκη όγκου V_s του προτύπου σε ένα από τα δύο μέρη του δείγματος και πραγματοποιούνται 2 μετρήσεις:

$$C_x = \frac{A_1 C_s V_s}{(A_2 - A_1) V_x}$$

Παράδειγμα 14-1 (σελ. 405)

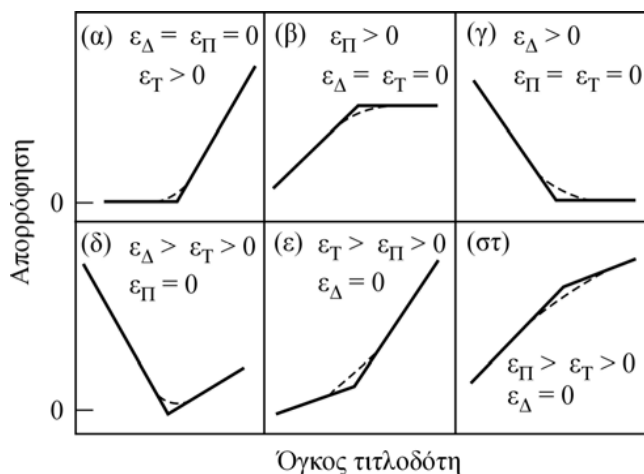
Δείγμα $V_x=2,00$ mL υφίσταται κατεργασία με αντιδραστήριο ώστε να προκύψει έγχρωμο προϊόν με τα PO_4^{3-} και αραιώνεται στα 100 mL. Σε άλλα 2,00 mL δείγματος προστίθενται 5,00 mL προτύπου διαλύματος PO_4^{3-} , $C_s=0.0300$ mg/mL και το δείγμα υφίσταται την ίδια κατεργασία. Η $A_1=0,428$ και η $A_2=0,538$. Να υπολογιστεί η συγκέντρωση των PO_4^{3-} (σε mg/mL).

$$C_x = \frac{A_1 C_s V_s}{(A_2 - A_1) V_x} = \frac{0.428 \cdot 0.0300 \cdot 5.00}{(0.538 - 0.428) \cdot 2.00} \text{ mg/ml} = 0.292 \text{ mg/ml}$$

ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΕΙΣ

✓ **Καμπύλες τιτλοδότησης:** Αποτελεί την γραφική παράσταση της απορρόφησης (διορθωμένης ως προς τη μεταβολή όγκου) σε συνάρτηση του όγκου του τιτλοδότη. Με κατάλληλη επιλογή συνθηκών, η καμπύλη θα αποτελείται από δύο ευθύγραμμες περιοχές διαφορετικής κλίσης. Ως τελικό σημείο της τιτλοδότησης θεωρείται το σημείο τομής των προεκτάσεων των δύο ευθύγραμμων τμημάτων. Στο σχήμα παρουσιάζονται μερικές τυπικές καμπύλες φωτομετρικών τιτλοδοτήσεων:

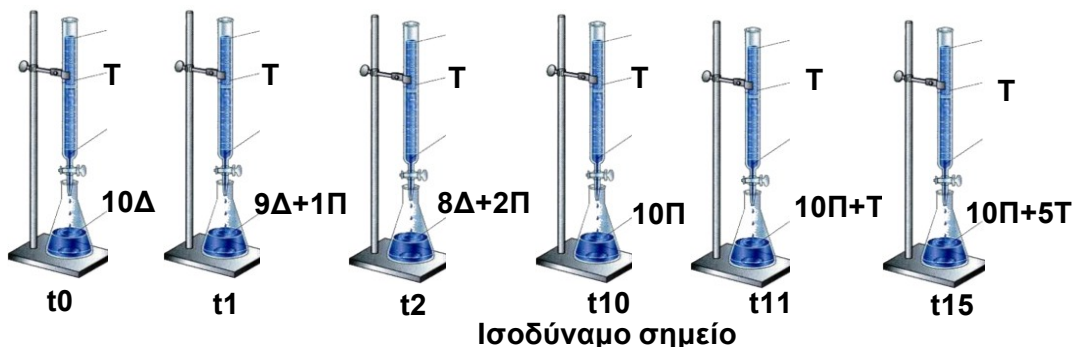
$\Delta + T \rightarrow \Pi$ (Δ =δείγμα, T =τιτλοδότης, Π =προϊόν)



Π.χ. στο διάγραμμα (α) η τιτλοδότηση μιας μη απορροφούσας ουσίας (Δ) με τη βοήθεια ενός έγχρωμου τιτλοδότη (T), που αποχρωματίζεται στην πορεία της αντίδρασης, δίνει μια οριζόντια γραμμή στα αρχικά στάδια, η οποία ακολουθείται από μια απότομη αύξηση της απορρόφησης μετά το ισοδύναμο σημείο.

ΠΡΟΣΟΧΗ: για να προκύψει ικανοποιητικό τελικό σημείο, το απορροφούν σύστημα πρέπει να υπακούει στο νόμο του Beer. Επιπλέον, απαιτείται διόρθωση της απορρόφησης ως προς τη μεταβολή του όγκου (συντελεστής διόρθωσης $(V+v)/V$).

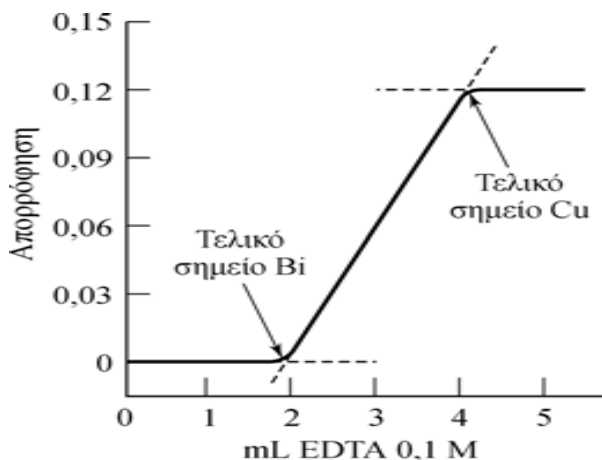
$\Delta + T \rightarrow \Pi$



ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΕΙΣ

✓ **Οργανολογία:** Χρησιμοποιείται φασματοφωτόμετρο, που έχει τροποποιηθεί κατάλληλα, ώστε να επιτρέπει την παρεμβολή κυψελίδας τιτλοδότησης κατά μήκος της οπτικής διαδρομής. Μετά τη ρύθμιση του μηδενός της κλίμακας του οργάνου, η ακτινοβολία αφήνεται να διέλθει από το διάλυμα του αναλύτη και το όργανο ρυθμίζεται μεταβάλλοντας είτε την ένταση της πηγής ή την ευαισθησία του ανιχνευτή, μέχρι να ληφθεί μια ικανοποιητική τιμή απορρόφησης. Στις φωτομετρικές τιτλοδοτήσεις έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο φωτόμετρα με φίλτρα όσο και φασματοφωτόμετρα.

✓ **Ογκομέτρηση μίγματος:** Το φωτομετρικό τελικό σημείο πλεονεκτεί ως προς τα συνήθη τελικά σημεία, επειδή τα πειραματικά σημεία λαμβάνονται αρκετά μακριά από το ισοδύναμο σημείο. Επίσης οι χρησιμοποιούμενες αντιδράσεις δεν είναι απαραίτητο να έχουν τόσο ευνοϊκές σταθερές ισορροπίας, όπως αυτές που χρειάζονται σε μια τιτλοδότηση, που βασίζεται σε παρατηρήσεις που γίνονται κοντά στο ισοδύναμο σημείο. Για το λόγο αυτό οι φωτομετρικές τιτλοδοτήσεις έχουν βρει εφαρμογή σε όλα τα είδη των αντιδράσεων. Στο σχήμα φαίνεται η εφαρμογή των φωτομετρικών τιτλοδοτήσεων στην τιτλοδότηση με EDTA.



Απορροφά μόνο το σύμπλοκο Cu(II)-EDTA .

Το σύμπλοκο Bi(III)-EDTA είναι σταθερότερο (σχηματίζεται πρώτο).

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ:

- Μοριακός Φθορισμός
- Φωσφορισμός
- Χημειοφωταύγεια

ΦΩΤΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ: η διέγερση προκαλείται από απορρόφηση φωτονίων (φθορισμός – φωσφορισμός)

ΧΗΜΕΙΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ: η εκπομπή προέρχεται από διεγερμένο σωματίδιο που παράγεται από μια χημική αντίδραση (συχνά του αναλύτη και ενός ισχυρού οξειδωτικού).

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ:

- ✓ **Εγγενής Ευαισθησία:** Τα όρια ανίχνευσης είναι της τάξης $\mu\text{g/kg}$ (ppb) – $\mu\text{g/L}$
- ✓ **Μεγάλες γραμμικές περιοχές**
- **Έντονες παρεμποδίσσεις από τη μήτρα του δείγματος**
- **Οι μετρήσεις φωταύγειας συνδυάζονται με χρωματογραφικές τεχνικές:** Συχνά προηγείται διαχωρισμός πριν τη μέτρηση, άρα έχουμε **ανιχνευτές στη χρωματογραφία** (κυρίως HPLC) που βασίζονται σε μετρήσεις φωταύγειας (κυρίως **ανιχνευτές φθορισμού**)

ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟΥ

Φθορισμός Συντονισμού: Η ακτινοβολία απορροφείται και επανεκπέμπεται χωρίς μεταβολή της συχνότητας

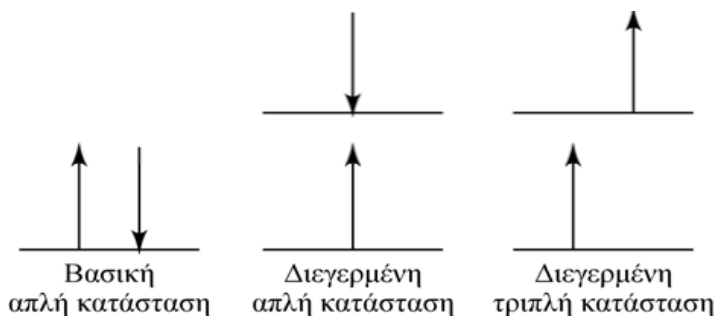
ΔΙΕΓΕΡΜΕΝΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΠΟΥ ΠΑΡΑΓΟΥΝ ΦΘΟΡΙΣΜΟ ή ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟ:

Για την κατανόηση των διαφορών των δύο φαινομένων φωτοφωταύγειας απαιτείται η περιγραφή των όρων ηλεκτρονιακό spin και διεγερμένες απλές ή τριπλές καταστάσεις.

➤ **Ηλεκτρονιακό spin:** Ισχύει η απαγορευτική αρχή του Pauli, που δηλώνει ότι σε ένα άτομο δύο ηλεκτρόνια δεν μπορούν να έχουν και τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς ίδιους.

➤ **Διεγερμένες απλές ή τριπλές καταστάσεις:** Μια μοριακή ηλεκτρονιακή κατάσταση, στην οποία όλα τα spin είναι συζευγμένα, καλείται απλή. Αντίθετα, η βασική κατάσταση μιας *ελεύθερης ρίζας* είναι μια διπλή κατάσταση επειδή το μονό ηλεκτρόνιο μπορεί να αποκτήσει δύο προσανατολισμούς εντός μαγνητικού πεδίου.

Όταν ένα από τα συζευγμένα ηλεκτρόνια ενός μορίου διεγείρεται σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα σχηματίζεται μια απλή ή μια τριπλή κατάσταση. Στην διεγερμένη απλή κατάσταση το ενεργειακά ανυψωμένο ηλεκτρόνιο εξακολουθεί να αποτελεί ζεύγος με το ηλεκτρόνιο της βασικής κατάστασης ως προς τα spin τους, ενώ στην τριπλή τα spin γίνονται παράλληλα.

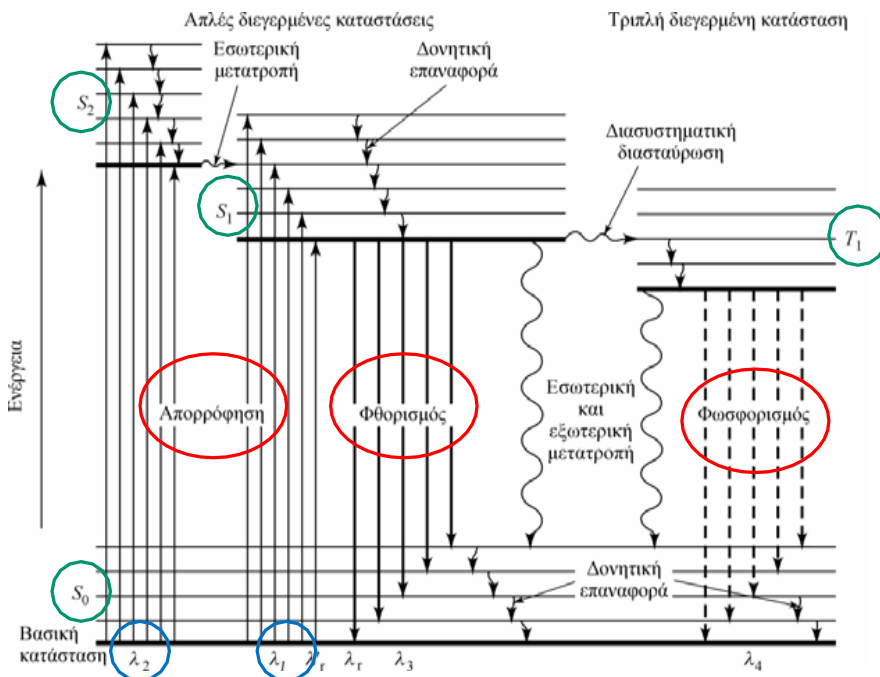


ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΟΡΙΩΝ ΠΟΥ ΕΜΦΑΝΙΖΟΥΝ ΦΩΤΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ

S_0 = η βασική ενεργειακή κατάσταση του μορίου

S_1 και S_2 = η πρώτη και δεύτερη ηλεκτρονιακή κατάσταση

T_1 = η πρώτη διεγερμένη τριπλή ηλεκτρονιακή κατάσταση



Όπως φαίνεται στο σχήμα, η διέγερση του μορίου μπορεί να επιτευχθεί με απορρόφηση ακτινοβολίας γύρω από το μήκος κύματος λ_1 ($S_0 \rightarrow S_1$) και λ_2 ($S_0 \rightarrow S_2$). Η διαδικασία διέγερσης μπορεί να προκαλέσει τη μετάβαση σε οποιαδήποτε από τις διάφορες διεγερμένες δονητικές καταστάσεις. Η απευθείας μετάβαση στην τριπλή κατάσταση έχει μικρή πιθανότητα να συμβεί (απαγορευμένη μετάπτωση).

$$E_{\text{φωσφορισμού}} < E_{\text{φθορισμού}} < E_{\text{διέγερσης}}$$

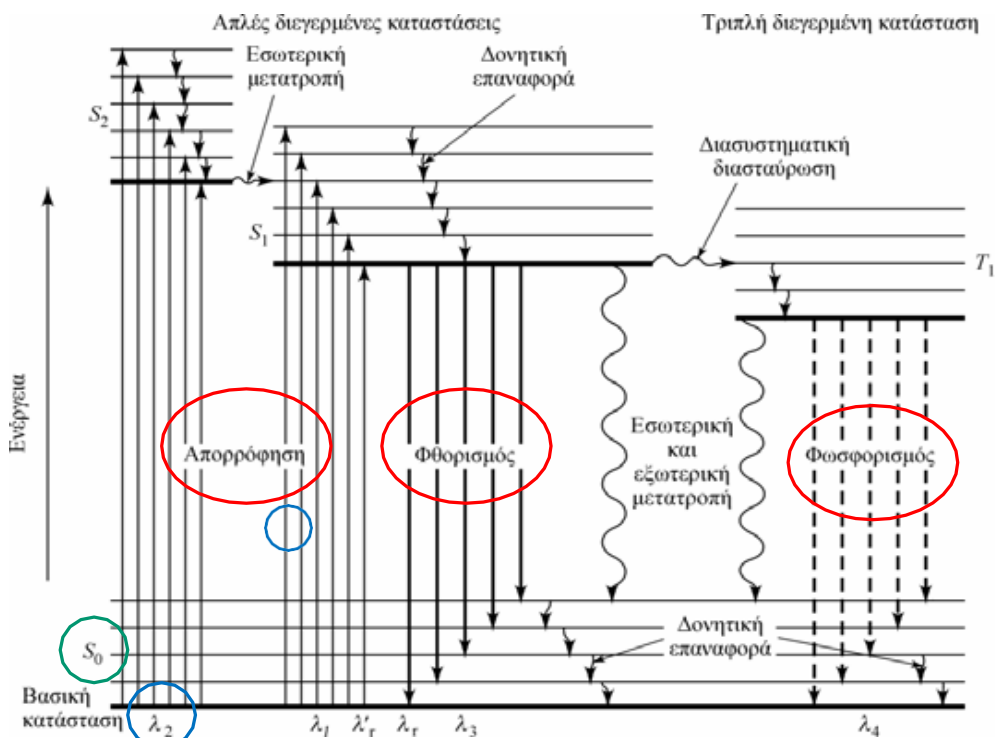
$$\lambda_{\text{φωσφορισμού}} > \lambda_{\text{φθορισμού}} > \lambda_{\text{διέγερσης}}$$

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

$$E_{500\text{nm}} < E_{400\text{nm}}$$

$$\lambda_{500\text{nm}} > \lambda_{400\text{nm}}$$

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΟΡΙΩΝ ΠΟΥ ΕΜΦΑΝΙΖΟΥΝ ΦΩΤΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ



Ρυθμοί απορρόφησης και εκπομπής:

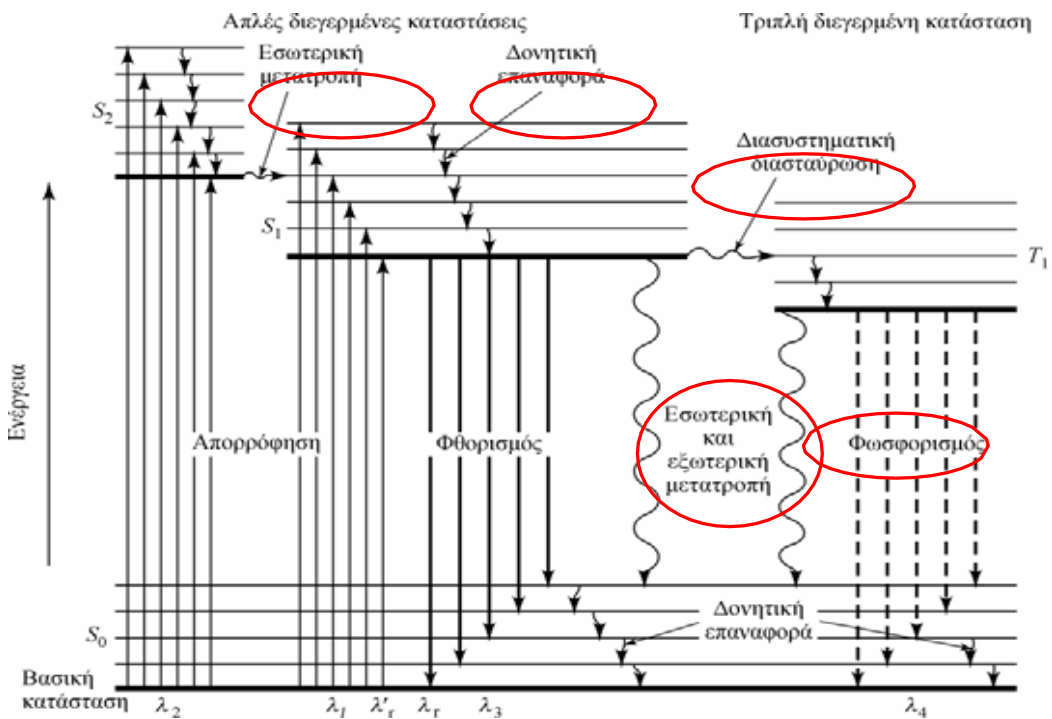
10^{-14} έως 10^{-15} s για **απορρόφηση** φωτονίου,

➤ 10^{-7} έως 10^{-9} s για **εκπομπή φθορισμού** όταν $\epsilon = 10^3 - 10^5$ και 10^{-6} έως 10^{-5} s όταν ϵ πολύ μικρή.

➤ 10^{-4} έως 10 s για **εκπομπή φωσφορισμού**, λόγω του γεγονότος ότι ο μέσος ρυθμός μετάπτωσης από την τριπλή κατάσταση στην απλή είναι μικρός.

Η προτιμώμενη πορεία προς τη βασική κατάσταση είναι αυτή που ελαχιστοποιεί τον χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΟΡΙΩΝ ΠΟΥ ΕΜΦΑΝΙΖΟΥΝ ΦΩΤΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ

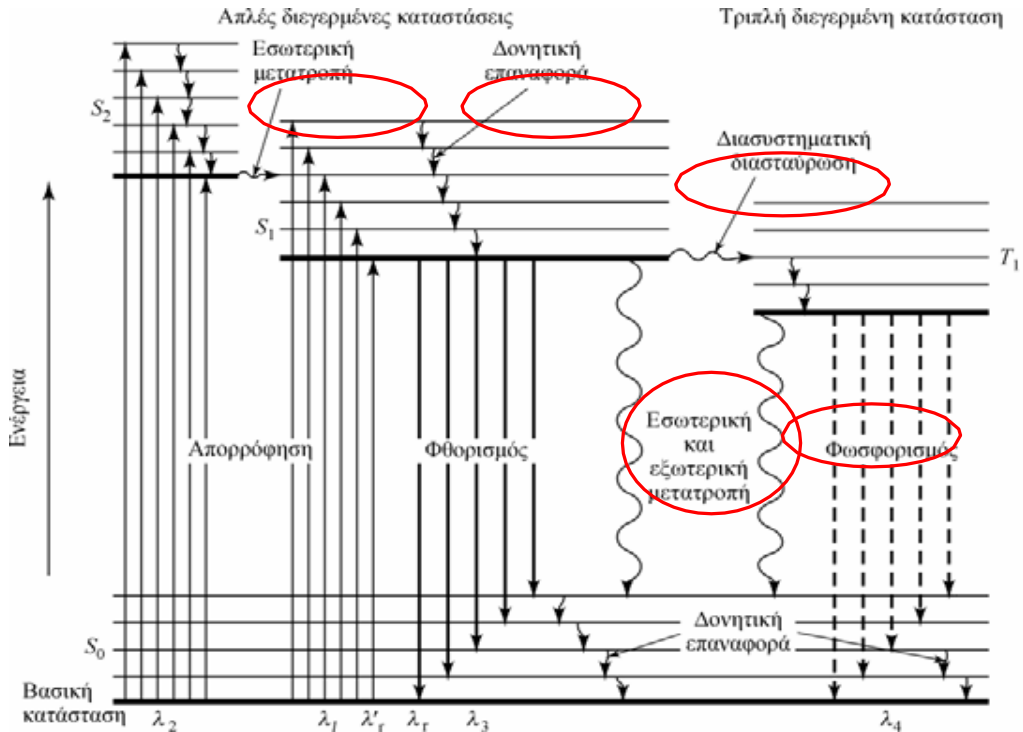


Μηχανισμοί αποδιέγερσης:

➤ **Δονητική επαναφορά:** ένα μόριο κατά την ηλεκτρονιακή διέγερση μπορεί να ανυψωθεί σε οποιοδήποτε δονητικό επίπεδο. Η περίσσεια της δονητικής ενέργειας χάνεται λόγω κρούσεων. Η εμφάνιση φθορισμού περιλαμβάνει πάντα μετάπτωση από το κατώτατο δονητικό επίπεδο σε μια διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση. Ωστόσο πάντα το ηλεκτρόνιο μπορεί να επιστρέψει σε οποιοδήποτε δονητικό επίπεδο της βασικής κατάστασης, από όπου μεταπίπτει προς το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης.

➤ **Εσωτερική μετατροπή:** Περιγράφει ενδομοριακούς μηχανισμούς με τους οποίους ένα μόριο καταλήγει σε ενεργειακά χαμηλότερη ηλεκτρονιακή κατάσταση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας. Ο ακριβής μηχανισμός δεν είναι γνωστός. Η εσωτερική μετατροπή είναι ιδιαίτερα αποδοτική όταν δύο ηλεκτρονικά επίπεδα βρίσκονται αρκετά κοντά, ώστε να επικαλυφθούν μέσω των δονητικών επιπέδων.

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΟΡΙΩΝ ΠΟΥ ΕΜΦΑΝΙΖΟΥΝ ΦΩΤΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ



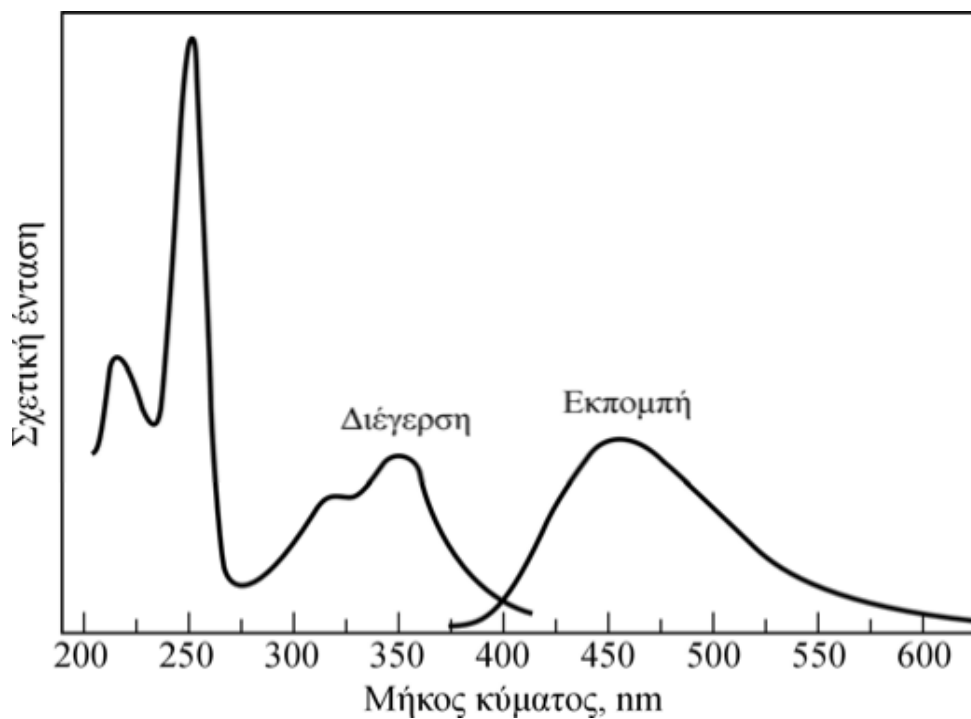
Μηχανισμοί αποδιέγερσης:

➤ **Δονητική επαναφορά:** ένα μόριο κατά την ηλεκτρονική διέγερση μπορεί να ανυψωθεί σε οποιοδήποτε δονητικό επίπεδο. Η περίσσεια της δονητικής ενέργειας χάνεται λόγω κρούσεων. Η εμφάνιση φθορισμού περιλαμβάνει πάντα μετάπτωση από το κατώτατο δονητικό επίπεδο σε μια διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση. Ωστόσο πάντα το ηλεκτρόνιο μπορεί να επιστρέψει σε οποιοδήποτε δονητικό επίπεδο της βασικής κατάστασης, από όπου μεταπίπτει προς το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης.

➤ **Εσωτερική μετατροπή:** Περιγράφει ενδομοριακούς μηχανισμούς με τους οποίους ένα μόριο καταλήγει σε ενεργειακά χαμηλότερη ηλεκτρονική κατάσταση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας. Ο ακριβής μηχανισμός δεν είναι γνωστός. Η εσωτερική μετατροπή είναι ιδιαίτερα αποδοτική όταν δύο ηλεκτρονικά επίπεδα βρίσκονται αρκετά κοντά, ώστε να επικαλυφθούν μέσω των δονητικών επιπέδων.

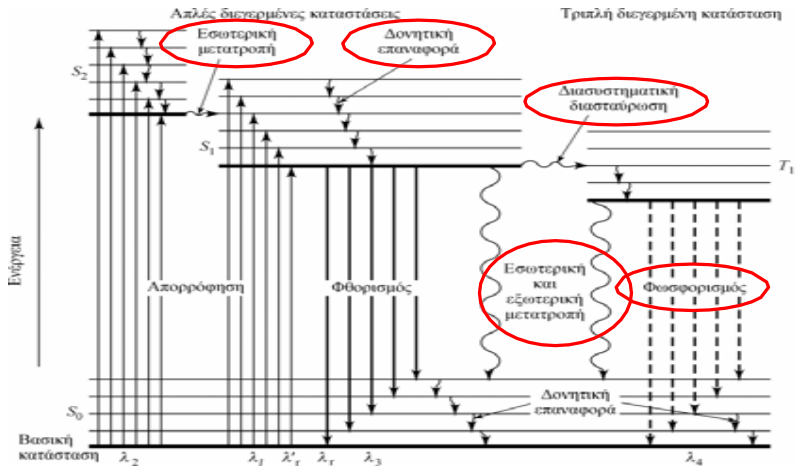
Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΤΗΣ ΚΙΝΙΝΗΣ

Ο μηχανισμός αποδιέγερσης της κινίνης αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα εσωτερικής μετατροπής. Η φυσική αυτή ουσία εμφανίζει δύο αναλυτικά χρήσιμες ζώνες διέγερσης, μία με μέγιστο στα 250 nm και μία στα 350 nm. Ανεξάρτητα από ποιο μήκος κύματος χρησιμοποιείται για τη διέγερση του μορίου το μέγιστο της εκπομπής παρουσιάζεται στα 450 nm.





ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΟΡΙΩΝ ΠΟΥ ΕΜΦΑΝΙΖΟΥΝ ΦΩΤΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ



Μηχανισμοί αποδιέγερσης:

➤ **Εξωτερική μετατροπή ή κρουστική απόσβεση:** Η αποδιέγερση μπορεί να περιλαμβάνει αλληλεπίδραση με μεταφορά ενέργειας μεταξύ μορίου και μορίων διαλύτη ή άλλου συστατικού. Οι συνθήκες που ευνοούν τη μείωση του αριθμού κρούσεων (χαμηλή θ και υψηλό ιξώδες) οδηγούν σε ενίσχυση του φθορισμού.

➤ **Διασυστηματική διασταύρωση:** Είναι ο μηχανισμός κατά τον οποίο το spin ενός διεγερμένου ηλεκτρονίου αναστρέφεται με αποτέλεσμα να αλλάζει η πολλαπλότητα του μορίου (απλή $\rightarrow$ τριπλή). Η πιθανότητα αυτής της μετάπτωσης αυξάνει όταν τα δονητικά επίπεδα των δύο καταστάσεων επικαλύπτονται. Το φαινόμενο είναι συνηθέστερο σε μόρια με βαριά άτομα, όπως το I ή το Br (**επίδραση βαρέως ατόμου**). Η παρουσία παραμαγνητικών μορίων, όπως το διαλυμένο O_2 , ενισχύει το φαινόμενο με συνέπεια τη μείωση φθορισμού.

➤ **Φωσφορισμός:** Μετά τη διασυστηματική διασταύρωση σε μια τριπλή κατάσταση μπορεί να ακολουθήσει αποδιέγερση με εσωτερική ή εξωτερική μετατροπή ή **φωσφορισμό**. Οι εσωτερικές και εξωτερικές μετατροπές ανταγωνίζονται αποτελεσματικά το φωσφορισμό, έτσι η εκπομπή του φωσφορισμού παρατηρείται μόνο σε χαμηλές θ , σε ιξώδη διαλύματα ή σε μόρια ακινητοποιημένα σε επιφάνειες στερεών.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟΝ ΦΘΟΡΙΣΜΟ ΚΑΙ ΤΟΝ ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟ

Κβαντική απόδοση

$$\Phi = \frac{\text{Αριθμός μορίων που φωταυγάζουν}}{\text{Συνολικός αριθμός των διεγερμένων μορίων}}$$

$$\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_i + k_{ec} + k_{ic} + k_{pd} + k_d}$$

όπου: Φ η απόδοση φθορισμού

και k_x οι σταθερές σχετικών ταχυτήτων των μηχανισμών που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Οι σταθερές k_f , k_{pd} , k_d , εξαρτώνται κυρίως από **χημική δομή**, ενώ οι υπόλοιπες επηρεάζονται ισχυρά από το **περιβάλλον** και λιγότερο από τη δομή.

$\Phi \rightarrow 1$ για μόρια με υψηλά επίπεδα φθορισμού

$\Phi \rightarrow 0$ για μόρια με χαμηλά επίπεδα φθορισμού

Φθορισμός κυρίως παρατηρείται σε μεταπτώσεις $\pi^* \rightarrow \pi$ και

$\pi^* \rightarrow n$, ενώ μεταπτώσεις $\sigma^* \rightarrow \sigma$ σπάνια δίνουν φθορισμό.

Ισχυρότερος φθορισμός εμφανίζεται σε μεταπτώσεις διέγερσης $\pi^* \rightarrow \pi$ επειδή η κβαντική απόδοση είναι μεγαλύτερη. Αυτό οφείλεται:

-Η ϵ των μεταπτώσεων $\pi \rightarrow \pi^*$ είναι μεγαλύτερη από αυτή των $n \rightarrow \pi^*$, έτσι ο χρόνος ζωής τους είναι μικρότερος (και η k_f **μεγαλύτερη**)

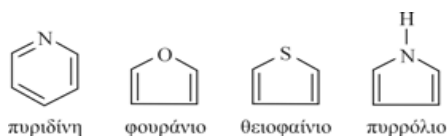
-Η σταθερά της διασυστηματικής διασταύρωσης k_i είναι **μικρότερη** στις μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟΝ ΦΘΟΡΙΣΜΟ ΚΑΙ ΤΟΝ ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟ

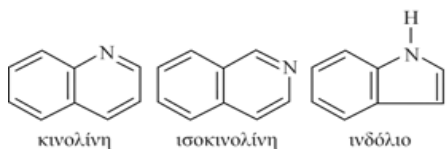
➤ **Επίδραση δομής στο φθορισμό:** Έντονο φθορισμό παρουσιάζουν

1. Οι ενώσεις που περιέχουν αρωματικές ομάδες με χαμηλά ενεργειακά επίπεδα μεταπτώσεων $\pi \rightarrow \pi^*$,
2. Ενώσεις με αλειφατικές δομές υψηλής συζυγίας,
3. Οι περισσότεροι μη υποκατεστημένοι αρωματικοί δακτύλιοι,
4. Οι ενώσεις με μεγάλο αριθμό αρωματικών δακτυλίων και υψηλό βαθμό συμπύκνωσης.

Οι απλές ετεροκυκλικές ενώσεις δεν φθορίζουν



Οι συμπυκνωμένες δομές βενζολίου με ετεροκυκλικό πυρήνα προκαλούν αύξηση του ϵ και κατά συνέπεια του φθορισμού



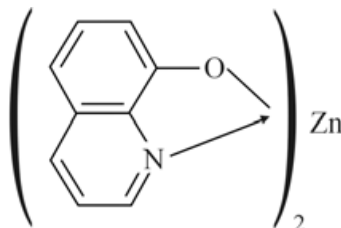
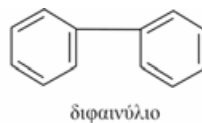
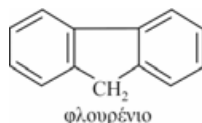
Η υποκατάσταση στον βενζολικό δακτύλιο προκαλεί μετατοπίσεις στο μήκος κύματος των κορυφών απορρόφησης και αντίστοιχες αλλαγές στις κορυφές φθορισμού. **Η υποκατάσταση επηρεάζει την απόδοση φθορισμού.**

Ένωση	Χημικός τύπος	Μήκος κύματος φθορισμού, nm	Σχετική ένταση φθορισμού
Βενζόλιο	C_6H_6	270-310	10
Τολουόλιο	$C_6H_5CH_3$	270-320	17
Προπυλοβενζόλιο	$C_6H_5C_3H_7$	270-320	17
Φθοροβενζόλιο	C_6H_5F	270-320	10
Χλωροβενζόλιο	C_6H_5Cl	275-345	7
Ιωδοβενζόλιο	C_6H_5I	-	0
Βενζοϊκό οξύ	C_6H_5COOH	310-390	3

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟΝ ΦΘΟΡΙΣΜΟ ΚΑΙ ΤΟΝ ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟ

➤ **Επίδραση δομικής ακαμψίας:** έχει αποδειχτεί εμπειρικά ότι ο φθορισμός ευνοείται σε μόρια με άκαμπτη δομή.

Για παράδειγμα, οι κβαντικές αποδόσεις του φλουορενίου και του διφαινυλίου στις ίδιες συνθήκες είναι περίπου 1.0 και 0.2, αντίστοιχα. Η επίδραση της ακαμψίας θεωρείται υπεύθυνη και για την αύξηση φθορισμού ορισμένων οργανικών συμπλεκτικών αντιδραστηρίων, όταν αυτά συνδέονται με μεταλλικό ιόν.



Η ευκαμψία σε ένα μόριο προκαλεί ενίσχυση της εσωτερικής μετατροπής και συνεπώς αύξηση της πιθανότητας για μη ακτινοβόλο αποδιέγερση. Ένα τμήμα ενός εύκαμπτου μορίου μπορεί να εμφανίσει δονήσεις χαμηλής συχνότητας σε σχέση με άλλα τμήματα και να προκαλέσει μερική απώλεια ενέργειας.

➤ **Επίδραση της θερμοκρασίας και του διαλύτη:**

1. ↑ Θερμοκρασία $\Rightarrow$ ↓ Έντασης Φθορισμού, λόγω αύξησης των κρούσεων και πιθανότητας αποδιέγερσης με **εξωτερική μετατροπή**.

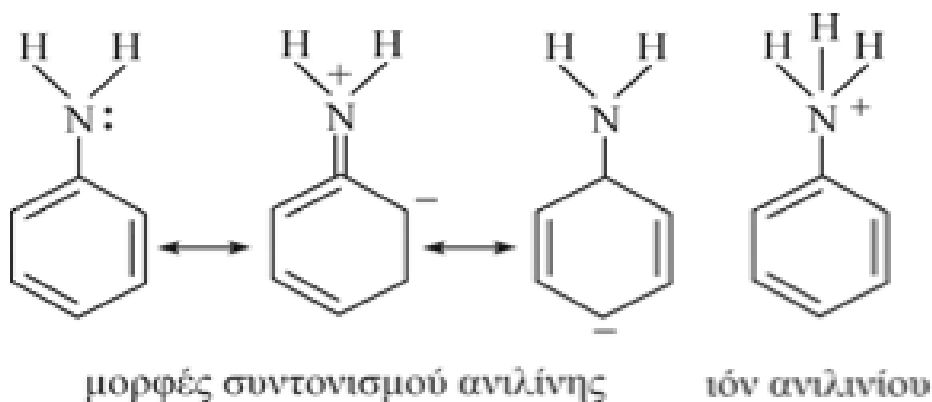
2. ↑ Ιξώδους του διαλύτη $\Rightarrow$ ↑ Έντασης Φθορισμού, λόγω αύξησης της πιθανότητας αποδιέγερσης με **εξωτερική μετατροπή**.

3. ↓ Έντασης Φθορισμού, σε διαλύτες με βαρέα άτομα (Br ή I).

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟΝ ΦΘΟΡΙΣΜΟ ΚΑΙ ΤΟΝ ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟ

➤ Επίδραση pH:

Ο φθορισμός σε ενώσεις με όξινους ή βασικούς υποκαταστάτες συνήθως εξαρτάται από το pH. Τόσο το μήκος κύματος, όσο και η ένταση της εκπομπής μπορεί να είναι διαφορετικά για τον ιοντισμένο και μη ιοντισμένο τύπο της ένωσης. Επομένως συχνά σε φθορισμομετρικές μεθόδους απαιτείται αυστηρός έλεγχος του pH.



Για παράδειγμα, η ανιλίνη παρουσιάζει διάφορες μορφές συντονισμού, ενώ το κατιόν ανιλινίου μόνο μία, δηλαδή οι επιπλέον μορφές συντονισμού οδηγούν σε σταθερότερη πρώτη διεγερμένη κατάσταση με αποτέλεσμα να φθορίζει η ένωση στην υπεριώδη περιοχή.

➤ Επίδραση του διαλυμένου οξυγόνου:

Η παρουσία του συνήθως μειώνει την ένταση φθορισμού, διότι διευκολύνει τη διασυστηματική διασταύρωση.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟΝ ΦΘΟΡΙΣΜΟ ΚΑΙ ΤΟΝ ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟ

➤ **Επίδραση της συγκέντρωσης:** Η ένταση φθορισμού F είναι ανάλογη προς την ισχύ της ακτινοβολίας της δέσμης διέγερσης, που απορροφάται από το σύστημα:

$$F = K'(P_0 - P) \quad (1)$$

όπου P η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και P η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας μετά από διαδρομή b μέσα στο υλικό. Η σταθερά K' εξαρτάται από τη κβαντική απόδοση του μηχανισμού φθορισμού. Η συσχέτιση της F με τη συγκέντρωση c της φθορίζουσας ουσίας με γραμμομοριακή απορροφητικότητα ϵ , γράφουμε το νόμο του Beer στη μορφή:

$$\frac{P}{P_0} = 10^{-\epsilon bc} \quad (2)$$

$$F = K' P_0 (1 - 10^{-\epsilon bc}) \quad (3)$$

Ο εκθετικός όρος της σχέσης (3) μπορεί να αναπτυχθεί σε σειρά Maclaurin, οπότε έχουμε:

$$F = K' P_0 (2,303 \epsilon bc - \frac{(2,303 \epsilon bc)^2}{2!} + \frac{(2,303 \epsilon bc)^3}{3!} \dots) \quad (4)$$

Εφόσον το $2,303 \epsilon bc = A < 0,05$, όλοι οι όροι μετά τον πρώτο μπορούν να παραληφθούν. Επομένως προκύπτει η εξίσωση:

$$F = 2,303 K' \epsilon bc P_0 = K'' c \quad (5)$$

Επομένως **για $A < 0,05$ η ισχύς του φθορισμού είναι ανάλογη της συγκέντρωσης.**

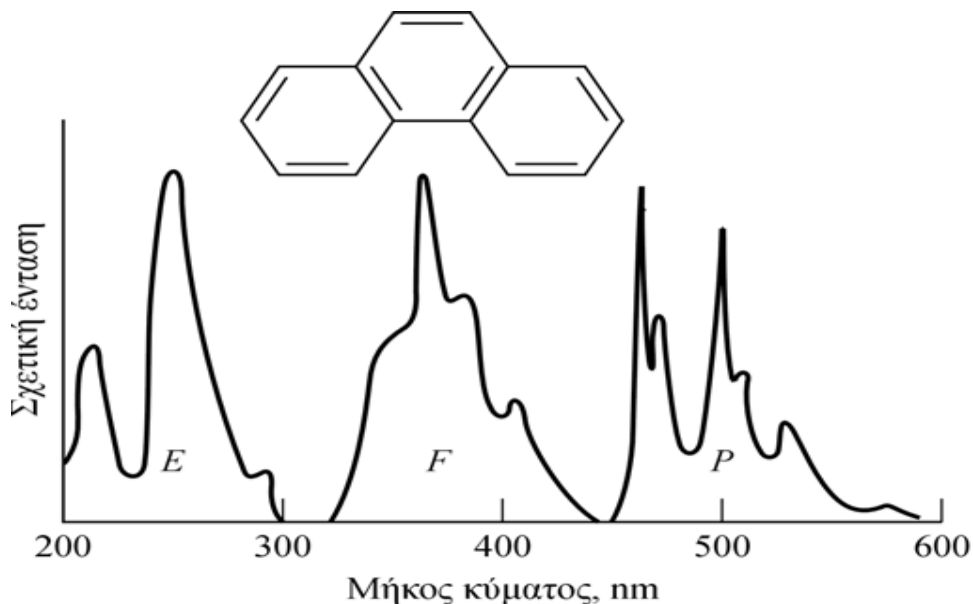
Για την αρνητική απόκλιση της καμπύλης αναφοράς σε υψηλές συγκεντρώσεις υπεύθυνοι είναι δύο ακόμα παράγοντες:

(α) **Οι συγκρούσεις μεταξύ διεγερμένων μορίων**, οπότε μεταφέρεται ενέργεια στα μόρια του διαλύτη χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας (**αυτοαπόσβεση**), και

(β) **Η επικάλυψη της κορυφής απορρόφησης από το μήκος κύματος εκπομπής** (**αυτοαπορρόφηση**).

ΦΑΣΜΑΤΑ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

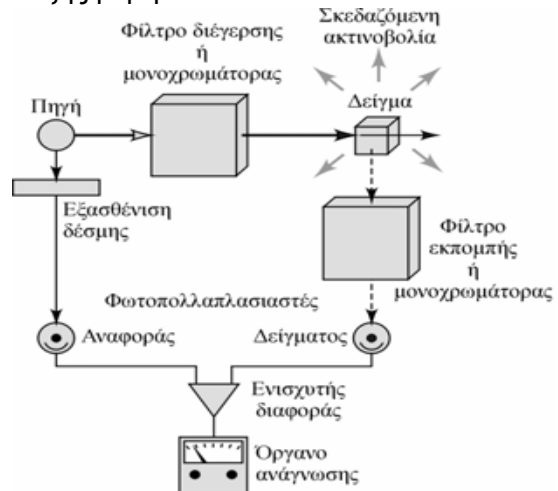
Στο σχήμα παρουσιάζονται τρεις τύποι φασμάτων φωταύγειας του φαιναθρενίου. Το **φάσμα διέγερσης** (E) λαμβάνεται με καταγραφή της έντασης φωταύγειας σε καθορισμένο μήκος κύματος, ενώ μεταβάλλεται το μήκος κύματος διέγερσης. Επειδή το πρώτο στάδιο, για παραγωγή φθορισμού, είναι η απορρόφηση της ακτινοβολίας, που παράγει τις διεγερμένες καταστάσεις, ένα φάσμα διέγερσης βασικά είναι παρόμοιο με ένα φάσμα απορρόφησης, που λαμβάνεται στις ίδιες συνθήκες. Αντίθετα τα **φάσματα φθορισμού** και **φωσφορισμού** (F και P αντίστοιχα), λαμβάνονται με διέγερση σε καθορισμένο μήκος κύματος και καταγραφή της έντασης εκπομπής σε συνάρτηση του μήκους κύματος.



ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Στο σχήμα παρουσιάζονται τα βασικά τμήματα ενός φθορι-σμόμετρου ή ενός φασματο-φθορισμόμετρου. Αναλυτικά ένα φθορισμόμετρο ή ένα φασματο-φθορισμόμετρο αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Πηγές ακτινοβολίας
- Φίλτρα και μονοχρωμάτορες
- Κυψελίδες και διαμερίσματα κυψελίδων



ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΟΥ – ΦΑΣΜΑΤΟΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΟΥ

✓Τα **φθορισμόμετρα φίλτρου** είναι **σχετικά απλά και φθηνά** και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ποσοτικές φθορισμομετρικές αναλύσεις. Για την επιλογή του μήκους κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης και εκπομπής χρησιμοποιούνται **φίλτρα απορρόφησης ή φίλτρα συμβολής**. Γενικά τα φθορισμόμετρα είναι συμπαγή, ανθεκτικά και εύχρηστα όργανα.

✓Τα **φασματοφθορισμόμετρα** είναι ικανά να παράγουν τόσο φάσματα διέγερσης όσο και φάσματα εκπομπής. Στα όργανα αυτά χρησιμοποιούνται **δύο μονοχρωμάτορες φράγματος**. Η ακτινοβολία από τον πρώτο μονοχρωμάτορα τεμαχίζεται, μέρος αυτής φτάνει στον φωτοπολλαπλασιαστή αναφοράς και μέρος οδηγείται προς το δείγμα. Η προκύπτουσα ακτινοβολία, μετά την ανάλυση της ανιχνεύεται και μετρείται από δεύτερο φωτοπολλαπλασιαστή. Τα λαμβανόμενα φάσματα δεν είναι εντελώς συγκρίσιμα με αυτά που λαμβάνονται με άλλα όργανα, επειδή το αποτέλεσμα δεν εξαρτάται μόνο από την ένταση φθορισμού, αλλά και από τα χαρακτηριστικά της λυχνίας, του μεταλλάκτη και των μονοχρωματόρων. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η λήψη διορθωμένων φασμάτων.

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑΣ

Οι μέθοδοι φωταύγειας έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία, χαμηλότερα όρια ανίχνευσης, αλλά χειρότερη ακρίβεια και επαναληψιμότητα, από τις μεθόδους απορρόφησης.

Η ευαισθησία μιας τέτοιας μεθόδου μπορεί να βελτιωθεί με αύξηση του P_0 ή με περαιτέρω ενίσχυση του F.

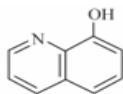
Αντίθετα στη φασματοφωτομετρία, αύξηση του P_0 οδηγεί σε αύξηση του P, άρα η A δεν επηρεάζεται.

ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

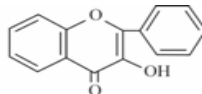
✓ Δύο τύποι ανόργανων φθορισμομετρικών μεθόδων: Οι **άμεσες** που περιλαμβάνουν το σχηματισμό μιας φθορίζουσας χηλικής ένωσης και τη μέτρηση της εκπομπής της και **αυτές που βασίζονται στη μείωση φθορισμού** οφειλόμενη στην **απόσβεση** που ασκεί η προσδιοριζόμενη ουσία. Η τελευταία εφαρμόζεται ευρέως στην ανάλυση ανιόντων.

○ Λίγα κατίοντα σχηματίζουν φθορίζουσες χηλικές ενώσεις λόγω της παραμαγνητικής τους ιδιότητας και λόγω του γεγονότος ότι τα σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης χαρακτηρίζονται από πολύ πυκνά ενεργειακά επίπεδα, που αυξάνουν την πιθανότητα αποδιέγερσης με εσωτερική μετατροπή.

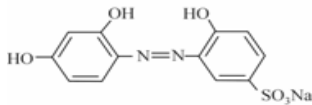
○ Τα καλύτερα φθορισμομετρικά αντιδραστήρια για αναλύσεις κατιόντων είναι εκείνα που έχουν αρωματική δομή με δύο ή περισσότερες δραστικές ομάδες δότες, που επιτρέπουν το σχηματισμό χηλικών ενώσεων με μεταλλικά ιόντα.



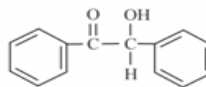
8-υδροξυκινολίνη
(αντιδραστήριο για Al, Be
και άλλα μεταλλικά ιόντα)



φλαβανόλη
(αντιδραστήριο
για Zr και Sn)



γρανάτης (garnet) αλίζαρίνης R
(αντιδραστήριο για Al και F⁻)



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

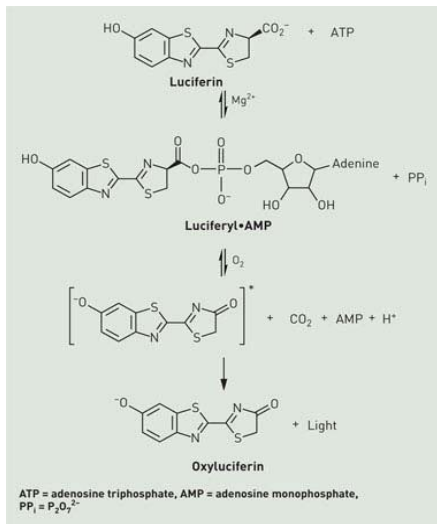
ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

✓ **Μεγάλος αριθμός εφαρμογών:** Ευρεία χρήση στην ανάλυση τροφίμων, φαρμάκων, φυτικών και φυσικών προϊόντων. Η ευαισθησία και εκλεκτικότητα της τεχνικής την καθιστά πολύτιμο εργαλείο στα πεδία αυτά.



ΧΗΜΕΙΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ

ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ



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

Αντιδράσεις φωταύγειας συναντώνται σε μεγάλο αριθμό βιολογικών συστημάτων, όπου το φαινόμενο καλείται **βιοφωταύγεια**. Παραδείγματα οργανισμών που παρουσιάζουν βιοφωταύγεια είναι η πυγολαμπίδα, ο θαλάσσιος πανσές, ορισμένες μέδουσες, βακτήρια, πρωτόζωα και οστρακόδερμα.

Ο απλούστερος τύπος αντιδράσεων για παραγωγή χημειοφωταύγειας είναι ο εξής:



**Άμεση
χημειοφωταύγεια**



**Έμμεση
χημειοφωταύγεια**

ΧΗΜΕΙΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ

ΕΝΤΑΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΧΗΜΕΙΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ

$$I_{CL} = \Phi_{CL} \frac{dC}{dt} = \Phi_{EX} \Phi_{EM} \frac{dC}{dt}$$

Από την εξίσωση γίνεται φανερό πως η ένταση ακτινοβολίας I_{CL} (φωτόνια εκπεμπόμενα ανά sec) εξαρτάται από την ταχύτητα της αντίδρασης (dC/dt) και την κβαντική απόδοση της χημειοφωταύγειας Φ_{CL} , που ισούται με το γινόμενο της κβαντικής απόδοσης διέγερσης Φ_{EX} (διεγερμένες καταστάσεις ανά αντιδρών μόριο) και της κβαντικής απόδοσης εκπομπής Φ_{EM} (φωτόνια εκπεμπόμενα ανά μόριο σε διεγερμένη κατάσταση).

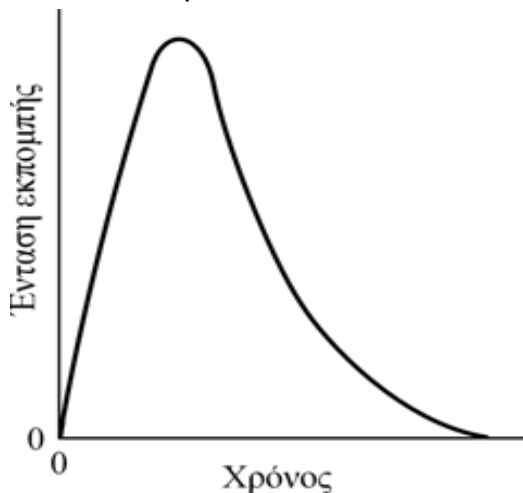
Συστήματα χημειοφωταύγειας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ανάλυση έχουν τιμές Φ_{CL} στην περιοχή 0,01 έως 0,2.

ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Η χρησιμοποιούμενη οργανολογία είναι απλή. Αποτελείται από ένα κατάλληλο δοχείο αντίδρασης και έναν φωτοπολλαπλασιαστή. Δεν απαιτείται σύστημα επιλογής μήκους κύματος επειδή η μόνη πηγή ακτινοβολίας είναι η χημική αντίδραση μεταξύ του αναλύτη και του αντιδραστηρίου.

Στο σχήμα παρουσιάζεται ένα τυπικό αναλυτικό σήμα ενός πειράματος χημειοφωταύγειας σε συνάρτηση με το χρόνο. Για ποσοτικές αναλύσεις, το σήμα ολοκληρώνεται εντός ορισμένων χρονικών ορίων και συγκρίνεται με το αντίστοιχο που λαμβάνεται από σειρά προτύπων διαλυμάτων.

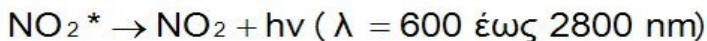
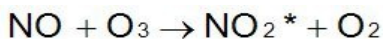


Όπως φαίνεται στο σχήμα, το σήμα στην αρχή αυξάνεται ταχύτατα και φθάνει σε ένα μέγιστο, ενώ συμπληρώνεται η ανάμειξη του αντιδραστηρίου με τον αναλύτη. Στη συνέχεια ακολουθεί εκθετική απόσβεση του σήματος του αναλύτη.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ

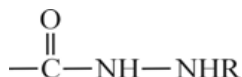
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ ΑΕΡΙΩΝ

Οι μέθοδοι χημειοφωταύγειας για τον προσδιορισμό αερίων ξεκίνησε από την ανάγκη ανάπτυξης ευαίσθητων μεθόδων για τον προσδιορισμό αερίων ρύπων, όπως το **όζον**, **NO_x** και το **SO₂**. Μία από τις συχνότερες χρησιμοποιούμενες μεθόδους είναι αυτή του προσδιορισμού του **μονοξειδίου του αζώτου**, σύμφωνα με την αντίδραση:

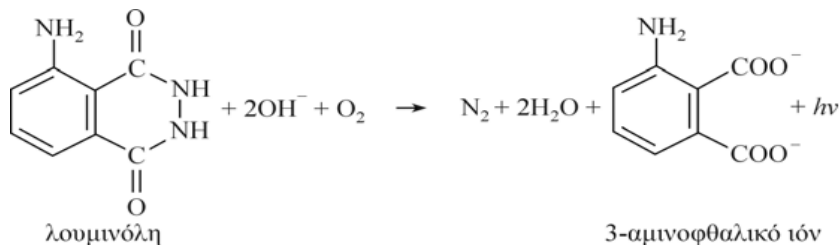


ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΗΝ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ

Χρησιμοποιούνται οργανικές χημειοφωταυγάζουσες ουσίες που περιέχουν τη δραστική ομάδα



Τα αντιδραστήρια αυτά αντιδρούν με οξυγόνο, με υπεροξείδιο του υδρογόνου και παράγουν χημειοφωταυγάζοντα προϊόντα οξειδωσης. Η λουμινόλη είναι το συνηθέστερο παράδειγμα.



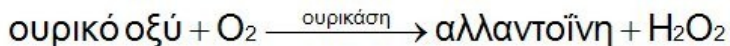
Για να προχωρήσει η αντίδραση απαιτείται συχνά καταλύτης. Η παραγόμενη εκπομπή οφείλεται στο 3-αμινο-φθαλικό οξύ με κεντρική κορυφή στα 425 nm. Κάτω από ορισμένες συνθήκες η ένταση της χημειοφωταύγειας είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση του **οξειδωτικού, του καταλύτη (μέταλλα)** ή της λουμινόλης.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ

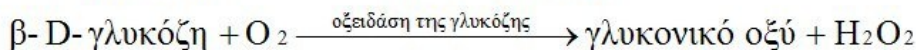
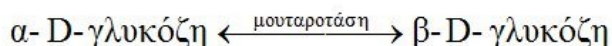
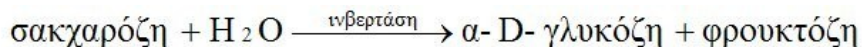
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Για να αυξηθεί η εκλεκτικότητα της αντίδρασης χημειοφωταύγειας και να επεκταθεί η εφαρμογή της τεχνικής σε αναλύτες που δεν εμπλέκονται άμεσα σε αντιδράσεις χημειοφωταύγειας, προηγείται μια ενζυμική αντίδραση, στην οποία συμμετέχει ο αναλύτης και ένα από τα προϊόντα της είναι ανιχνεύσιμο με χημειοφωταύγεια. Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με συστήματα ροής με στήλες που φέρουν ακινητοποιημένο το ένζυμο.

Στο αρχικό στάδιο χρησιμοποιούνται οξειδάσες που παράγουν H_2O_2 . Το υπεροξειδίο του υδρογόνου μπορεί να προσδιορισθεί με διάφορα χημειοφωταυγάζοντα συστήματα και επιπλέον στα διαλύματα του είναι παρόν και το απαιτούμενο οξειδωτικό. Στα υποστρώματα που έχουν προσδιορισθεί περιλαμβάνονται η γλυκόζη, η χοληστερόλη, η χολίνη, το ουρικό οξύ, αμινοξέα, αλδεΐδες και το γαλακτικό οξύ. Για παράδειγμα:



Η μέθοδος μπορεί να επεκταθεί με χρήση ενζυμικών σταδίων για την τελική μετατροπή του αναλύτη σε μια ισοδύναμη ποσότητα χημειοφωταυγάζοντος προϊόντος. Με αυτό τον τρόπο έχουν προσδιορισθεί εκτός από τη γλυκόζη και άλλες ενώσεις. Για παράδειγμα:



Η λουμινόλη με μια υπεροξειδάση φαίνεται να είναι το κατάλληλο σύστημα για τον προσδιορισμό του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

