

# ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗΣ ΛΕΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙΚΑΙΡΟΠΟΙΗΣΗ ΓΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟΦΟΙΤΩΝ ΛΕΙ (ΠΕΓΑ)

*«Οι σύγχρονες τεχνικές βιο-ανάλυσης στην υγεία, τη γεωργία, το περιβάλλον  
και τη διατροφή»*



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



# Οπτικές Τεχνικές Ανάλυσης

Σύνολο τεχνικών στις οποίες μετράται η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που πηγάζει από την ύλη (άτομα, μόρια ή ιόντα) ή αλληλεπιδρά με αυτήν.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία :

- είναι μορφή ενέργειας με ιδιότητες σωματιδίου και κύματος
- χαρακτηρίζεται από το μήκος κύματος ( $\lambda$ ), που ορίζεται ως η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών κορυφών.
- η συχνότητα,  $\nu$ , είναι ο αριθμός των κυμάτων που διέρχονται από ένα σημείο στη μονάδα του χρόνου.
- η συχνότητα και το μήκος του κύματος συνδέονται με τη σχέση:  $\nu = c/\lambda$   
c: η ταχύτητα του φωτός στο κενό ( $3 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$ )

κυματαριθμός:  $\bar{\nu} = 1/\lambda$

Η ακτινοβολία αποτελείται από φωτόνια των οποίων η ενέργεια είναι κβαντισμένη και δίνεται από την εξίσωση Planck:  $E = h\nu$

E: ενέργεια των φωτονίων

h:σταθερά Planck ( $6,626 \cdot 10^{-27} \text{ erg s}^{-1}$ )

## • Μοριακή Φασματοσκοπία

1. Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-VIS)
2. Υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR)
3. Φασματομετρία Μαζών (Mass Spectrometry)

## • Ατομική Φασματοσκοπία

1. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS)
2. Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής
3. Φασματοσκοπία ατομικού φθορισμού

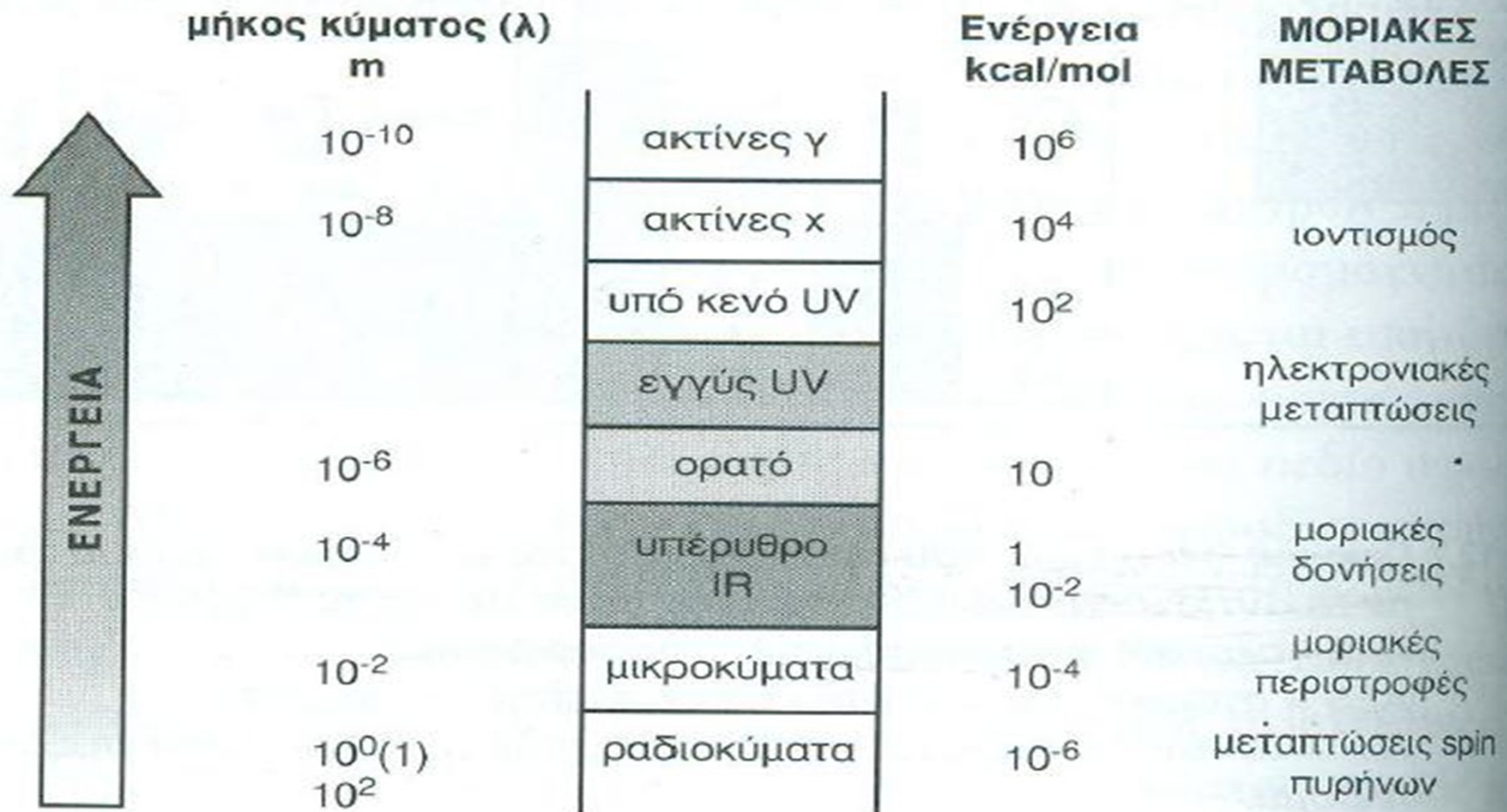
# ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

## *ανάγκη μοριακής ανάλυσης*

- Ένα μοριακό σύστημα χαρακτηρίζεται από την ενεργειακή του κατάσταση με βάση την ηλεκτρονιακή του δομή, την ενέργεια δόνησης και περιστροφής των ατόμων από τα οποία συγκροτείται.
- Με την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας τα μόρια μπορούν να απορροφήσουν ενέργεια και να διεγερθούν (μοριακή φασματοσκοπία απορρόφησης). Αυτή η διεγερμένη κατάσταση διαρκεί συνήθως  $10^{-8}$  s.
- Κατά την αποδιέγερση, το μόριο ακτινοβολεί προς όλες τις κατευθύνσεις, με συχνότητα ίδια ή μικρότερη της ακτινοβολίας που απορροφήθηκε.
- Τα μοριακά φάσματα, είτε με απορρόφηση είτε με εκπομπή, μπορούν να συσχετιστούν με την ποιοτική ή ποσοτική σύσταση του δείγματος.

**Απορρόφηση ακτινοβολίας:** όταν μεταφέρεται ενέργεια από τη δέσμη ακτινοβολίας στο δείγμα.

**Εκπομπή ακτινοβολίας:** όταν αποβάλλεται ενέργεια από το δείγμα που είναι σε διεγερμένη κατάσταση υπό μορφή φωτονίων, ώστε να επιστρέψει στη θεμελιώδη του κατάσταση ή σε χαμηλότερης στάθμης ενέργεια.



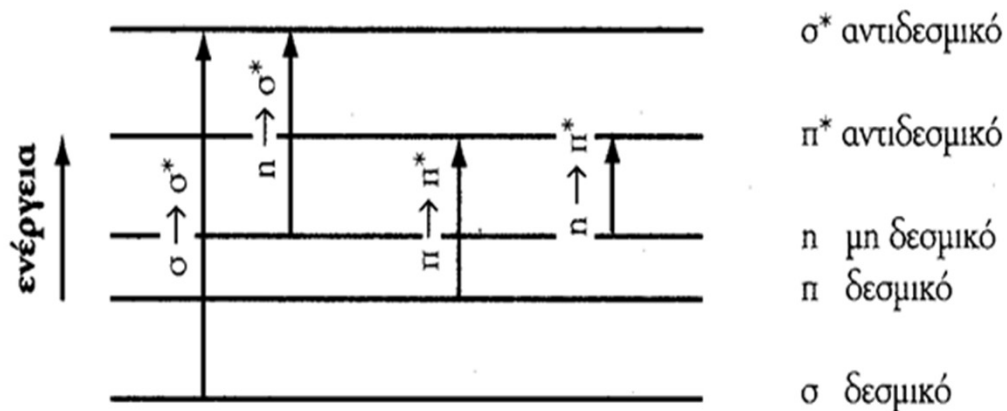
# Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-VIS)

- Αναφέρεται στην απορρόφηση μονοχρωματικής ακτινοβολίας από τα συστατικά του δείγματος στην περιοχή UV (190-400 nm) και την ορατή περιοχή (400-780 nm).

- Τα φάσματα UV-VIS δίνουν πληροφορίες για ορισμένες ομάδες του μορίου (χρωμοφόρες ομάδες) που απορροφούν ακτινοβολία.

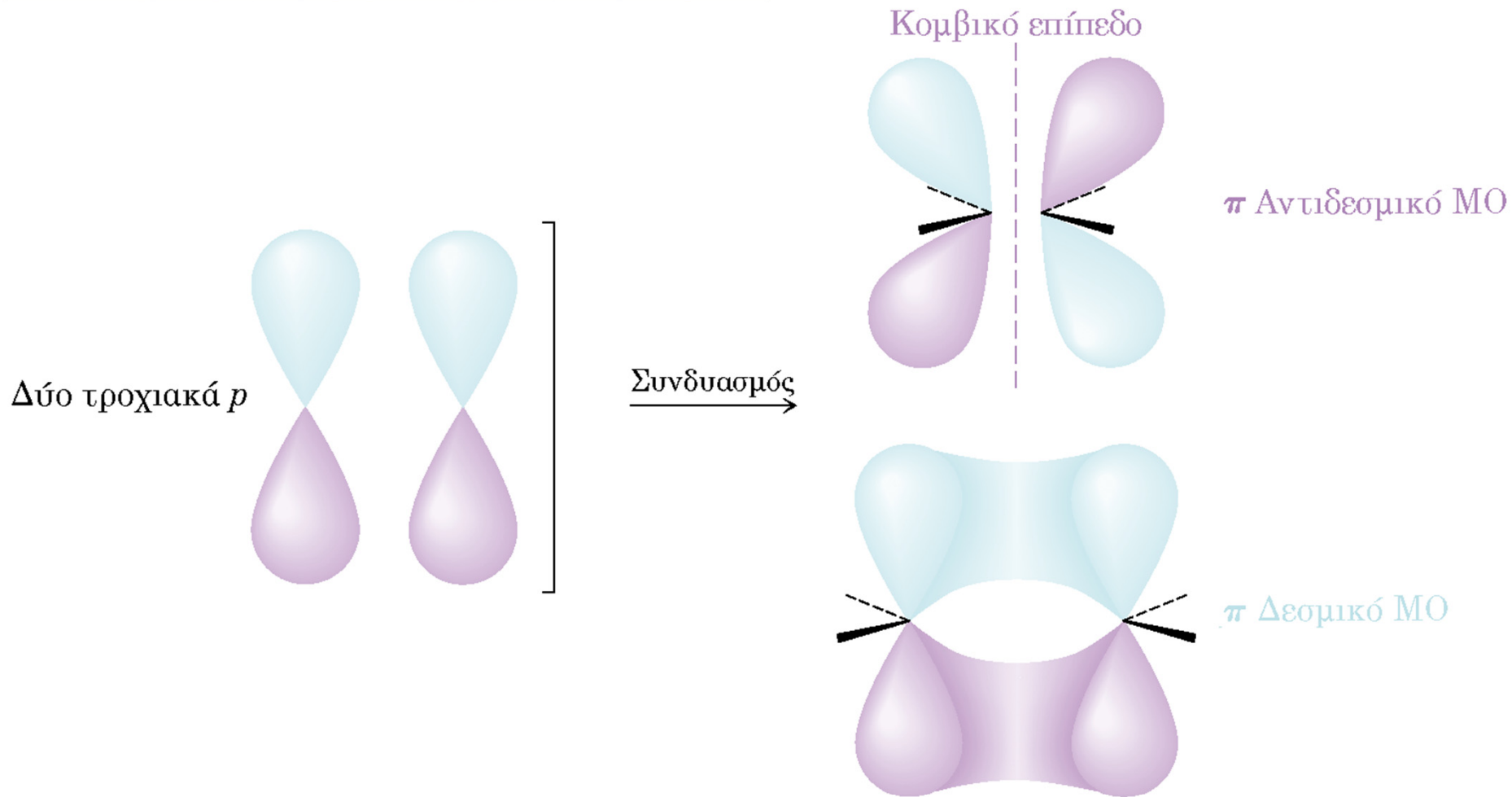
- Με την απορρόφηση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας προκύπτουν ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις σε μοριακά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας.

χρωμοφόρος ομάδα	ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις	$\lambda_{\max}$ / nm
-C-C-	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150
-O-	$n \rightarrow \sigma^*$	185
-N-	$n \rightarrow \sigma^*$	195
-S-	$n \rightarrow \sigma^*$	195
>C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	190
	$n \rightarrow \pi^*$	300
>C=C<	$\pi \rightarrow \pi^*$	190

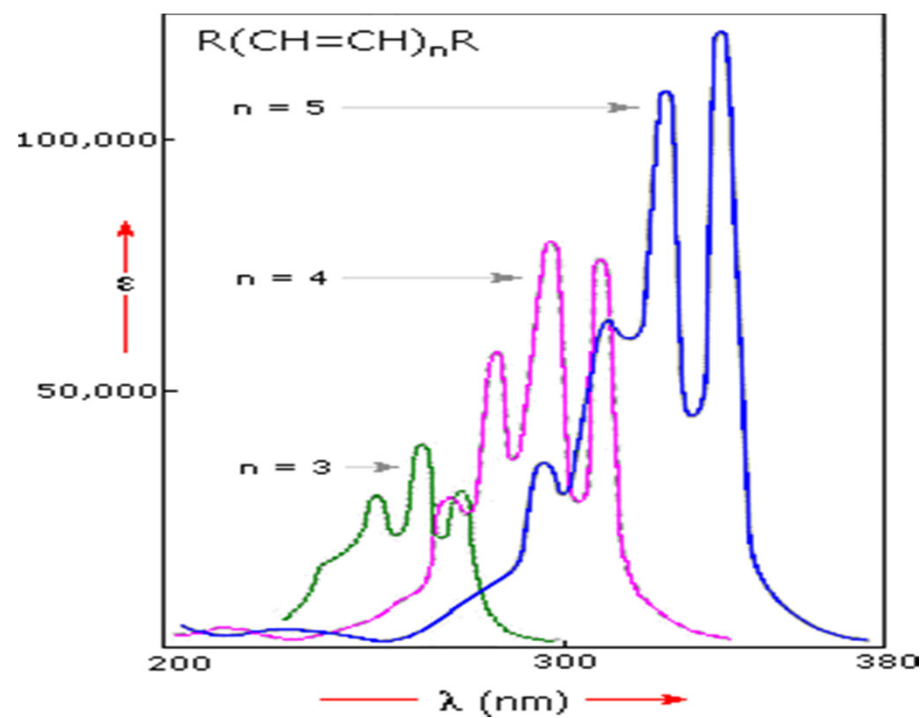
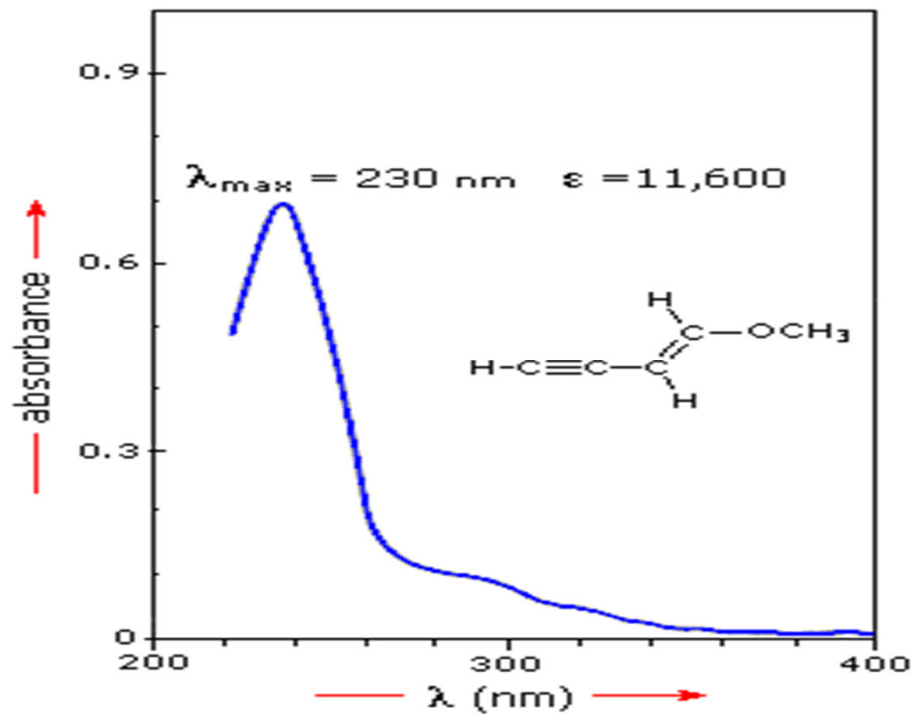
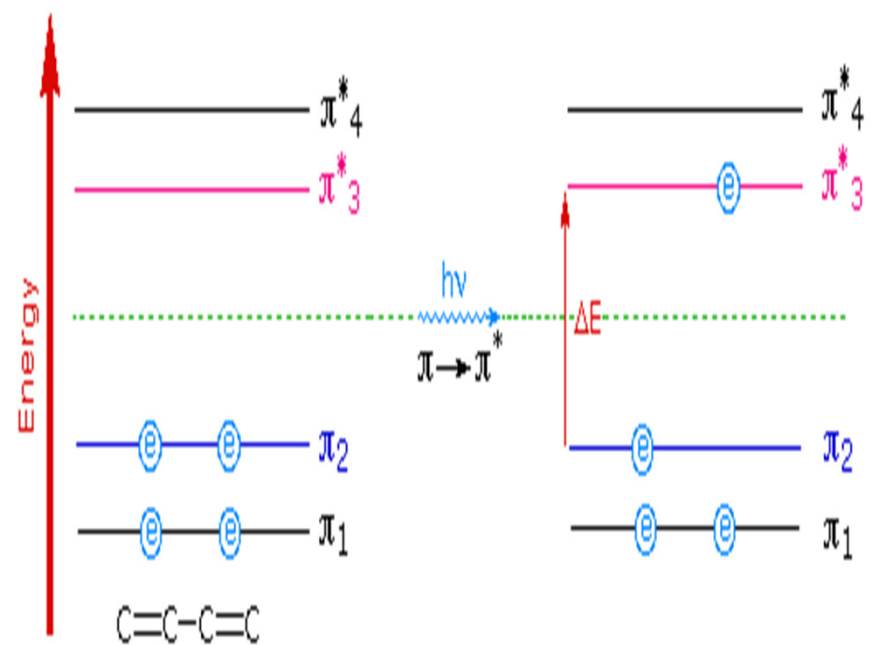
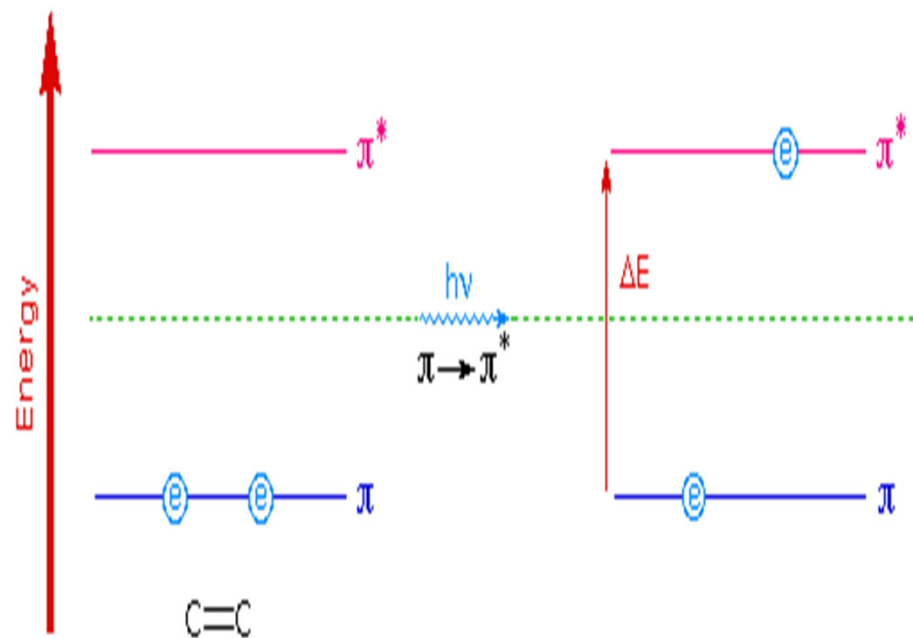


Παραδείγματα ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων που προκαλούνται με υπεριώδη ακτινοβολία.

# Φασματοφωτομετρία ορατού - υπεριώδους (UV)

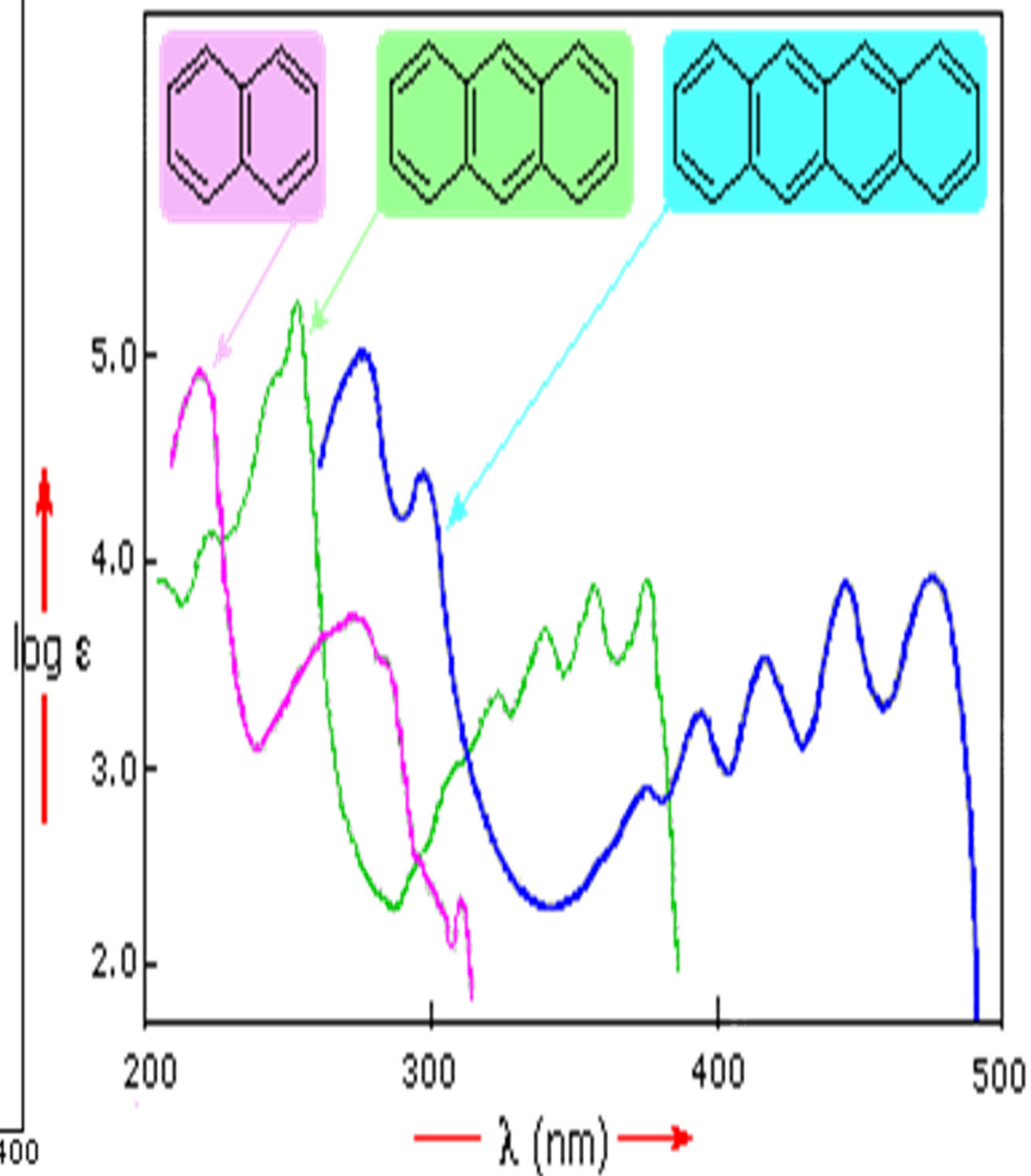
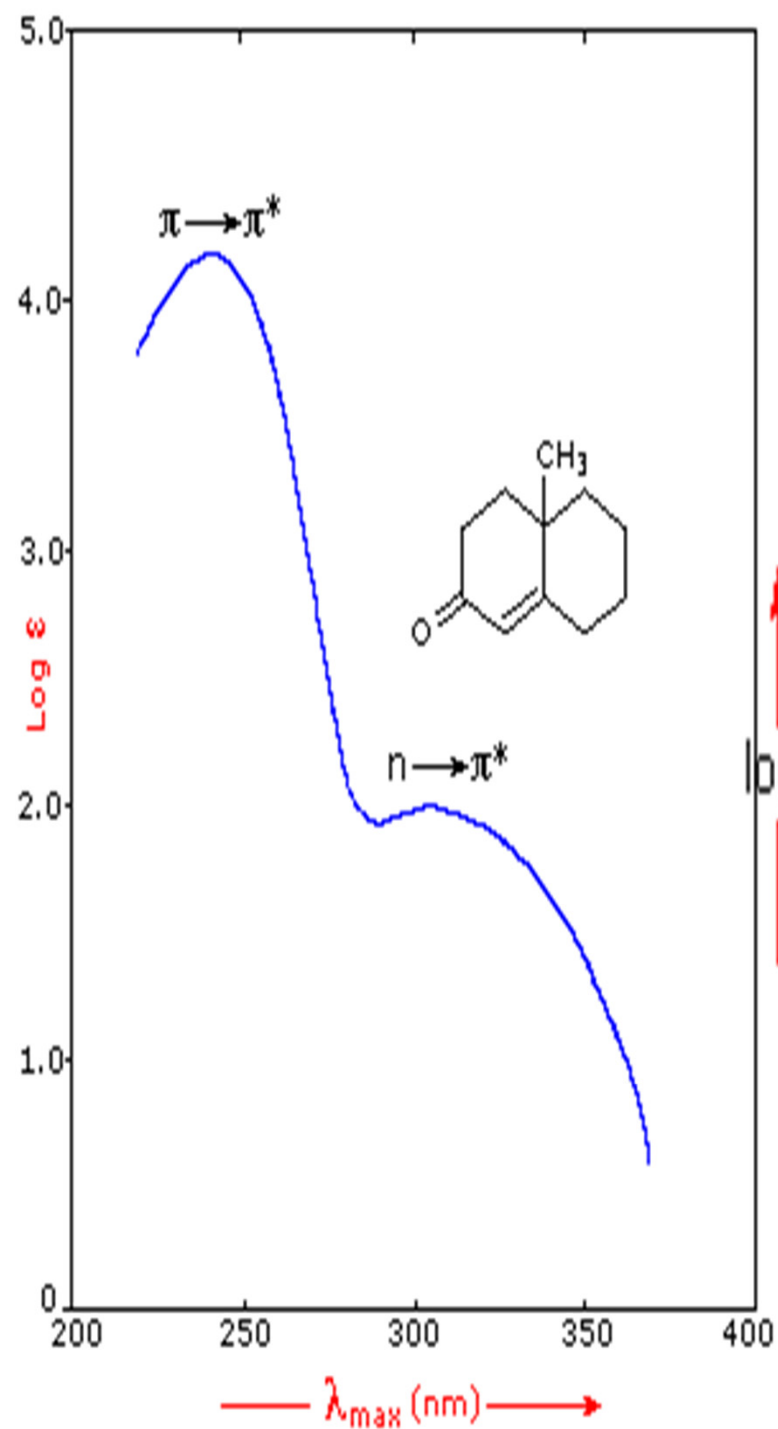


**Σχήμα 1.19** Μια περιγραφή μοριακών τροχιακών του  $\pi$  δεσμού C–C . Το  $\pi$  δεσμικό MO είναι αποτέλεσμα ενός προσθετικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών και είναι κατειλημμένο. Το  $\pi$  αντιδεσμικό MO είναι αποτέλεσμα ενός αφαιρετικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών και είναι κενό.





Chromophore	Example	Excitation	$\lambda_{\text{max}}$ , nm	$\epsilon$	
C=C	Ethene	$\pi \rightarrow \pi^*$	171	15,000	
C $\equiv$ C	1-Hexyne	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10,000	
C=O	Ethanal	$n \rightarrow \pi^*$	290	15	
		$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10,000	
N=O	Nitromethane	$n \rightarrow \pi^*$	275	17	
		$\pi \rightarrow \pi^*$	200	5,000	
C-X	X=Br	Methyl bromide	$n \rightarrow \sigma^*$	205	200
	X=I	Methyl iodide	$n \rightarrow \sigma^*$	255	360



Κάθε ένωση που απορροφά στην ορατή περιοχή (400-800 nm) εμφανίζεται έγχρωμη.

Στη φασματοφωτομετρία απορρόφησης μετρείται η απορρόφηση (A) ή η διαπερατότητα (T) του δείγματος και με βάση τις μετρήσεις αυτές επιτελείται η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση.

Σύμφωνα με το νόμο απορρόφησης των **Lambert-Beer** ισχύει:

$$A = -\lg T = -\lg(P/P_0) = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

A = η απορρόφηση (absorbance)

T = η % διαπερατότητα (transmittance) του δείγματος (εκφράζει το κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα,  $P/P_0 \cdot 100\%$ )

$P_0$  = η ισχύς της μονοχρωματικής ακτινοβολίας που προσπίπτει στο διάλυμα

P = η ισχύς της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το διάλυμα

b = το μήκος της διαδρομής της ακτινοβολίας στο διάλυμα

c = η συγκέντρωση της ουσίας που αναλύεται

$\varepsilon$  = η μοριακή απορροφητικότητα της ουσίας

Ο νόμος Lambert-Beer ισχύει υπό τις εξής προϋποθέσεις:

1) Η ακτινοβολία είναι μονοχρωματική.

2) Τα σωματίδια που απορροφούν δρουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο.

$$A_{ολ} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

3) Ο νόμος δεν ισχύει όταν  $c > 0.01 \text{ M}$

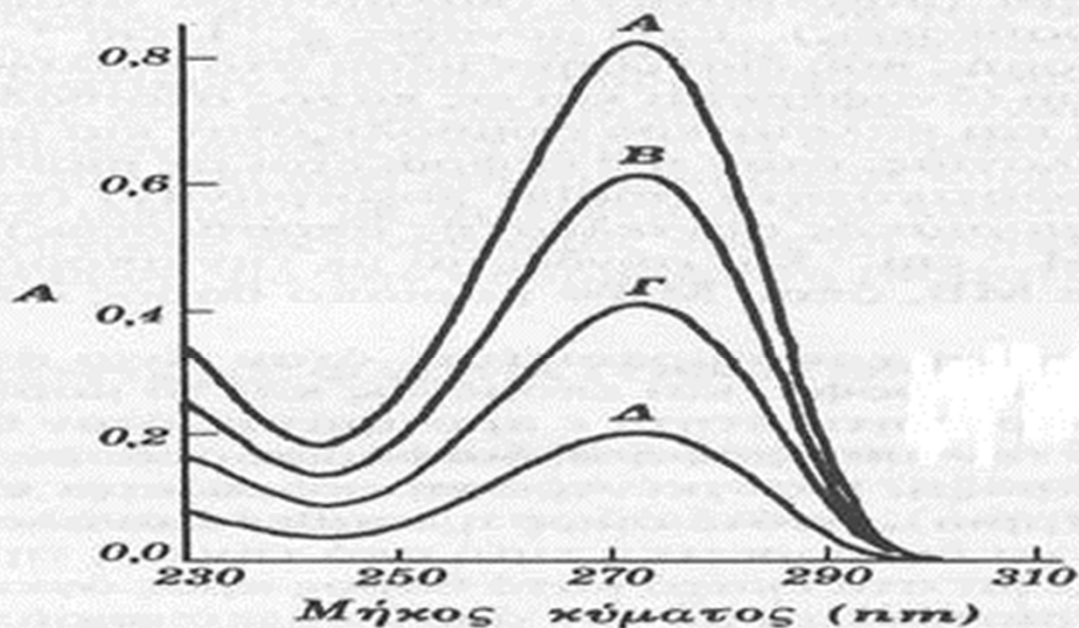
## Στη φασματοφωτομετρία UV-VIS επιτυγχάνεται:

- **Ποιοτική ανάλυση** με βάση το φάσμα απορρόφησης
- **Ποσοτική ανάλυση** με βάση την απορρόφηση του δείγματος, συνήθως στο  $\lambda_{\max}$ , με βάση το νόμο των Lambert-Beer και τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων.

Η φασματοφωτομετρία μοριακής απορρόφησης UV-VIS υπεριώδους και ορατού χρησιμοποιείται κυρίως για ποσοτικούς προσδιορισμούς, αφού τα φάσματα δίνουν πληροφορίες για ορισμένες μόνο ομάδες (χρωμοφόρες) και **δεν χαρακτηρίζουν το μόριο ως σύνολο.**

φάσμα απορρόφησης: η απεικόνιση του  $A$  ή του  $T$  σε συνάρτηση με το μήκος κύματος  $\lambda$

Η απεικόνιση του  $A$  ή  $T$  σε συνάρτηση με το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) ονομάζεται φάσμα απορρόφησης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ταυτοποίηση (ποιοτική ανάλυση).

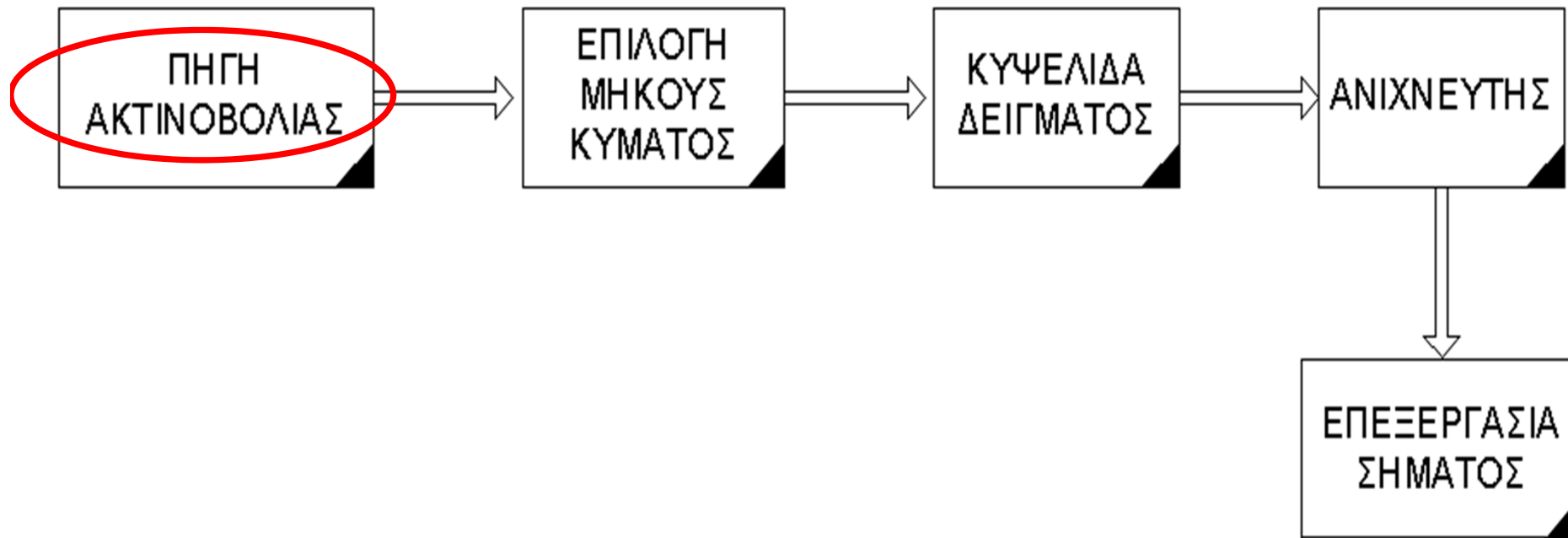


Φάσμα απορρόφησης υδατικών διαλυμάτων θεοφυλλίνης, σε κυψελίδα πάχους 1,000 cm. Α:  $8,00 \times 10^{-5} M$ , Β:  $6,00 \times 10^{-5} M$ , Γ:  $4,00 \times 10^{-5} M$ , Δ:  $2,00 \times 10^{-5} M$ .

Τα φάσματα δεν χαρακτηρίζουν συνολικά το μόριο

Μόνο στην περιοχή  $\lambda_{\max}$  μπορεί να εφαρμοσθεί ο νόμος Lambert - Beer, διότι μόνο εκεί η τιμή της  $\epsilon$  ( $\alpha$ ) παραμένει σταθερή.

Οργανολογία-Βασικά τμήματα φασματομέτρου ορατής υπεριώδους ακτινοβολίας απλής (μονής δέσμης)



**Περιοχή του υπεριώδους:** συνήθως λυχνίες εκκένωσης υδρογόνου ή δευτερίου με περίβλημα χαλαζία ή υάλινο με παράθυρο χαλαζία που εκπέμπει συνεχή (160-340nm) και γραμμική ακτινοβολία.

**Περιοχή του ορατού:** συνήθως λυχνίες πυράκτωσης με νήμα βολφραμίου (320–2400 nm) σε υάλινο υπό κενό περίβλημα με μικρή ποσότητα ιωδίου.



Η απομόνωση της επιθυμητής στενής περιοχής μηκών κύματος από τη συνεχή πολυχρωματική ακτινοβολία που εκπέμπει η πηγή, επιτυγχάνεται με **φίλτρα**, τα οποία απομονώνουν περιοχές 20-50 nm. Η απομόνωση μιας μονοχρωματικής ακτινοβολίας μπορεί να γίνει ακριβέστερα (πλάτος ζώνης 0,01 nm) με **μονοχρωμάτορες** πρίσματος ή φράγματος.

# ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ

- Φίλτρα: υάλινα πλακίδια τα οποία εμπεριέχουν έγχρωμες ουσίες (οξειδία μετάλλων).

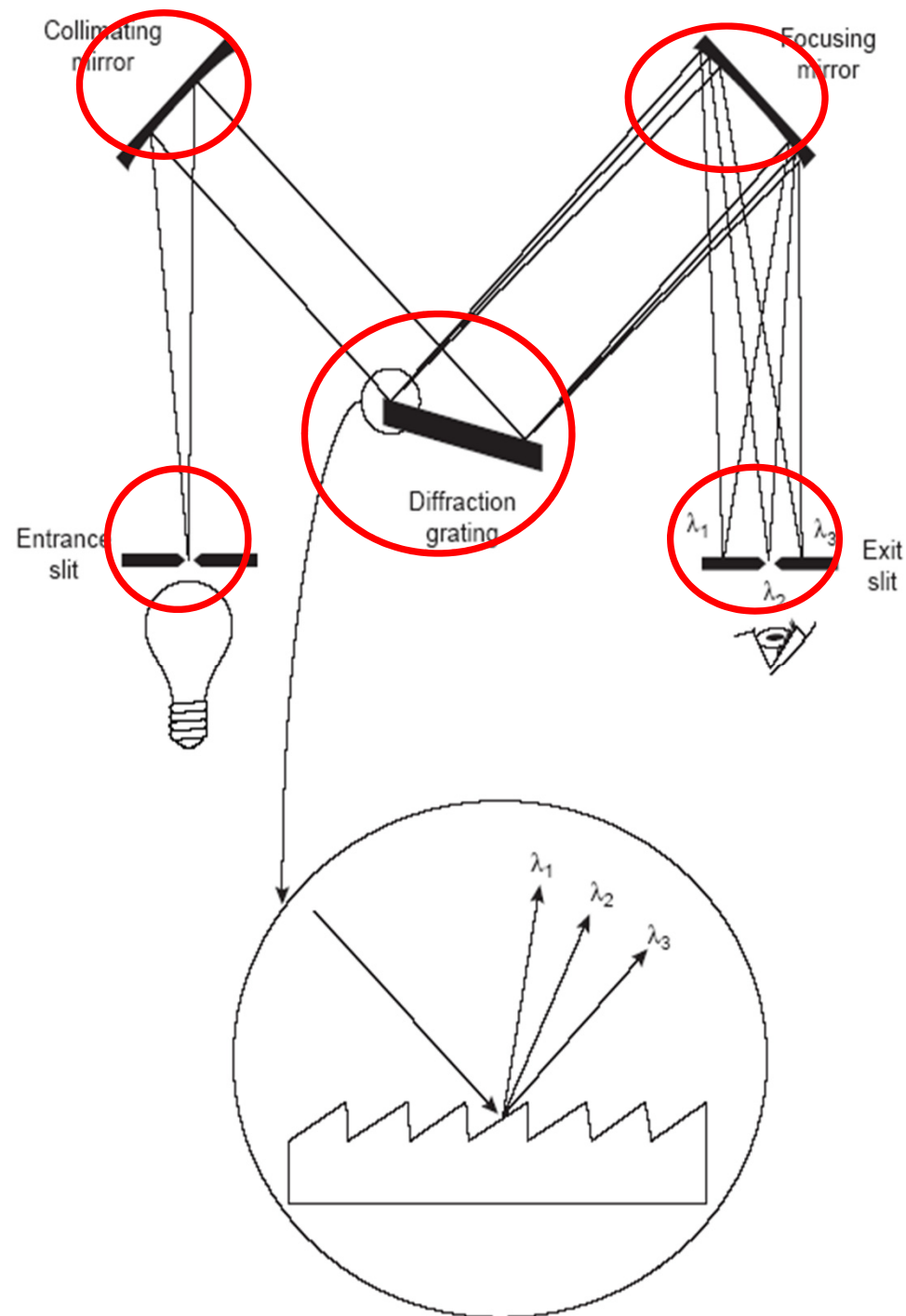
- Μονοχρωμάτορες

Επιλέγεται δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας (εύρος μέχρι 0.1 nm) σε ευρεία περιοχή μηκών κύματος, με τη δυνατότητα συνεχούς μεταβολής του μήκους κύματος (σάρωση).



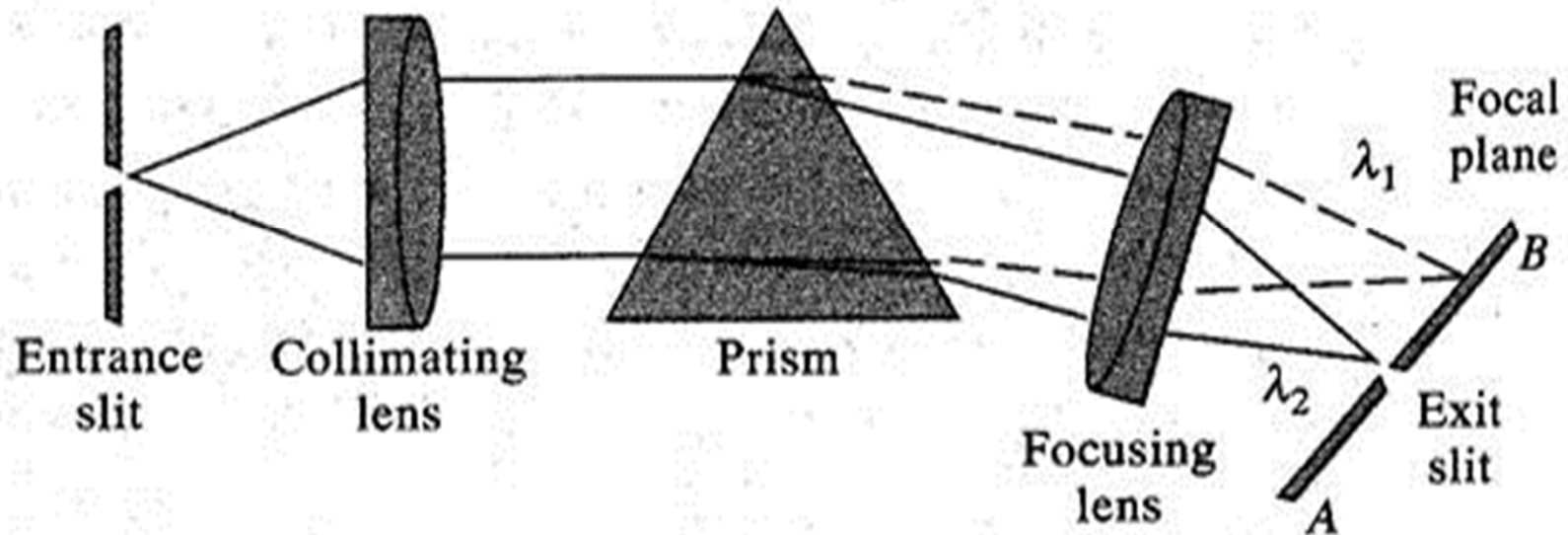
# Μονοχρωμάτορες

1. Σχισμή εισόδου που καθορίζει την ισχύ της ακτινοβολίας που εισέρχεται στον μονοχρωμάτορα.
2. Κατευθυντήρας (φακός η κάτοπτρο) με τον οποίο η δέσμη γίνεται παράλληλη.
3. Στοιχείο διασποράς (πρίσμα ή φράγμα περιθλάσεως) με την περιστροφή του οποίου επιλέγεται το επιθυμητό μήκος κύματος.
4. Συγκεντρωτικός φακός.
5. Σχισμή εξόδου.



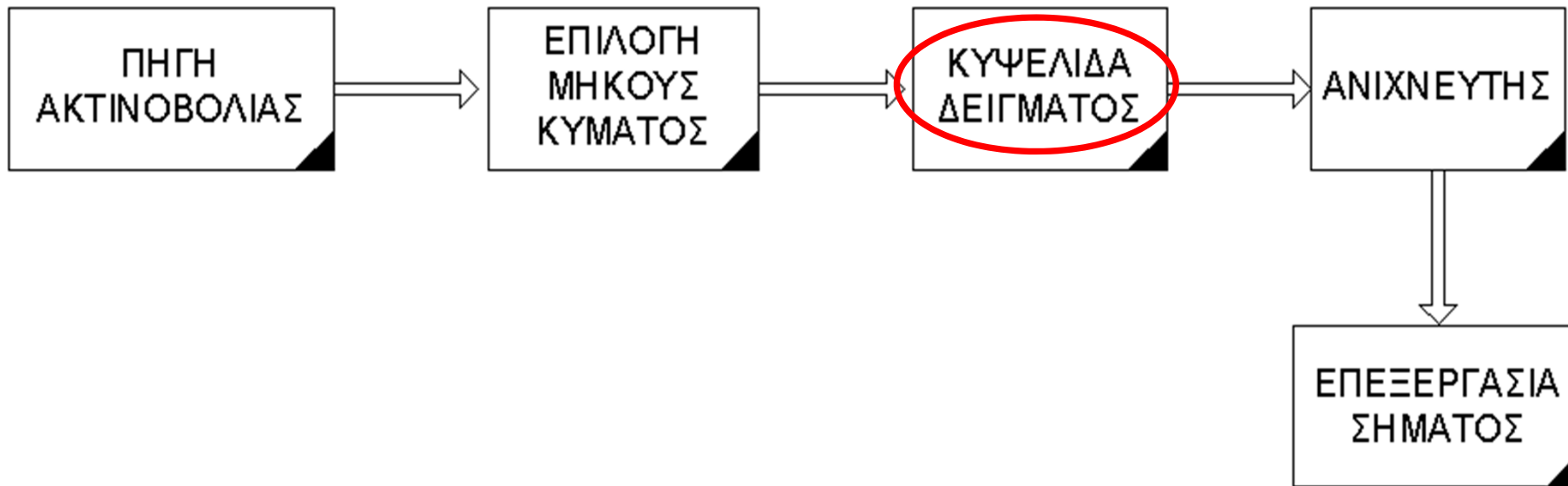
# Μονοχρωμάτορες πρίσματος

Το πρίσμα (χαλαζίας, κρυσταλλικό πυρίτιο) αναλύει μια πολυχρωματική ακτινοβολία στα συστατικά της επειδή ο δείκτης διαθλάσεως του  $n$  μεταβάλλεται με το μήκος κύματος.

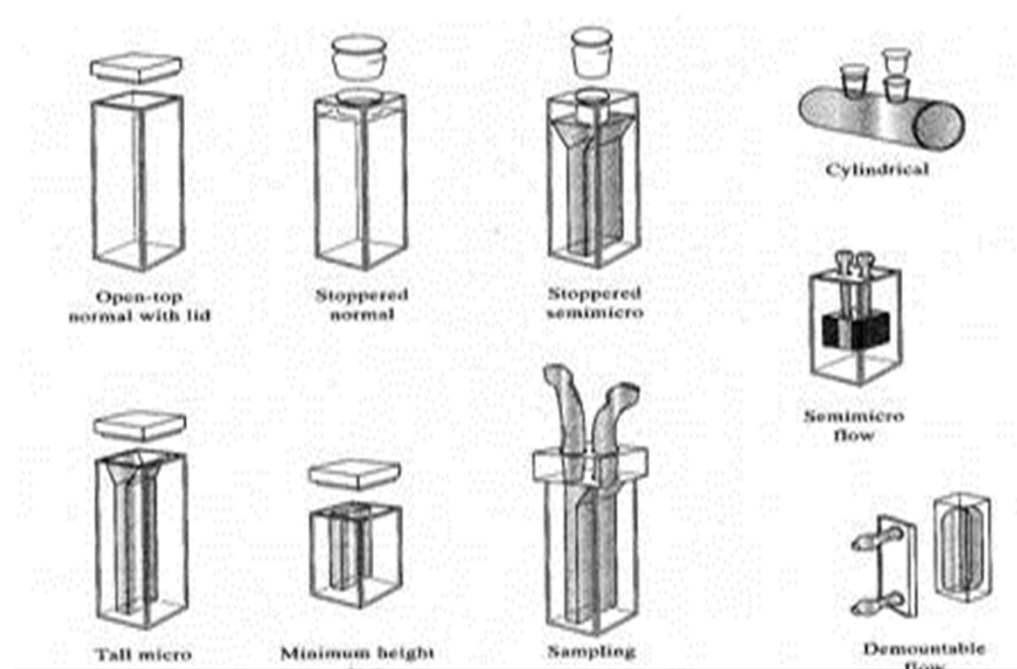


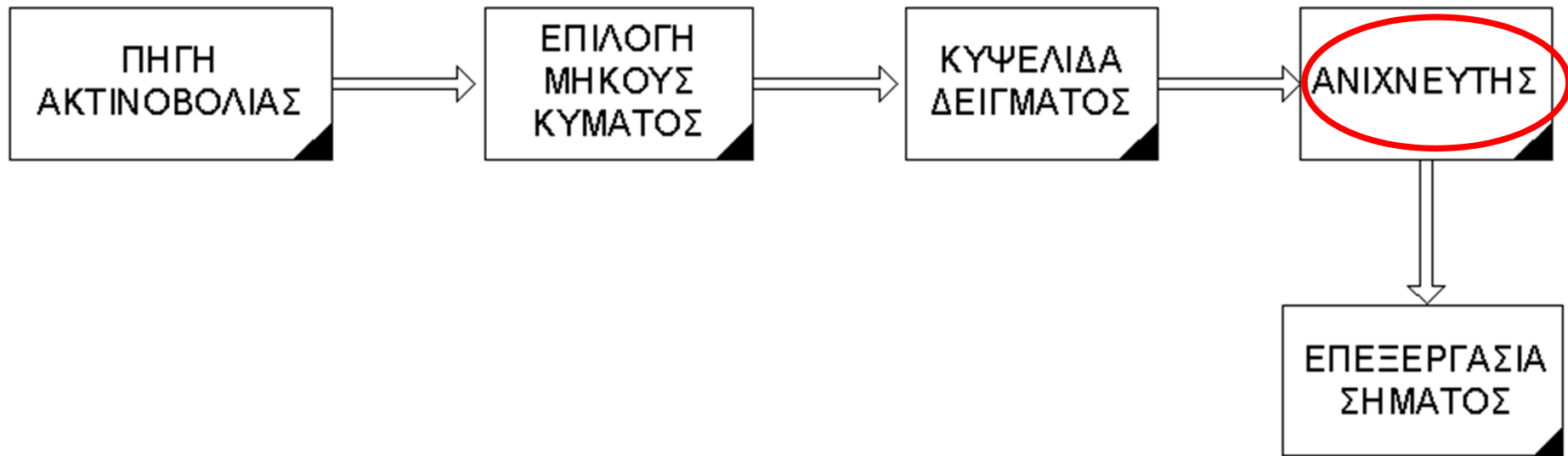
## Πλεονεκτήματα Μονοχρωμάτορα Φράγματος

- Χαμηλό κόστος
- Σταθερός βαθμός μονοχρωματικότητας.
- Η ισχύς της ακτινοβολίας δεν επηρεάζεται από το υλικό κατασκευής του φράγματος
- Μεγαλύτερη διαχωριστική ικανότητα.



Οι κυψελίδες έχουν συνήθως ορθογώνιο σχήμα και είναι κατασκευασμένες από χαλαζία, εφόσον χρησιμοποιούνται στην υπεριώδη περιοχή ή από γυαλί στην ορατή περιοχή.

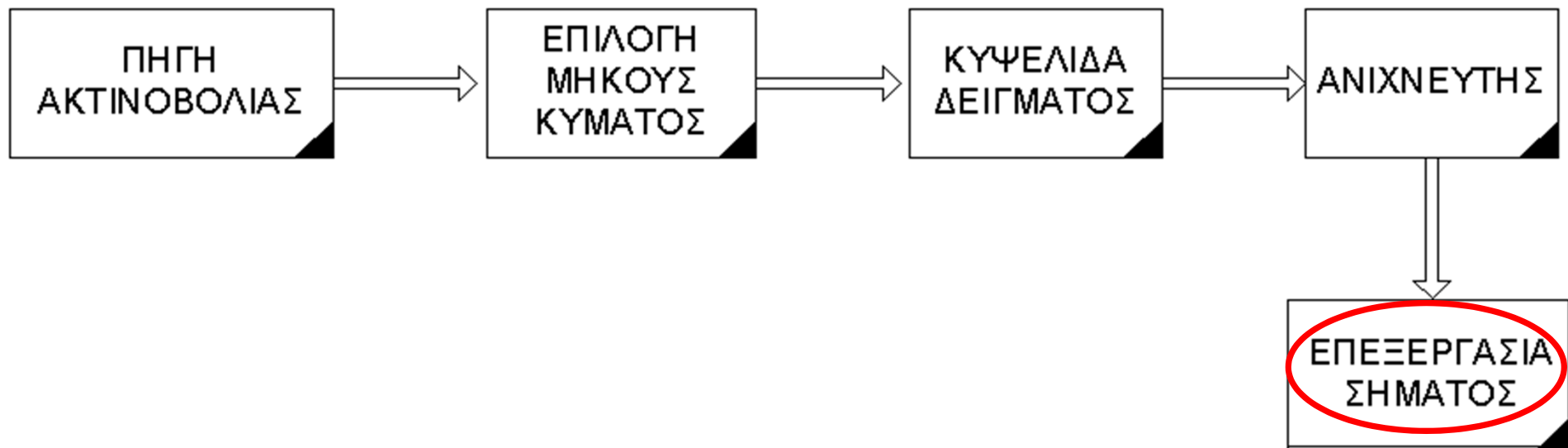




Χρησιμοποιούνται φωτολυχνίες, φωτοπολλαπλασιαστές και φωτοδίοδοι.

Αρχή λειτουργίας: τα φωτόνια της ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας έχουν ενέργεια ικανή να απελευθερώσει ηλεκτρόνια, όταν προσκρούουν σε επιφάνειες κατεργασμένες με ειδικές ενώσεις.

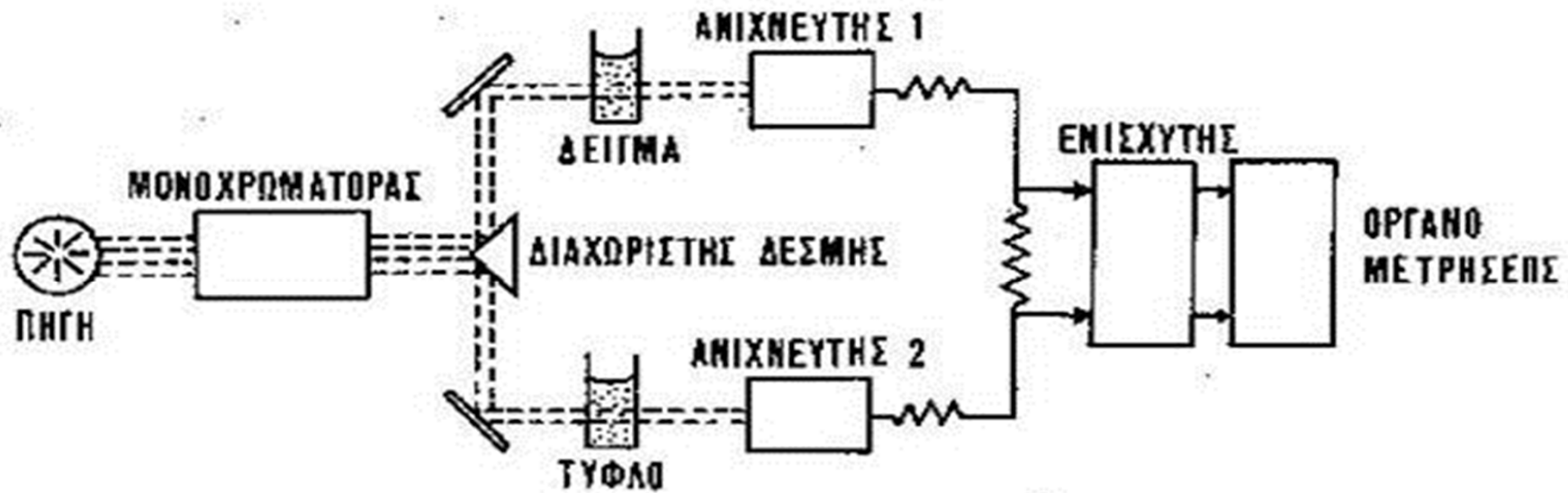
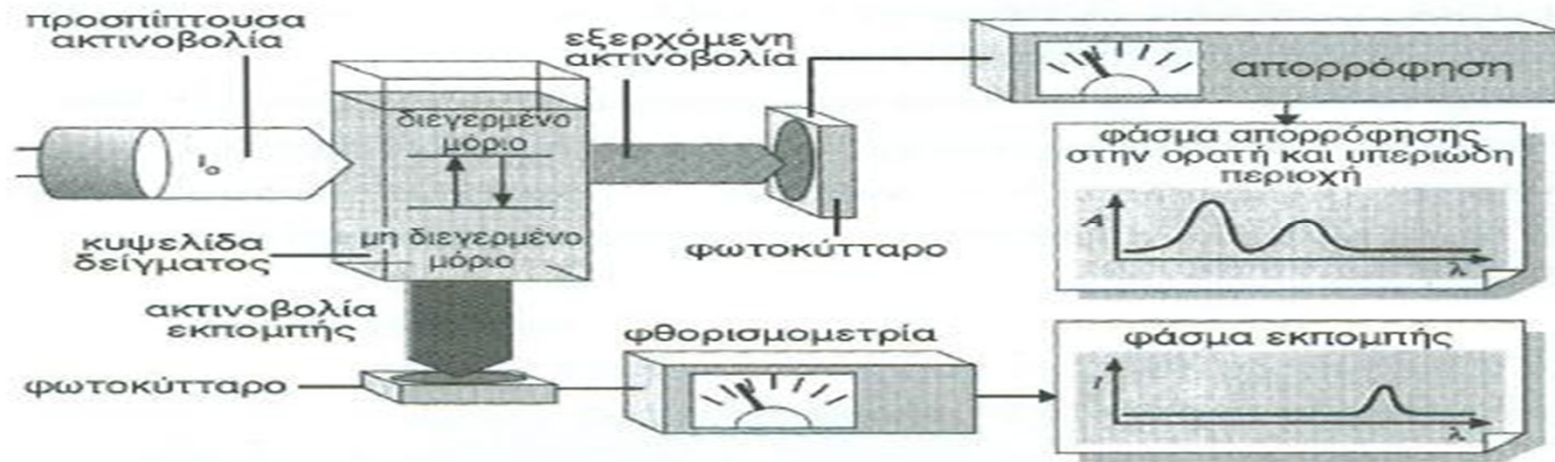
Επίσης, μπορούν να προκαλέσουν τη μετακίνηση μη αγώγιμων ηλεκτρονίων σε ζώνες αγωγιμότητας. Και στις δύο περιπτώσεις παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα, ανάλογο με την ισχύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.



Το ηλεκτρικό σήμα στην έξοδο του ανιχνευτή ενισχύεται και η ανάγνωση του μετρητή (διαπερατότητα στα εκατό ή απορρόφηση) δείχνεται στο φασματοφωτόμετρο ως ένδειξη μιας κλίμακας ή υπό ψηφιακή μορφή, ή καταγράφεται σε ποτενσιομετρικό καταγραφέα.

ΕΝΙΣΧΥΤΗΣ  
ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ  
ΚΑΤΑΓΡΑΦΕΑΣ

# Σχηματικό διάγραμμα φασματομέτρου απορρόφησης ή εκπομπής.



## ΓΕΝΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

1. Λήψη του φάσματος απορρόφησης της προς προσδιορισμό ουσίας (αναλύτης)
2. Η επιλογή του καταλληλότερου μήκους κύματος
3. Η κατασκευή της καμπύλης αναφοράς
4. Η μέτρηση της απορρόφησης του άγνωστου δείγματος



## ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

- Στην πράξη, ο νόμος του Beer δεν είναι απευθείας εφαρμόσιμος

Τα τοιχώματα της κυψελίδας προκαλούν ελάττωση της ισχύος της ακτινοβολίας λόγω ανάκλασής της τελευταίας ή/και απορρόφησης αυτής εντός των τοιχωμάτων της. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται τυφλό δ/μα ( $A = \log P_b/P_s = P_o/P = \epsilon bc$ )

το  $\epsilon$  διαφέρει με τα διάφορα φασματοφωτόμετρα και ο βαθμός μονοχρωματικότητας ελαττώνεται αυξανόμενου του εύρους της σχισμής.

# ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

Ο ποσοτικός προσδιορισμός γίνεται στο γραμμικό μέρος της καμπύλης αναφοράς, απορρόφηση – συγκέντρωση ουσίας χρησιμοποιώντας μια σειρά προτύπων διαλυμάτων.

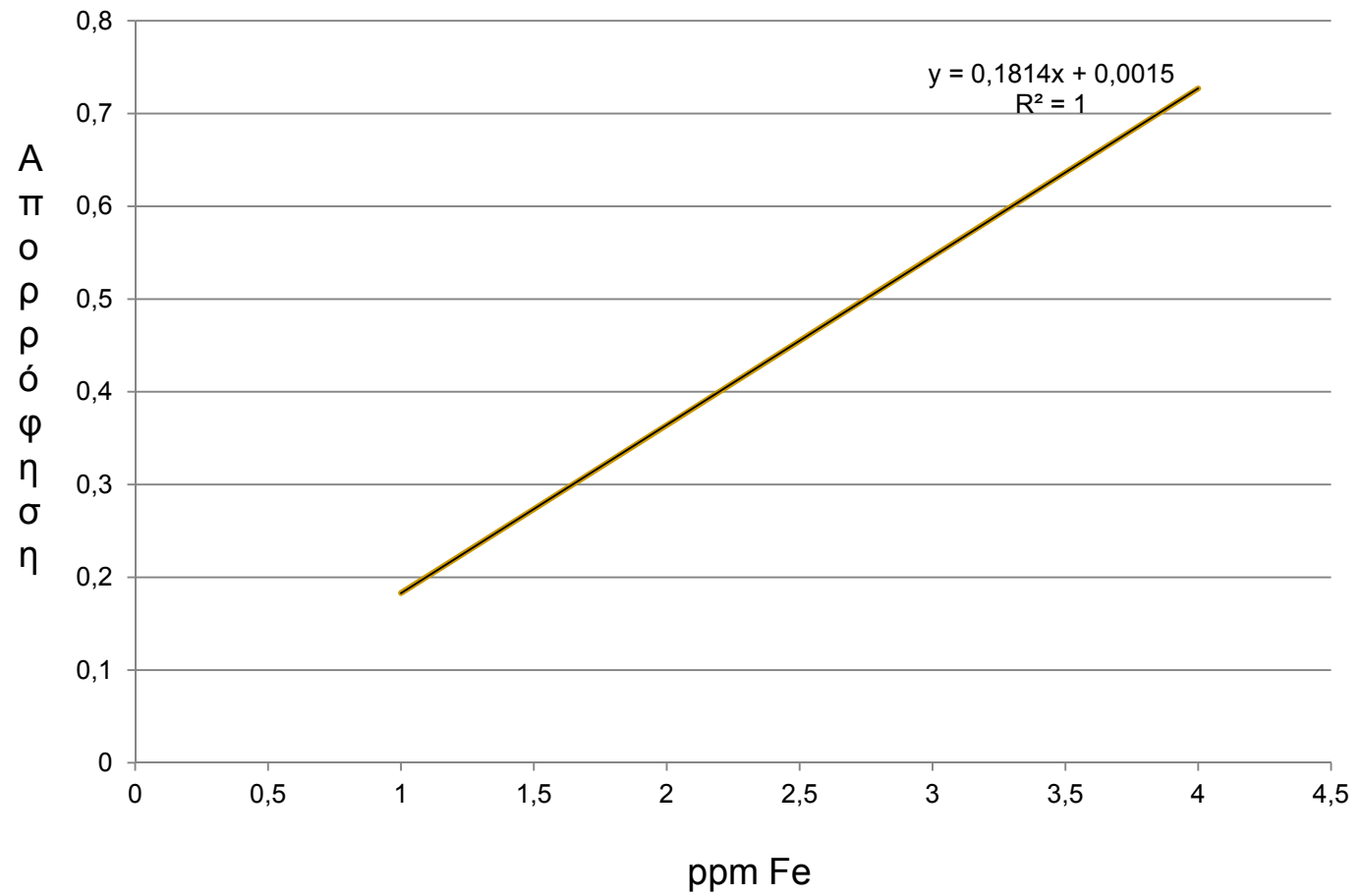
Ο ποσοτικός προσδιορισμός προτιμάται να γίνεται στην περιοχή  $\lambda_{max}$  γιατί εκεί μπορεί να εφαρμοσθεί ο νόμος Lambert – Beer, η τιμή της  $\epsilon$  ( $\alpha$ ) παραμένει σταθερή ενώ επιτυγχάνονται χαμηλότερα όρια ανίχνευσης της προς προσδιορισμό ουσίας.

## ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Ο προσδιορισμός του Fe σε υδατικά βιομηχανικά απόβλητα πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο σχηματισμού συμπλόκου με ο-φαινανθρολίνη και η συγκέντρωση του δ/τος προσδιορίστηκε στα 510nm. Χρησιμοποιώντας τα παρακάτω πειραματικά δεδομένα να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του Fe στο άγνωστο δ/μα.

ppm Fe	Απορρόφηση
1,000	0,183
2,000	0,364
3,000	0,546
4,000	0,727
Άγνωστο	0,269

1	0,183
2	0,364
3	0,546
4	0,727



Απορρόφηση αγνώστου = 0,269  $\Rightarrow$   $0,269 = 0,184x + 0,0015 \Rightarrow x = 1,453$  ppm

## ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΑΧΙΣΤΩΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΩΝ

n	$x_i$	$y_i$	$x_i^2$	$y_i^2$	$x_i y_i$
1	1,000	0,183	1,000	0,033489	0,183
2	2,000	0,364	4,000	0,132496	0,728
3	3,000	0,546	9,000	0,298116	1,638
4	4,000	0,727	16,000	0,528529	2,908
	$\Sigma x_i$	$\Sigma y_i$	$\Sigma x_i^2$	$\Sigma y_i^2$	$\Sigma x_i y_i$
	10,000	1,820	30,000	0,99263	5,457

$$\kappaλίσηα = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{(4 \times 5,457) - (10,000 \times 1,820)}{4 \times 30,000 - (10,000)^2} = \frac{3,628}{20} = 0,1814$$

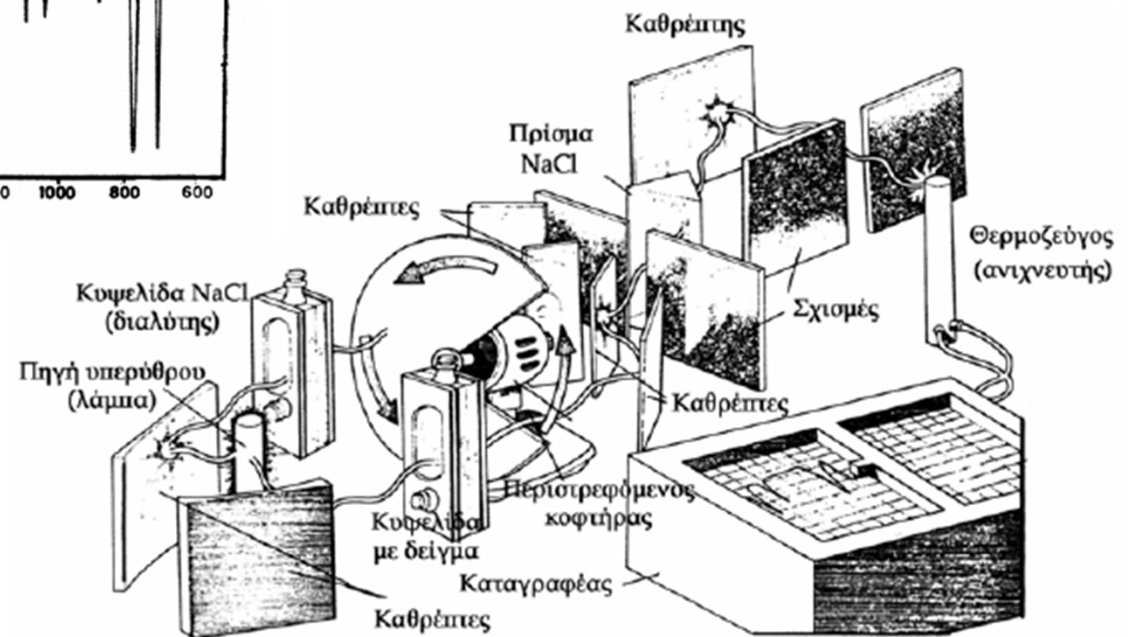
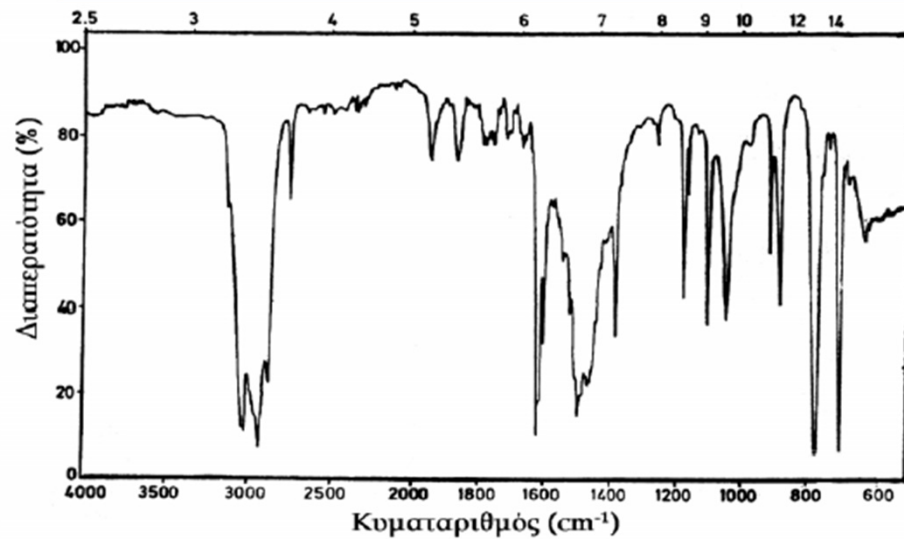
$$\tauομήβ = \frac{\sum x_i^2 \times \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{(30 \times 1,820) - 10 \times 5,457}{4 \times 30 - (10)^2} = \frac{0,03}{20} = 0,0015$$

Άρα:  $y = 0,1814x + 0,0015$

# Εφαρμογές της UV-VIS μοριακής φασματοσκοπίας

- ποιοτική (ιχνοανάλυση μετάλλων, φαρμάκων, βιολογικών υγρών, τροφίμων κλπ.
- Τα UV-VIS φασματοφωτόμετρα βασικοί ανιχνευτές της HPLC χρωματογραφίας, καθώς έχουν μεγάλη ταχύτητα αναπόκρισης, π.χ. ανά 5 s μπορούν να καταγράφονται τα πλήρη UV-VIS φάσματα των εκλουόμενων ουσιών
- για τη διερεύνηση της χημικής δομής έχει περιορισμένο ενδιαφέρον, λόγω κυρίως των μεγάλων δυνατοτήτων που προσφέρουν στο θέμα αυτό οι αναλυτικές τεχνικές, όπως η φασματοφωτομετρία IR, η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και η φασματομετρία μάζας (MS).

# ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (IR)



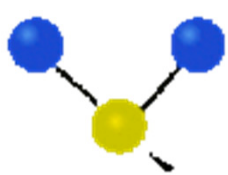
## ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (IR)

Χαρακτηρίζεται και ως φασματοσκοπική τεχνική μοριακής δόνησης (ή περιστροφής), καθώς η ακτινοβολία προκαλεί διέγερση των μορίων σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής.

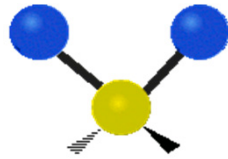
- Είναι μοριακή ανάλυση, αφού δίνει πληροφορίες σχετικά με τις χαρακτηριστικές ομάδες που βρίσκονται στο μόριο, ακόμα και για τον προσανατολισμό τους στο χώρο.
- Έχει μεγάλη εκλεκτικότητα, γι' αυτό και το φάσμα χαρακτηρίζεται ως το δακτυλικό αποτύπωμα (fingerprint) της ένωσης.
- Είναι ποσοτική και μη καταστροφική τεχνική ανάλυσης, ακόμα και θερμικά ευαίσθητων ενώσεων.
- Έχει δυνατότητα αναλύσεων σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων (0,1-100%) ή ακόμα σε ίχνη μετά τον εμπλουτισμό του δείγματος.
- Το δείγμα μπορεί να είναι αέριο, υγρό ή στερεό ή επιφάνεια στερεού.



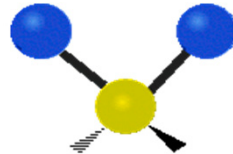
Υπάρχουν διάφοροι τρόποι δόνησης των ατόμων  
(τάσης, κάμψης, σείσης αιώρησης, συστροφής κ.α.



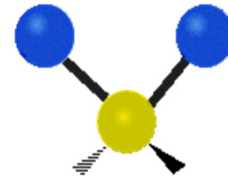
Συμμετρική  
δόνηση τάσης  
(Symmetrical  
stretching)



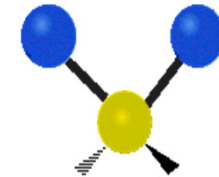
Αντισυμμετρική  
δόνηση τάσης  
(Antisymmetrical  
Stretching)



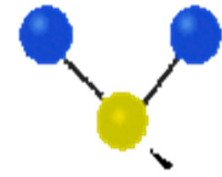
Ψαλιδοειδής  
(Scissoring)



Συστροφής  
(Twisting)



Σείσης  
(Wagging)



Αιώρησης  
(Rocking)

Δονήσεις ατόμων της ομάδας  $-\text{CH}_2-$

# Χαρακτηριστικές απορροφήσεις της αιθανάλης στην υπέρυθη ακτινοβολία

**-CH<sub>3</sub> δονήσεις κάμψης**

1460 cm<sup>-1</sup> (6,85 μm)

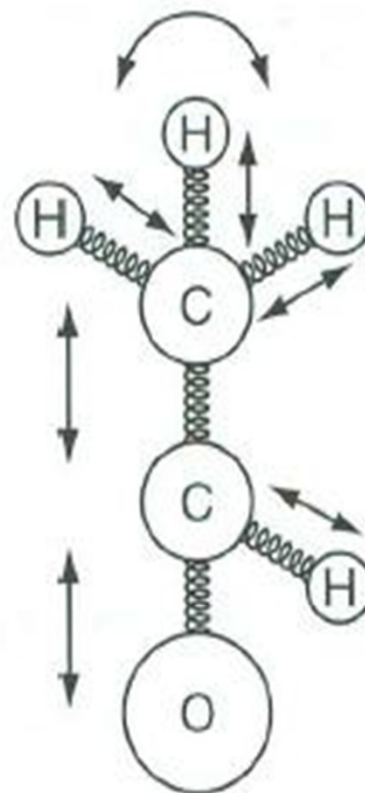
1365 cm<sup>-1</sup> (7,33 μm)

**C-C δονήσεις τάσης**

~ 1165 cm<sup>-1</sup> (~8,6 μm)

**C=C δονήσεις τάσης**

1730 cm<sup>-1</sup> (5,77 μm)



**C-H δονήσεις τάσης CH<sub>3</sub>**

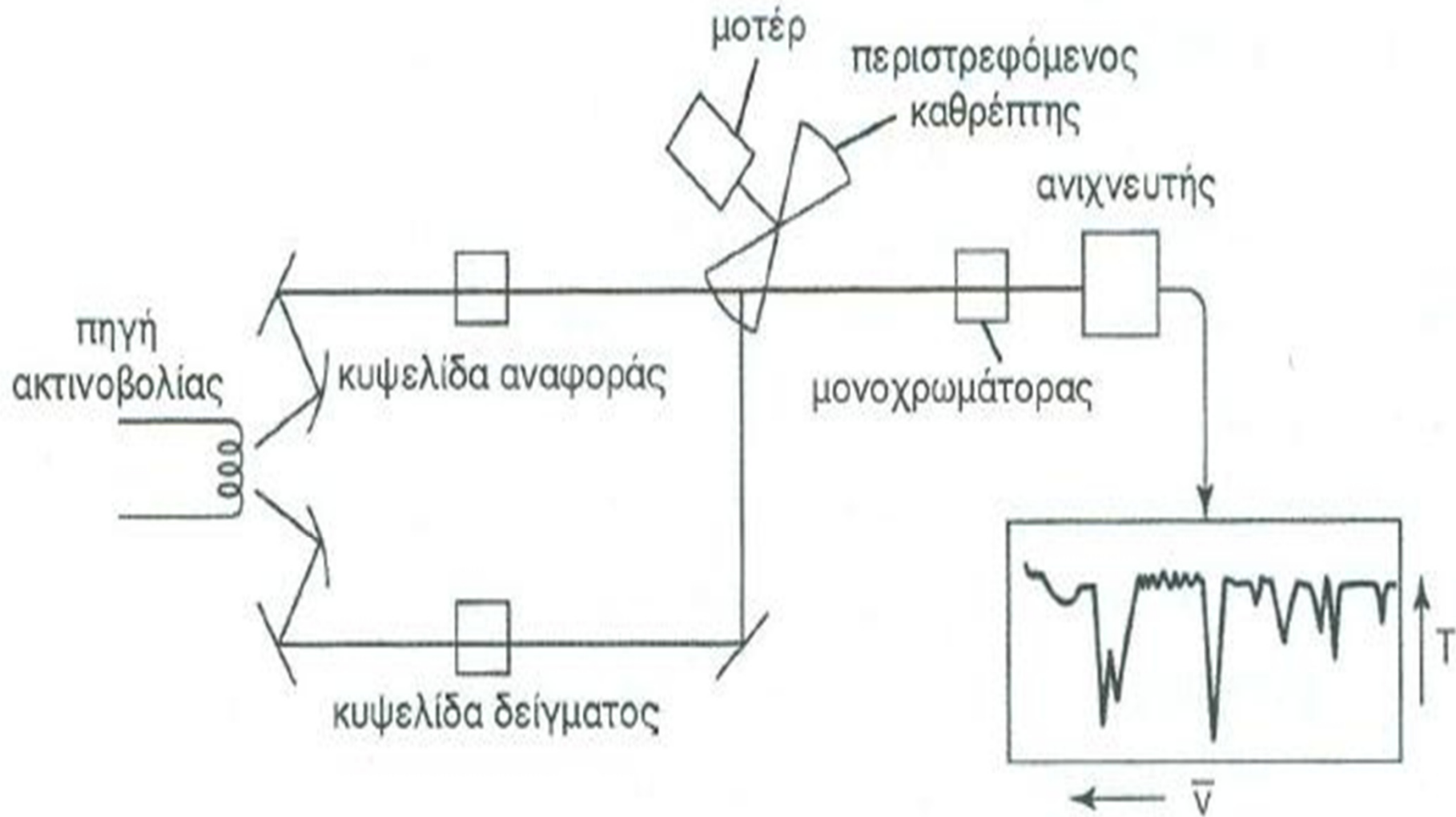
2960 cm<sup>-1</sup> (3,38 μm)

2870 cm<sup>-1</sup> (3,48 μm)

**C-H δονήσεις τάσης CHO**

2720 cm<sup>-1</sup> (3,68 μm)

# Γενική διάταξη ενός φασματοφωτομέτρου υπερύθρου



# ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣ

Ένα φάσμα IR περιλαμβάνει δεκάδες περιοχές απορρόφησης.  
**Ωστόσο, διακρίνονται οι εξής περιοχές:**

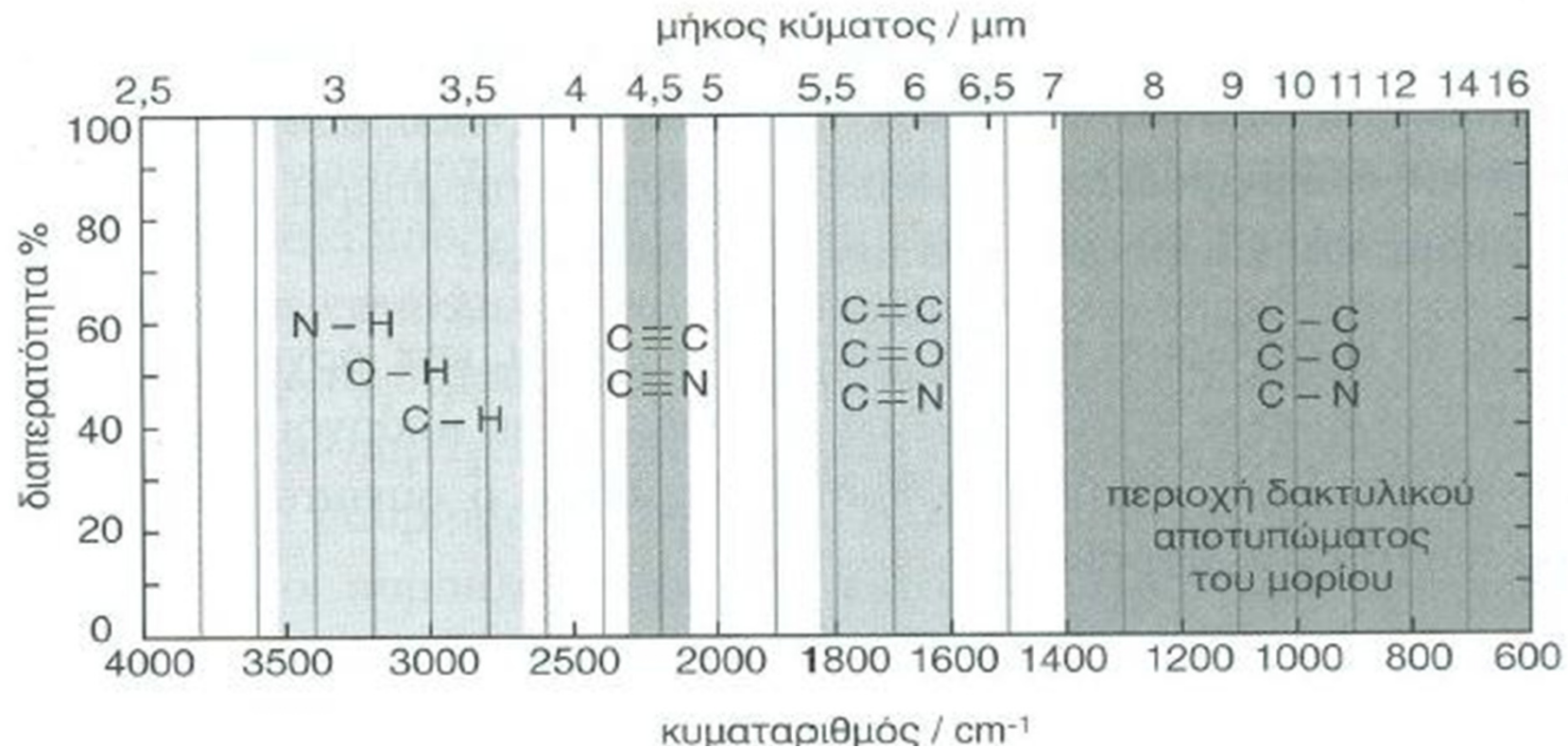
1. Η περιοχή ταυτοποίησης των χαρακτηριστικών ομάδων καλύπτει το εύρος κυματαριθμών  $4000-1400 \text{ cm}^{-1}$ . Στην περιοχή αυτή παρατηρούνται απορροφήσεις που προκύπτουν από τη δόνηση ομάδων δύο μόνο ατόμων.
2. Η περιοχή ταυτοποίησης ολόκληρου του μορίου (δακτυλικό αποτύπωμα) αποτυπώνει ζώνες απορρόφησης που συσχετίζονται με δονήσεις ολόκληρου του μορίου. Η περιοχή αυτή μπορεί να αξιοποιηθεί ακόμη και για τη διάκριση ισομερών ενώσεων.

## Πίνακας απορροφήσεων χαρακτηριστικών ομάδων

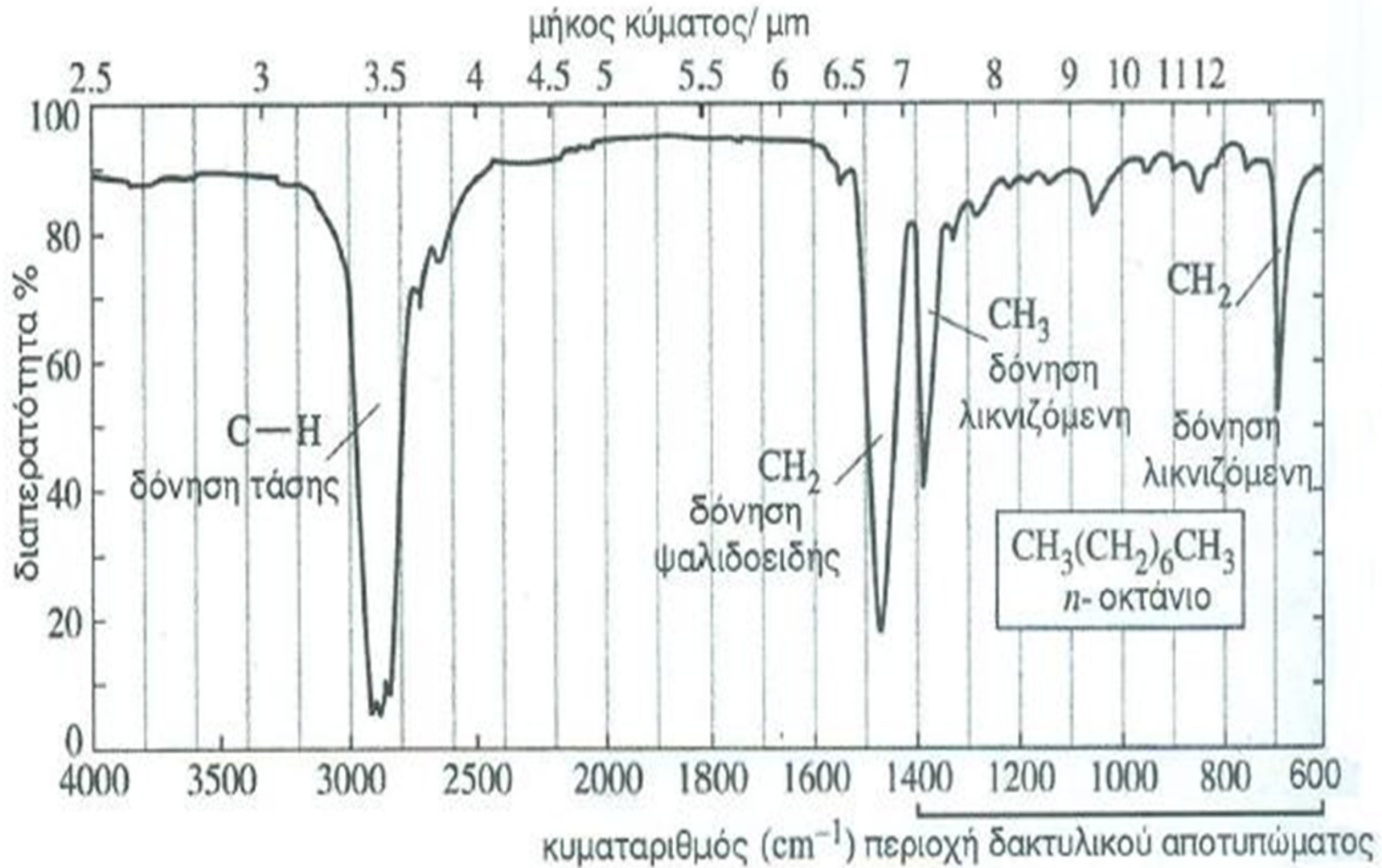
ομάδα	κυματαριθμός / $\text{cm}^{-1}$	μήκος κύματος / $\mu\text{m}$
C – H (αλειφατικός)	2700-3000	3,33-3,70
C – H (αρωματικός)	300-3100	3,23-3,33
O – H (φαινολικός)	3700	2,70
O – H (φαινολικός δεσμός υδρογόνου)	3300-3700	2,70-3,03
S – H	2570-2600	3,85-3,89
N – H	3300-3370	2,97-3,03
C – O	1000-1050	9,52-10,00
C = O (αλδεΐδη)	1720-1740	5,75-5,8
C = O (κετόνη)	1705-1725	5,80-5,86
C = O (οξύ)	1650	6,06
C = O (εστέρας)	1700-1750	5,71-5,88
C – N	1590-1660	6,02-6,23
C – C	750-1100	9,09-13,33
C = C	1620-1670	5,99-6,17
C $\equiv$ C	2100-2250	4,44-4,76
C $\equiv$ N	2100-2250	4,44-4,76
CH <sub>3</sub> –, –CH <sub>2</sub> –	1350-1480	6,76-7,41
C – F	1000-1400	7,14-10,00
C – Cl	600-800	12,50-16,67
C – Br	500-600	16,67-20,00
C – I	500	20,00

### Συνοπτικά:

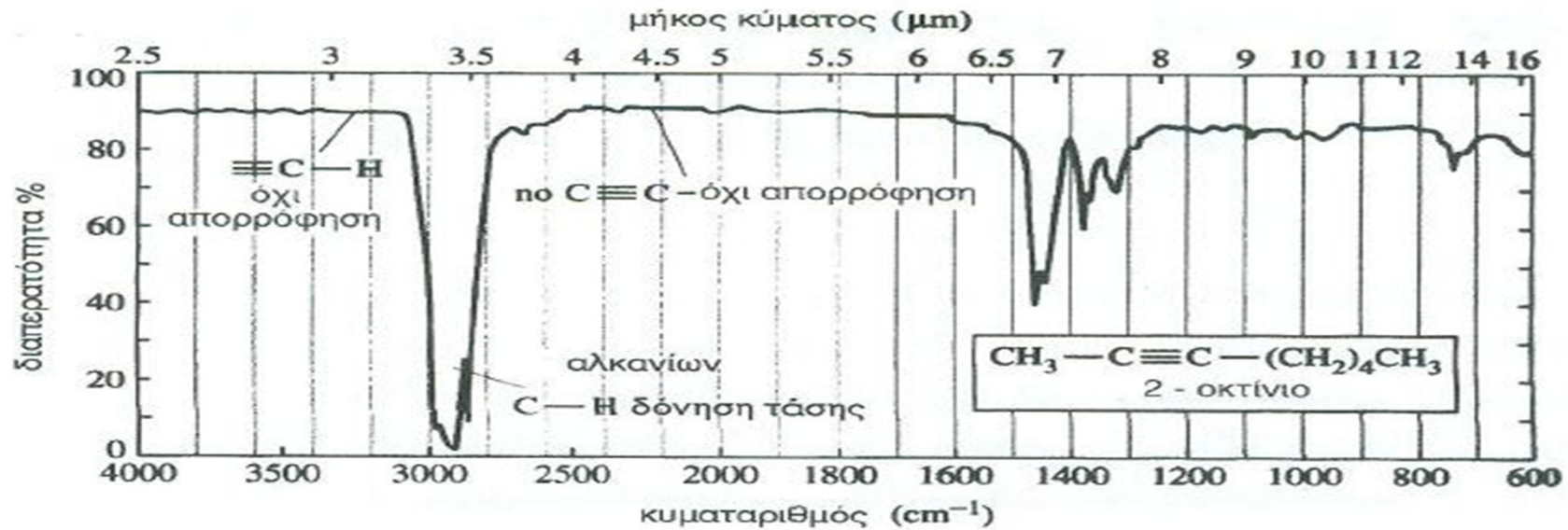
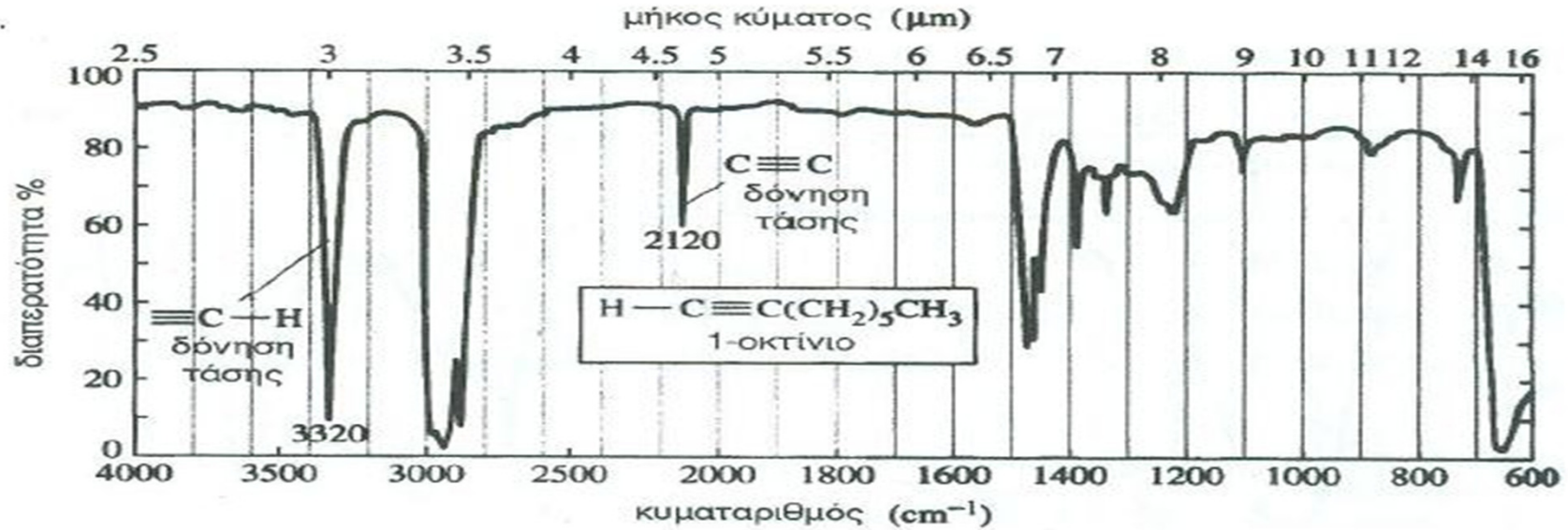
- Περιοχή  $4000-2500\text{ cm}^{-1}$  που περιλαμβάνει απορροφήσεις (δονήσεις τάσεις) απλών δεσμών.
- Περιοχή  $2500-2000\text{ cm}^{-1}$  που περιλαμβάνει απορροφήσεις (δονήσεις τάσεις) τριπλού δεσμού.
- Περιοχή  $2000-1400\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί σε απορροφήσεις διπλού δεσμού.
- Περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος, κάτω του  $1400\text{ cm}^{-1}$  που περιλαμβάνει απορροφήσεις μιας μεγάλης ποικιλίας απλών δεσμών.



# Φάσμα IR κανονικού οκτανίου

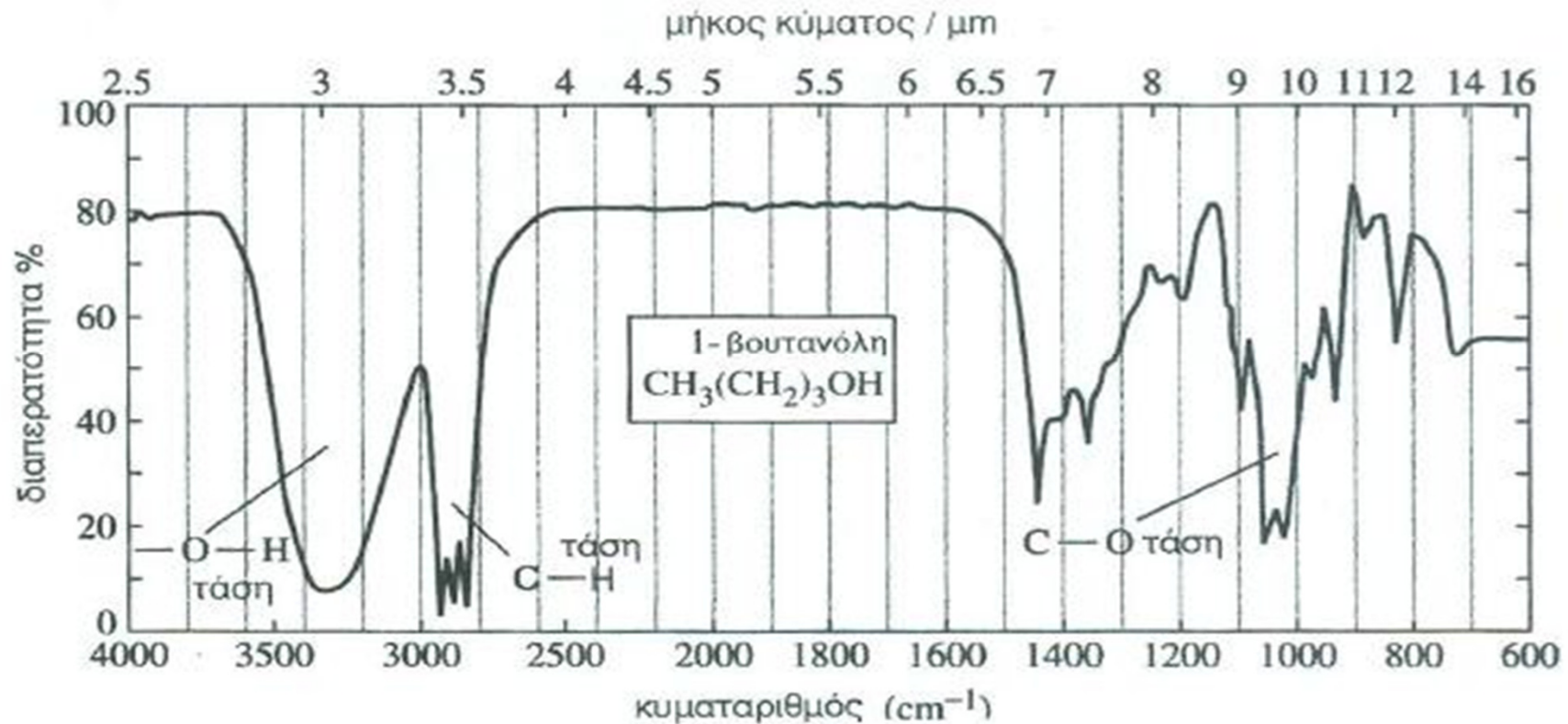


# Σύγκριση φασμάτων IR του 1-οκτινίου και 2-οκτινίου



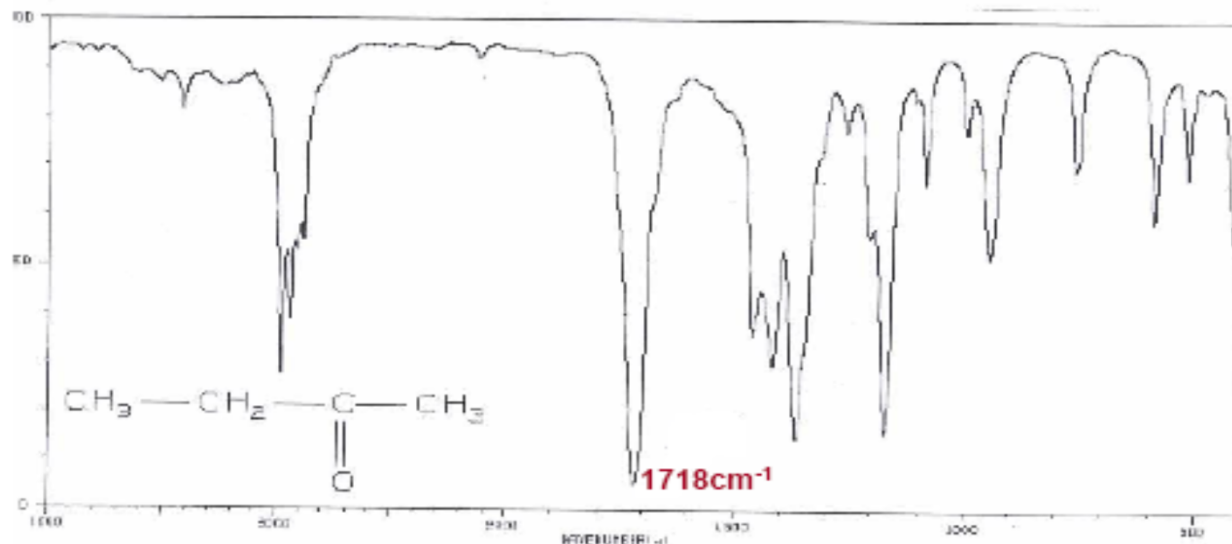
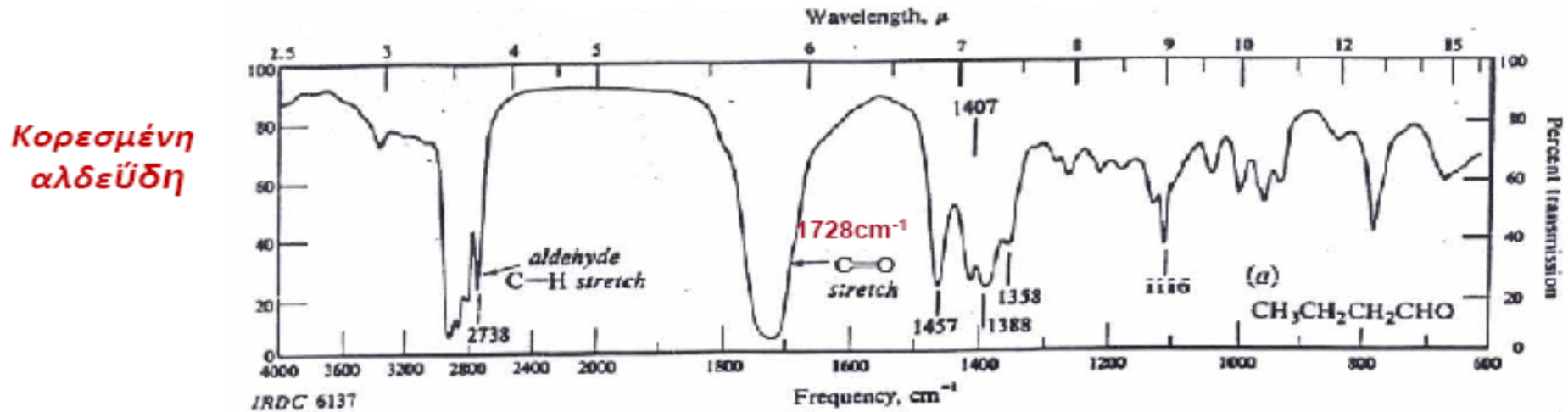


Ο δεσμός O-H στις αλκοόλες απορροφά έντονα σε μια ευρύτατη περιοχή συχνοτήτων, γύρω στο  $3330\text{ cm}^{-1}$ .

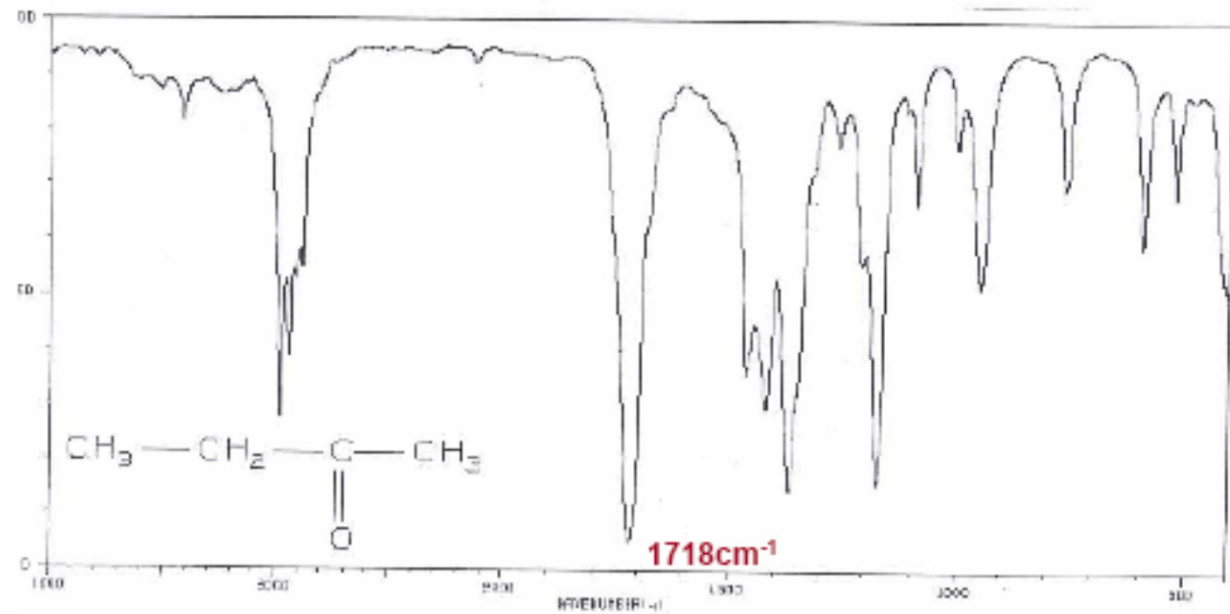


Ενώσεις με δεσμούς C-O (αλκοόλες, αιθέρες), απορροφούν έντονα στην περιοχή  $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ . Στην περιοχή αυτή όμως απορροφούν κι άλλες ομάδες. Η παρουσία ζώνης απορρόφησης στην παραπάνω περιοχή δεν είναι ενδεικτική της παρουσίας C-O. Ωστόσο, η μη εμφάνιση της ζώνης απορρόφησης στα  $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  είναι ενδεικτική της απουσίας του δεσμού C-O στο μόριο.

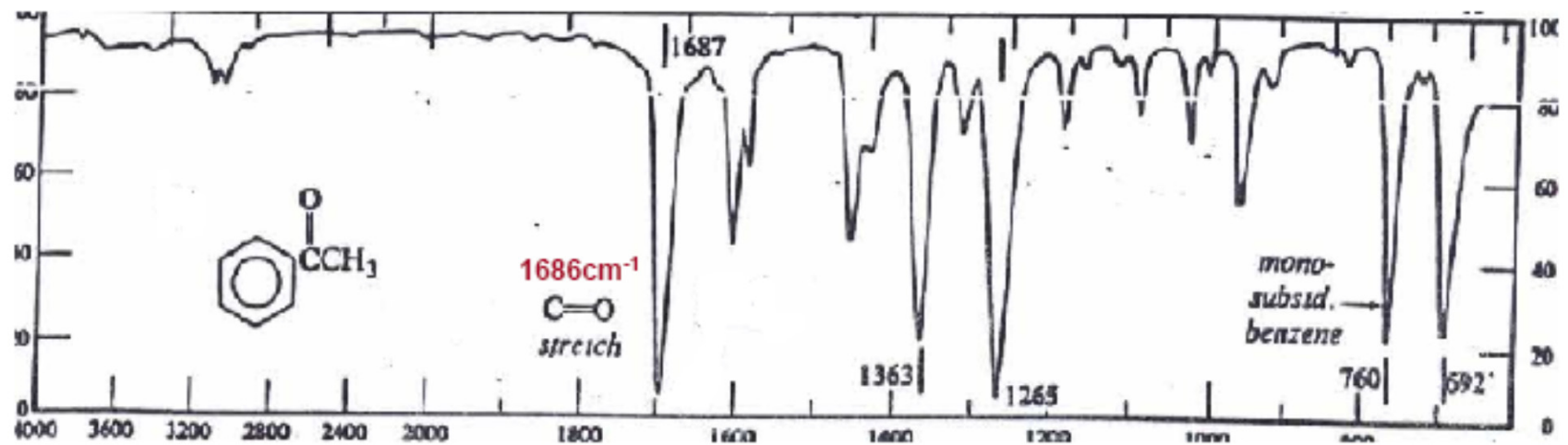
Στις αλδεΐδες, κετόνες και καρβοξυλικά οξέα εμφανίζεται μια έντονη ζώνη απορρόφησης στα  $1710-1730\text{ cm}^{-1}$  που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του  $\text{C}=\text{O}$ . Εκτός απ' αυτή την απορρόφηση, οι αλδεΐδες απορροφούν μεταξύ  $2700-2800\text{ cm}^{-1}$  λόγω της δόνησης τάσης του  $\text{C}-\text{H}$ , η οποία στα οξέα και τις κετόνες δεν εμφανίζεται.



Κορεσμένη  
κετόνη

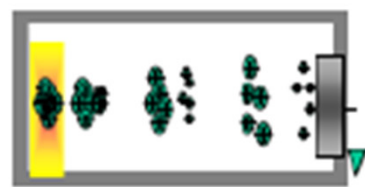
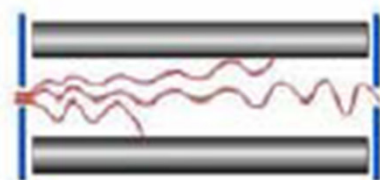
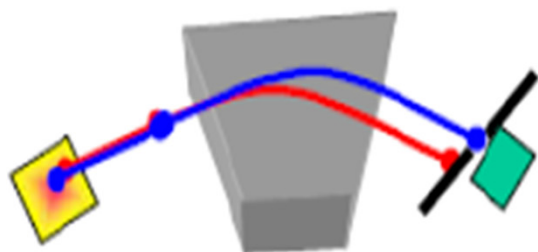
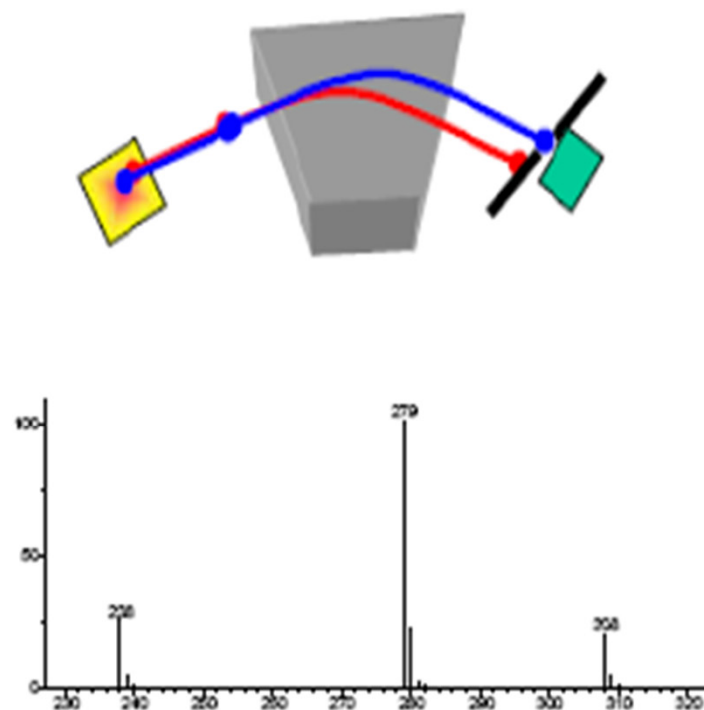
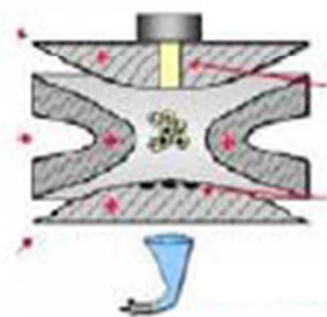


Αρωματική κετόνη



# ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ

## MASS SPECTROMETRY



Η αναλυτική τεχνική ταυτοποίησης και προσδιορισμού της αρχικής ουσίας από τις πληροφορίες που παρέχει το φάσμα μαζών ονομάζεται **φασματομετρία μαζών (mass spectrometry, MS)** .

• χρησιμοποιείται ευρύτατα για την επαλήθευση ή διερεύνηση της δομής των διαφόρων οργανικών ενώσεων και για την εξακρίβωση της δομής των φυσικών ενώσεων

• Τυπικά εξετάζεται μαζί με τις φασματοσκοπικές τεχνικές αλλά διαφέρει ουσιωδώς απ' αυτές καθ' ότι δεν χρησιμοποιεί κάποια ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

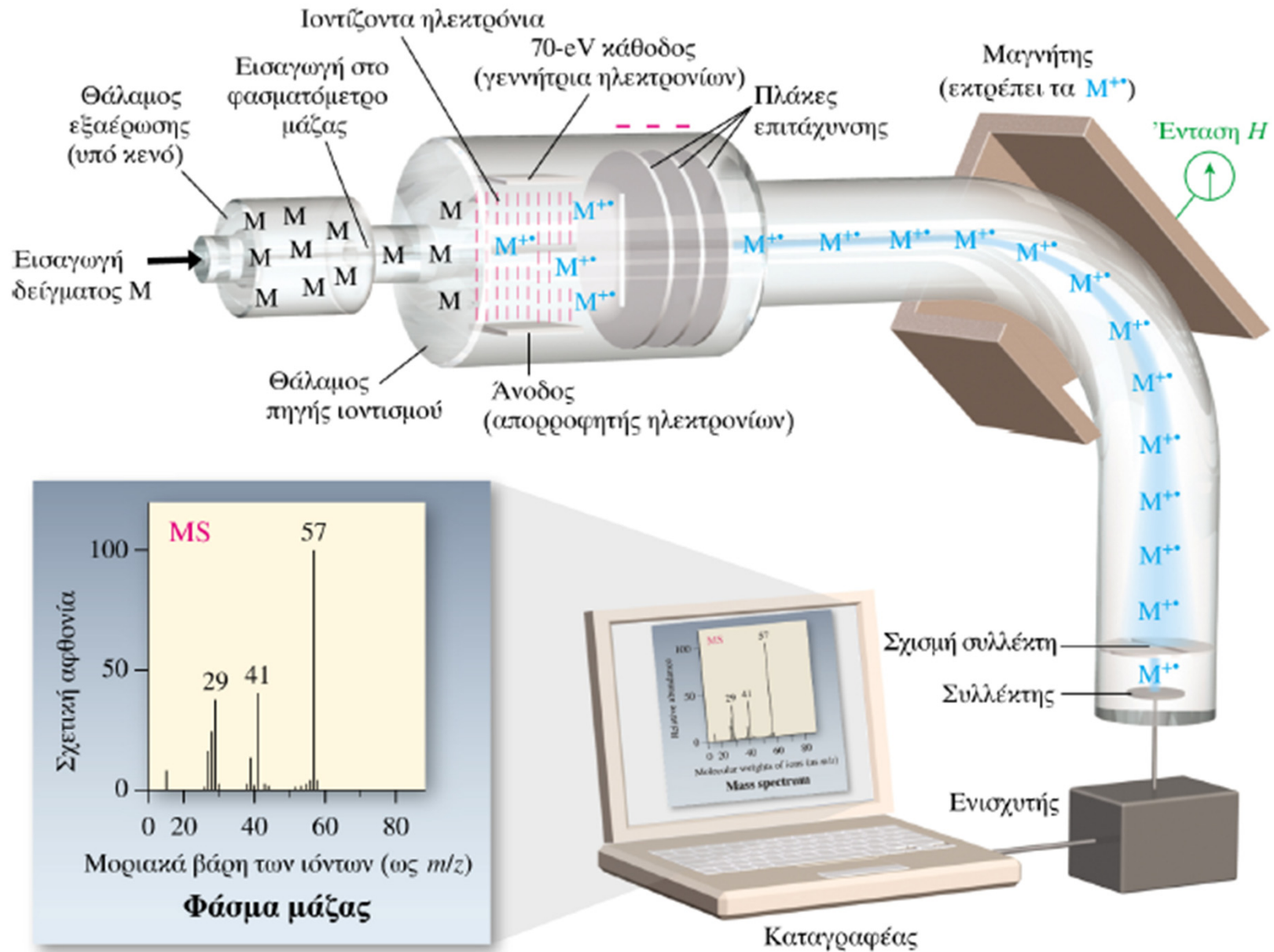
**Βασικές λειτουργίες:**

παραγωγή ιόντων

διαχωρισμός ιόντων με βάση το λόγο μάζα προς φορτίο,

ανίχνευση και καταγραφή των ιόντων και επεξεργασία από ηλεκτρονικό υπολογιστή

# ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ



## Πηγή ιονισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (electron impact, EI source)

Το ρεύμα της ενώσεως  $M$ , που εισάγεται στην πηγή, βομβαρδίζεται με δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης κινητικής ενέργειας στην περιοχή 10-70 eV (συνήθως 70 eV). Κατά την πορεία τους τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με μερικά από τα μόρια της ένωσης  $M$  οπότε παράγονται θετικά μοριακά ιόντα (κατιονικές ρίζες) σύμφωνα με την αντίδραση  $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$

Όλα τα παραγόμενα ιόντα αρχικά έχουν τυχαίες κατευθύνσεις, το ισχυρό όμως ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί σύγκλιση των ιόντων σε μια λεπτή ταινιωτή δέσμη με ελάχιστη απόκλιση, κατάλληλη να υποστεί ανάλυση στον αναλυτή μαζών.

## Πηγή χημικού ιονισμού (chemical ionization, CI source)

Η πηγή περιέχει ένα «αντιδραστήριο αέριο», συνήθως μεθάνιο με μεγάλη σχετικά πίεση ( $\sim 1$  Torr). Η παραγωγή ιόντων γίνεται σε δυο στάδια. Στο πρώτο στάδιο το «αντιδραστήριο αέριο» που βρίσκεται σε χιλιοπλάσια περίπου περίσσεια ως προς τη μετρούμενη ένωση  $M$ , αντιδρά με τα ηλεκτρόνια και παράγει ιόντα. Στο δεύτερο στάδιο, πολλά από τα παραγόμενα ιόντα που είναι ισχυροί δότες πρωτονίων, αντιδρούν με μόρια  $BH$ , που περιέχουν πυρηνόφιλα κέντρα (συνήθως αζωτούχες και οξυγονούχες ομάδες), με αντίστοιχη εμφάνιση κορυφών  $M+1$ . Αντίθετα, η απουσία πυρηνόφιλων κέντρων μπορεί να οδηγήσει σε απόσπαση πρωτονίων, με αντίστοιχη εμφάνιση κορυφών  $M-1$ . Επιπλέον, είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις αλκυλίωσης.

## Αναλυτές

### Μαγνητικής εκτροπής.

Αποτελείται από μαγνητικό πεδίο το οποίο εκτρέπει τα φορτισμένα σωματίδια από την τροχιά τους οδηγώντας τα σε κυκλική τροχιά. Ιόντα μικρής μάζας εκτρέπονται πολύ ενώ τα μεγάλης λίγο.

### Αναλυτής χρόνου πτήσεως.

Ιόντα διαφορετικής μάζας επιταχύνονται με τη βοήθεια δυναμικού. Κατόπιν αφήνονται ελεύθερα να διασχίσουν ένα σωλήνα υψηλού κενού. Ιόντα μεγάλης μάζας καθυστερούν ενώ μικρής ανιχνεύονται γρήγορα.

### Τετραπολικός αναλυτής (Quadrupole).

Τα ιόντα περνάνε από ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο το οποίο δημιουργείται από 4 ράβδους που διαγώνια τροφοδοτούνται με υψίσυχνη εναλλασσόμενη αλλά και συνεχή τάση. Τα ιόντα περνάνε διαμέσου των ράβδων αλλά για συγκεκριμένη τάση μόνο ιόντα με ορισμένο  $m/z$  εξέρχονται από το σύστημα.

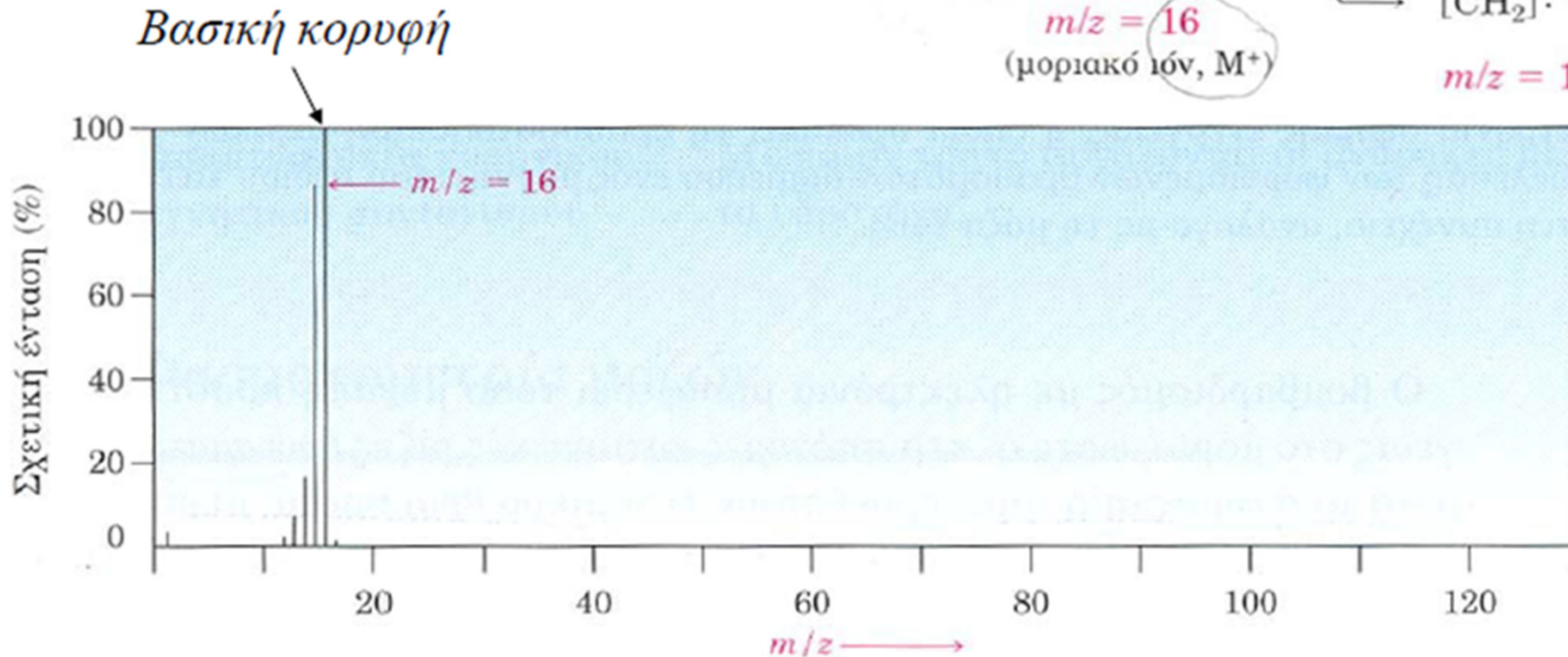
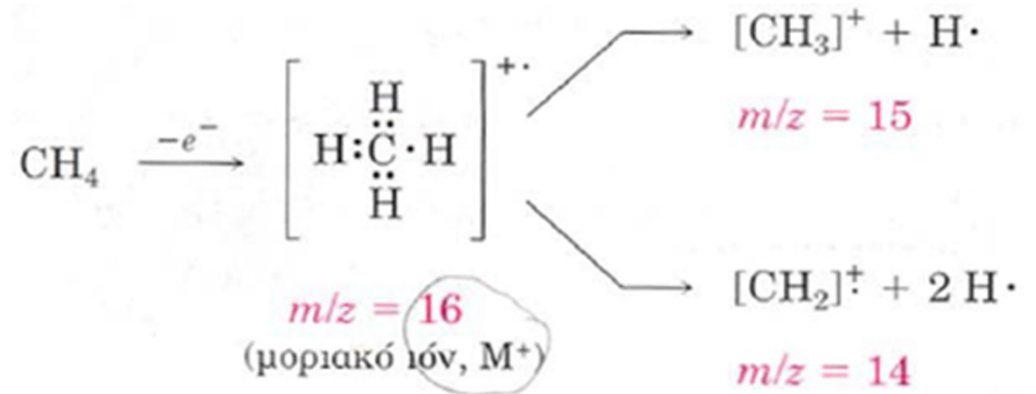


## Φασματοόμετρα μαζών: φασματοόμετρα χαμηλής και υψηλής διαχωριστικής ικανότητας.

Φασματοόμετρα *χαμηλής διαχωριστικής ικανότητας* ( $R = 10^2-10^3$ ): τα διάφορα ιόντα διακρίνονται με βάση την ονομαστική μάζα (nominal mass), που αντιστοιχεί στην πλησιέστερη ακέραιη τιμή προς το μοριακό τους βάρος. Με ένα τέτοιο φασματοόμετρο, δε διακρίνεται το CO από το N<sub>2</sub>, γιατί και τα δυο έχουν τον ίδιο αριθμό ακέραιων μονάδων μάζας.

Φασματοόμετρα *υψηλής διαχωριστικής* ( $R = 10^4-10^5$ ): μπορούν να διαχωριστούν ιόντα με ίδια ονομαστική μάζα αλλά με διαφορετικές τιμές ακριβούς μάζας (exact mass), που διαφέρουν στο τρίτο ή το τέταρτο δεκαδικό ψηφίο. Για παράδειγμα, με φασματοόμετρα μαζών υψηλής διαχωριστικής ικανότητας μπορούν να διακριθούν οι κορυφές που αντιστοιχούν στα ιόντα CO<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup> και C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, με ονομαστική μάζα 28 και ακριβείς μάζες 27,995, 28,006, 28,019 και 28,031.

# ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ



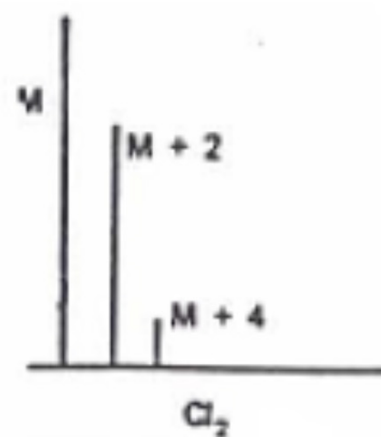
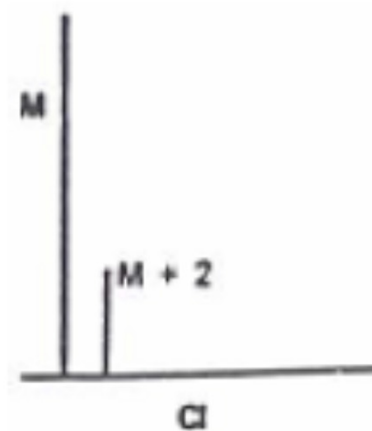
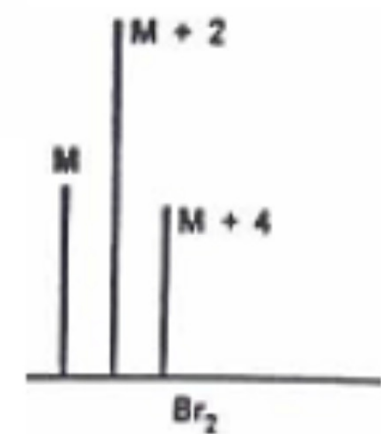
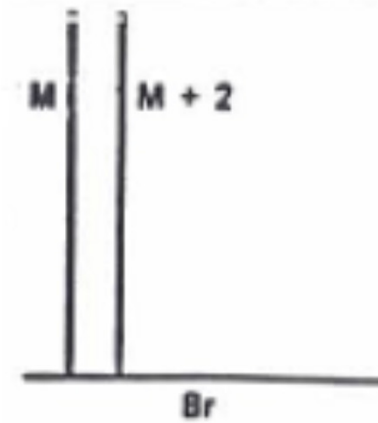
**Φάσμα μαζών:** γράφημα με μάζα  $m/z$  στο άξονα των  $\chi$  και ένταση στον άξονα των  $\psi$ .

**Βασική κορυφή:** ψηλότερη κορυφή στο φάσμα στην οποία αποδίδεται αυθαίρετα ένταση 100%.

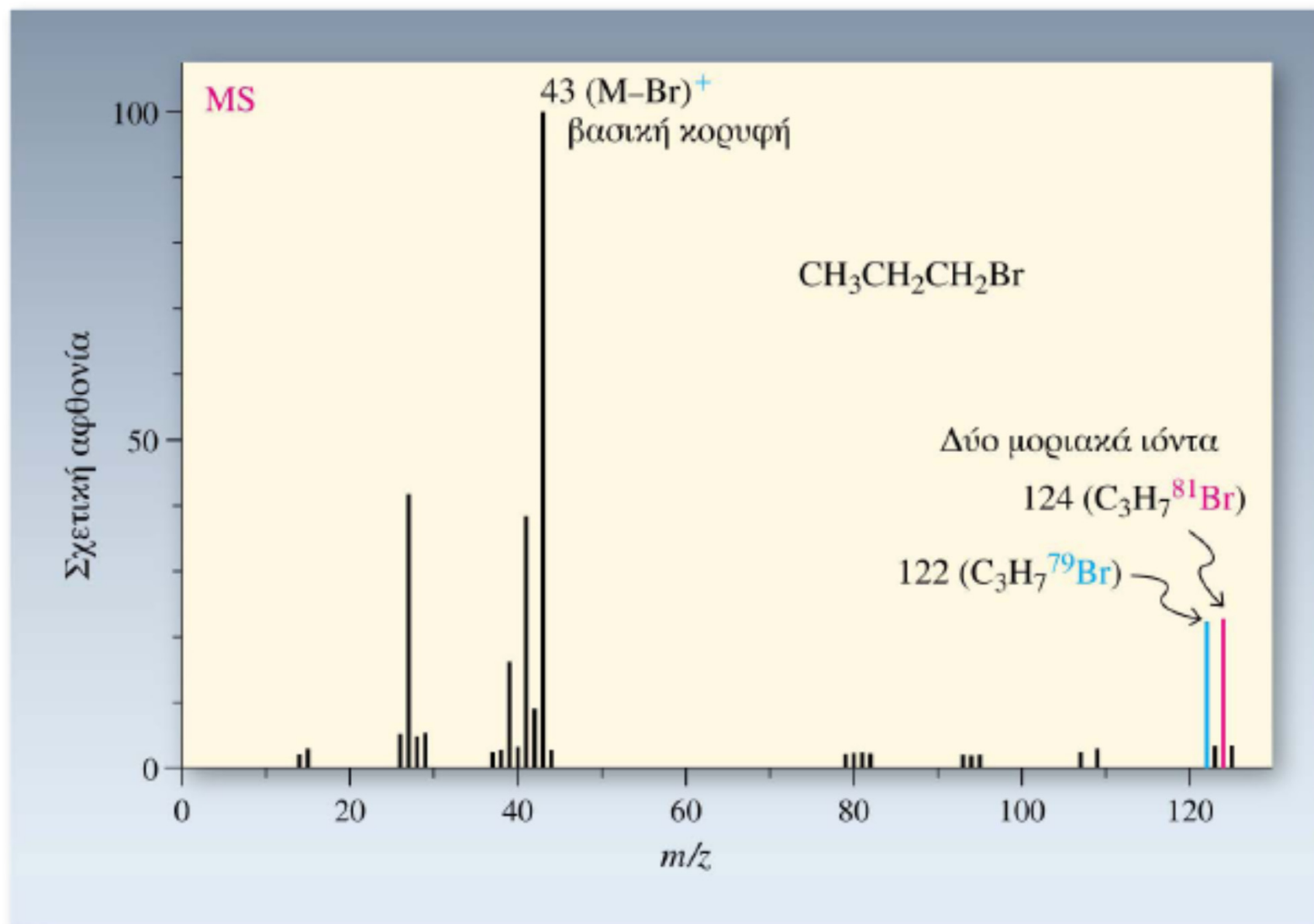
**Μητρική κορυφή ή μοριακό ιόν:** μη θραυσματοποιημένη κατιοντική ρίζα ένωσης, η μάζα της οποίας εκφράζει το  $M.B$  της ένωσης.

## Ισοτοπικές κορυφές

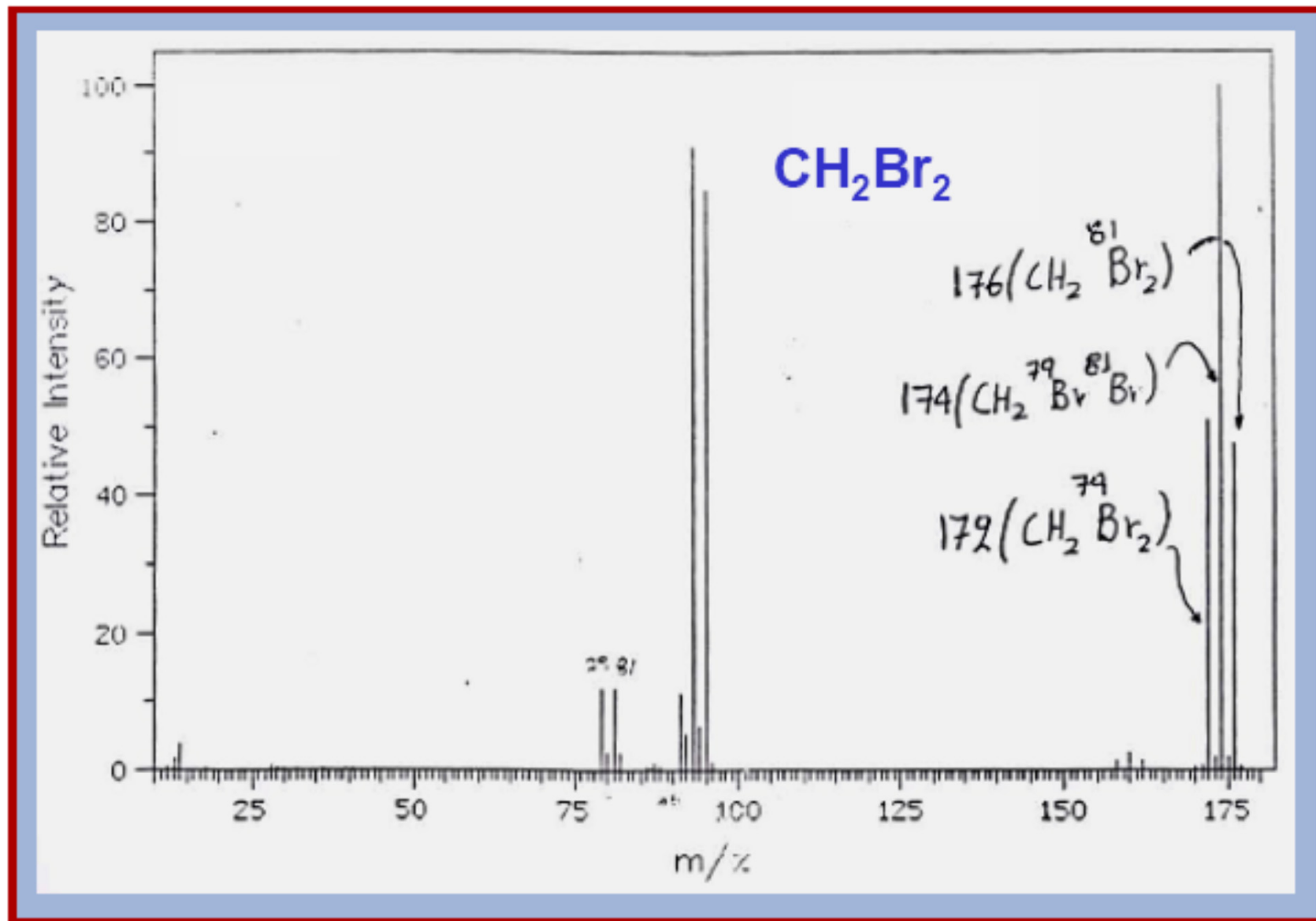
Ακριβείς μάζες διαφόρων κοινών ισοτόπων	
Ισότοπο	Μάζα
$^1\text{H}$	1,00783
$^{12}\text{C}$	12,00000
$^{14}\text{N}$	14,0031
$^{16}\text{O}$	15,9949
$^{32}\text{S}$	31,9721
$^{35}\text{Cl}$	34,9689
$^{37}\text{Cl}$	36,9659
$^{79}\text{Br}$	78,9183
$^{81}\text{Br}$	80,9163



## Φάσμα MS του βρωμοπροπανίου

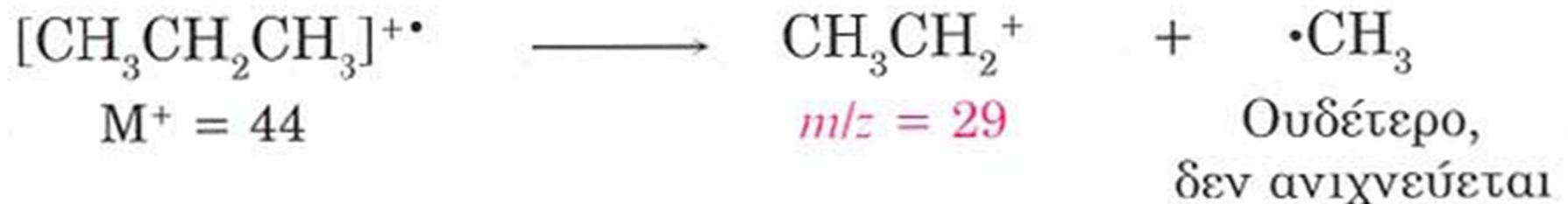


## Φάσμα MS του διβρωμομεθανίου

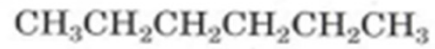


## Θραυσματοποίηση

- Θραυσματοποίηση: κατιοντική ρίζα υψηλής ενέργειας αποσυντίθεται με αυθόρμητη σχάση δεσμού. Ένα θραύσμα διατηρεί το θετικό φορτίο ενώ το άλλο αποτελεί ουδέτερη ρίζα
- Κατά τη θραυσματοποίηση σχηματίζεται το σταθερότερο καρβοκατιόν, π.χ. προπάνιο, θετικό φορτίο παραμένει στην αίθυλο-ομάδα γιατί  $\text{CH}_3\text{CH}_2^+$  σταθερότερο από  $\text{CH}_3^+$



# Φάσμα μαζών εξανίου



Εξάνιο



Μοριακό ιόν,  $M^+$   
( $m/z = 86$ )



$m/z$ : 71

57

43

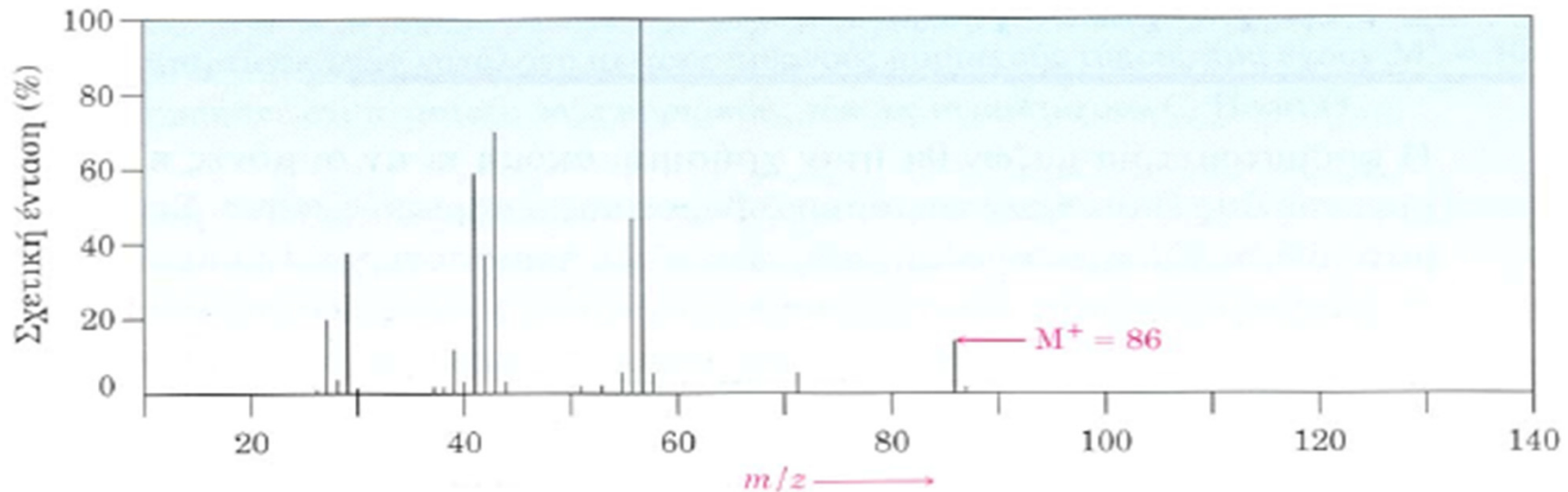
29

Σχετική  
ένταση (%) 10

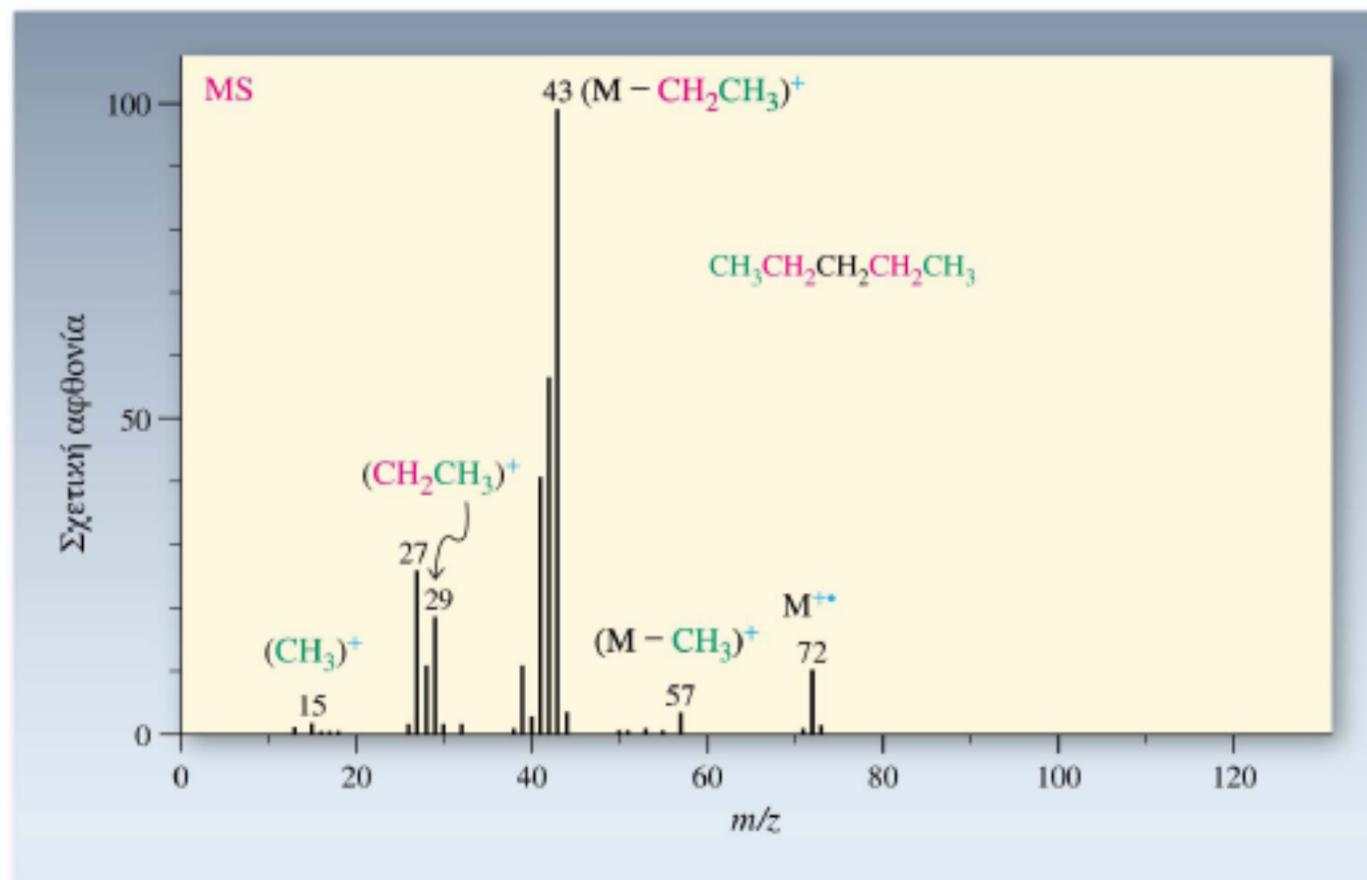
100 (βασική κορυφή)

75

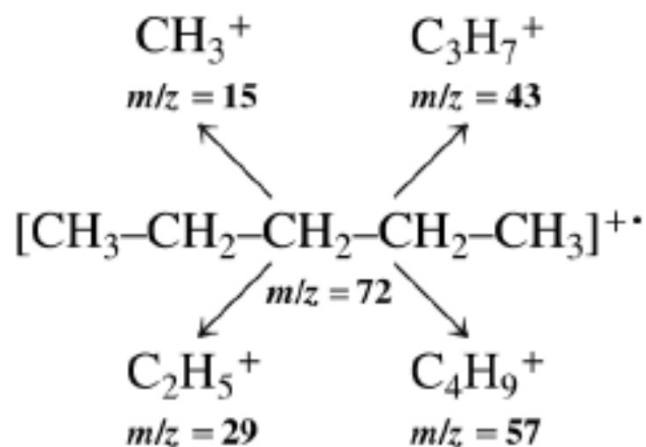
40



# Φάσμα μάζας του πεντανίου

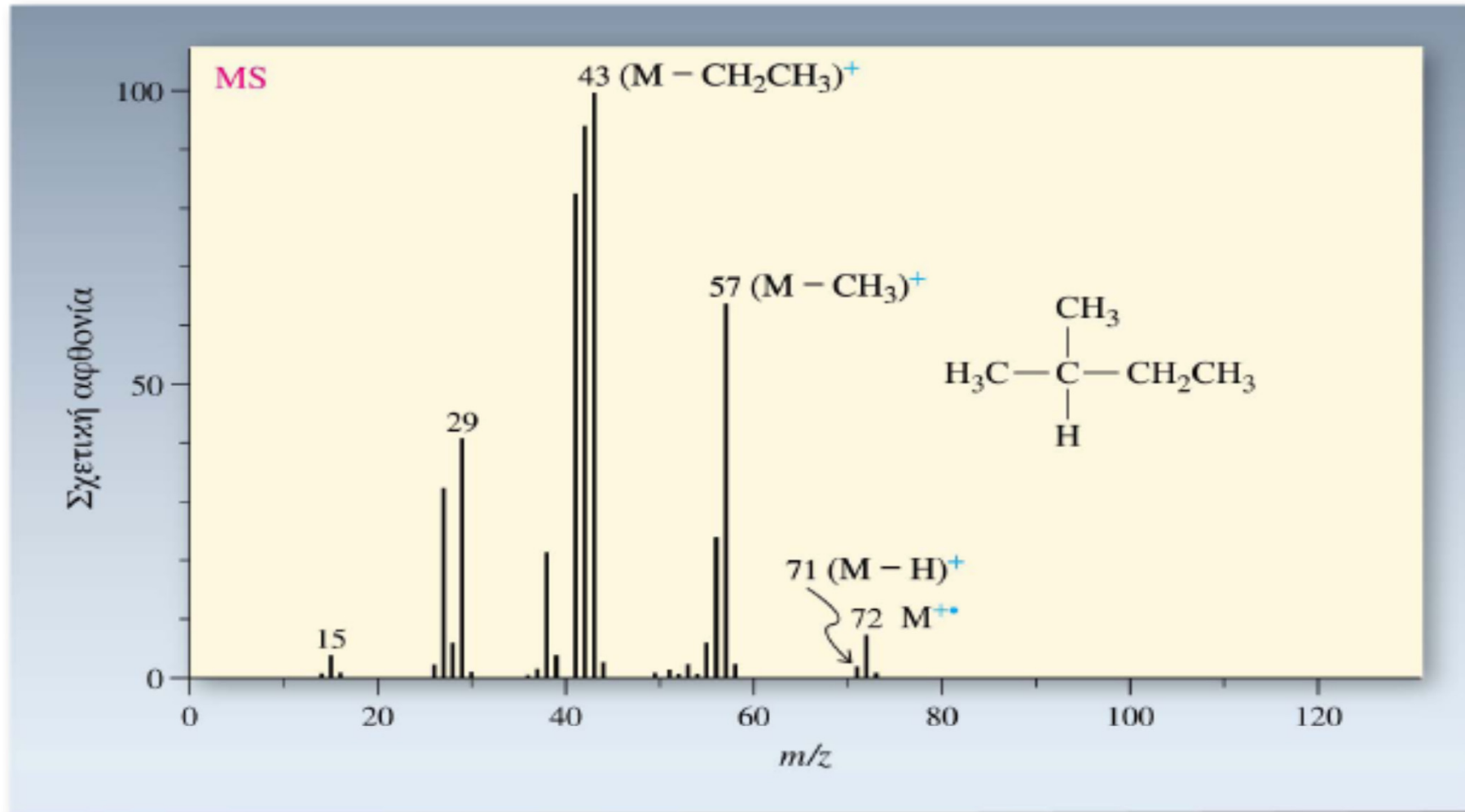


Ιοντικά θραύσματα  
του πεντανίου



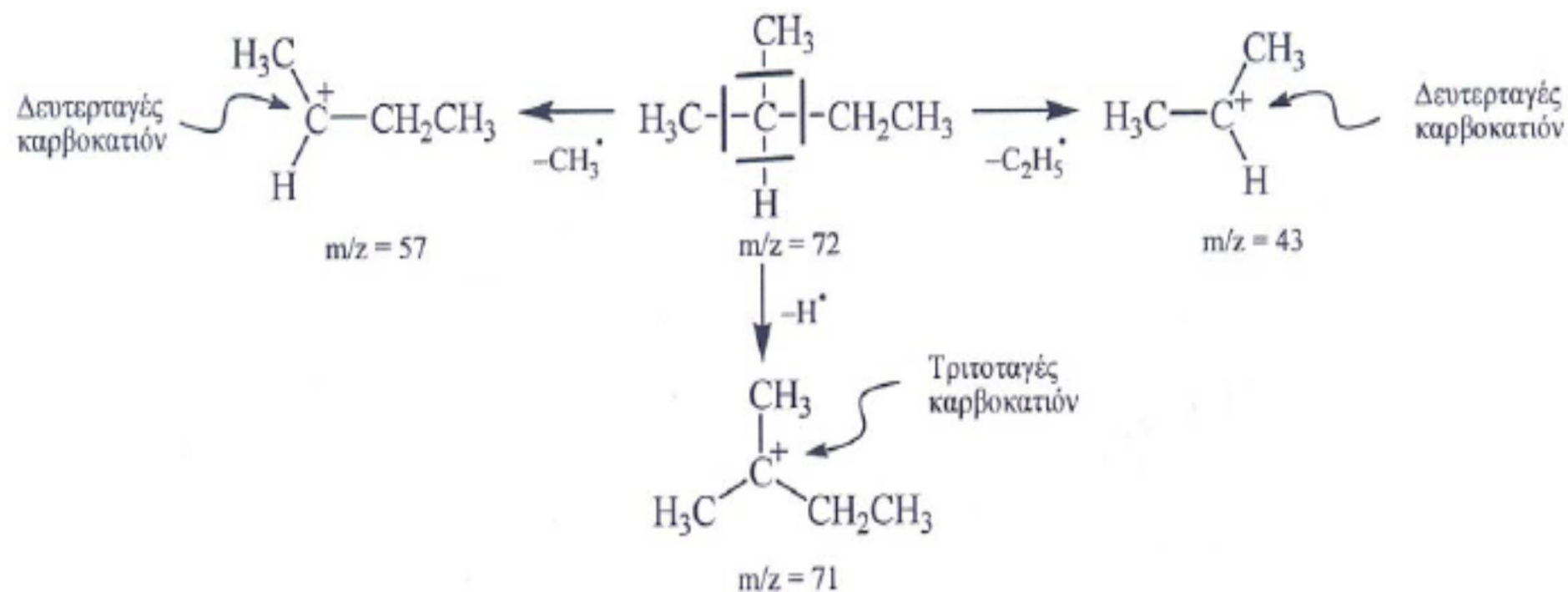


## Φάσμα μάζας του 2-μεθυλοβουτανίου



Προτιμώμενη θραυσματοποίηση γύρω από τον C2  
ώστε να σχηματισθούν δευτεροταγή καρβοκατιόντα

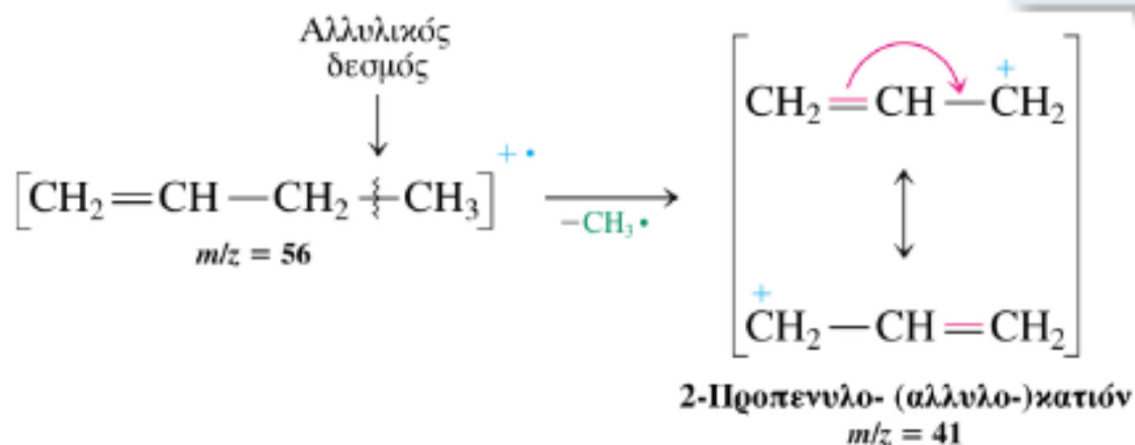
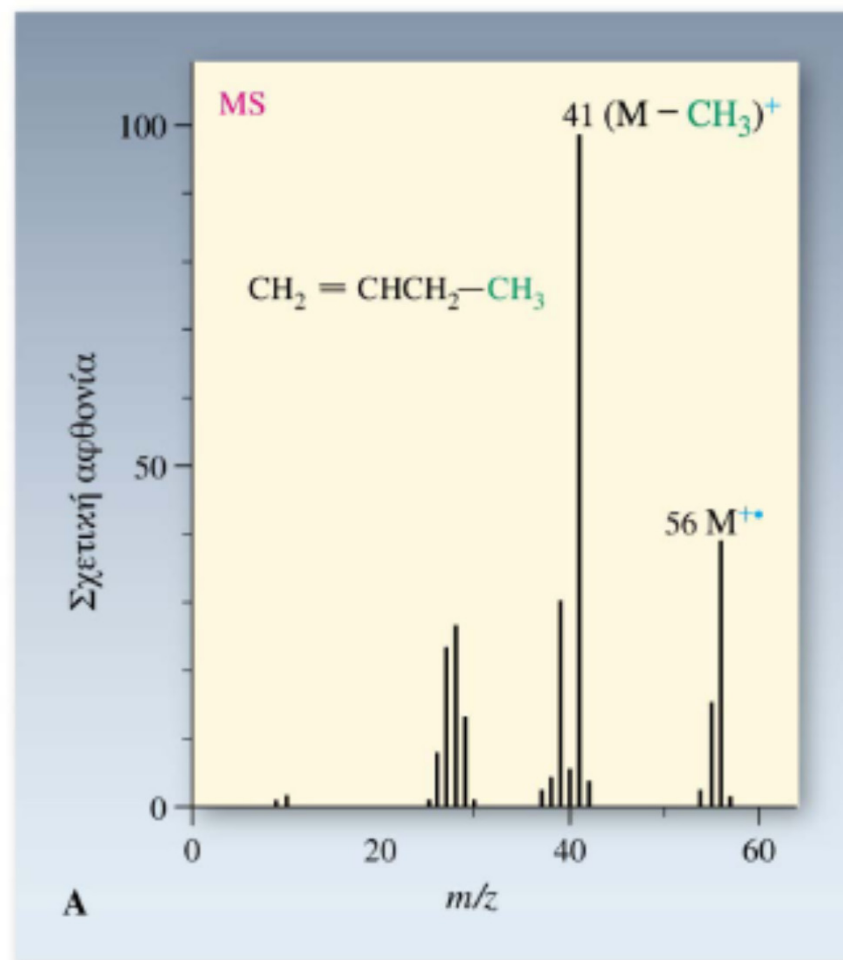
## Προτιμώμενη θραυσματοποίηση του 2-μεθυλοβουτανίου



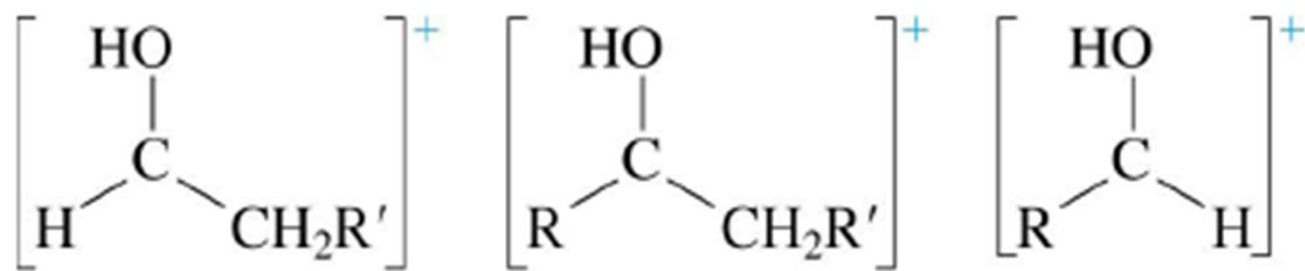
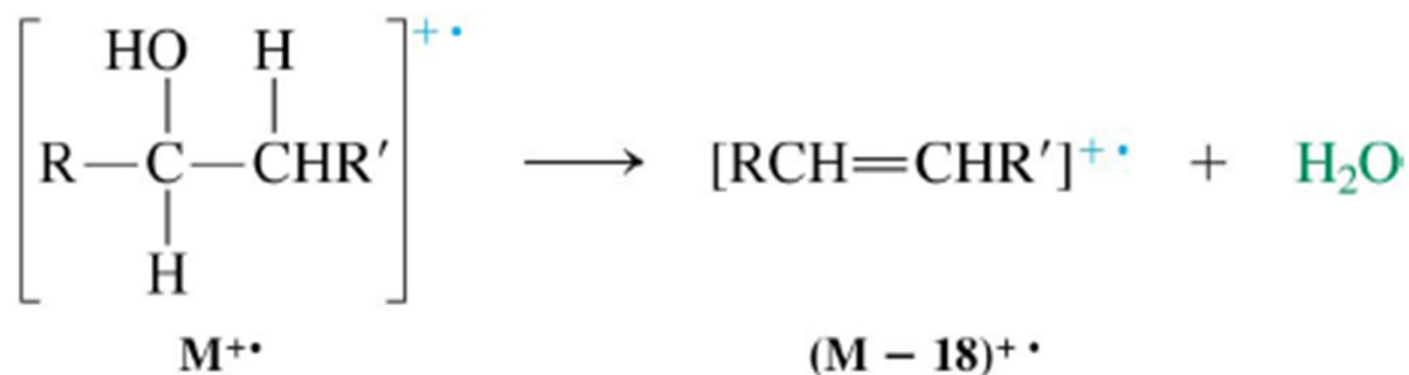
## Φάσμα μάζας του 1-βουτενίου

Τα αλκένια διασπώμενα δίνουν κατιόντα σταθεροποιούμενα με συντονισμό

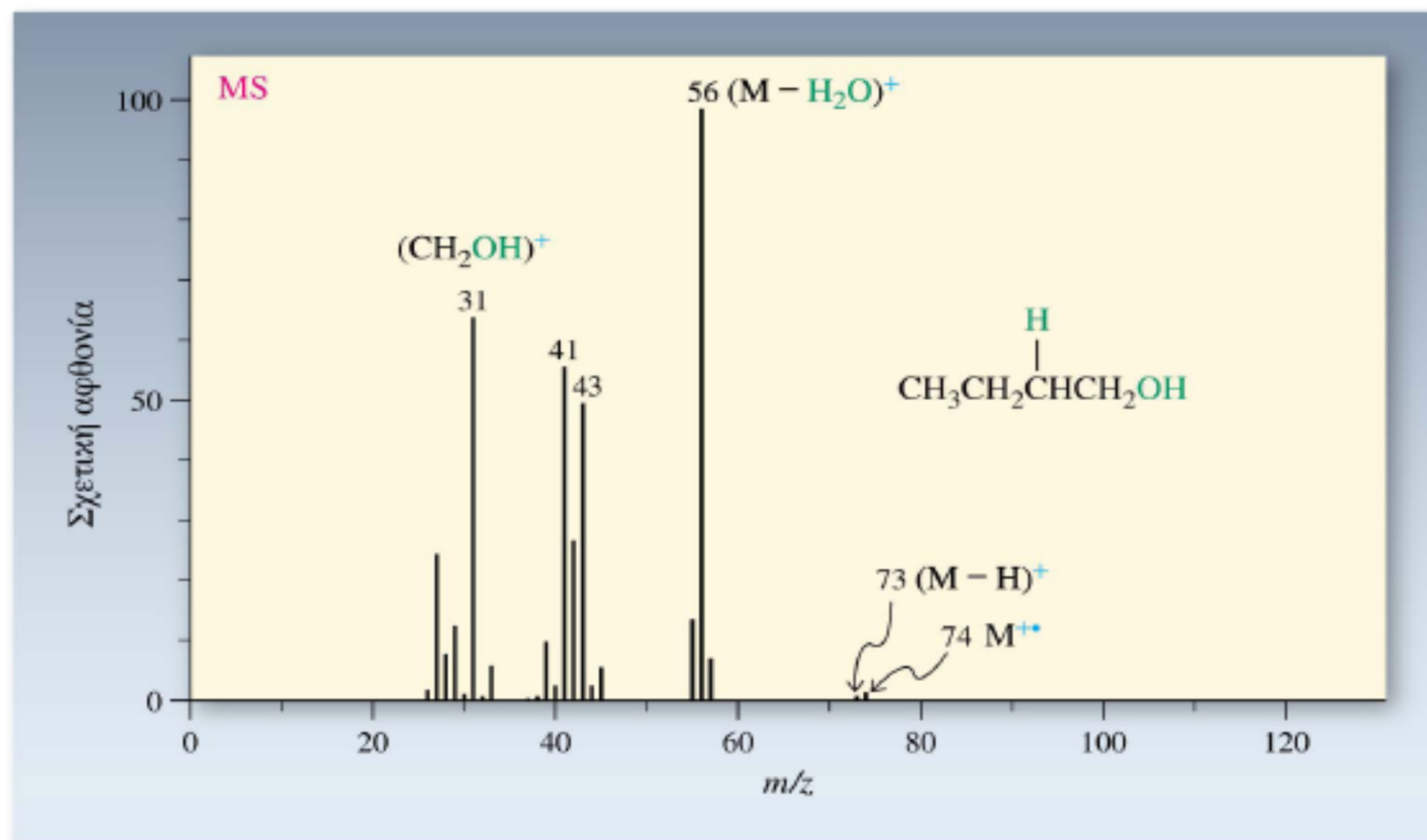
Η κορυφή σε  $m/z = 41$  αντιστοιχεί στη σχάση που δίνει το σταθεροποιούμενο με συντονισμό 2-προπενυλο-κατιόν (αλλυλο-κατιόν)



## Τύπος θραυσματοποίησης αλκοόλης με αφυδάτωση και α σχάση



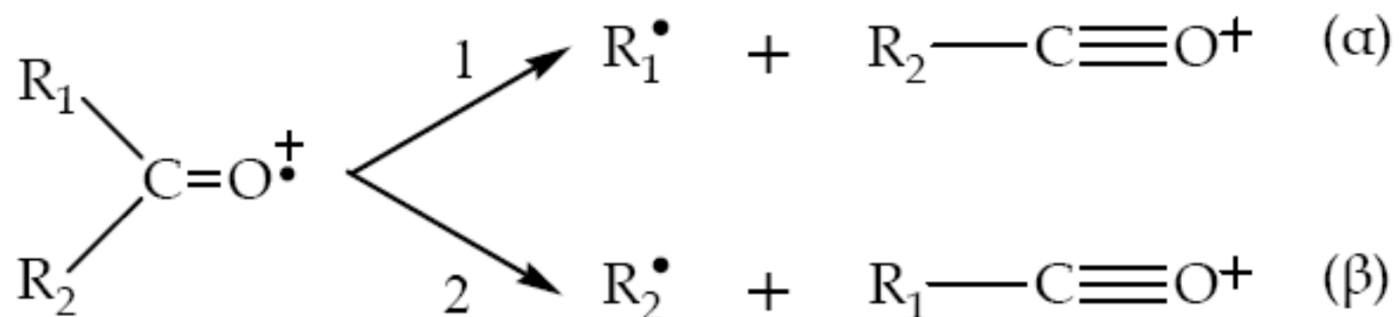
## Φάσμα μάζας της 1-βουτανόλης



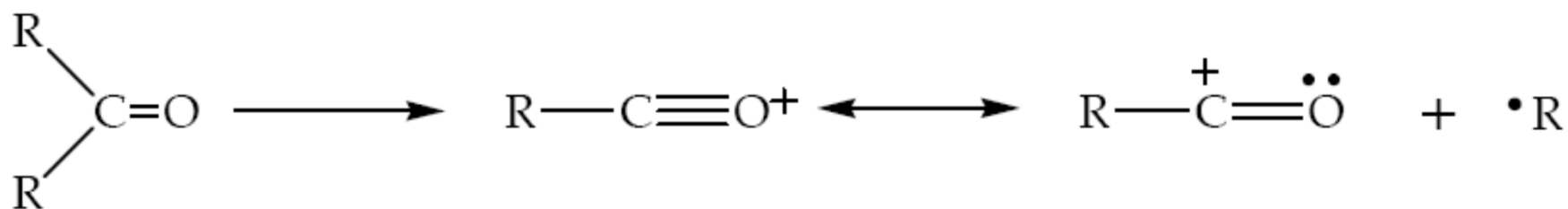
Το μοριακό ιόν σε  $m/z$  74 εμφανίζει μικρής έντασης κορυφή λόγω της ευκολίας απόσπασης νερού, από την οποία λαμβάνεται το ιόν σε  $m/z$  56. Άλλα θραύσματα είναι του προπυλίου σε  $m/z$  43, του προπενυλίου (αλλυλίου) σε  $m/z$  41 και του υδροξυμεθυλίου σε  $m/z$  31.

## ΑΛΔΕΥΔΕΣ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΕΣ

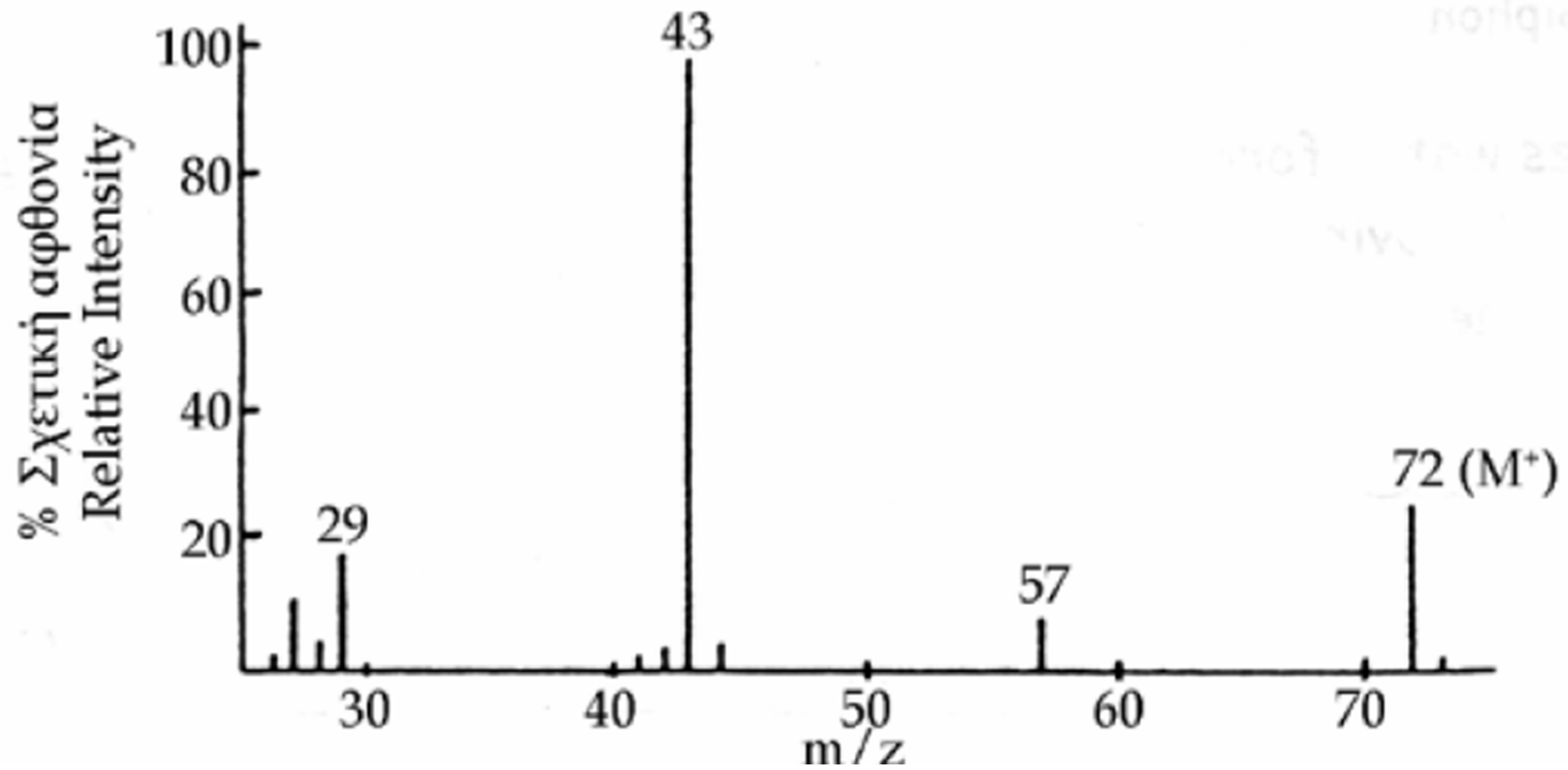
Στο μοριακό ιόν το φορτίο είναι εντοπισμένο σε μια περιοχή του μορίου.



Μια απλή σχάση του μορίου των αλδεϋδών και κετονών δίπλα στο καρβονύλιο έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία δύο κατιόντων (α, β) που σταθεροποιούνται με μεσομέρεια ή συντονισμό.



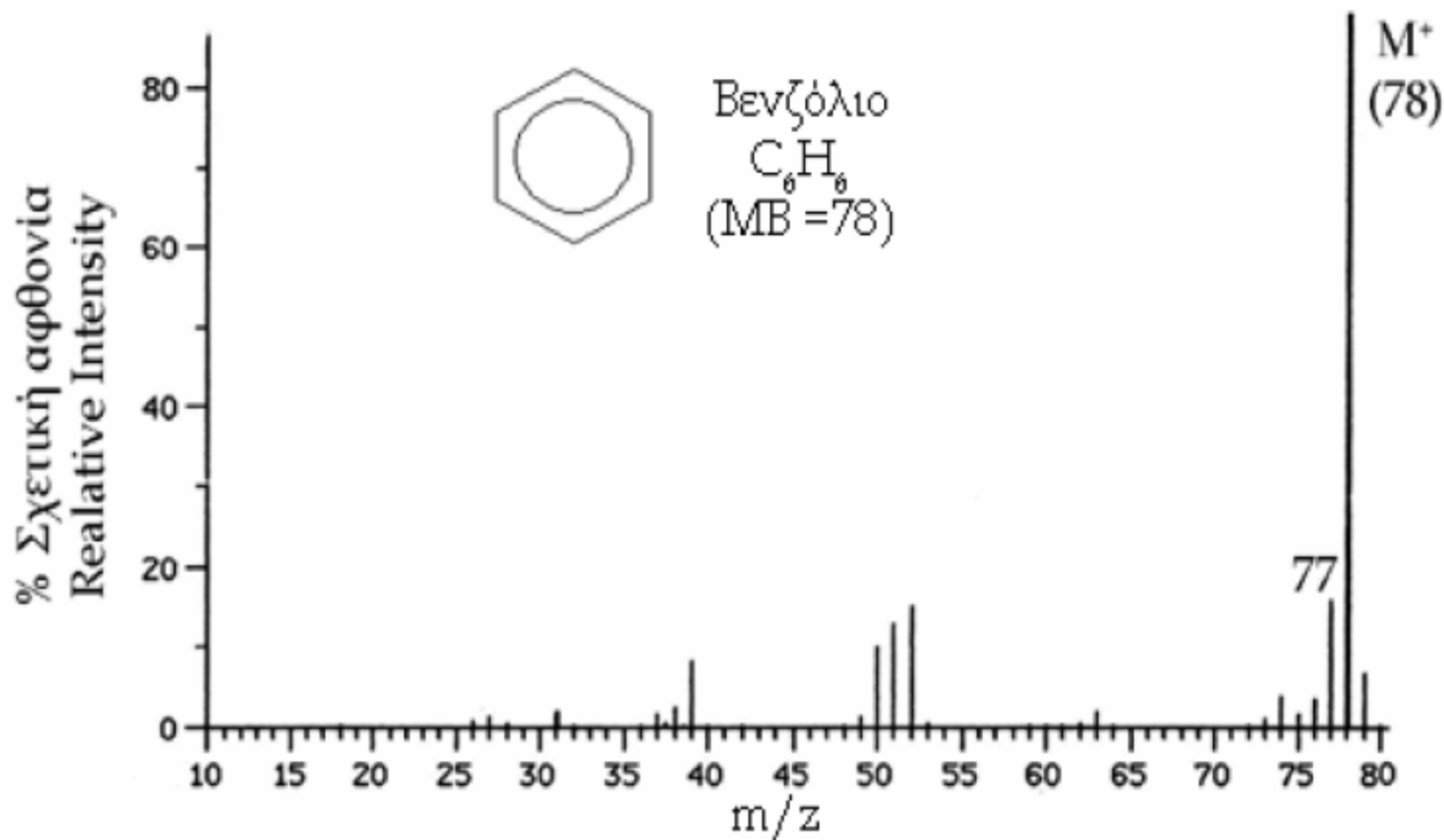
απλή διεργασία θραυσματοποίησης



### Φάσμα της βουτανόνης.

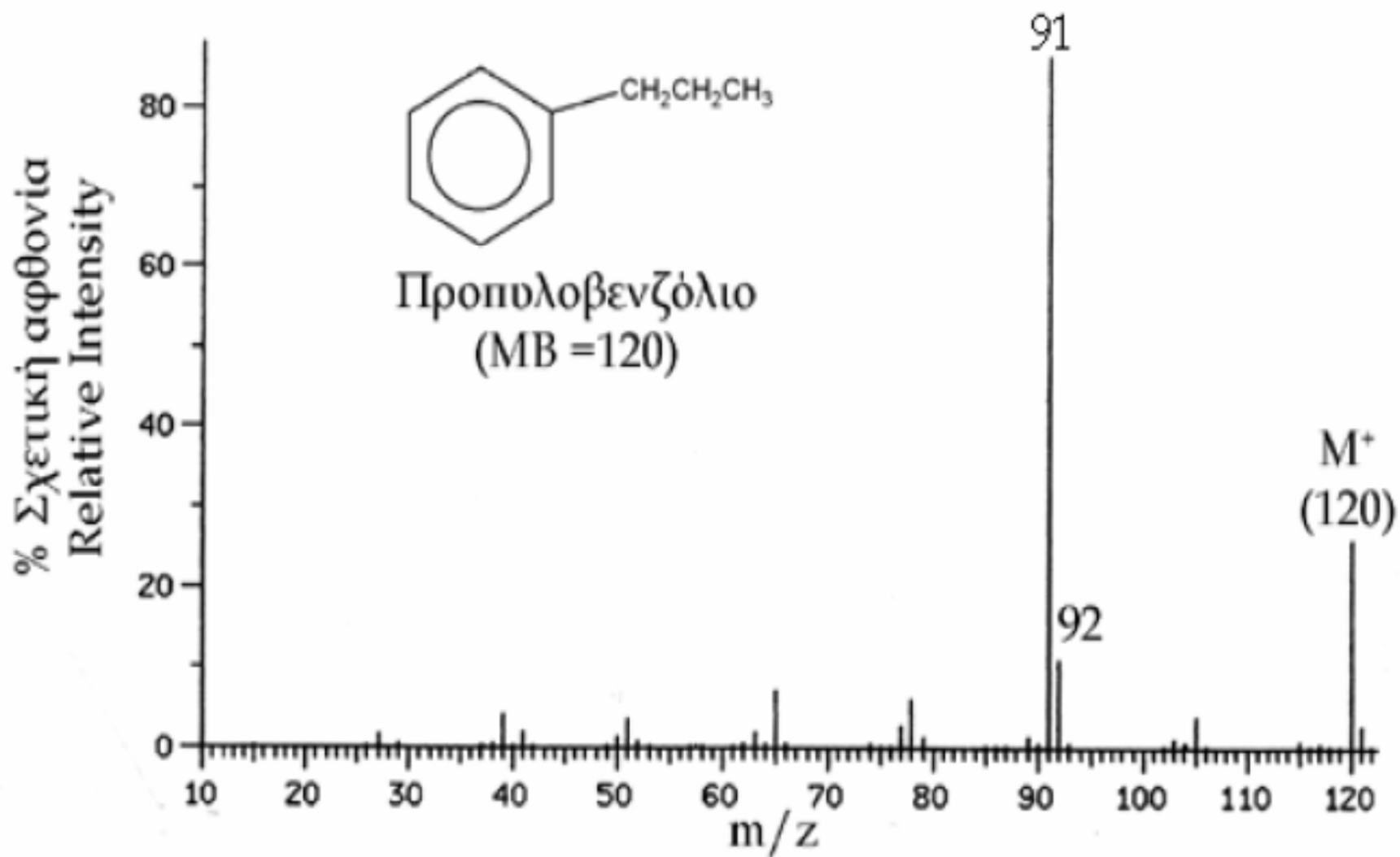
Η βασική γραμμή 43 αντιπροσωπεύει το ιόν  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  μετά την απώλεια της αιθυλο-ρίζας ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ ). Η απώλεια μεθυλικής ρίζας (που δεν ευνοείται) δίνει το ιόν  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$  (m/z 57), αλλά με πολύ μικρή αφθονία. Πρέπει να σημειωθεί ότι η φασματική γραμμή του μοριακού ιόντος (M<sup>+</sup>) έχει μεγάλη αφθονία.

## ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ



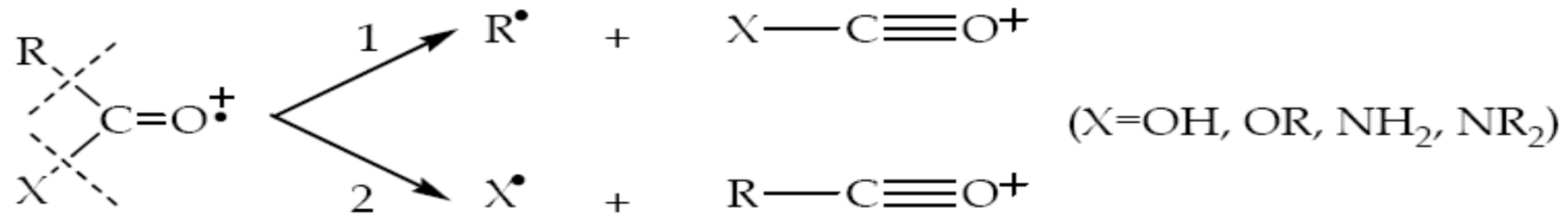
Τα φάσματα μαζών των αρωματικών ενώσεων παρουσιάζουν σταθερό μοριακό ιόν, λόγω του συστήματος των αρωματικών π-ηλεκτρονίων, που συνήθως δίνει μια ισχυρή φασματική γραμμή. Η θραυσματοποίηση του αρωματικού δακτυλίου, στο βενζόλιο, απαιτεί αρκετή ενέργεια και για αυτό δεν εμφανίζεται με μεγάλη αφθονία όπως δείχνει και το φάσμα του βενζολίου.





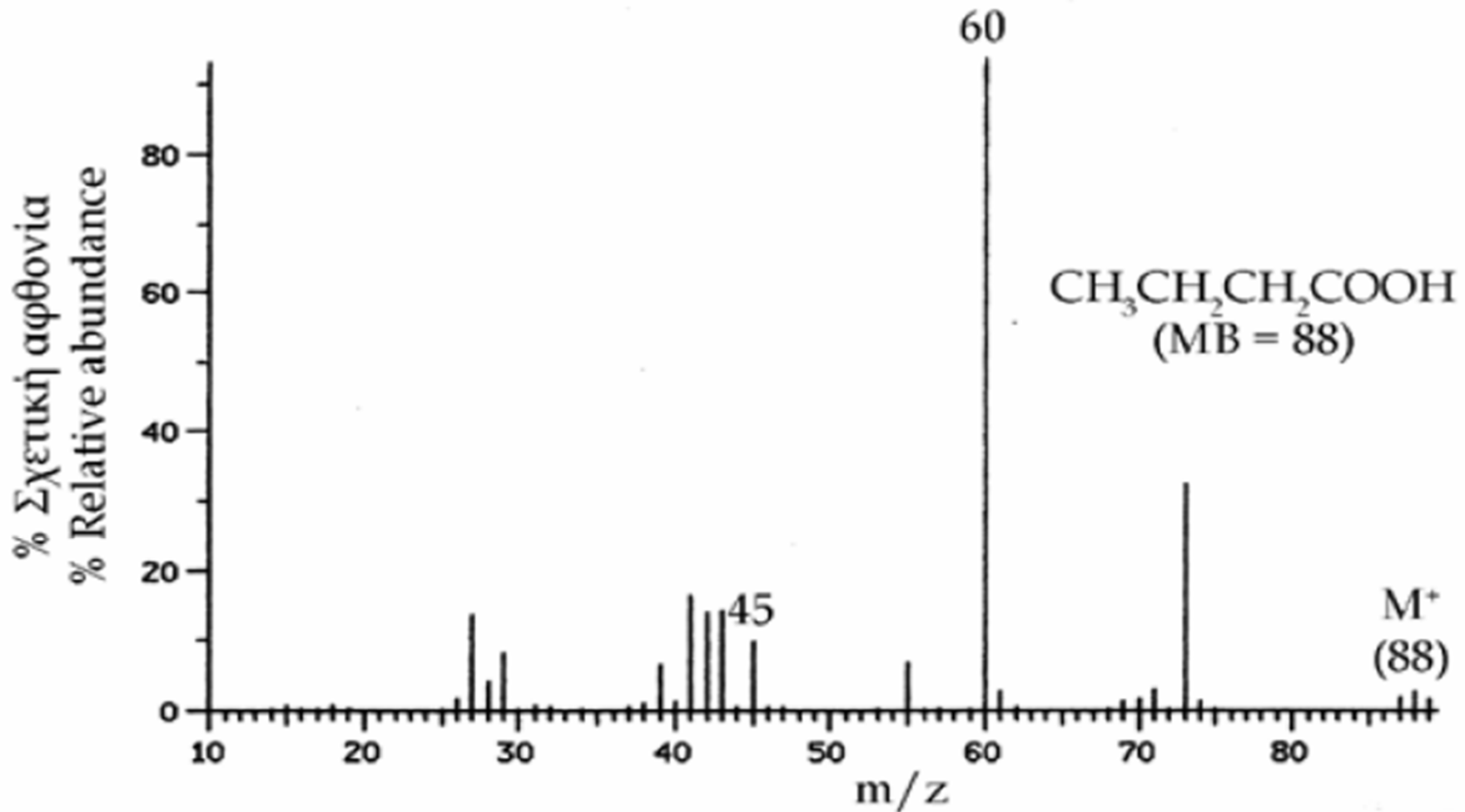
## Καρβοξυλικά οξέα, εστέρες και αμίδια

Για τα καρβοξυλικά (ή καρβονικά οξέα) παρουσιάζεται απλή σχάση του διπλού δεσμού, δίπλα στην καρβονυλική ομάδα του μοριακού ιόντος σε δύο κατεύθυνσεις.



Η κατεύθυνση 1 ευνοείται, στην περίπτωση των οξέων και αμιδίων, με το σχηματισμό  $\text{HO}-\text{C}\equiv\text{O}^+$  ( $m/z$  45) και  $\text{N}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{O}^+$  ( $m/z$  44), ενώ η κατεύθυνση 2 ευνοείται για τους εστέρες και τα τριτοταγή αμίδια.

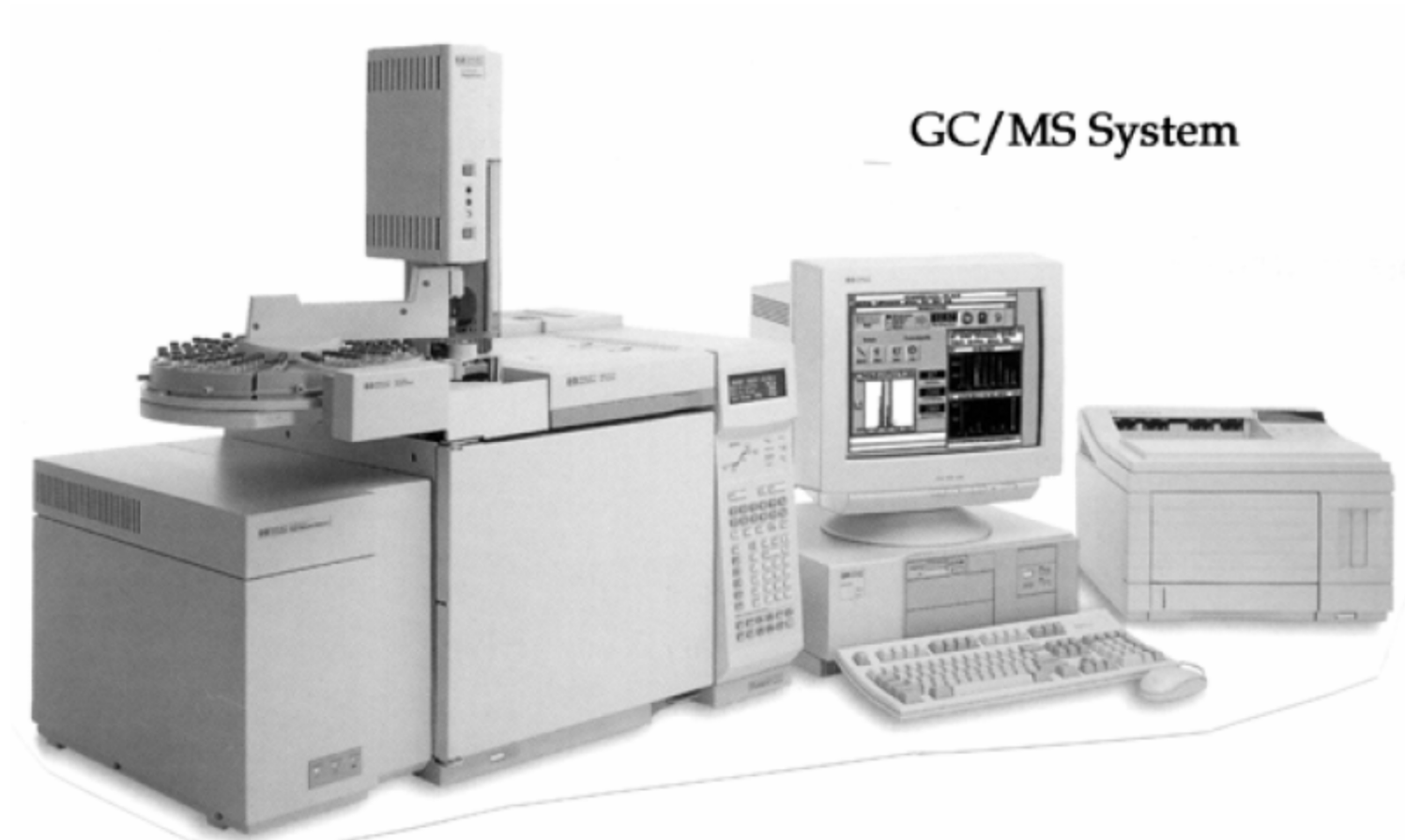




Οξέα με  $\gamma$ -υδρογόνα (3 άνθρακες μετά το καρβονύλιο) παρουσιάζουν την κατάταξη McLafferty και παράγουν μια έντονη φασματική γραμμή για την τιμή  $m/z$  60.

# Αέρια χρωματογραφία - Φασματομετρία μάζας

- Η φασματοσκοπία μάζας (MS) μπορεί να συνδυαστεί με την αέρια χρωματογραφία (GC) με στόχο την ανάλυση μίγματος ενώσεων.
- Η GC διαχωρίζει τα συστατικά του μίγματος
- Κάθε συστατικό ταυτοποιείται με την MS



## ***ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ MS***

- η αυξημένη ευαισθησία, σε σύγκριση με άλλες αναλυτικές τεχνικές
- η υψηλή εξειδίκευσή της κατά την ταυτοποίηση ουσιών ή την επιβεβαίωση ύποπτων ουσιών σε ένα δείγμα

## ***ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ MS***

- μεγάλο κόστος των απαιτούμενων οργάνων
- μεγάλο κόστος λειτουργίας και συντήρησής τους
- μεγάλος βαθμός εξειδίκευσης του χρήστη για το χειρισμό των σχετικών συσκευών και την ερμηνεία των φασμάτων

# ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

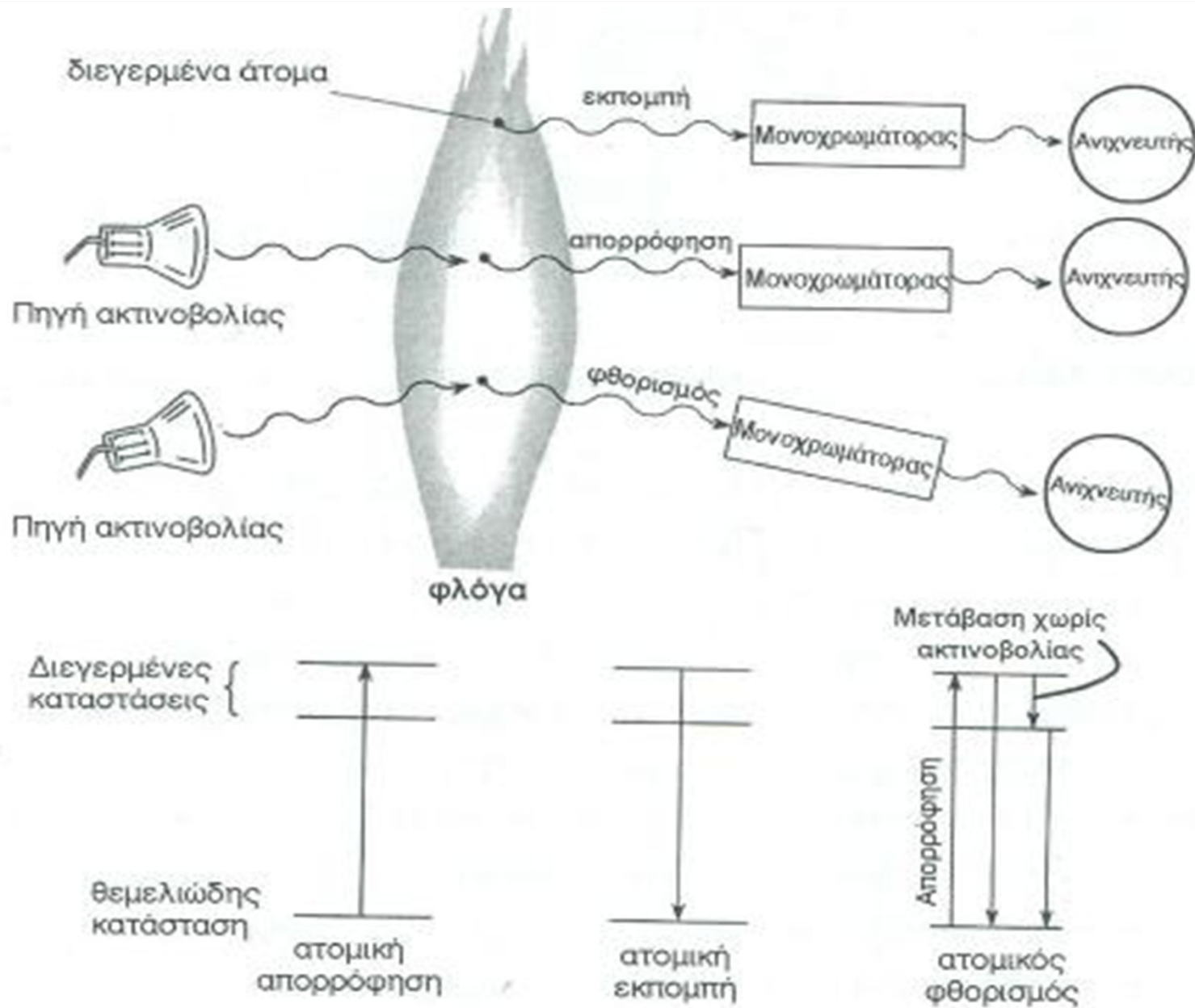
Φασματοσκοπικές τεχνικές που βασίζονται στην αλληλεπίδραση ατόμων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.  
⇒ **Στοιχειακή Ανάλυση**

Ατομοποίηση του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία και προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ατόμων με μέτρηση:

-Απορρόφησης (Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης, **AAS**)

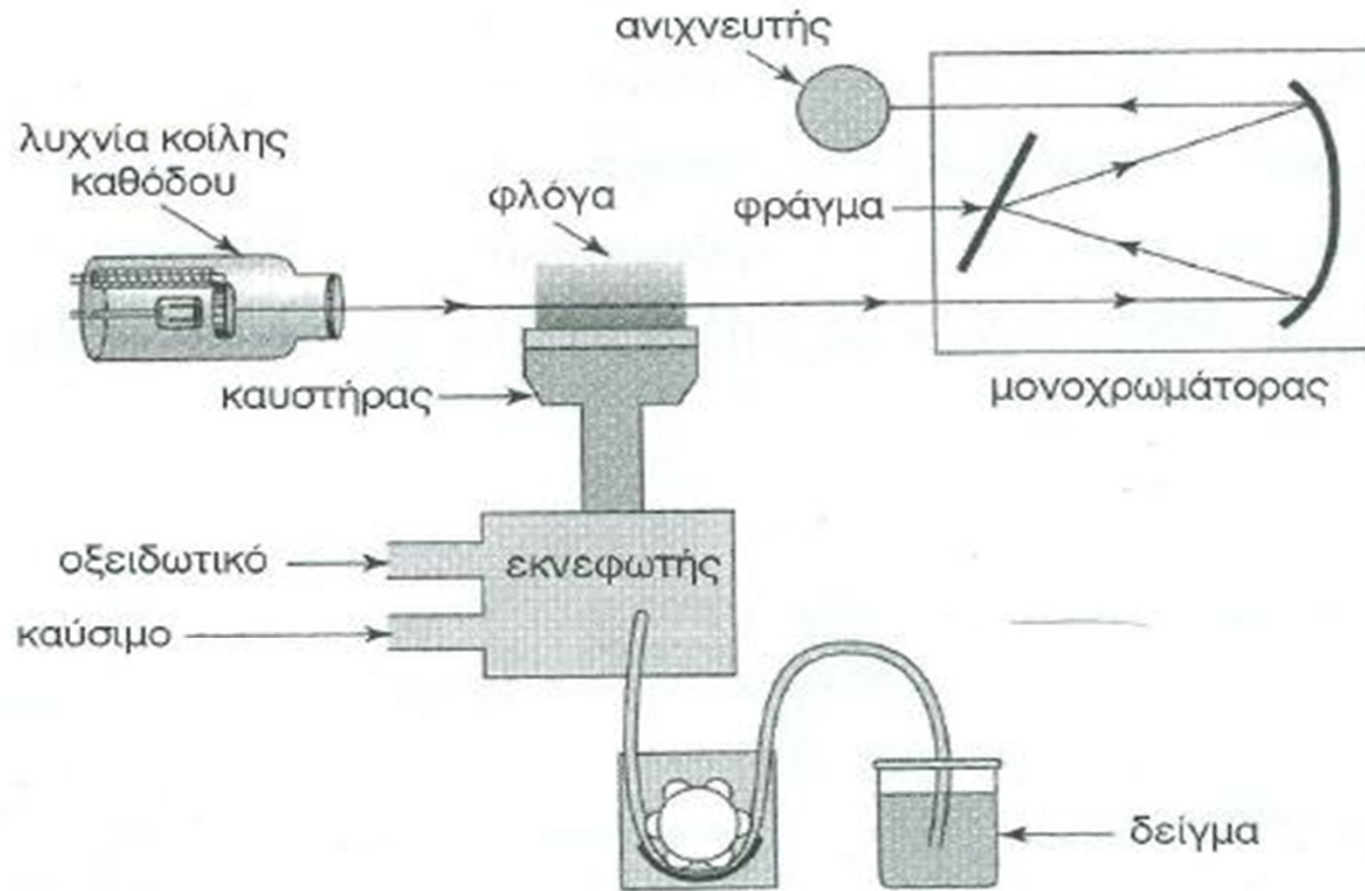
-Εκπομπής (Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής, **AES**)

-Φθορισμού (Φασματοσκοπία Ατομικού Φθορισμού, **AFS**)



**Σχηματική παρουσίαση του μηχανισμού ατομικής απορρόφησης, ατομικής εκπομπής και ατομικού φθορισμού**

# Φασματοόμετρο Ατομικής Απορρόφησης



- Το δείγμα απορροφάται στον εκνεφωτή
- Τα σταγονίδια εισέρχονται στην φλόγα
- Τα άτομα που σχηματίζονται στην φλόγα, διαπερνούν την οπτική δέσμη ακτινοβολίας και διεγείρονται
- Η απορρόφηση καταγράφεται με τη βοήθεια μονοχρωμάτορα και ανιχνευτή



Η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου που προσδιορίζουμε, σύμφωνα με τον νόμο των **Lambert- Beer**:

$$A = \lg (P_0/P) = kc$$

A : η απορρόφηση της ακτινοβολίας

$P_0$  : η ισχύς της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο νέφος των ατόμων

P : η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, μετά τη δίοδο από το νέφος

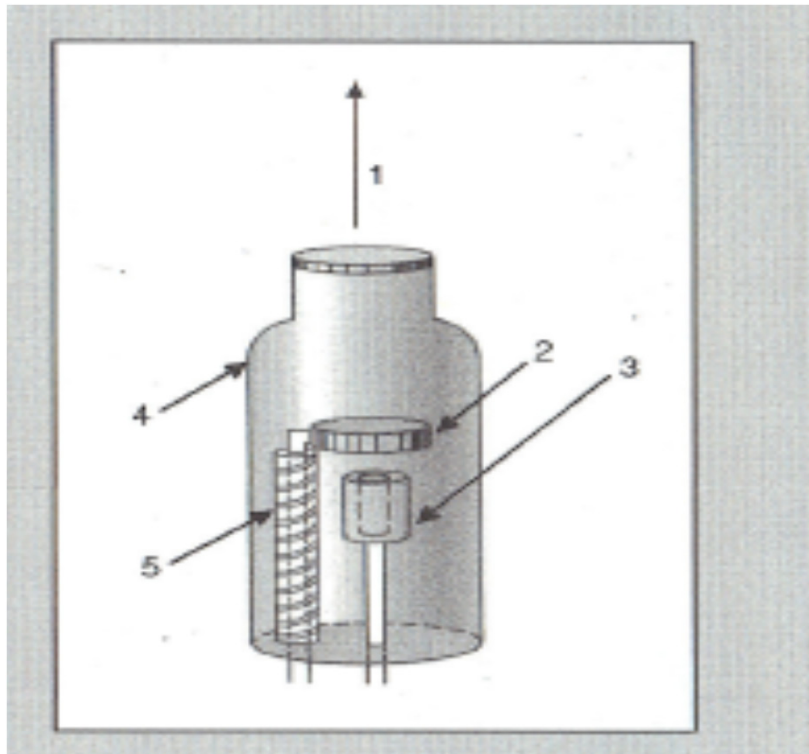
k : ο συντελεστής αναλογίας ο οποίος εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες

c : η συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου στοιχείου στο εισαγόμενο δείγμα.

Στη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης δε χρησιμοποιείται πηγή συνεχούς ακτινοβολίας επειδή οι ατομικές γραμμές απορρόφησης είναι πολύ στενές. Στην περίπτωση αυτή, το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας θα κατέληγε στον ανιχνευτή με αποτέλεσμα να έχουμε μικρή ευαισθησία ανάλυσης. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται γραμμικές πηγές ακτινοβολίας, όπως είναι οι λυχνίες κοίλης καθόδου.

# Πηγές ακτινοβολίας

Στη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης δε χρησιμοποιείται πηγή συνεχούς ακτινοβολίας επειδή οι ατομικές γραμμές απορρόφησης είναι πολύ στενές. Στην περίπτωση αυτή, το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας θα κατέληγε στον ανιχνευτή με αποτέλεσμα να έχουμε μικρή ευαισθησία ανάλυσης. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται γραμμικές πηγές ακτινοβολίας, όπως είναι οι **λυχνίες κοίλης καθόδου**.

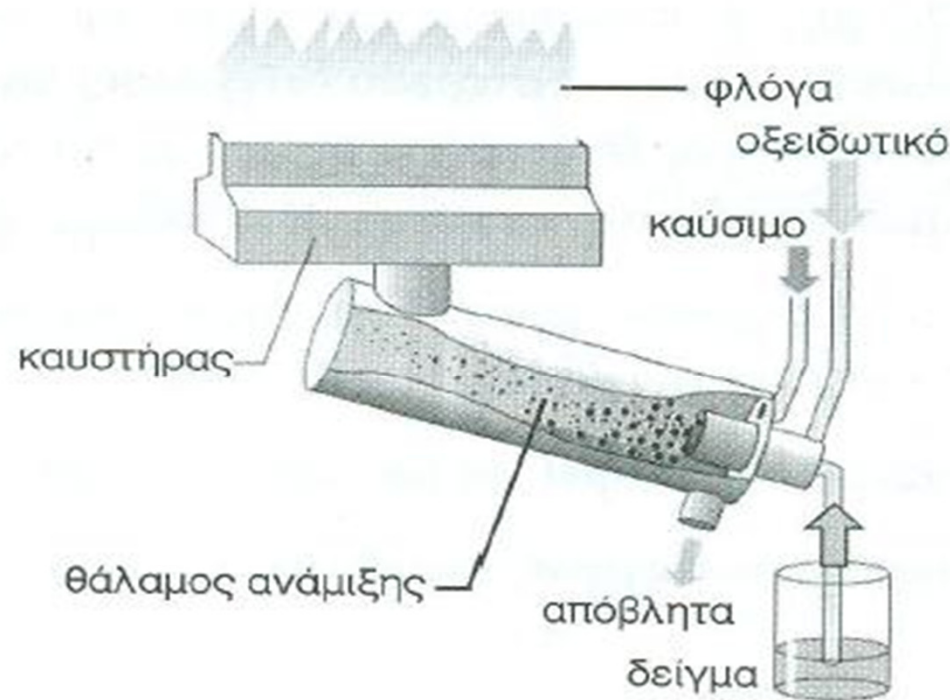


Σχηματική παρουσίαση  
λυχνίας κοίλης-καθόδου.

1. Παράθυρο χαλαζία
2. Δακτύλιος ανόδου
3. Κάθοδος
4. Γυάλινος σωλήνας γεμάτος αδρανές αέριο
5. Μονωτικό υλικό

# Ατομοποίηση με Φλόγα

- Ο πιο συνηθισμένος τρόπος ατομοποίησης του δείγματος
- Το οξειδωτικό και το καύσιμο αναμιγνύονται πριν την εισαγωγή τους στη φλόγα. Η θερμοκρασία της φλόγας εξαρτάται από το είδος του καυσίμου και του οξειδωτικού. Συνήθως συνδυασμός ακετυλενίου / αέρα => θερμοκρασία ως 2550 °C.



Όταν το διάλυμα του υπό ανάλυση δείγματος εισαχθεί στη φλόγα υπό μορφή σταγονιδίων, μέσω του εκνεφωτή, γίνεται μια σειρά διεργασιών:

- 1.εξάτμιση του διαλύτη
- 2.εξάχνωση της προσδιοριζόμενης ουσίας
- 3.διάσπαση μορίων σε άτομα ή ρίζες
- 4.διέγερση ορισμένου αριθμού ατόμων
- 5.πιθανός σχηματισμός οξειδίων που οδηγεί σε παρεμποδίσεις.

Όμως, πολλές φορές η ατομοποίηση με φλόγα δεν είναι ικανοποιητική. Τα βασικά μειονεκτήματα της φλόγας εντοπίζονται:

- 1.στις χημικές παρεμποδίσεις
- 2.στον ελάχιστο χρόνο παραμονής του δείγματος στην οπτική δέσμη του μονοχρωμάτορα
- 3.στη μη δυνατότητα ανάλυσης στερεών δειγμάτων
- 4.στην αδυναμία ανάλυσης μικρών δειγμάτων, καθώς μεγάλο ποσοστό του δείγματος δεν ατομοποιείται.

# ΑΤΟΜΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΦΟΥΡΝΟ ΓΡΑΦΙΤΗ

- Ο πιο συνηθισμένος τρόπος ατομοποίησης του δείγματος
- Το οξειδωτικό και το καύσιμο αναμιγνύονται πριν την εισαγωγή τους στη φλόγα. Η θερμοκρασία της φλόγας εξαρτάται από το είδος του καυσίμου και του οξειδωτικού. Συνήθως συνδυασμός ακετυλενίου / αέρα => θερμοκρασία ως 2550 °C.

Η διαδικασία συνοψίζεται ως εξής:

1. Ξήρανση του δείγματος
2. Απανθράκωση του υποστρώματος του δείγματος
3. Ατομοποίηση
4. Καθαρισμός του γραφίτη.

**Πλεονεκτήματα** της ατομοποίησης με φούρνο έναντι της ατομοποίησης με φλόγα είναι:

α. η δυνατότητα ανάλυσης μικρού όγκου δείγματος (μέχρι 0,5  $\mu\text{L}$ )

β. η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος (π.χ. δεν απαιτείται διαλυτοποίηση του στερεού δείγματος)

γ. η μεγάλη ευαισθησία (π.χ. 100-1000 φορές μεγαλύτερη της αντίστοιχης με φλόγα)

**Μειονεκτήματα** της ατομοποίησης με φούρνο:

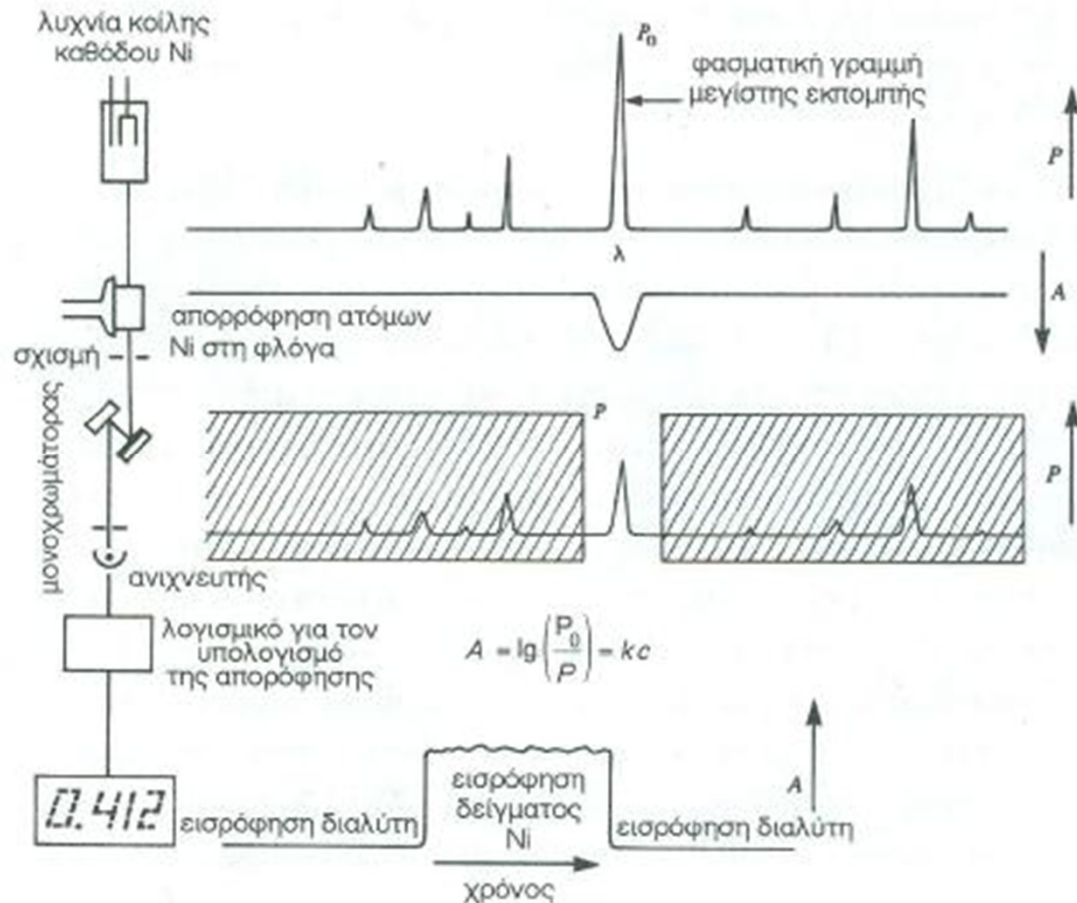
α. ένα μέρος του δείγματος μπορεί να χαθεί στο στάδιο της απανθράκωσης (π.χ. τα στοιχεία As, Se, Te, Hg)

β. μέρος του δείγματος μπορεί να μην ατομοποιηθεί

γ. η σχετική μικρή αναπαραγωγισιμότητα.

# Χημική Ατομοποίηση- Σχηματισμός Υδριδίων

Βασίζεται στο σχηματισμό πτητικού προϊόντος με το υπό προσδιορισμό στοιχείο. Κατ' αυτό τον τρόπο προσδιορίζονται τα τοξικά στοιχεία As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn, Te υπό τη μορφή πτητικών υδριδίων. Το αναγωγικό μέσο που χρησιμοποιείται για το σκοπό αυτό είναι  $\text{NaBH}_4$ . Ο υδράργυρος επίσης προσδιορίζεται με αναγωγή των ιόντων υδραργύρου σε μεταλλικό υδράργυρο (Hg) ο οποίος εμφανίζει υψηλή πτητικότητα.



Σχηματική παρουσίαση της λειτουργίας ενός φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης για τον προσδιορισμό του Ni.

# ΜΟΝΟΧΡΩΜΑΤΟΡΕΣ

Με τη βοήθειά τους επιλέγεται και απομονώνεται η κύρια φασματική γραμμή από το φάσμα που εκπέμπει η πηγή ακτινοβολίας. Οι μονοχρωμάτορες που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό είναι περιθλαστικά φράγματα (diffraction gratings), που είναι ανακλαστικές επιφάνειες με πολυάριθμες χαραγές ή κλιμακωτά φράγματα.



# ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ

Κατά κανόνα, το σύστημα ανίχνευσης είναι ένας φωτοπολλαπλασιαστής (photomultiplier), ένας σωλήνας δηλαδή στον οποίο εκπέμπονται ηλεκτρόνια από μια φωτοευαίσθητη αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια, όταν πέσει σε αυτήν ορατή ή υπεριώδης ακτινοβολία. Τα ηλεκτρόνια αυτά επιταχύνονται από ένα ηλεκτρικό πεδίο και προκαλούν την εκπομπή άλλων ηλεκτρονίων, καθώς προσκρούουν σε άλλη επιφάνεια. Έτσι, τα ηλεκτρόνια πολλαπλασιάζονται και τελικά συλλέγονται  $10^6$  ηλεκτρόνια για κάθε φωτόνιο που προσπίπτει στην αρχική επιφάνεια.



# ΦΛΟΓΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ (Flame Emission Spectroscopy-FES)

- Το δείγμα μετά την εκνέφωσή του εισάγεται στη φλόγα, όπου απομακρύνεται ο διαλύτης και ατομοποιείται το προς ανάλυση στοιχείο.
- Τα άτομα που προκύπτουν διεγείρονται από τη φλόγα και κατά την αποδιέγερση τους εκπέμπουν χαρακτηριστική ακτινοβολία. Η ακτινοβολία αυτή στη συνέχεια διέρχεται από μονοχρώματα, οπότε απομονώνεται το επιθυμητό τμήμα του φάσματος, το οποίο ανιχνεύεται και στη συνέχεια μετά την ενίσχυσή του καταγράφεται.
- Το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας αποτελεί τη βάση για την ποιοτική ανάλυση, η δε ένταση της ακτινοβολίας συσχετίζεται με την ποσότητα του προσδιοριζόμενου στοιχείου.

# ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΜΕ ΠΗΓΗ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟ ΠΛΑΣΜΑ (ICP-AES)

- Φασματοσκοπική τεχνική εκπομπής με πηγή διέγερσης Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (*ICP*).
- Το πλάσμα εξ ορισμού είναι ένα πολύ θερμό αέριο ή μίγμα αερίων, στο οποίο ένα σημαντικό ποσοστό ατόμων ή μορίων είναι ιοντισμένα, με αποτέλεσμα να υπόκειται σε ηλεκτρομαγνητικές επιδράσεις, να αντιδρά ποικιλοτρόπως, όπως να συζεύγνυται επαγωγικά.
- Το *ICP* είναι πλάσμα αργού, που αντλεί την συντηρούσα αρχή του εξ επαγωγής από μαγνητικό πεδίο υψηλής συχνότητας.
- Μπορεί να προσδιοριστεί με μεγάλη ακρίβεια και εκλεκτικότητα μεγάλος αριθμός στοιχείων, η γραμμική περιοχή είναι μεγάλη, ενώ υπάρχει η δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης πολλών στοιχείων ενώ το κόστος αγοράς του οργάνου είναι υψηλό.

# ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

- Στην περιβαλλοντική Χημεία
- Έλεγχο τροφίμων
- Γεωλογία
- Πετροχημεία
- Μεταλλουργία
- Ανάλυση Βιομηχανικών Προϊόντων

H																	He				
Li 0.001 AES	Be 0.003 AAS, ICP															B 0.1 ICP	C	N	O	F	Ne
Na 0.004 AES, AAS	Mg 0.0002 AAS															Al 0.01 AAS	Si 0.005 AAS	P 13 AAS	S 10 AAS, ICP	Cl	Ar
K 0.004 AES, AAS	Ca 0.0001 ICP	Sc	Ti 0.003 ICP	V 0.05 AAS, ICP	Cr 0.004 AAS	Mn 0.0005 AAS	Fe 0.01 AAS	Co 0.005 AAS	Ni 0.05 AAS, ICP	Cu 0.005 AAS	Zn 0.0003 AAS	Ga 0.01 AAS	Ge 0.1 AAS	As 0.02 AAS	Se 0.02 AAS	Br	Kr				
Rb 0.02 AES	Sr 0.002 ICP	Y 0.04 ICP	Zr 0.05 ICP	Nb 0.2 ICP	Mo 0.02 AAS	Tc	Ru 30 AAS, ICP	Rh 0.1 AAS	Pd 0.05 AAS	Ag 0.001 AAS	Cd 0.0002 AAS	In 0.006 AAS	Sn 0.03 AAS	Sb 0.03 AAS	Te 0.002 AAS	I	Xe				
Cs 0.02 AES, AAS	Ba 0.01 AAS, ICP	La	Hf 10 ICP	Ta 5 ICP	W 0.2 ICP	Re 6 AAS, ICP	Os 0.4 ICP	Ir 0.5 AAS	Pt 0.2 AAS	Au 0.01 AAS	Hg 0.001 AAS	Tl 0.03 AAS	Pb 0.007 AAS	Bi 0.01 AAS	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac																			
			Ce 0.4 ICP	Pr 10 ICP	Nd 0.3 ICP	Pm	Sm 1 ICP	Eu 0.05 AES, ICP	Gd 0.4 ICP	Tb 0.1 ICP	Dy 4 ICP	Ho 0.7 AAS	Er 0.3 AAS, ICP	Tm 0.2 ICP	Yb 0.01 AAS, ICP	Lu 0.1 ICP					
			Th 3 ICP	Pa	U 1.5 ICP	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw					