



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Ενόργανη Ανάλυση II

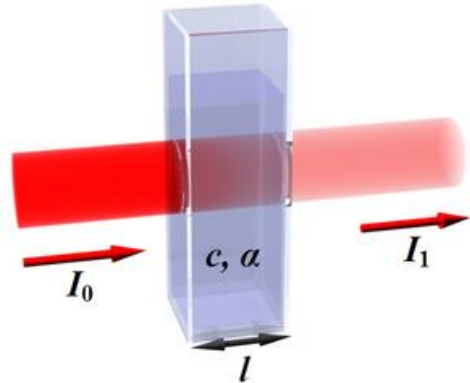
Ενότητα 3: Νόμος Του Beer και εφαρμογές του

Θωμαΐδης Νικόλαος
Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας

Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ BEER

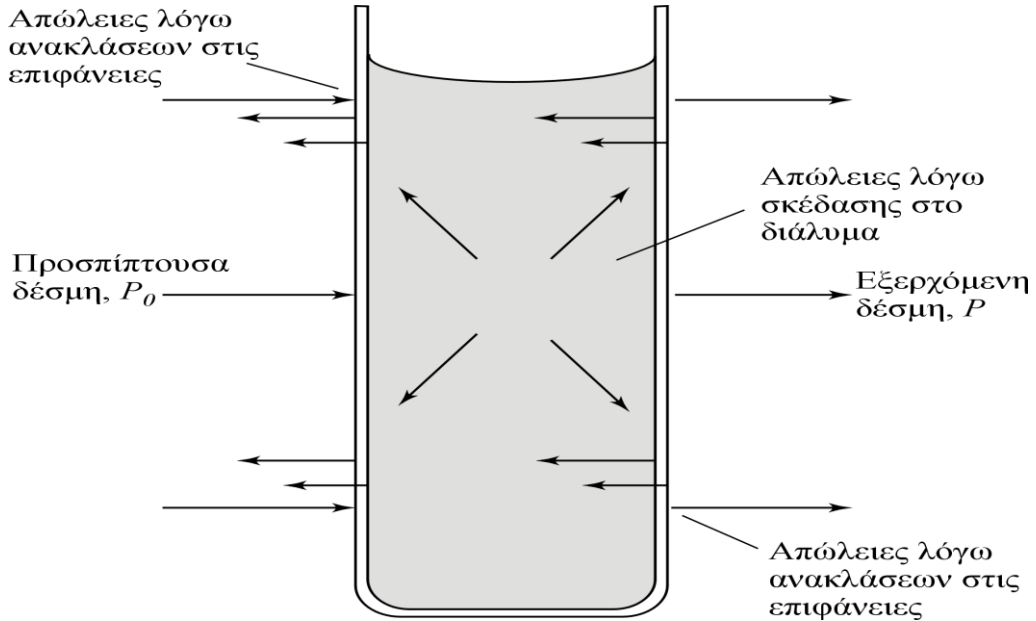
Μαθηματική εξίσωση και βασικοί όροι και ορισμοί :

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



Όρο 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, a	A/bc	Συντελεστής απόσβεσης, k
Γραμμομοριακή απορροφητικότητα, ϵ	A/bc	Γραμμομοριακός συντελεστής απόσβεσης

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:

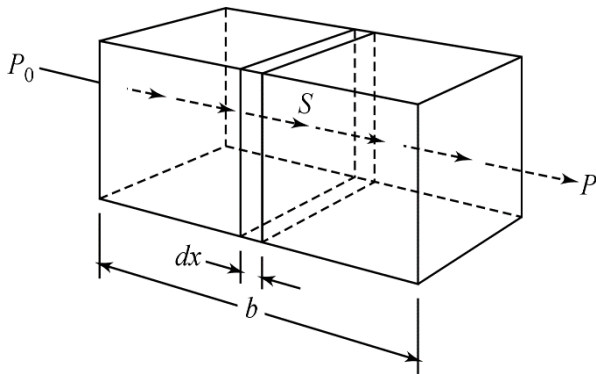
- Ανάκλαση λόγω αλλαγής μέσου διάδοσης
- Σκέδαση της ακτινοβολίας λόγω της ύπαρξης μεγάλων μορίων στο διάλυμα-δείγμα
- Απορρόφηση από τα γυάλινα τοιχώματα της κυψελίδας

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

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



ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΟΔΕΙΞΗ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΤΟΥ BEER



S: κάθετη τομή της επιφάνειας
 P_x : ισχύς εισερχόμενης δέσμης σε πάχος dx (dn)
n: συνολικός αριθμός σωματιδίων στην διατομή
 α : σταθερά, διατομή παγίδευσης

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \quad (1) \quad \text{Το (-) δηλώνει την μείωση της ισχύος}$$

$$dS = \alpha dn \quad (2) \Rightarrow -\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \quad (3)$$

$$-\int_{P_0}^P \frac{dP_x}{P_x} = \int_0^n \frac{\alpha dn}{S} \Rightarrow -\ln \frac{P_0}{P} = \frac{\alpha n}{S} \Rightarrow$$

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{\alpha n}{2,303 S} \quad (5)$$

$$S = \frac{V}{b} \text{ cm}^2 \quad (6) \Rightarrow \log \frac{P_0}{P} = \frac{\alpha n b}{2,303 V} \quad (7)$$



ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΟΔΕΙΞΗ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΤΟΥ BEER

$$\text{αριθμός mol} = \frac{n \text{ σωματίδια}}{6,023 \times 10^{23} \text{ σωματίδια/mol}} \quad (8)$$

$$c = \frac{\text{αριθμός mol}}{V} = \frac{n}{6,023 \times 10^{23}} \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ cm}^3/\text{L}}{V \text{ cm}^3}$$

⇒

$$c = \frac{1000 n}{6,02 \times 10^{23} V} \text{ mol/L} \quad (9)$$

Από τις σχέσεις (7) & (9) προκύπτει:

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6,02 \times 10^{23} abc}{2,303 \times 1000} \Rightarrow$$

Οι σταθερές συγκεντρώνονται

στον όρο ε:

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

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:

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

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 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 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 $\epsilon n / (n^2 + 2)^2$

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



ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΝΟΜΟΥ ΤΟΥ BEER

ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΩΝ ΑΠΟΚΛΙΣΕΩΝ

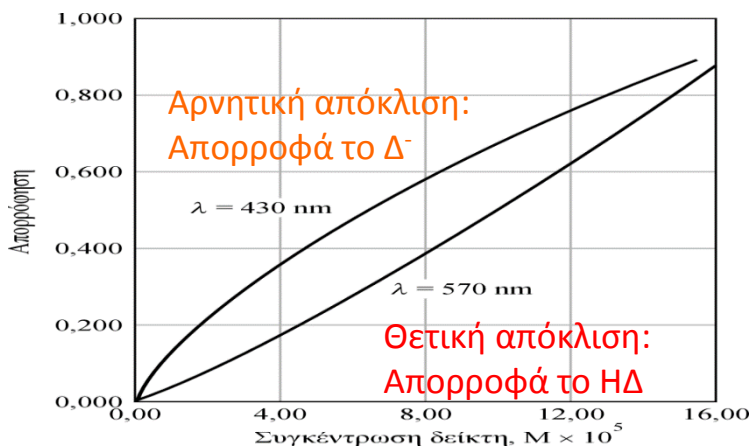
1. Χημικές Αποκλίσεις
2. Οργανολογικές Αποκλίσεις

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:



($\lambda = 372\text{nm}$)

($\lambda = 350, 450\text{nm}$)



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:

$$A' = \log \frac{P_0'}{P'} = \varepsilon'bc \Rightarrow \frac{P_0'}{P'} = 10^{\varepsilon'bc} \Rightarrow P' = \underline{P_0'10^{-\varepsilon'bc}}$$

Αντίστοιχα για την ακτινοβολία λ'' θα ισχύει:

$$\underline{P'' = P_0''10^{-\varepsilon''bc}}$$

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:

$$A_m = \log \frac{(P_0' + P_0'')}{(P_0'10^{-\varepsilon'bc} + P_0''10^{-\varepsilon''bc})}$$

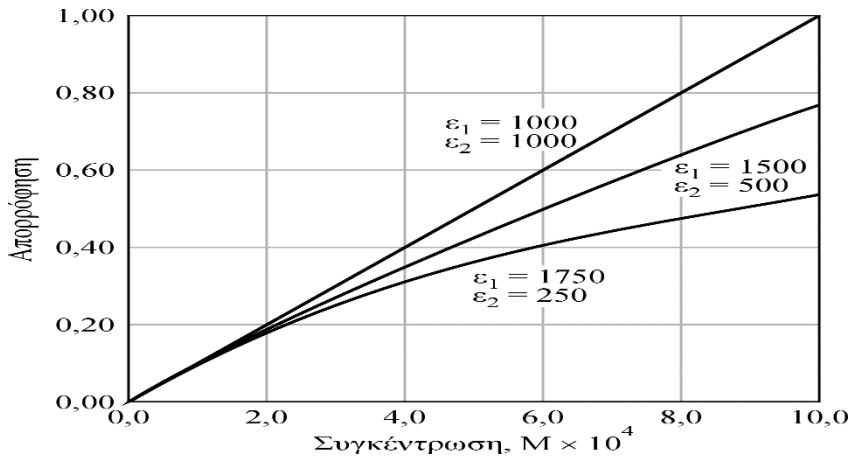
$$A_m = \log(P_0' + P_0'') - \log(P_0'10^{-\varepsilon'bc} + P_0''10^{-\varepsilon''bc})$$



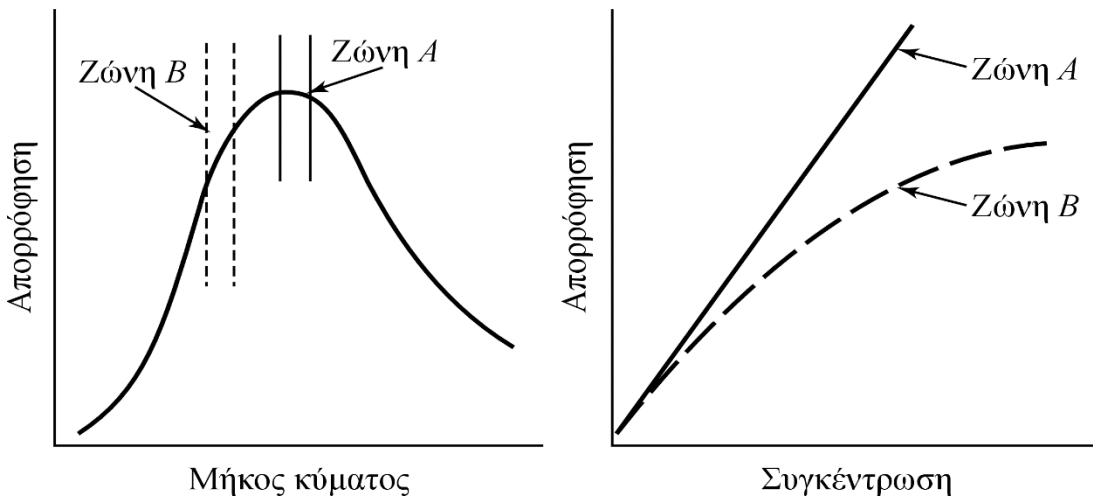
ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ

Α. Επίδραση της πολυχρωματικής ακτινοβολίας

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

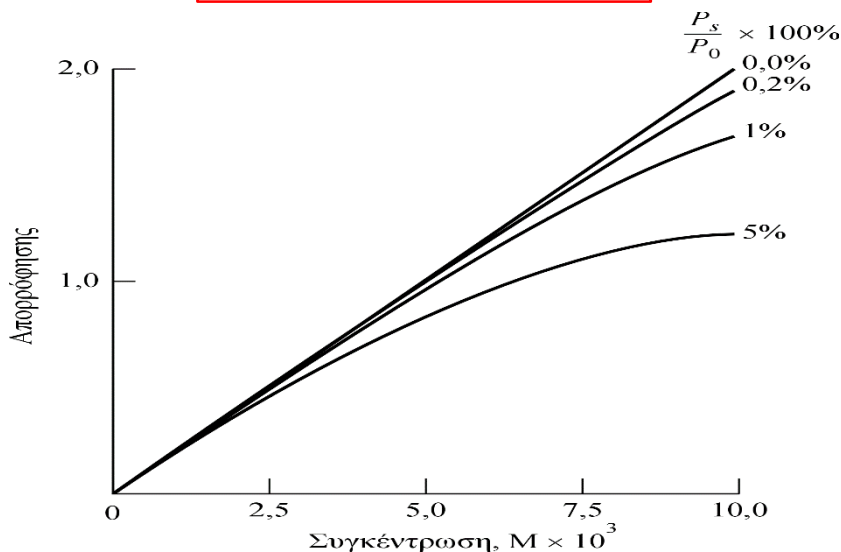


ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ

Β. Επίδραση της παράσιτης ακτινοβολίας

Η ακτινοβολία που εξέρχεται από το μονοχρωμάτορα αναμιγνύεται 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:

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

Παραγωγίζοντας την σχέση (1) έχουμε:

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

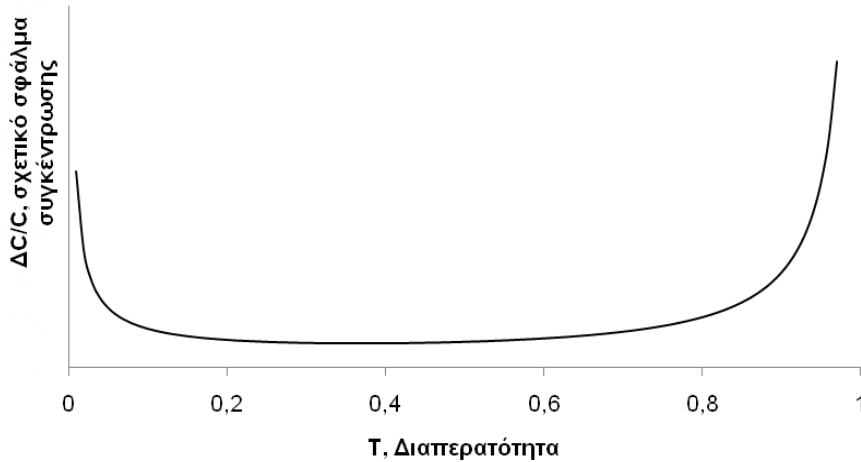
Επομένως από τις σχέσεις (1) και (2), το σχετικό σφάλμα (dc/c) θα δίνεται από την σχέση:

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

ή

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





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:

$$\frac{d\left(\frac{dc}{c}\right)}{dT} = \frac{d\left(\frac{\log e dT}{T \log T}\right)}{dT} = \log T + \log e \quad (5)$$

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

ΑΠΟΡΡΟΦΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ: 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 **ηλεκτρονική διέγερση του M προς το ενδιάμεσο σωματίδιο M^*** και το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την **αποδιέγερση του ενδιάμεσου σωματιδίου M^* με εκπομπή θερμότητας**.

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

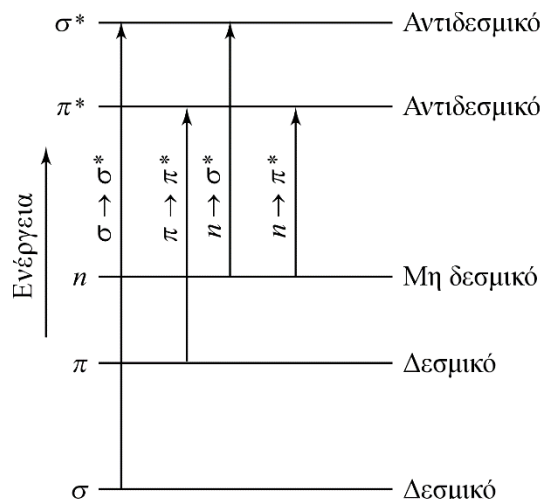
Δεύτερο στάδιο $M^* \rightarrow M + \text{θερμότητα}$

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 (μονήρη) εξωτερικών ηλεκτρονίων (γύρω από άτομα όπως το O , S , N και αλογόνα και συμβολίζονται ως n).

Διακρίνουμε τρεις τύπους ηλεκτρονικών 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 (**υψοχρωμική ή κυανή μετατόπιση**). Το αντίθετο συμβαίνει σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις (**βαθυχρωμική ή ερυθρά μετατόπιση**).

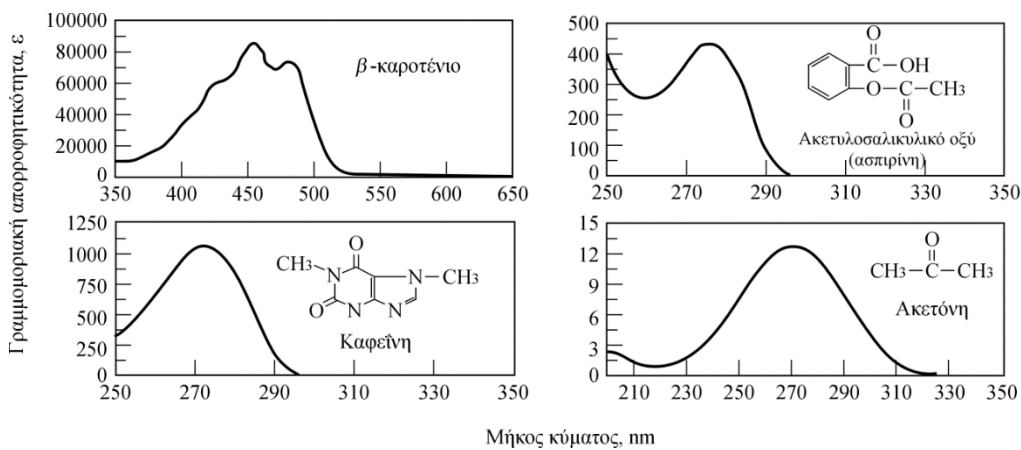


ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΧΡΩΜΟΦΟΡΑ

• Επίδραση Συζυγίας Χρωμοφόρων

Σύμφωνα με τη θεωρία μοριακών τροχιακών, τα 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 χρωμοφόρων σε μεγαλύτερα λ και τις ενισχύει (ενώ η ίδια δεν απορροφά στο UV) ονομάζεται **αυξόχρωμη (αυξοχρωμικοί υποκαταστάτες)**.

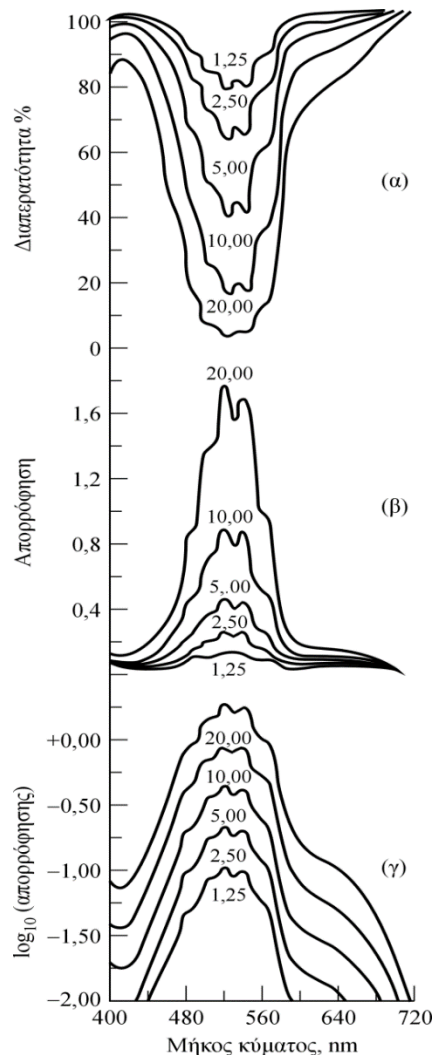


ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Στην ποιοτική μοριακή φασματοφωτομετρία συναντώνται διάφοροι τρόποι παρουσίασης των φασμάτων. Ο άξονας των x είναι συνήθως το μήκος κύματος ή ο κυματάριθμος και σπανιότερα η συχνότητα. Στον άξονα των y είναι συνήθως η (%) διαπερατότητα, ο λογάριθμος απορρόφησης ή η γραμμομοριακή απορροφητικότητα. Στο διπλανό σχήμα παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του αναλύτη σε τρεις από του συνηθέστερους τρόπους παρουσίασης των φασμάτων.

ΔΙΑΦΟΡΕΣ

- Τα καταγραφήματα απορρόφησης παρουσιάζουν μεγαλύτερες διαφορές στις κορυφές σε σχέση με τα αντίστοιχα της διαπερατότητας.
- Στην περίπτωση των «κοιλιάδων» 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

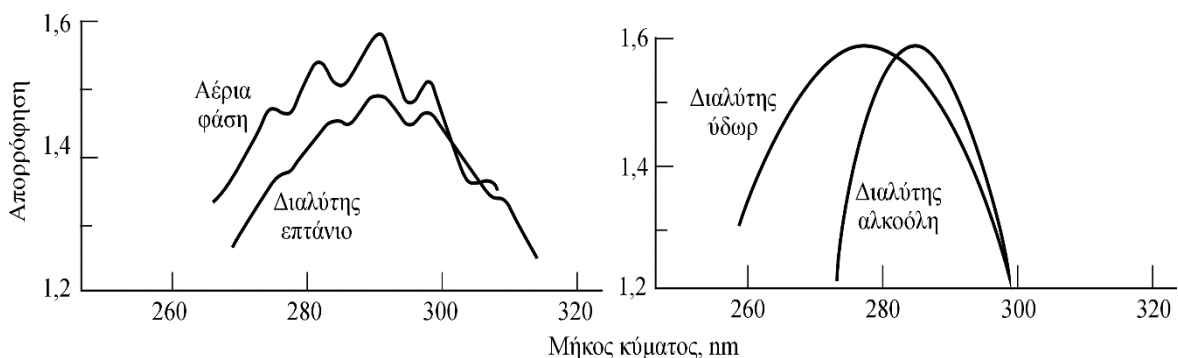
ΕΛΕΓΧΟΥΜΕ:

- ✓ 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 A 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 Fe³⁺ ή η διμεθυλογλυοξίμη για τον προσδιορισμό Ni²⁺).



ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ

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

ΕΠΙΛΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ

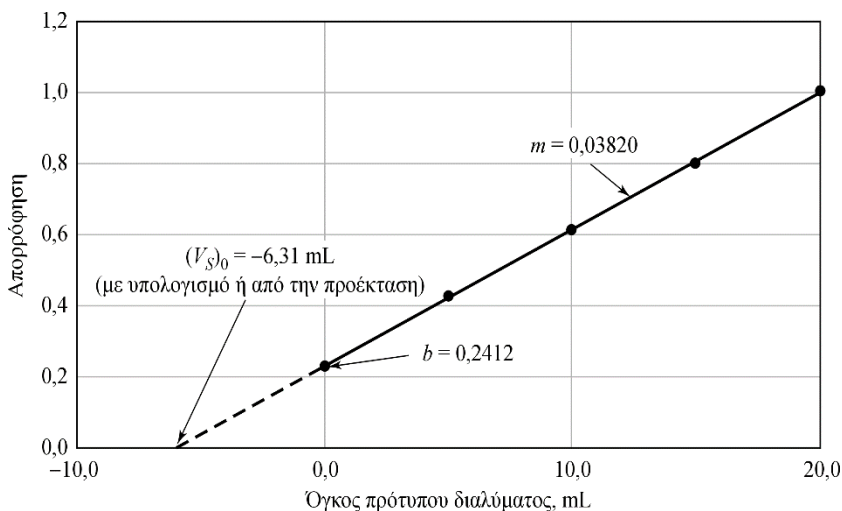
- ✓ **Επιλογή μήκους κύματος:** η μέτρηση γίνεται συνήθως σε μήκος κύματος, που αντιστοιχεί σε μία **κορυφή απορρόφησης** (μεγαλύτερη ευαισθησία). Επιπλέον, στην περιοχή του μεγίστου της καμπύλης, η απορρόφηση **δεν επηρεάζεται σημαντικά από τις αποκλίσεις του νόμου του Beer** και οι μετρήσεις είναι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

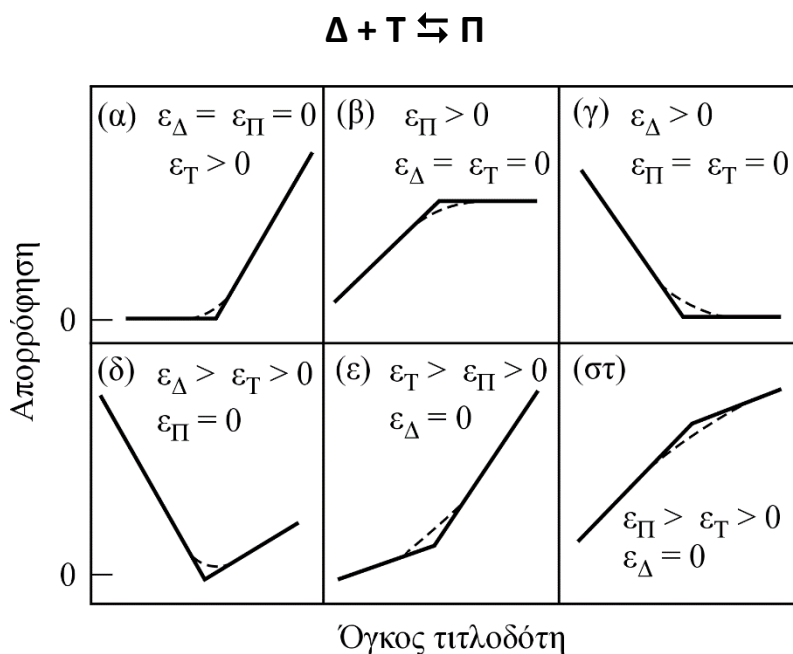
$$C_x = \frac{A_1 C_S V_S}{(A_2 - A_1) V_x} = \frac{0,428 \times 0,0300 \times 5,00}{(0,538 - 0,428) \times 2,00} \text{ mg/L} = 0,292 \text{ mg/L}$$



ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑΣ

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:



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 $(V+v)/V$).

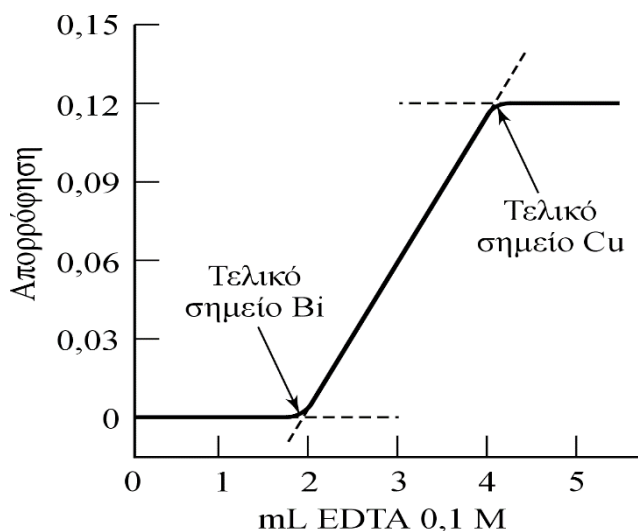


ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑΣ

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 (σηματίζεται πρώτο).



Τέλος



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημειώματα



Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.

Έχουν προηγηθεί οι κάτωθι εκδόσεις:

- Έκδοση διαθέσιμη [εδώ](#).



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων
Αθηνών, Νικόλαος Θωμαΐδης 2015. Νικόλαος Θωμαΐδης.
«Ενόργανη Ανάλυση II». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<http://opencourses.uoa.gr/courses/CHEM104>.



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



- [1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>
- Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:
 - που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
 - που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
 - που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο
- Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.



Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

