



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών

# Ενόργανη Ανάλυση II

## Ενότητα 3: Ατομική Φασματομετρία

Θωμαΐδης Νικόλαος  
Τμήμα Χημείας  
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας

# Ιστορική διαδρομή

- Newton (1666): πρώτα φασματοσκοπικά πειράματα
- Merville (1752), Volta (1776), Wollaston (1802), Fraunhofer (1823), Talbot (1826)
- Kirchhoff & Bunsen (1859): τα χρώματα οφείλονται στα άτομα
- Lunegardh (1928): το πρώτο φασματομέτρο ατομικής εκπομπής με φλόγα ακετυλενίου – αέρα
- Walsh (1953): χρήση της λυχνίας κοίλης καθόδου
- Alkemade: AAS (1955) και AFS (1962)
- Greenfield (1964): ICP source
- Gray (1975): Plasma (DCP) – MS. ICP-MS: Fassel, Gray, Date



# Ατομική Φασματομετρία

Αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με **άτομα** →

## ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ:

Προσδιορισμός της συγκέντρωσης σε διάλυμα ή περιεκτικότητας σε στερεό δείγμα στοιχείων

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

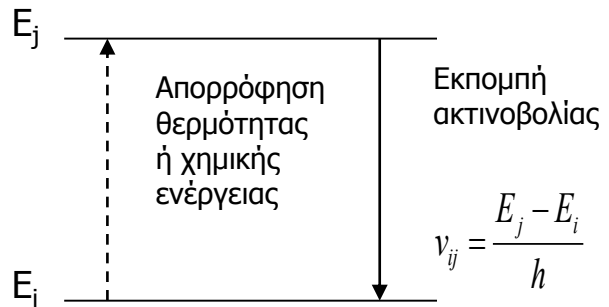
→ **Εξαέρωση**

→ **Ατομοποίηση**

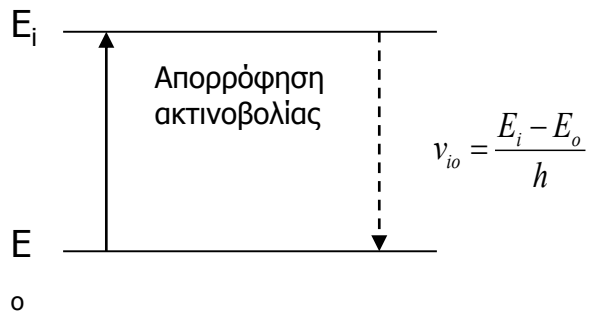


# Ατομική Φασματομετρία

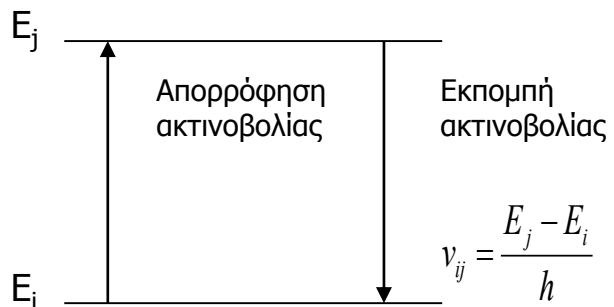
- Διέγερση με επιπλέον ενέργεια και **εκπομπή** χαρακτηριστικής ακτινοβολίας (**AES**)



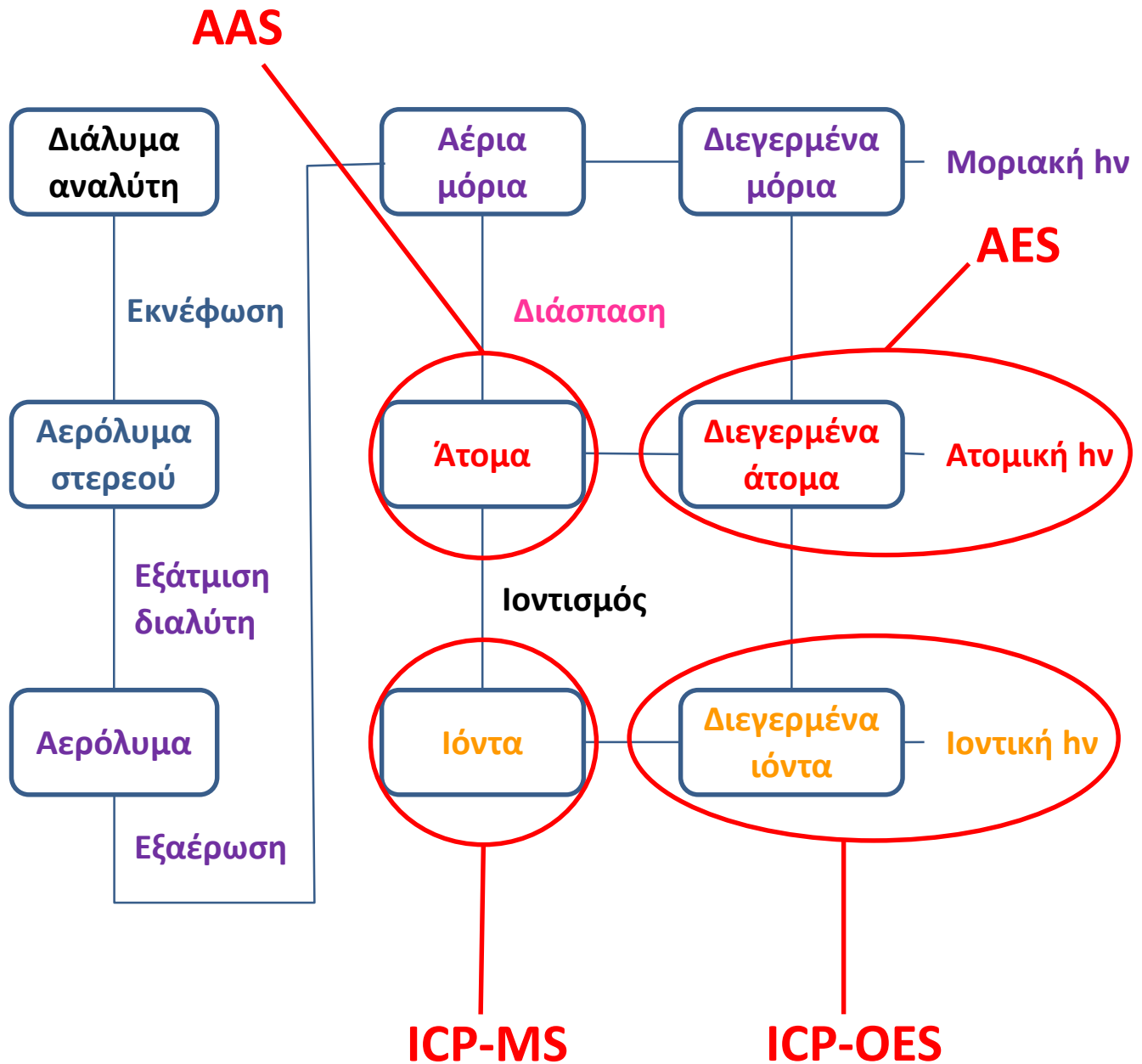
- Απορρόφηση μονοχρωματικής ακτινοβολίας (**AAS**)



- Διέγερση με τη βοήθεια ακτινοβολίας και **εκπομπή** ατομικού φθορισμού (**AFS**)



# Διεργασίες



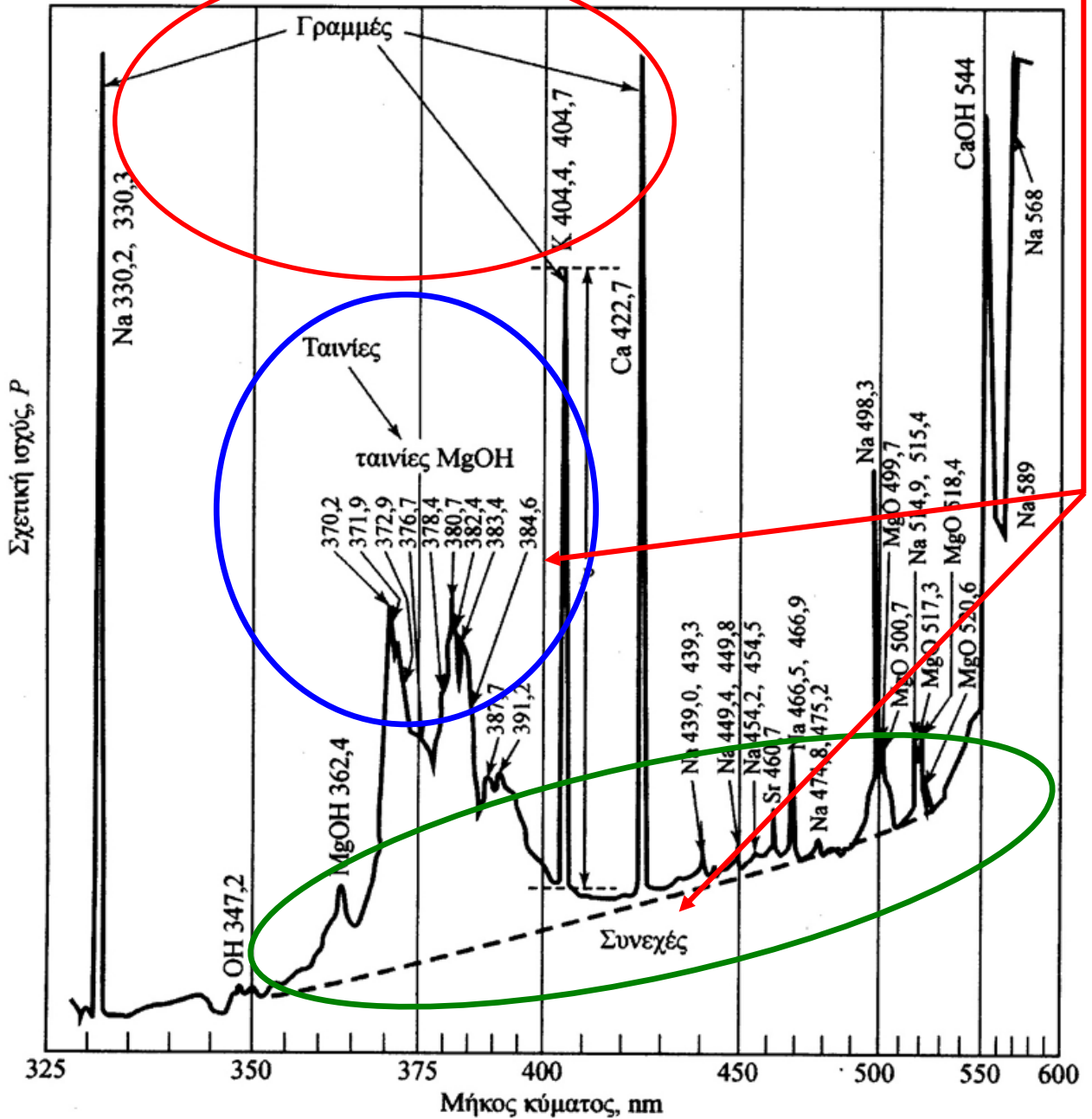
# ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

- $E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda$
- Φάσματα:
  - Γραμμωτά (διέγερση ατόμων)
  - Ταινιωτά (διέγερση μικρών μορίων και ριζών)
  - Συνεχή (ακτινοβολία μέλανος σώματος)



# ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

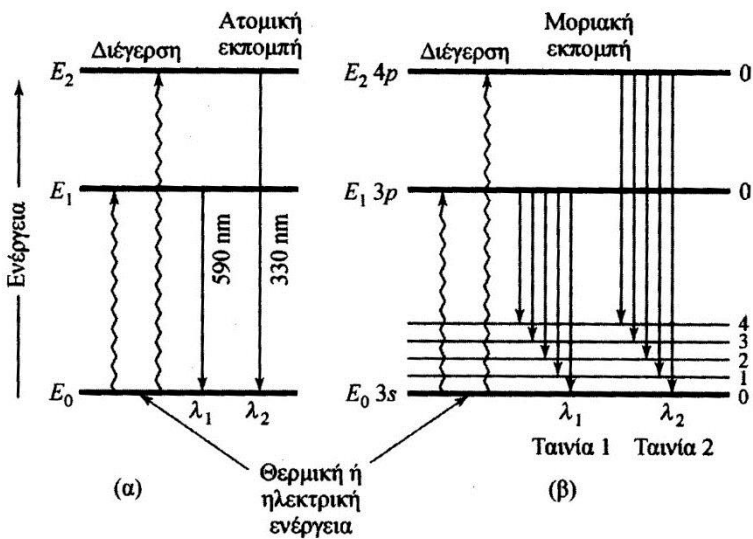
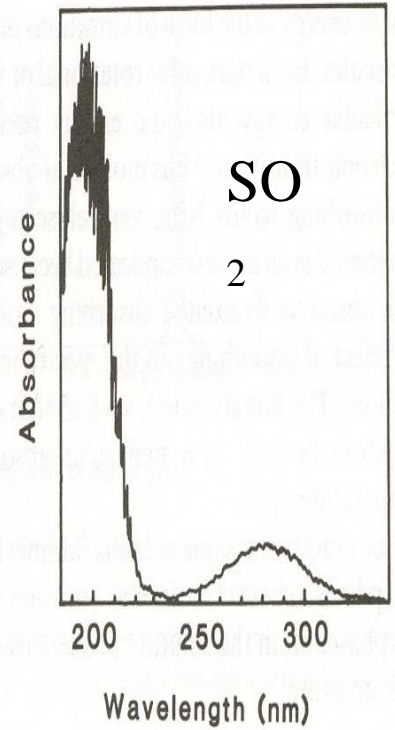
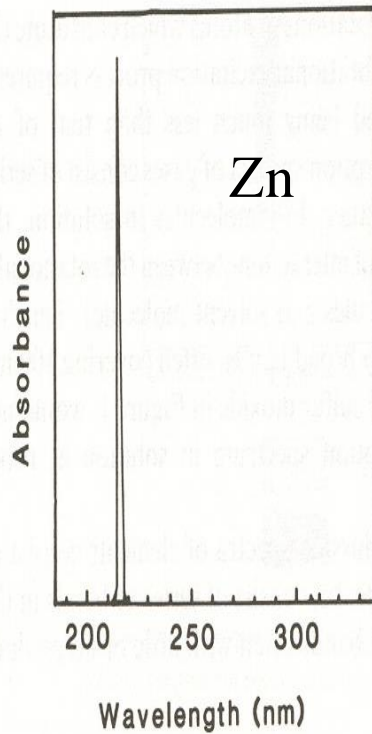
ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ  
ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ



# ΑΤΟΜΙΚΟ ΦΑΣΜΑ

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

$$\lambda_2 < \lambda_1$$



# ΜΟΡΙΑΚΟ ΦΑΣΜΑ

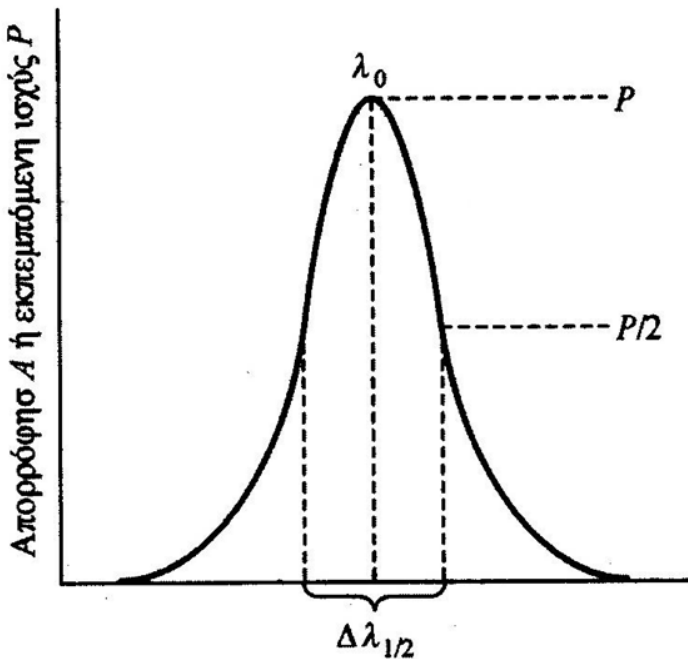
$$E = E_{\text{ηλεκτρονιακή}} + E_{\text{δονητική}} + E_{\text{περιστροφική}}$$





## ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΓΡΑΜΜΩΝ:

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



Κατανομή (profile) μιας ατομικής γραμμής στην οποία δείχνεται το πώς ορίζεται το δραστικό εύρος της γραμμής  $\Delta\lambda_{1/2}$



# ΦΥΣΙΚΗ ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ

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

**Παράδειγμα:**

Ο μέσος χρόνος ζωής μια διεγερμένης κατάστασης ατμού Hg, που προκύπτει με ακτινοβολή στα 257,3 nm, είναι  $2 \times 10^{-8}$  s. Να υπολογιστεί προσεγγιστικά το εύρος της γραμμής φθορισμού που παράγεται.

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

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

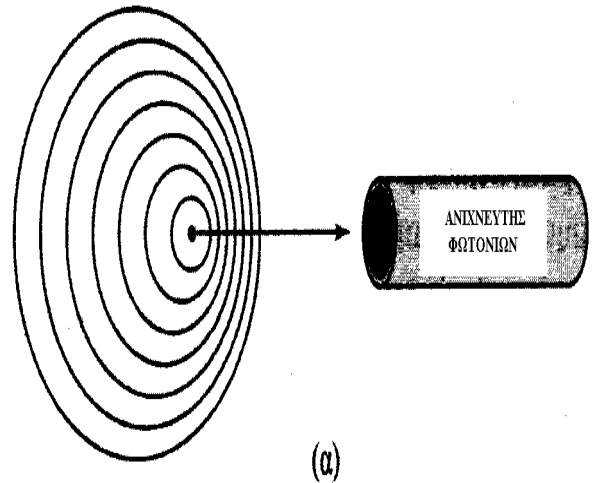
Αν υποθέσουμε ότι  $d\nu \approx \Delta \nu$  και  $d\lambda \approx \Delta \lambda_{1/2}$  τότε

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

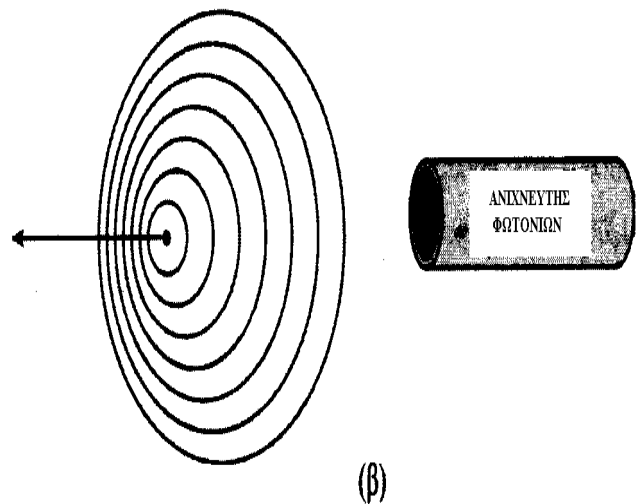


# ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ ΟΦΕΙΛΟΜΕΝΗ ΣΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ DOPPLER

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



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



$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{u}{c}$$



# ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ ΟΦΕΙΛΟΜΕΝΗ ΣΤΗΝ ΠΙΕΣΗ (ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ LORENTZ)

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



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

Στοιχείο	Μήκος κύματος (nm)	$\Delta\lambda_D$ (pm)		$\Delta\lambda_L$ (pm)	
		2000K	3000K	2000K	3000K
Βάριο	553,56	1,5	1,8	3,2	2,6
Ασβέστιο	422,67	2,1	2,6	1,5	1,2
Κοβάλτιο	338,29	1,0	1,3	1,5	1,2
Χαλκός	324,75	1,3	1,6	0,9	0,7
Χρυσός	267,59	0,6	0,7	-	-
Σίδηρος	371,99	1,6	1,9	1,3	1,0
Μαγνήσιο	285,21	1,8	2,3	-	-
Άργυρος	328,07	1,0	1,2	1,5	1,3
Νάτριο	589,00	3,9	4,8	3,2	2,7
Βανάδιο	437,92	2,0	2,4	-	-
Ψευδάργυρος	213,86	0,8	1,0	-	-



# ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

Κατανομή Boltzmann:

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

Ο λόγος  $N_j/N_o$  :

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



# ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

- Η ευαισθησία των μεθόδων ΑΕ αυξάνεται όσο το  $\lambda$  είναι μεγαλύτερο (αλκάλια και αλκαλικές γαίες)

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

1.  $N_j \ll N_0$  ( $N_i \rightarrow$  AES, ενώ  $N_0 \rightarrow$  AAS, AFS)

2. Μικρή μεταβολή στην  $T$  επηρεάζει σημαντικά την ισχύ της ΑΕ: για το Na  $\Delta T = 10K \rightarrow \Delta N = +4\%$



# ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

- Στις τεχνικές AES απαιτείται αυστηρός έλεγχος Τ ατομοποίησης. Αυτό δεν είναι απαραίτητο στις τεχνικές AAS και AFS αφού αυτές βασίζονται στο >99,9% των ατόμων του αναλύτη.
- Θεωρητικά μια τεχνική AA αναμένεται πιο ευαίσθητη από μια τεχνική ΑΕ. Αυτό αντισταθμίζεται από τις διαφορικές μετρήσεις που λαμβάνουν χώρα στην AA ( $A = \log P_0 - \log P$ ) οπότε αναμένονται μεγαλύτερα σχετικά σφάλματα. Οι τεχνικές AA και ΑΕ είναι συμπληρωματικές. Από θεωρητικής απόψεως, αναμένεται η AFS να είναι η πλέον ευαίσθητη, ωστόσο εφαρμόζεται σε μικρό αριθμό στοιχείων.





# Ατομοποιητές

Πηγές που χρησιμοποιούνται για ατομοποίηση:

- **Φλόγα (1700 – 3150°C)**
- **Ηλεκτρικά θερμαινόμενος φούρνος γραφίτη (1200 – 3000°C)**
- **Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού (ICP: 4000 – 6800°C)**
- **Ηλεκτρικό τόξο (4000 – 5000°C) ή σπινθήρας εκκένωσης (~40.000°C [;])** συνεχούς ή εναλλασσόμενου ρεύματος
- **Πλάσμα εκκένωσης λάμπης (glow discharge)**



# ΤΕΧΝΙΚΕΣ

- Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS: FAAS, ETAAS, HGAAS, CVAAS, κ.ά.)
- Φλογοφωτομετρία Ατομικής Εκπομπής (FAES)
- Ατομικός Φθορισμός (AFS)
- Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES)
- Φασματομετρία ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)



# Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής

$$I_{em} = A_{ji} h \nu_{ji} N_j$$

$I_{em}$  : ένταση της εκπεμπόμενης  
ακτινοβολίας

$A_{ji}$  : πιθανότητα μετάπτωσης

$h$  : σταθερά του Planck

$\nu_{ji}$  : συχνότητα ακτινοβολίας

$N_j$  : αριθμός ατόμων στη  
διεγερμένη κατάσταση



# Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής

$$I_{em} = A_{ji} h \nu_{ji} N_j$$

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

$$I_{em} = A_{ji} h \nu_{ji} N_o \frac{g_j}{g_o} \exp\left(-\frac{\Delta E_j}{kT}\right)$$

$N_o$  να μην είναι υπερβολικά μεγάλο και προκαλείται αυτοαπορρόφηση



# Φασματομετρία “Ατομικής” Εκπομπής σε συζευγμένο πλάσμα αργού

Ο νόμος του Saha αναφέρεται στην κατανομή πληθυσμού μεταξύ διαδοχικών καταστάσεων, όπως η ατομική ( $\alpha$ ) και η μονοϊοντική ( $i$ ):

$$\frac{N_i N_e}{N_\alpha} = \frac{2Z_i}{Z_\alpha} \times \left( \frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

$N_\alpha$ ,  $N_i$ ,  $N_e$  : πληθυσμός ατόμων, ιόντων, ηλεκτρονίων

$Z_\alpha$ ,  $Z_i$  : συναρτήσεις κατανομής ατόμων και ιόντων

$E_i$  : ενέργεια ιοντισμού



# Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης

Νόμος του Beer:

$$A = -\log T = -\log(I/I_0) = 0,434K_{\nu}b = \\ = K' bN_0 = K'' c$$

$A$  : ατομική απορρόφηση

$k_{\nu}$  : συντελεστής ανάλογος του αριθμού ατόμων ανά μονάδα όγκου

$b$  : μήκος οπτικής διαδρομής

$N_0$  : αριθμός ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση

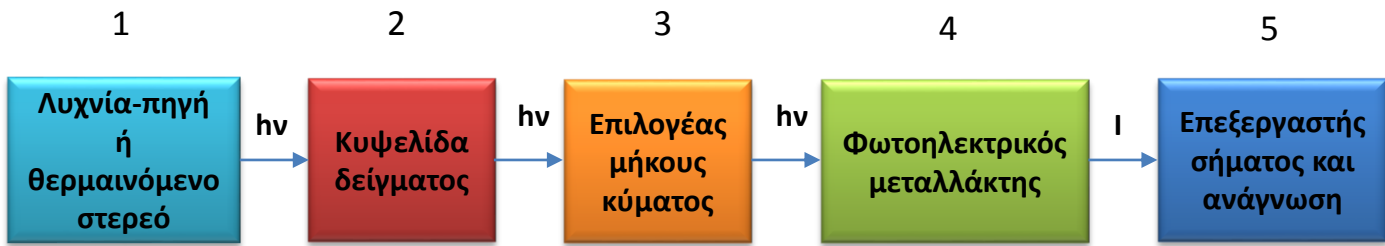


# Φασματομετρία Ατομικού Φθορισμού

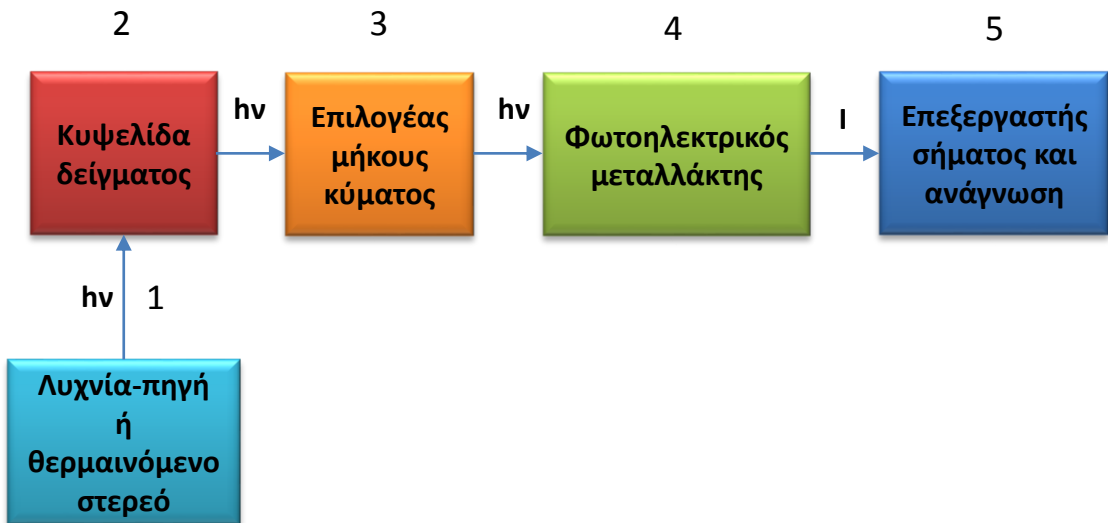
$$I_F = k \Phi P_o C$$

- $I_F$  : ένταση του φθορισμού
- $k$  : σταθερά
- $\Phi$  : κβαντική απόδοση, ο λόγος του αριθμού των ατόμων που φθορίζουν προς τον αριθμό των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση
- $P_o$  : ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας
- $C$  : συγκέντρωση ατόμων στο ατομικό νέφος

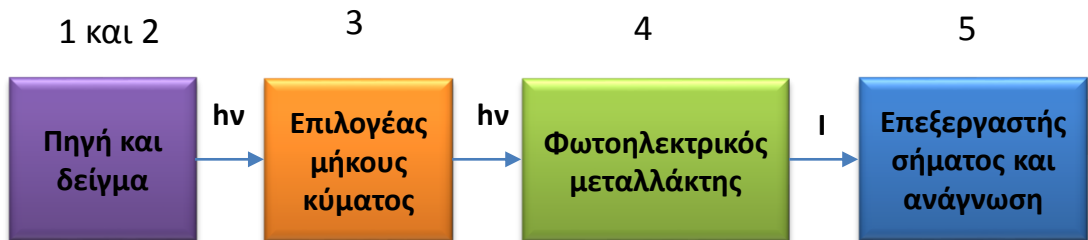




## AAS



## AFS



## AES





# 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.

