



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Ενόργανη Ανάλυση II

Ενότητα 3: Εισαγωγή στις φασματομετρικές
τεχνικές

Θωμαΐδης Νικόλαος
Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ:

Μέτρηση της έντασης της (συνήθως) ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με (φωτοηλεκτρικούς ή άλλους κατάλληλους) μεταλλάκτες, μετά την αλληλεπίδραση της με την ύλη.

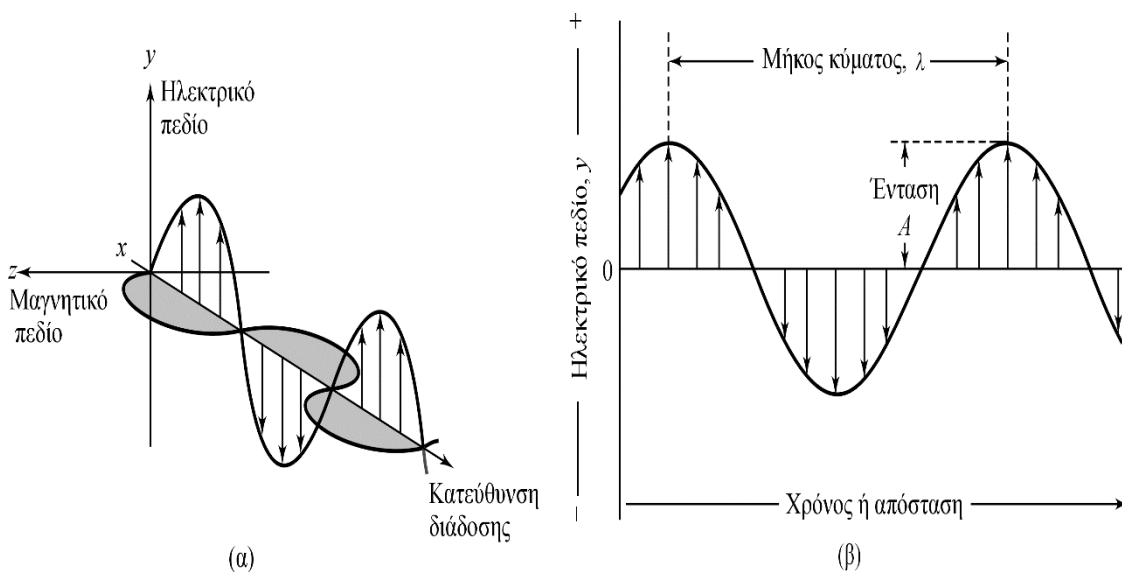
ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ:

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 (∇), αντίστροφο του μήκους κύματος, μονάδες cm^{-1}

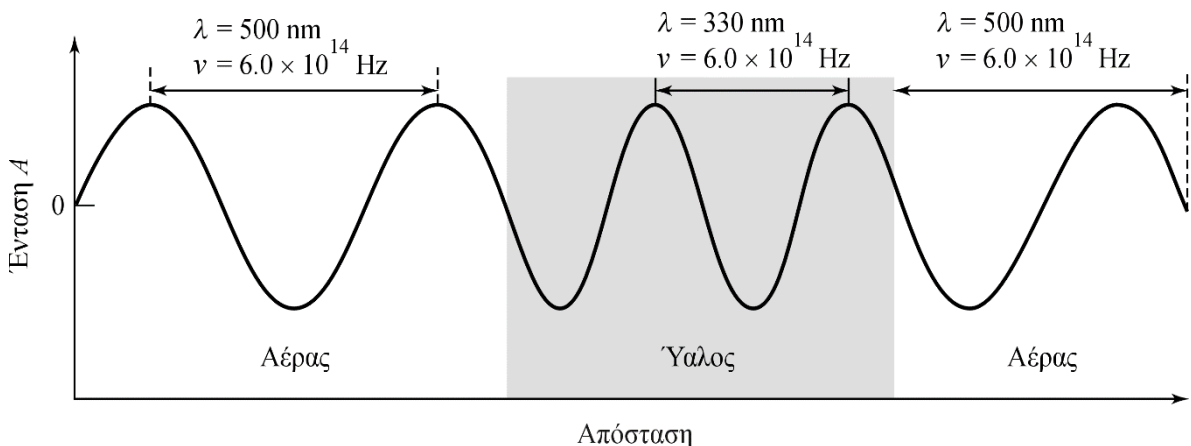
Ισχύς ακτινοβολία (P), ενέργεια ανά δευτερόλεπτο

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

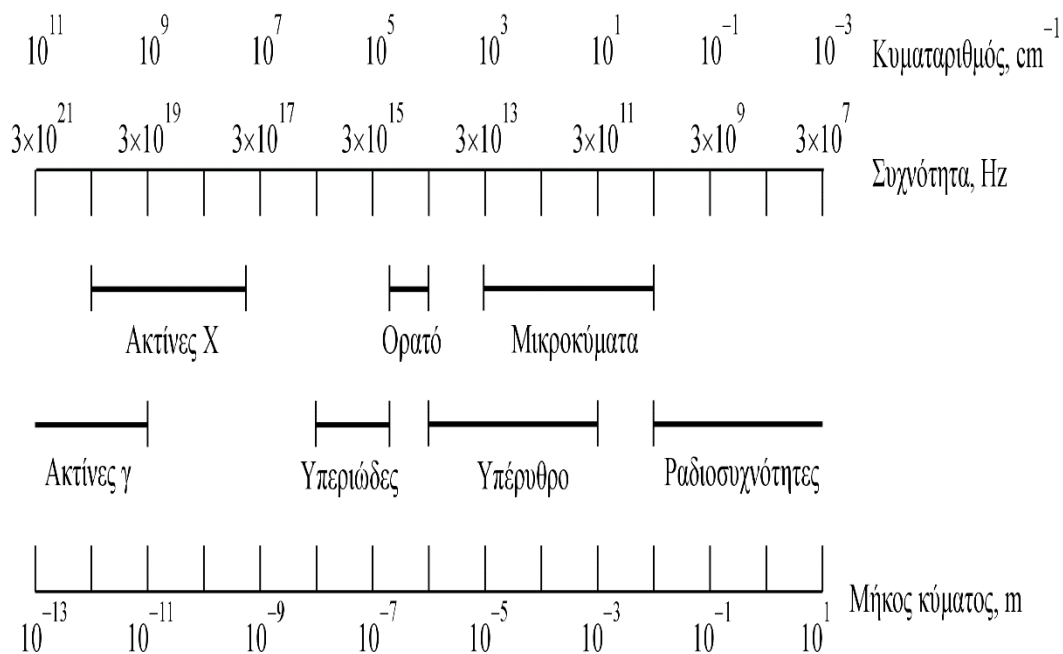
Ταχύτητα φωτός (c), $c = \nu\lambda = 3,00 \times 10^{10} \text{ cm/s}$

Εκτός κενού:

Ταχύτητα διάδοσης ακτινοβολίας, $u = c / n$, όπου $n = \text{ο δείκτης διάθλασης}$



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 Χ	0,1-100 Å	-	Εσωτερικά ηλεκτρόνια
Απορρόφηση υπεριώδους κενού	10-180 nm	1×10^6 - 5×10^4	Δεσμικά ηλεκτρόνια
Απορρόφηση, εκπομπής και φθορισμός UV-Vis	180-780 nm	5×10^4 - $1,3 \times 10^4$	Δεσμικά ηλεκτρόνια
Απορρόφηση υπέρυθρου και σκέδαση Raman	0,78-300 μm	$1,3 \times 10^4$ - $3,3 \times 10^1$	Περιστροφή/δόννηση μορίων
Απορρόφηση μικροκυμάτων	0,75-3,75 mm	13 - 27	Περιστροφή μορίων
Συντονισμός ηλεκτρονιακού spin (ESR)	3 cm	0,33	Στροφορμή ηλεκτρονίων σε μαγνητικό πεδίο
Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)	0.6-1 m	$1,7 \times 10^{-2}$ - 1×10^{-3}	Στροφορμή πυρήνων σε μαγνητικό πεδίο

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



ΧΡΩΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΟΡΑΤΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

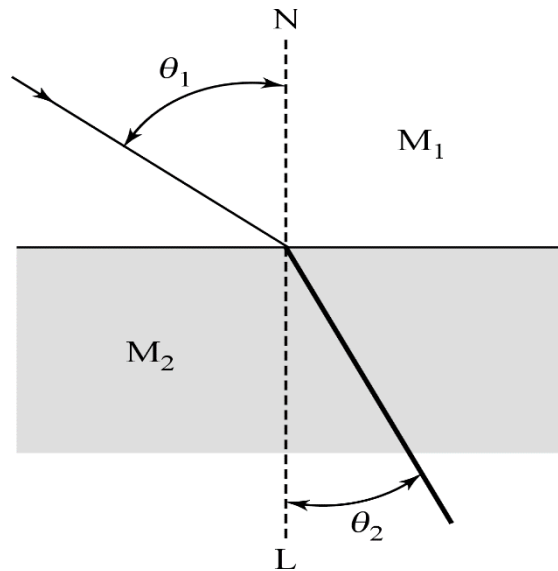
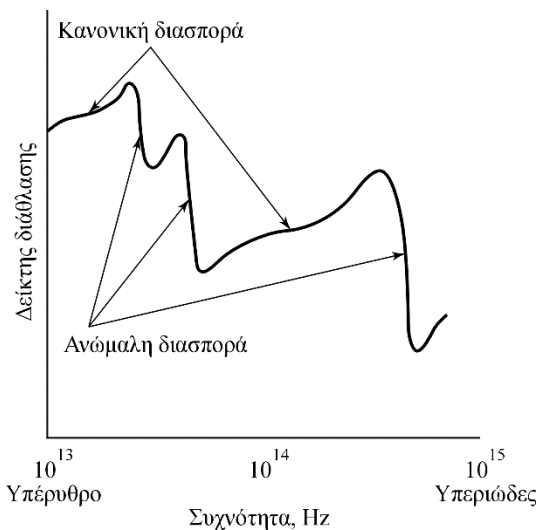
λ, nm	Χρώμα που απορροφάται	Συμπληρωματικό (εμφανιζόμενο χρώμα)
400 – 450	ιώδες	κιτρινοπράσινο
450 – 480	κυανούν	κίτρινο
480 – 490	πρασinoμπλέ	πορτοκαλί
490 – 500	μπλε-πράσινο	κόκκινο
500 – 560	πράσινο	ροδέρυθρο
560 – 575	κιτρινοπράσινο	ιώδες
575 – 590	κίτρινο	κυανούν
590 – 625	πορτοκαλί	πρασinoμπλέ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

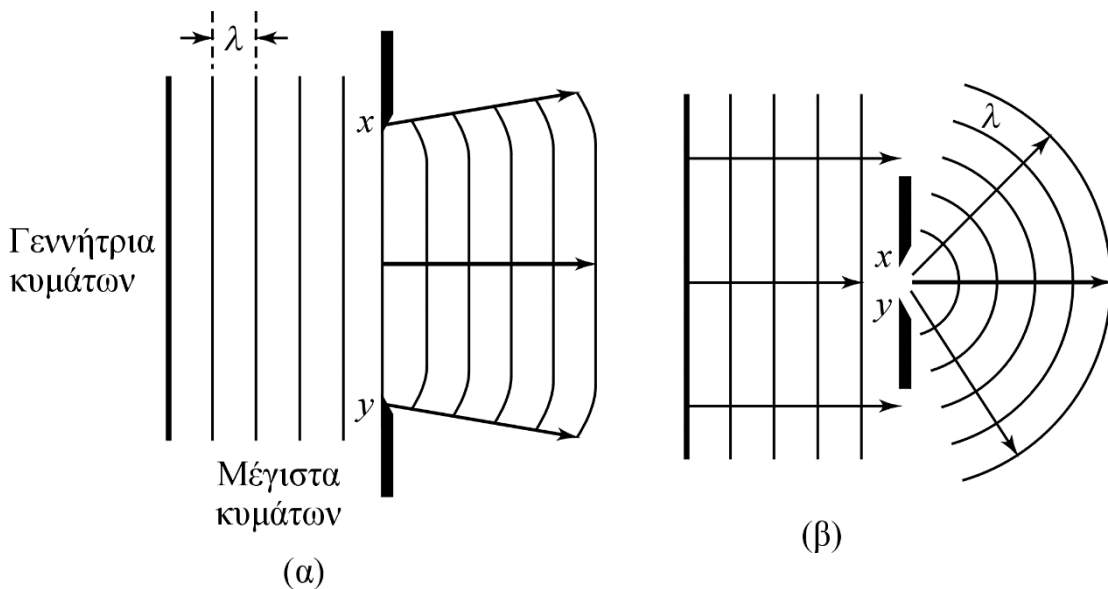


- **ΑΝΑΚΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ**: Όταν μια ακτινοβολία προσπέσει σε μια διεπιφάνεια που χωρίζει δύο υλικά με δύο διαφορετικούς δείκτες διάθλασης τότε παρατηρείται πάντα ένα ποσοστό ανάκλασης.



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 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 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

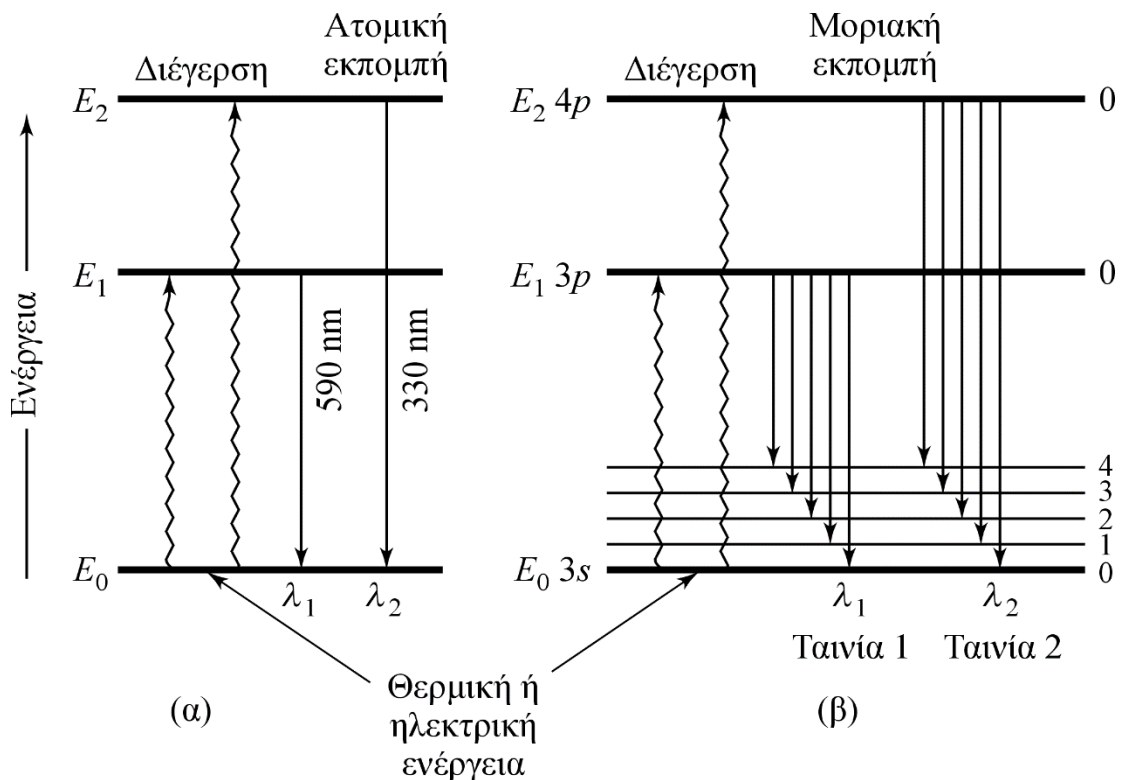
Θεμελιώδης κατάσταση (ground state) : Η κατώτερη ενεργειακή κατάσταση ενός ατόμου, ιόντος ή μορίου (E_0)

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 την πυρήνα

Δονητικές καταστάσεις: Οφείλονται στις ενδοατομικές δονήσεις των μορίων

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

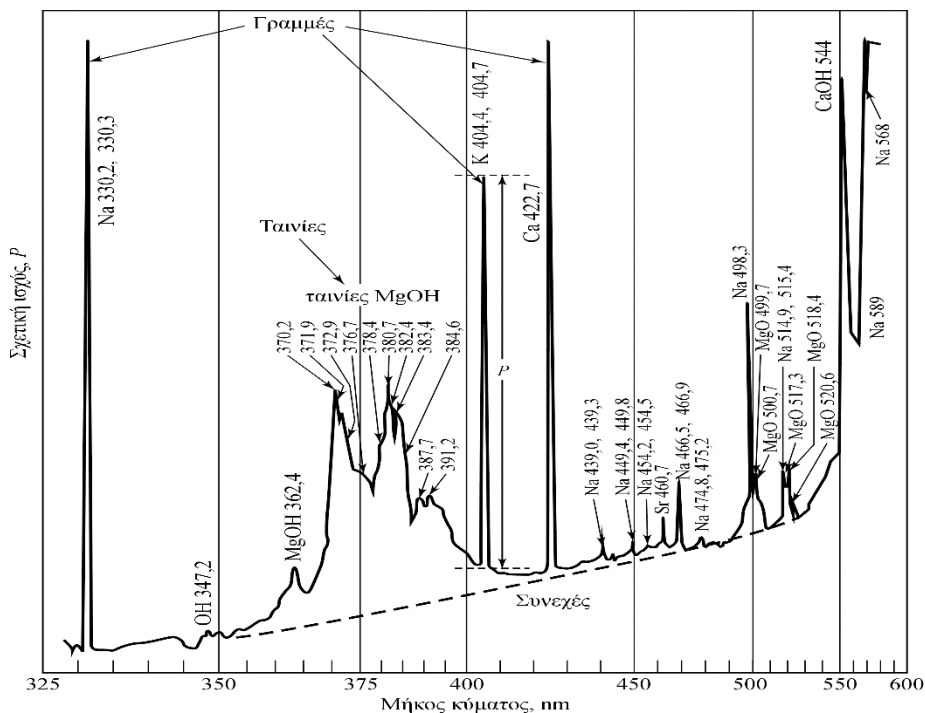


ΕΚΠΟΜΠΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

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 .

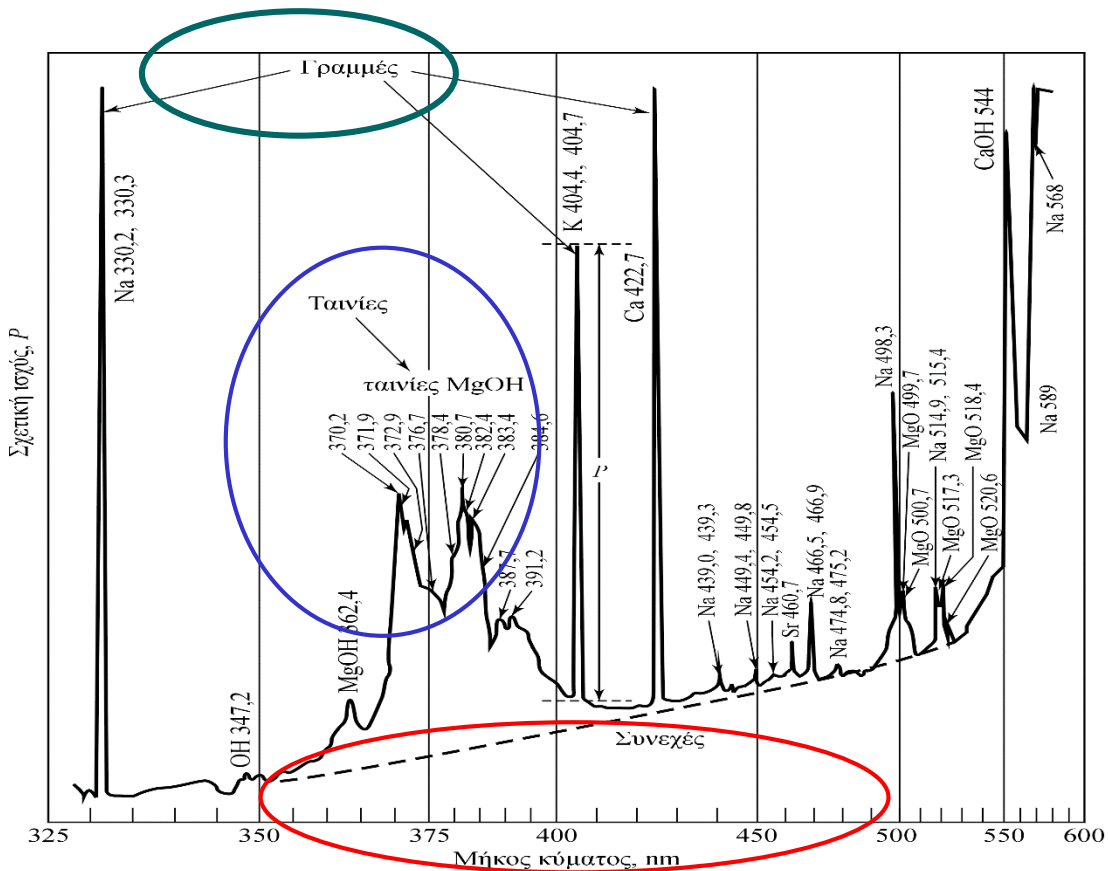
ΦΑΣΜΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ: όταν η αντίστοιχη ένταση της ακτινοβολίας οφείλεται σε εκπομπή μιας ουσίας ή μίγματος.



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 ύπαρξη του οφείλεται σε μικρά μόρια ή ρίζες.

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



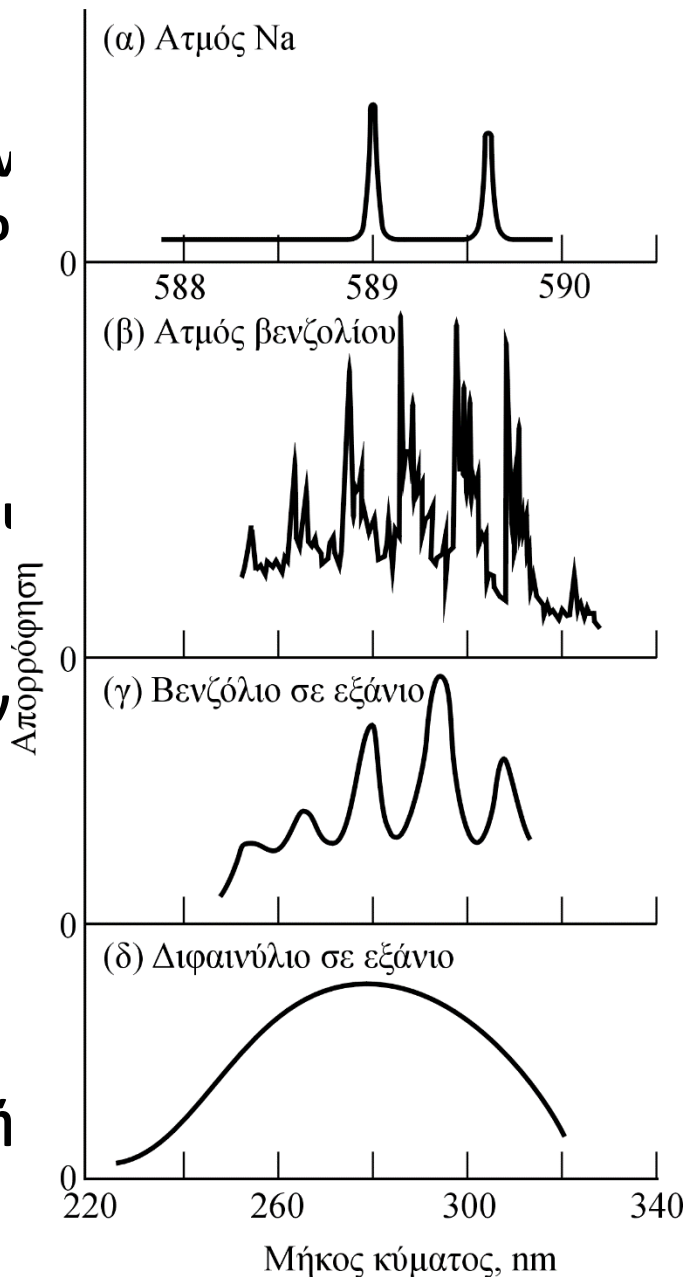
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

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

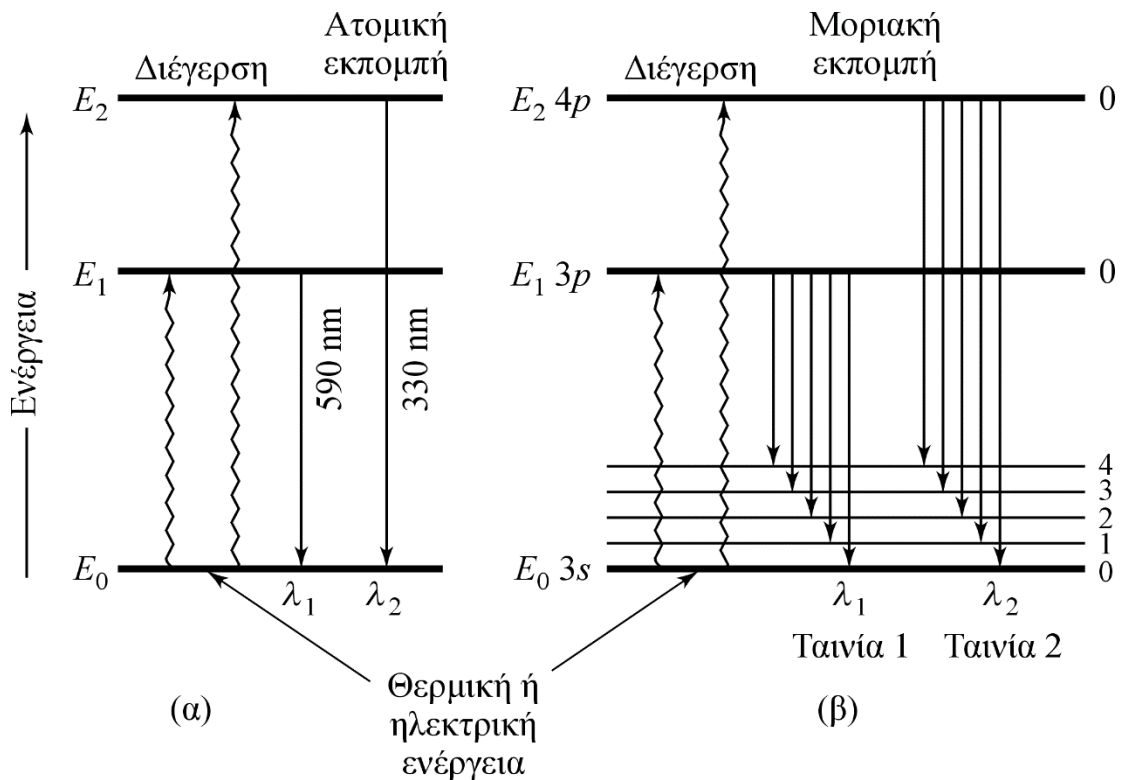
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ

• 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), την **φυσική κατάσταση** (στερεό, υγρό ή αέριο) και το **περιβάλλον των απορροφούντων σωματιδίων** (διαλύτης)



ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ



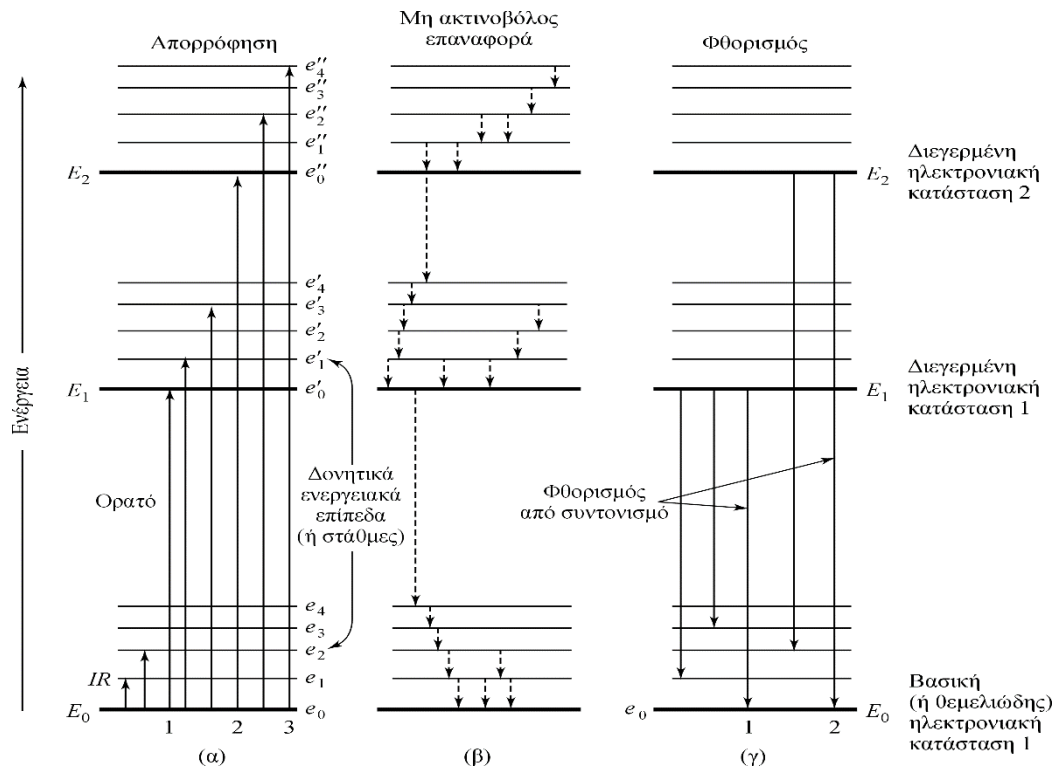
Ατομική Απορρόφηση: Απλά φάσματα με στενές γραμμές απορρόφησης (π.χ. ατμοί Na). Οι στενές ατομικές γραμμές οφείλονται **μόνο** σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις.

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

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



ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗΣ



Αποδιέγερση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας =
Αποδιέγερση σε μικρά βήματα = Μετατροπή ενέργειας
σε κινητική με σύγκρουση των σωματιδίων με
ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας του 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



ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΙΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (1)

Ένα 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	Τύπο αναλυτικής τεχνικής
Εκπομπή	Εκπεμπόμενη, P_e	$P_e=kc$	Ατομική Εκπομπή
Φωταύγεια	Φωταυγάζουσα, P_f	$P_f=kc$	Ατομική και μοριακό 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

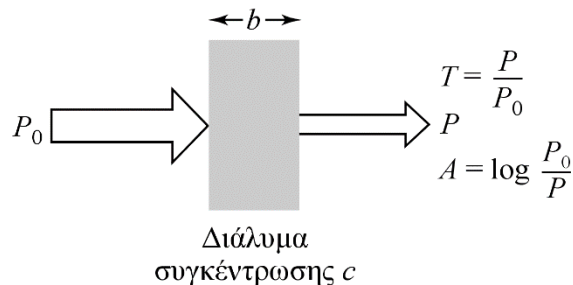


ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΙΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (2)

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

$$S=k'C$$

Αντίθετα ο 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.

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



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

$$A=abC$$

$$A=\epsilon bC$$

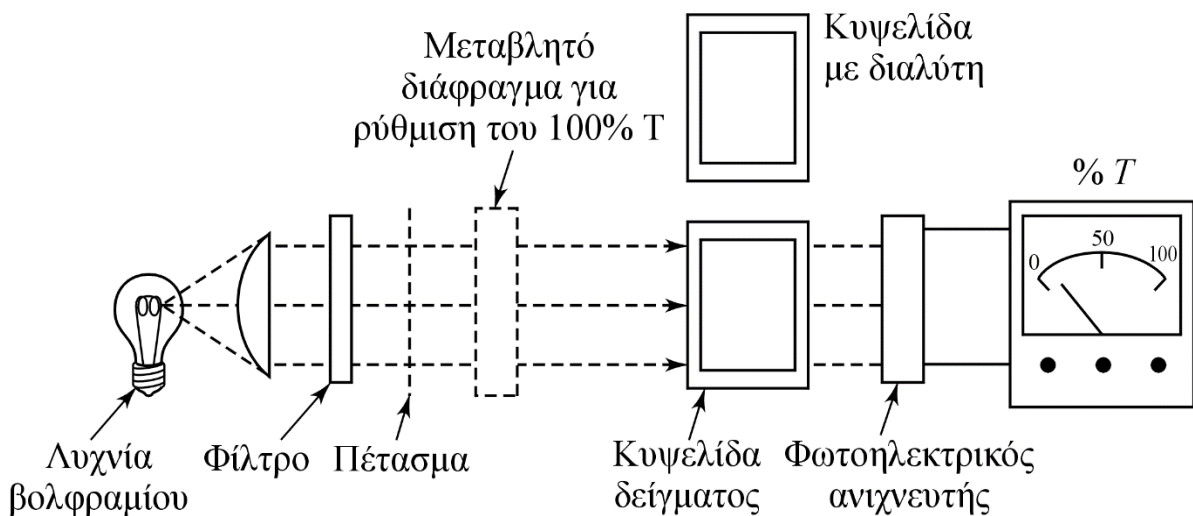
Τα a , ϵ εξαρτώνται από τις μονάδες του b , C

Επομένως

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

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

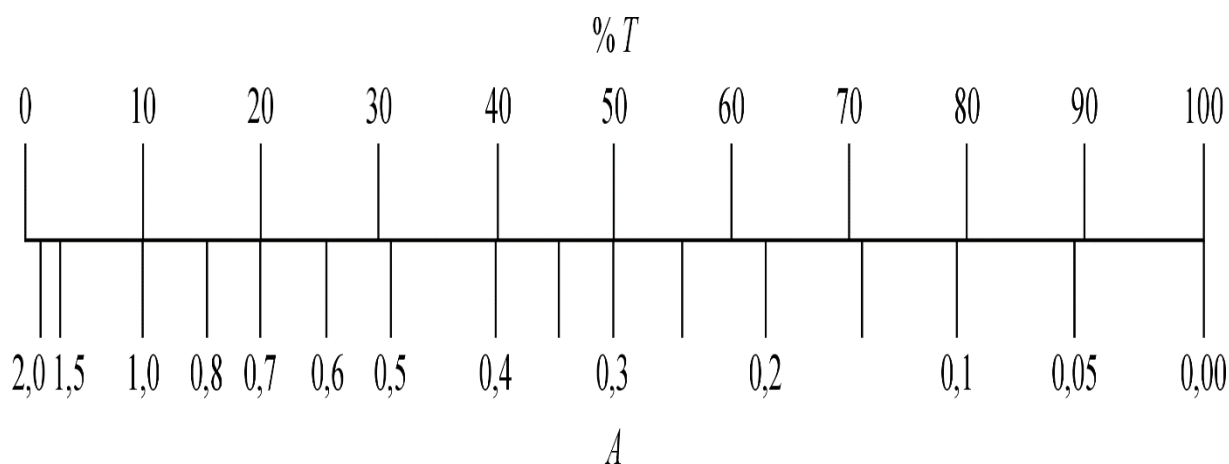
ΒΑΣΙΚΑ ΤΜΗΜΑΤΑ ΦΩΤΟΜΕΤΡΟΥ



ΚΛΙΜΑΚΑ ΑΝΑΓΝΩΣΗΣ ΕΝΟΣ ΦΩΤΟΜΕΤΡΟΥ

Μέτρηση Διαπερατότητας:

- **Ρύθμιση 0% T:** κενή η κυψελίδα 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)



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.

