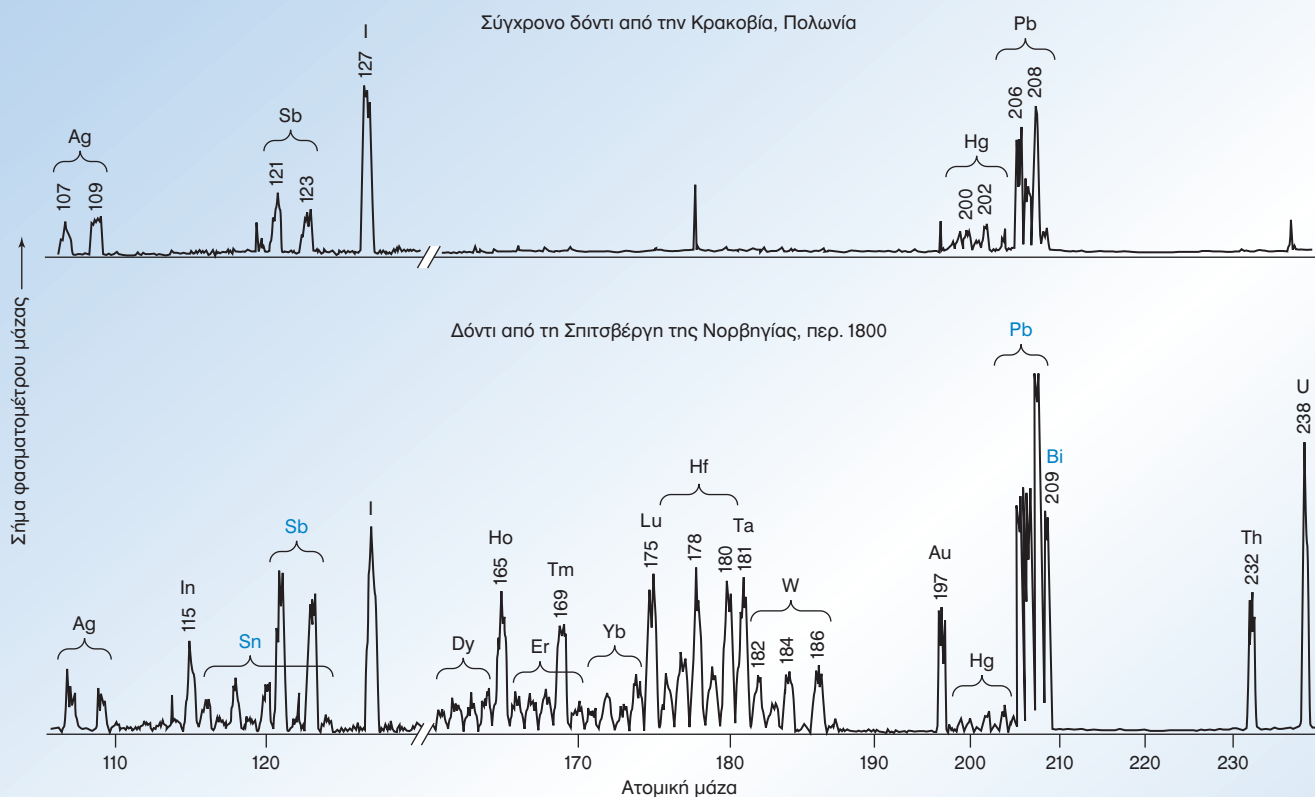


21 | Ατομική φασματοσκοπία

ΕΝΑΣ ΓΡΙΦΟΣ ΤΗΣ ΑΝΘΡΩΠΟΛΟΓΙΑΣ



Στην ατομική φασματοσκοπία, μια ουσία αποσυντίθεται σε άτομα όταν βρεθεί σε φλόγα, φούρνο ή πλάσμα. (Το πλάσμα είναι ένα αέριο αρκετά θερμό ώστε να περιέχει ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια.) Η μέτρηση του κάθε στοιχείου βασίζεται στο γεγονός ότι τα άτομα στην αέρια φάση απορροφούν ή εκπέμπουν υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία. Για τη μέτρηση των ιχνοστοιχείων σε ένα δόντι, μικρές ποσότητες του δοντιού εξαχνώνονται (μέσω θερμικής αποσύνθεσης) από έναν παλμό λέιζερ¹ και παρασύρονται μέσα στο πλάσμα. Το πλάσμα ιοντίζει ορισμένα από τα άτομα, τα οποία εισέρχονται στο φασματόμετρο μάζας που διαχωρίζει τα ιόντα βάσει των μαζών τους και μετρά την ποσότητά τους.

Στα δόντια υπάρχουν διάφορα στοιχεία λόγω της διατροφής ή της εισπνοής. Η παραπάνω εικόνα δείχνει το προφίλ των ιχνοστοιχείων που μετρήθηκαν με φασματομετρία μάζας ύστερα από θερμική αποσύνθεση και ιοντισμό πλάσματος της οδοντίνης των δοντιών ενός σύγχρονου ανθρώπου και κάποιου που έζησε στη Σκανδιναβία γύρω στο 1800. Οι διαφορές είναι εντυπωσιακές. Το παλιό δόντι περιέχει σημαντικές ποσότητες κασσιτέρου και βισμούθιου, στοιχεία που απουσιάζουν σχεδόν από το δόντι του σύγχρονου ατόμου. Το παλιό δόντι περιέχει επίσης περισσότερο μόλυβδο και αντιμόνιο από το σύγχρονο δόντι. Ο κασσίτερος και ο μόλυβδος είναι στοιχεία του κράματος που χρησιμοποιούσαν τότε για την κατασκευή δοχείων και εργαλείων μαγειρικής. Το βισμούθιο και το αντιμόνιο μπορεί επίσης να προέρχονται από το κράμα αυτό.

Ακόμα εντυπωσιακότερη είναι η πληθώρα μετάλλων σπάνιων γαιών (δυσπρόσιο, χόλμιο, έρβιο, θούλιο, υτέρβιο και λουτέκιο), αλλά και τα στοιχεία ταντάλιο, βολφράμιο, χρυσός, θόριο και ουράνιο, που υπάρχουν στο παλιό δόντι. Ορυκτά σπάνιων γαιών απαντούν στη Σκανδιναβία (στην πραγματικότητα πολλές σπάνιες γαίες ανακαλύφθηκαν εκεί), αλλά γιατί να τα χρησιμοποιούσαν; Προετοίμαζαν οι άνθρωποι φαγητό με αυτά; Εισέρχονταν με κάποιο τρόπο στην τροφική αλυσίδα;

Προφίλ με τις ιχνοποσότητες στοιχείων από δόντι σύγχρονου ανθρώπου και από άνθρωπο που έζησε στη Σκανδιναβία πριν από 200 χρόνια. [Από A. Cox, F. Keenan, M. Cooke, & J. Appleton, "Trace Element Profiling of Dental Tissues Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry," *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996, 354, 254.]



Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού ατομοποιεί ουσίες στους 6000 K.

Στην ατομική φασματοσκοπία, τα δείγματα εξαχνώνονται στους 2000-8000 K και αποσυντίθενται σε άτομα. Οι συγκεντρώσεις των ατόμων στην αέρια φάση μετρούνται μέσω της απορρόφησης ή της εκπομπής ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύ-

ματος. Λόγω της μεγάλης ευαισθησίας, της ικανότητας να διαχωρίζει ένα στοιχείο από κάποιο άλλο σε σύνθετα δείγματα, της ικανότητας να εκτελεί ταυτοχρόνως πολυστοιχειακές αναλύσεις και της ευκολίας αυτόματης ανάλυσης πολλών δειγμάτων, η ατομική φασματοσκοπία αποτελεί κύριο εργαλείο της αναλυτικής χημείας.²

Ο αναλύτης μπορεί να μετρηθεί σε επίπεδα από μέρη ανά εκατομμύριο (μg/g) ως μέρη ανά τρισεκατομμύριο (pg/g). Για την ανάλυση των κύριων συστατικών, το δείγμα πρέπει να αραιώνεται ώστε να μειωθεί η συγκέντρωση σε επίπεδα ppm. Όπως και στην ανάλυση των δοντιών, ιχνοποσότητες στοιχείων μπορούν να μετρηθούν άμεσα, χωρίς να πραγματοποιηθεί προσυγκέντρωση. Η ακρίβεια της ατομικής φασματοσκοπίας, συνήθως 1–2%, δεν είναι τόσο υψηλή όσο εκείνη ορισμένων υγρών χημικών μεθόδων. Η οργανολογία της είναι ακριβή, αλλά και ευρέως διαδεδομένη. Τα άγνωστα, τα πρότυπα και τα λευκά φορτώνονται σε έναν αυτόματο δειγματολήπτη, δίσκο που περιστρέφεται αυτόματα, μεταφέροντας τα δείγματα στο σημείο ανάλυσης ένα προς ένα. Το όργανο μπορεί να λειτουργεί επί πολλές ώρες χωρίς την ανάγκη ανθρώπινης παρέμβασης.

Προσυγκέντρωση: διαδικασία συγκέντρωσης ιχνοποσοτήτων αναλύτη σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, ικανές να αναλυθούν

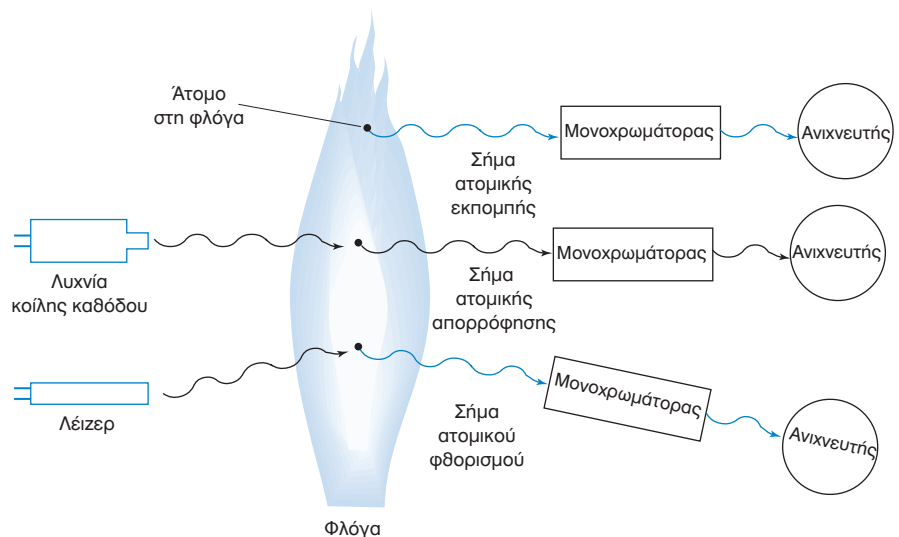
21-1 Επισκόπηση

Ας δούμε το πείραμα **ατομικής απορρόφησης** στο μέσο της Εικόνας 21-1.³ Στην Εικόνα 21-2, ένα υγρό δείγμα αναρροφάται σε φλόγα που η θερμοκρασία της είναι 2000–3000 K. Το υγρό εξατμίζεται και το στερεό υπόλειμμα **ατομοποιείται** (διασπάται σε άτομα) στη φλόγα, η οποία παίζει τον ρόλο της κυψελίδας ενός κανονικού φασματοφωτομέτρου. Το μήκος διαδρομής της φλόγας είναι περίπου 10 cm. Η *λυχνία κοίλης καθόδου* στα αριστερά της Εικόνας 21-2 έχει μια κάθοδο από σίδηρο. Όταν η κάθοδος βομβαρδίζεται με ιόντα Ne^+ ή Ar^+ υψηλής ενέργειας, τα διεγερμένα άτομα Fe εξαχνώνονται και εκπέμπουν φως με την ίδια συχνότητα με την οποία απορροφά ο Fe του αναλύτη στη φλόγα. Στη δεξιά πλευρά της Εικόνας 21-2, ένας ανιχνευτής μετρά την ένταση του φωτός που διέρχεται από τη φλόγα.

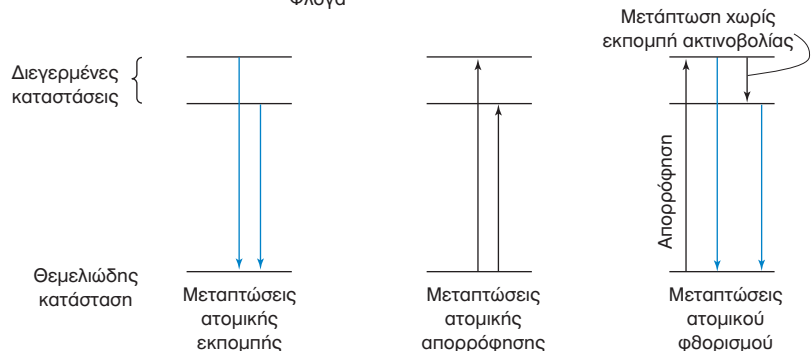
Μια σημαντική διαφορά μεταξύ ατομικής και μοριακής φασματοσκοπίας είναι το πλάτος των κορυφών απορρόφησης ή εκπομπής. Τα φάσματα των υγρών και των στερεών έχουν πλάτος ταινίας ~100 nm, όπως φαίνεται στις Εικόνες 18-7 και 18-14. Αντιθέτως, τα φάσματα των ατόμων στην αέρια φάση αποτελούνται από οξείες κο-

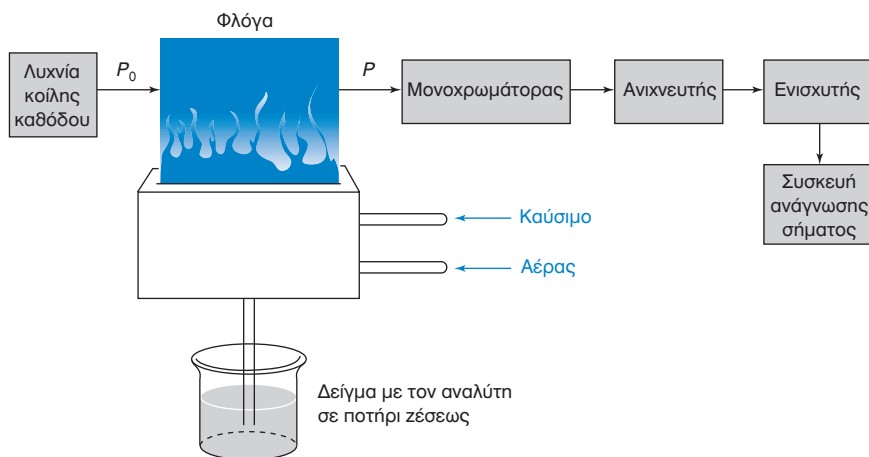
Τύποι ατομικής φασματοσκοπίας:

1. **απορρόφηση:** οξείες γραμμές απορροφώνται από λυχνία κοίλης καθόδου
2. **φθορισμός:** προέρχεται από απορρόφηση ακτινοβολίας λέιζερ
3. **εκπομπή:** προέρχεται από θερμικά διεγερμένες καταστάσεις



Εικόνα 21-1 Απορρόφηση, εκπομπή και φθορισμός ατόμων σε φλόγα. Στην ατομική απορρόφηση, άτομα απορροφούν μέρος του φωτός από την πηγή, ενώ το υπόλοιπο φως φθάνει στον ανιχνευτή. Η ατομική εκπομπή προέρχεται από άτομα που βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση λόγω της μεγάλης θερμικής ενέργειας της φλόγας. Για να παρατηρηθεί ατομικός φθορισμός, διεγείρονται άτομα από εξωτερική λυχνία ή λέιζερ. Ένα διεγερμένο άτομο μπορεί να μετακινηθεί σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση και να εκπέμψει ακτινοβολία.



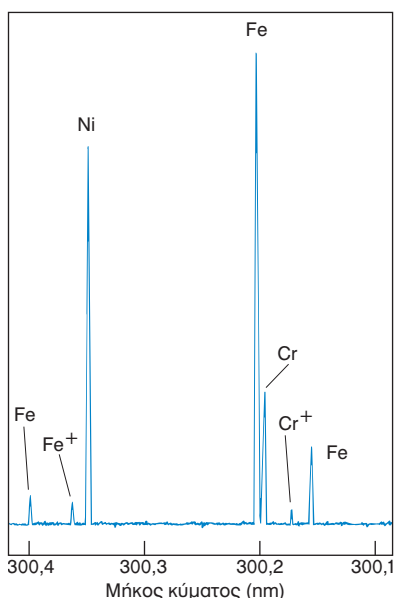


Εικόνα 21-2 Πείραμα ατομικής απορρόφησης. Όπως στην Εικόνα 18-4, διαπερατότητα = $T = P/P_0$ και απορρόφηση = $A = -\log T$. Στην πράξη, το P_0 είναι η ένταση της ακτινοβολίας που φθάνει στον ανιχνευτή όταν δεν πηγαίνει δείγμα στη φλόγα και P είναι η μετρούμενη ένταση ακτινοβολίας όταν υπάρχει δείγμα.

ρυφές με πλάτος $\sim 0,001$ nm (Εικόνα 21-3). Οι γραμμές είναι τόσο οξείες, ώστε συνήθως υπάρχει ελάχιστη αλληλεπικάλυψη μεταξύ των φασμάτων των διαφορετικών στοιχείων στο ίδιο δείγμα. Έτσι, ορισμένα όργανα είναι σε θέση να μετρούν ταυτόχρονα περισσότερα από 70 στοιχεία. Όπως θα δούμε παρακάτω, οι οξείες κορυφές απορρόφησης του αναλύτη απαιτούν να έχει και η πηγή οξείες κορυφές.

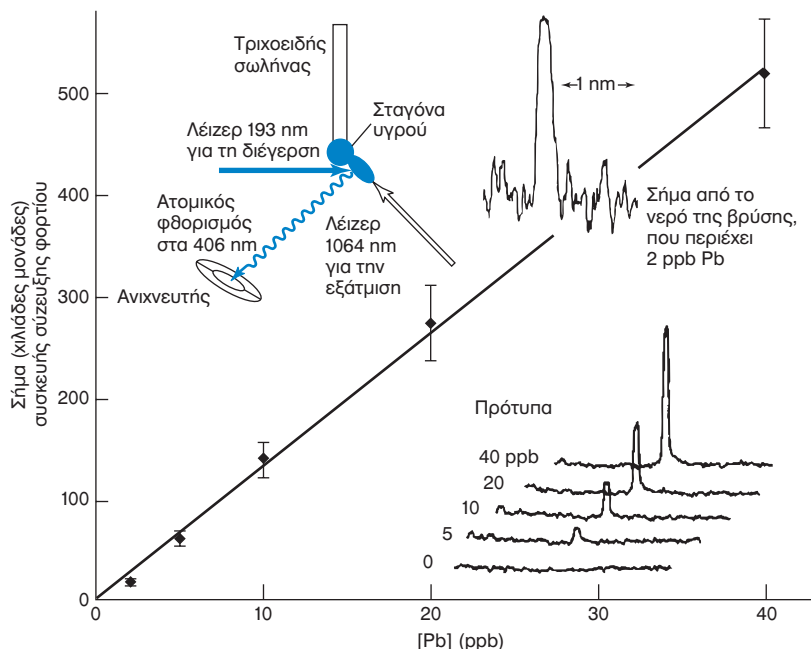
Η Εικόνα 21-1 δείχνει επίσης ένα πείραμα **ατομικού φθορισμού**. Τα άτομα στη φλόγα ακτινοβολούνται από ένα λέιζερ για να διεγερθούν σε υψηλότερες ηλεκτρονιακές καταστάσεις, απ' όπου μπορούν να επανέλθουν στη θεμελιώδη κατάσταση μέσω φθορισμού. Η Εικόνα 21-4 δείχνει τον ατομικό φθορισμό από 2 ppb μολύβδου σε νερό της βρύσης. Ο ατομικός φθορισμός μπορεί να είναι χίλιες φορές πιο ευαίσθητος από την ατομική απορρόφηση, αλλά η οργανολογία ατομικού φθορισμού δεν είναι ευρέως διαδεδομένη. Μια σημαντική εφαρμογή του ατομικού φθορισμού είναι η ανάλυση του υδραργύρου (Πλαίσιο 21-1).

Ο φθορισμός είναι πιο ευαίσθητος από την απορρόφηση, διότι μπορούμε να παρακολουθούμε ένα ασθενές σήμα φθορισμού πίσω από μαύρο υπόβαθρο. Στην απορρόφηση, προσπαθούμε να εντοπίσουμε μικρές διαφορές σε μεγάλες ποσότητες φωτός που φθάνουν στον ανιχνευτή.



Εικόνα 21-3 Μέρος του φάσματος εκπομπής μιας λυχνίας κοίλης καθόδου από χάλυβα, που δείχνει τις γραμμές από τα άτομα Fe, Ni και Cr, και τις ασθενείς γραμμές από τα ιόντα Cr^+ και Fe^+ . Η διακριτική ικανότητα του μονοχρωμάτορα είναι 0,001 nm, η οποία είναι συγκρίσιμη με τα πραγματικά πλάτη των γραμμών.

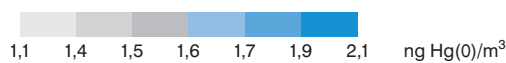
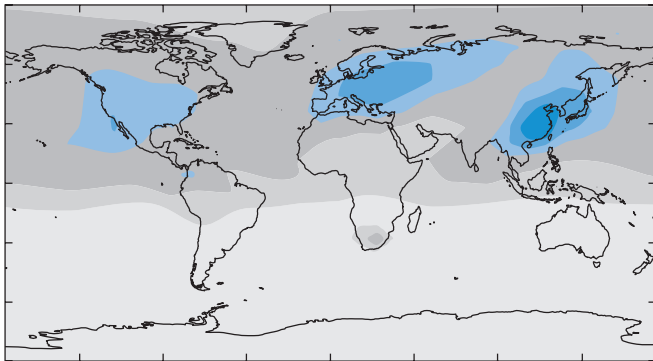
[Από A. P. Thorne, "Fourier Transform Spectrometry in the Ultraviolet," *Anal. Chem.* **1991**, 63, 57A.]



Εικόνα 21-4 Ατομικός φθορισμός από Pb στα 405,8 nm. Νερό που περιέχει μέρη στο δισεκατομμύριο (ppb) κολοειδούς $PbCO_3$ εξέρχεται από τριχοειδή στήλη και εκτίθεται σε παλμό λέιζερ 6 ns, με ακτίνα στα 1064 nm εστιασμένη στη σταγόνα. Αυτός ο παλμός δημιουργεί ένα νέφος ατμού που κινείται προς το λέιζερ. Μετά από 2,5 μs , το νέφος εκτίθεται σε παλμό λέιζερ στα 193 nm, παράγοντας διεγερμένα άτομα Pb που ο φθορισμός τους μετρείται επί 0,1 μs με οπτικό σύστημα που έχει διακριτική ικανότητα 0,2 nm. Η εικόνα δείχνει μια καμπύλη βαθμονόμησης κατασκευασμένη με πρότυπα κολοειδούς $PbCO_3$ και το σήμα από νερό βρύσης που περιέχει 2 ppb Pb. [Από S. K. Ho & N. H. Cheung, "Sub-Part-per-Billion Analysis of Aqueous Lead Colloids by ArF Laser Induced Atomic Fluorescence," *Anal. Chem.* **2005**, 77, 193.]

Πλαίσιο 21-1 Ανάλυση υδραργύρου με ατομικό φθορισμό ψυχρού ατμού

Ο υδράργυρος είναι ένας πτητικός τοξικός ρυπαντής. Ο χάρτης δείχνει συγκεντρώσεις Hg(0) στον αέρα κοντά στην επιφάνεια της Γης. Ο υδράργυρος απαντά επίσης ως Hg(II)(aq) στα σύννεφα και σε σωματίδια της ατμόσφαιρας. Περίπου τα



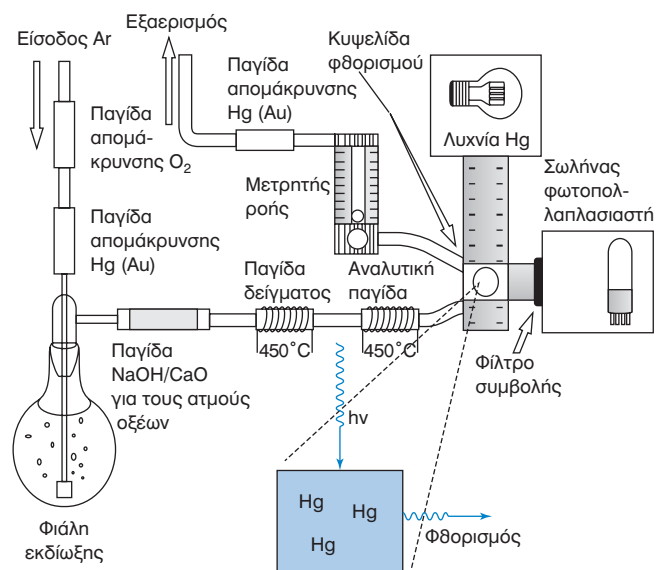
Παγκόσμια ετήσια μέση επιφανειακή συγκέντρωση Hg(0). [Από C. Seigneur, K. Vijayaraghavan, P. Karamchandani, & C. Scott, "Global Source Attribution of Mercury Deposition in the United States," *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 555.]

2/3 του ατμοσφαιρικού υδραργύρου προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως είναι η καύση του λιθάνθρακα, η αποτέφρωση απορριμμάτων και η παραγωγή Cl₂ μέσω της χλωροαλκαλικής μεθόδου (Πρόβλημα 17-7).

Μια ευαίσθητη μέθοδος για τη μέτρηση του υδραργύρου σε μήτρες όπως το νερό, το χόμα και τα ψάρια παράγει Hg(g), ο οποίος μετρείται με ατομική απορρόφηση ή φθορισμό. Για τα περισσότερα περιβαλλοντικά δείγματα, υπάρχουν όργανα που εκτελούν αυτόματα τη χώνευση και την ανάλυση.⁴ Για την ανάλυση νερού με μια πρότυπη μέθοδο, αρχικά όλος ο υδράργυρος οξειδώνεται σε Hg(II) με BrCl, όπως στη φιάλη εκδιώξεως στο σχήμα. Τα αλογόνα ανάγονται από υδροξυλαμίνη (NH₂OH) και ο Hg(II) ανάγεται σε Hg(0) με SnCl₂. Ο Hg(0) εκδιώκεται από το διάλυμα με καθαρό Ar ή N₂. Ο Hg(0) συλλέγεται σε θερμοκρασία δωματίου στην παγίδα του δείγματος,

η οποία περιέχει άμμο διοξειδίου του πυριτίου καλυμμένη με χρυσό. Ο Hg δεσμεύεται από τον Au, ενώ τα υπόλοιπα αέρια περνούν από το σύστημα. Στη συνέχεια, η παγίδα του δείγματος θερμαίνεται στους 450°C για να αποδεσμεύσει τον Hg(g), ο οποίος παγιδεύεται στην αναλυτική παγίδα σε θερμοκρασία δωματίου. Χρησιμοποιούνται δύο παγίδες, ώστε να απομακρύνονται όλες οι αέριες ακαθαρσίες πριν την ανάλυση. Κατόπιν ο Hg(g) αποδεσμεύεται από την αναλυτική παγίδα με θέρμανση και ρέει στην κυψελίδα φθορισμού. Η ένταση του φθορισμού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις αέριες ακαθαρσίες που αποσβένουν την εκπομπή του Hg.

Το κατώτερο όριο ποσοτικοποίησης είναι ~0,5 ng/L (μέρη ανά τρισεκατομμύριο). Για τη μέτρηση τόσο μικρών ποσοτήτων απαιτείται μεγάλη προσοχή σε κάθε βήμα της ανάλυσης, για την αποφυγή επιμολύνσεων. Ο υδράργυρος από το amalgama στα σφραγίσματα δοντιών των αναλυτών μπορεί να επιμολύνει τα δείγματα μέσω της αναπνοής.



Ανάλυση υδραργύρου βασισμένη στη Μέθοδο 1631 της Υπηρεσίας Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ.

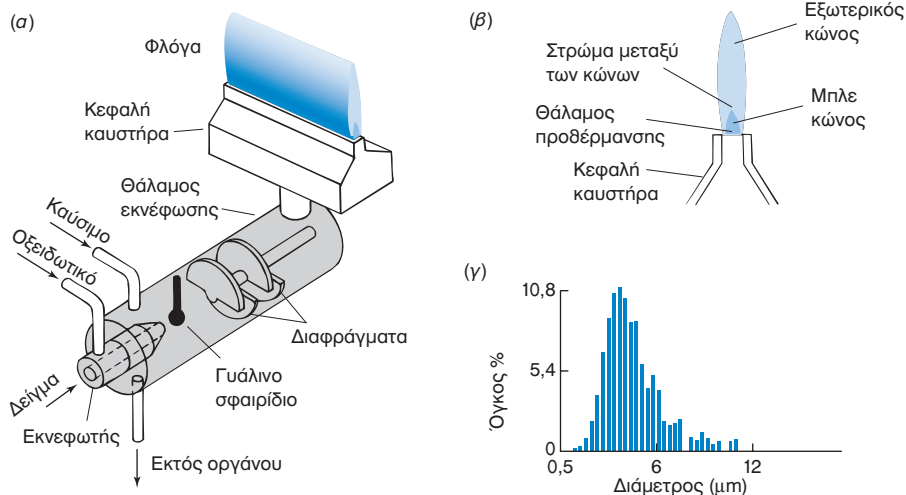
Αντιθέτως, η **ατομική εκπομπή** (Εικόνα 21-1) χρησιμοποιείται ευρέως.⁵ Οι συγκρούσεις στο πολύ θερμό πλάσμα διεγείρουν τα άτομα σε υψηλότερες ηλεκτρονικές καταστάσεις, από τις οποίες αυτά μπορούν να εκπέμψουν φωτόνια και να επιστρέψουν σε χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις. Δεν απαιτείται λυχνία. Η ένταση της εκπομπής είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση του στοιχείου στο δείγμα. Η εκπομπή από άτομα στο πλάσμα είναι πλέον η κύρια μορφή ατομικής φασματοσκοπίας.

21-2 Ατομοποίηση: Φλόγες, φούρνοι και πλάσματα

Στην ατομική φασματοσκοπία, ο αναλύτης **ατομοποιείται** στη φλόγα, σε ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο ή σε πλάσμα. Οι φλόγες χρησιμοποιούνταν επί δεκαετίες, αλλά έχουν πλέον αντικατασταθεί από το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα και τον φούρνο γραφίτη. Η παρουσίαση αρχίζει με τις φλόγες, διότι υπάρχουν ακόμη στα εκπαιδευτικά εργαστήρια.

Φλόγες

Τα περισσότερα φασματόμετρα φλόγας χρησιμοποιούν έναν **καυστήρα προανάμειξης**, όπως αυτόν της Εικόνας 21-5, στον οποίο το καύσιμο, το οξειδωτικό και το δείγμα αναμειγνύονται πριν την εισαγωγή τους στη φλόγα. Το διάλυμα του δείγματος εισέρχεται στον **πνευματικό εκνεφωτή** μέσω της γρήγορης ροής οξειδωτικού (συνήθως αέρα) από το άκρο του τριχοειδούς του δείγματος. Το υγρό διασπάται σε πολύ λεπτά σταγονίδια καθώς



Εικόνα 21-5 (α) Καυστήρας προανάμειξης. (β) Αποψη του άκρου της φλόγας. Η οξισμή του καυστήρα έχει πλάτος περίπου 0,5 mm. (γ) Κατανομή του μεγέθους των σταγονιδίων που παράγονται από συγκεκριμένο εκνεφωτή. [Από R. H. Clifford, I. Ishii, A. Montaser, & G. A. Meyer, "Droplet-Size and Velocity Distributions of Aerosols from Commonly Used Nebulizers," *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 390.]

εξέρχεται από τον τριχοειδή. Τα σταγονίδια κατευθύνονται σε ένα γυάλινο σφαιρίδιο, πάνω στο οποίο διασπώνται σε ακόμη μικρότερα σωματίδια. Ο σχηματισμός μικρών σταγόνων ονομάζεται **εκνέφωση**. Το λεπτόκοκκο αιώρημα υγρού (ή στερεού) σε ένα αέριο ονομάζεται **αερόλυμα**. Ο εκνεφωτής δημιουργεί ένα αερόλυμα από το υγρό δείγμα. Οι σταγόνες, το οξειδωτικό και το καύσιμο ρέουν μέσω διαφραγμάτων που επιταχύνουν τη μείξη και εμποδίζουν τις μεγάλες σταγόνες υγρού. Η περίσσεια του υγρού συλλέγεται στο κάτω μέρος του θαλάμου εκνέφωσης και ρέει εκτός του οργάνου. Το αερόλυμα που φθάνει στη φλόγα περιέχει μόνο το 5% περίπου του αρχικού δείγματος.

Συνηθέστερος συνδυασμός καυσίμου-οξειδωτικού είναι το ακετυλένιο με αέρα, συνδυασμός που παράγει φλόγα με θερμοκρασία 2400–2700 K (Πίνακας 21-1). Εάν απαιτείται πιο θερμή φλόγα για την ατομοποίηση στοιχείων με μεγάλο σημείο ζέσεως (ονομάζονται και *πυρίμαχα* στοιχεία), τότε χρησιμοποιείται ο συνδυασμός ακετυλένιο-υποξείδιο του αζώτου. Στο προφίλ της φλόγας στην Εικόνα 21-5β, το αέριο που εισέρχεται στον θάλαμο προθέρμανσης θερμαίνεται επαγωγικά και με ακτινοβολία από την κύρια ζώνη αντίδρασης (τον μπλε κώνο στη φλόγα). Η καύση ολοκληρώνεται στον εξωτερικό κώνο, όπου ο περιβάλλον αέρας αναρροφάται μέσα στη φλόγα. Οι φλόγες εκπέμπουν φως το οποίο πρέπει να αφαιρείται από το σήμα, ώστε να υπολογιστεί η απόκριση από τον αναλύτη.

Πίνακας 21-1 Μέγιστες θερμοκρασίες φλόγας

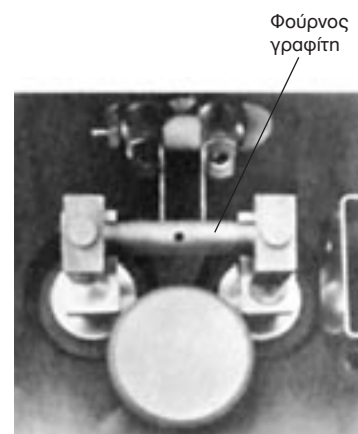
Καύσιμο	Οξειδωτικό	Θερμοκρασία (K)
Ακετυλένιο, HC≡CH	Αέρας	2400–2700
Ακετυλένιο	Υποξείδιο του αζώτου, N ₂ O	2900–3100
Ακετυλένιο	Οξυγόνο	3300–3400
Υδρογόνο	Αέρας	2300–2400
Υδρογόνο	Οξυγόνο	2800–3000
Δικυάνιο, N≡C—C≡N	Οξυγόνο	4800

Τα σταγονίδια εξατμίζονται καθώς εισέρχονται στη φλόγα: στη συνέχεια εξατμίζεται και το στερεό υπόλειμμα, και διασπάται σε άτομα. Πολλά στοιχεία σχηματίζουν οξειδία και υδροξείδια στον εξωτερικό κώνο. Τα μόρια δεν έχουν το ίδιο φάσμα με τα άτομα, επομένως το σήμα από τα άτομα ελαττώνεται. Τα μόρια έχουν επίσης πλατιές ζώνες εκπομπής, οι οποίες πρέπει να αφαιρεθούν από τις οξείες κορυφές εκπομπής των ατόμων. Εάν η φλόγα είναι πλούσια σε καύσιμο («πλούσια» φλόγα), η περίσσεια άνθρακα τείνει να αναγάγει τα μεταλλικά οξειδία και υδροξείδια, και έτσι αυξάνει την ευαισθησία. Μια «φτωχή» φλόγα, με περίσσεια οξειδωτικού, φθάνει σε υψηλότερη θερμοκρασία. Τα διάφορα στοιχεία απαιτούν διαφορετική φλόγα, «πλούσια» ή «φτωχή», για να επιτευχθεί η βέλτιστη ανάλυσή τους. Το ύψος στη φλόγα στο οποίο παρατηρείται η μέγιστη ατομική εκπομπή ή απορρόφηση εξαρτάται από το στοιχείο και από τις ταχύτητες ροής του δείγματος, του καυσίμου και του οξειδωτικού.⁶

Φούρνοι⁷

Ένας ηλεκτρικά θερμαινόμενος **φούρνος γραφίτη** είναι πιο ευαίσθητος από τη φλόγα και απαιτεί μικρότερη ποσότητα δείγματος. Στον φούρνο εισάγονται, μέσω της οπής που φαίνεται στο κέντρο της Εικόνας 21-6, από 1 έως 100 μL δείγματος. Το φως από τη

Οι οργανικοί διαλύτες με επιφανειακή τάση μικρότερη από εκείνη του νερού είναι ιδεώδεις στην ατομική φασματοσκοπία, διότι σχηματίζουν μικρότερες σταγόνες, άρα επιτυγχάνεται καλύτερη ατομοποίηση.



Εικόνα 21-6 Ένας ηλεκτρικά θερμαινόμενος φούρνος γραφίτη για φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (μήκους ~38 mm, σε αυτή την περίπτωση). [Ευγενική παραχώρηση από Instrumentation Laboratory, Wilmington, MA.]

Οι φούρνοι προσφέρουν αυξημένη ευαισθησία και απαιτούν λιγότερο δείγμα απ' ό,τι οι φλόγες.

λυχνία κοίλης καθόδου διαπερνά τα παράθυρα στα άκρα του σωλήνα γραφίτη. Για να αποφευχθεί η οξείδωση του γραφίτη, αέριο Ar διέρχεται συνεχώς πάνω από τον φούρνο, ενώ η μέγιστη θερμοκρασία δεν πρέπει να ξεπερνά τους 2550°C, και αυτή για όχι πάνω από 7 s.

Στη φασματοσκοπία φλόγας, ο χρόνος παραμονής του αναλύτη στο οπτικό παράθυρο είναι <1 s, μια και αυτός διαφεύγει μέσω της φλόγας. Ένας φούρνος γραφίτη περιορίζει το ατομοποιημένο δείγμα στο οπτικό παράθυρο για αρκετά δευτερόλεπτα, με αποτέλεσμα να αυξάνεται αναλόγως και η ευαισθησία. Ενώ για την ανάλυση σε φλόγα απαιτούνται τουλάχιστον 1–2 mL δείγματος, για τον φούρνο χρειάζεται μόλις 1 μL. Η πιστότητα δεν μπορεί να είναι καλύτερη από 5–10% όταν γίνεται εισαγωγή του δείγματος με το χέρι, όμως η αυτόματη εισαγωγή τη μειώνει στο ~1%.

Όταν εισάγεται το δείγμα, η σταγόνα πρέπει να έρχεται σε επαφή με τον πυθμένα του φούρνου και να μένει σε όσο το δυνατόν μικρότερη επιφάνεια (Εικόνα 21-7α). Εάν το δείγμα εισαχθεί πολύ ψηλά (Εικόνα 21-7β), τινάζεται και διασκορπίζεται, κάτι που οδηγεί σε κακή αναπαραγωγιμότητα. Στη χειρότερη περίπτωση, η σταγόνα παραμένει στο άκρο της πιπέτας και τελικά επικάθεται γύρω από την οπή του εισαγωγέα, όταν η πιπέτα βγει έξω.

Συγκριτικά με τις φλόγες, στους φούρνους χρειάζεται περισσότερη εμπειρία για να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες ανάλυσης για κάθε τύπο δείγματος. Ο φούρνος θερμαίνεται σε τρία ή και περισσότερα στάδια, για τη σωστή ατομοποίηση του δείγματος. Για τη μέτρηση του Fe στην πρωτεΐνη φερριτίνη, 10 μL δείγματος που περιέχουν ~0,1 ppm Fe εισάγονται στον φούρνο στους ~90°C. Ο φούρνος είναι προγραμματισμένος να ξηραίνει το δείγμα στους 125°C επί 20 s, αφαιρώντας τον διαλύτη. Η ξήρανση ακολουθείται από *απανθράκωση* επί 60 s στους 1400°C, για να καταστραφεί η οργανική ύλη. Η *απανθράκωση* ονομάζεται και *πυρόλυση*, που σημαίνει διάσπαση με θέρμανση. Η *απανθράκωση* παράγει καπνό ο οποίος μπορεί να παρεμποδίζει τη μέτρηση του Fe. Μετά την *απανθράκωση*, το δείγμα ατομοποιείται στους 2100°C επί 10 s. Η απορρόφηση φθάνει σε μια μέγιστη τιμή και κατόπιν μειώνεται, καθώς ο Fe εξατμίζεται από τον φούρνο. Το αναλυτικό σήμα είναι η ολοκλήρωση της απορρόφησης ως προς τον χρόνο, κατά τη διάρκεια της ατομοποίησης. Μετά την ατομοποίηση, ο φούρνος θερμαίνεται στους 2500°C επί 3 s, για καθαρισμό από τυχόν υπολείμματα.

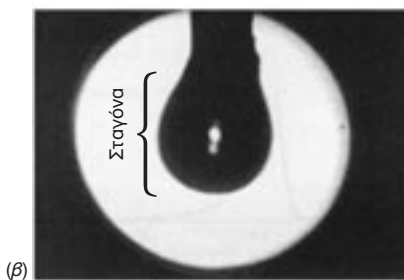
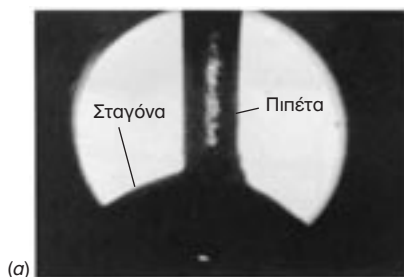
Ο φούρνος ξεπλένεται με Ar ή N₂ κατά τη διάρκεια όλων των βημάτων, πέραν εκείνου της ατομοποίησης, για την απομάκρυνση των πτητικών ουσιών. Η ροή του αερίου σταματά κατά τη διάρκεια της ατομοποίησης, ώστε να μην παρασυρθεί το δείγμα εκτός φούρνου. Κατά την ανάπτυξη μιας μεθόδου για ένα νέο είδος δείγματος, είναι σημαντικό να καταγράφεται το σήμα σε σχέση με τον χρόνο, διότι σημαντικό σήμα μπορεί να παρατηρείται από τον καπνό κατά τη διάρκεια της *απανθράκωσης* και από την ακτινοβολία του πολύ θερμού φούρνου στο τέλος της ατομοποίησης. Ένας καλός αναλυτής μπορεί να ξεχωρίζει ποιο σήμα προέρχεται από το δείγμα, ώστε να ολοκληρώνεται η σωστή κορυφή.

Ο φούρνος στην Εικόνα 21-8α είναι καλύτερος από έναν απλό φούρνο γραφίτη. Το δείγμα εισάγεται σε πλακίδιο που θερμαίνεται μέσω ακτινοβολίας από τα τοιχώματα του φούρνου, και έτσι η θερμοκρασία του ακολουθεί εκείνη των τοιχωμάτων. Ο αναλύτης δεν εξατμίζεται μέχρι να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία των τοιχωμάτων (Εικόνα 21-8β). Σε σταθερή θερμοκρασία φούρνου, το εμβαδόν κάτω από την κορυφή απορρόφησης στην Εικόνα 21-8β αποτελεί μέτρο της συγκέντρωσης του αναλύτη. Μια ταχύτητα θέρμανσης 2000 K/s προκαλεί γρήγορη διάσπαση των μορίων και αυξάνει τη συγκέντρωση των ελεύθερων ατόμων στον φούρνο.

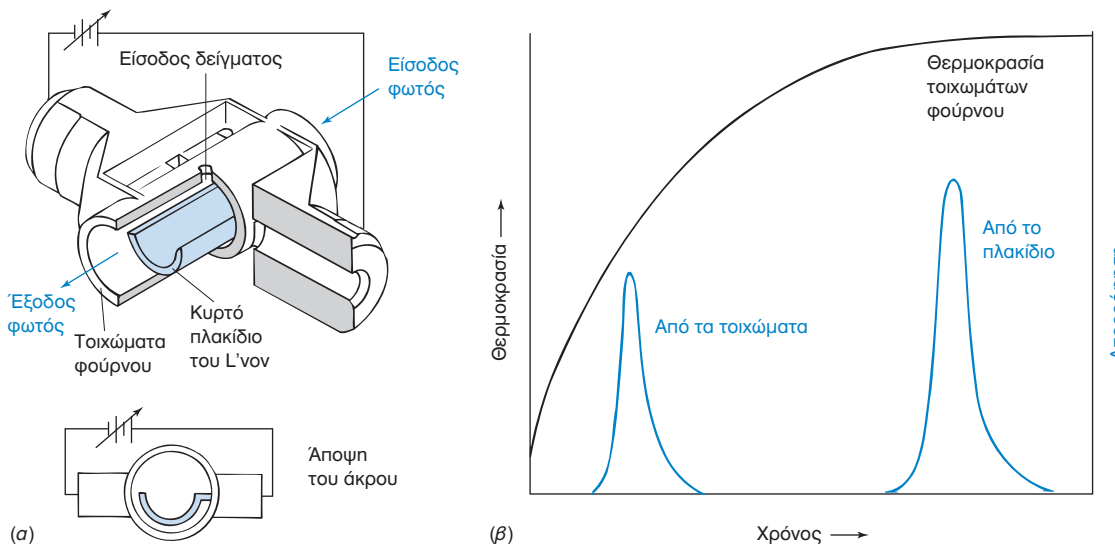
Ο φούρνος στην Εικόνα 21-8α θερμαίνεται *εγκάρσια* (από πλευρά σε πλευρά), ώστε να επιτευχθεί σχεδόν ομοιόμορφη θερμοκρασία σε όλο τον φούρνο. Οι φούρνοι με *διαμήκη* θέρμανση (από τη μια άκρη στην άλλη), έχουν μεγαλύτερη θερμοκρασία στο κέντρο απ' ό,τι στα άκρα. Ατομα από το κεντρικό τμήμα συγκεντρώνονται στα άκρα, όπου μπορούν να εξαιρεθούν κατά την ανάλυση του επόμενου δείγματος. Η παρεμπόδιση από προηγούμενα δείγματα ονομάζεται *φαινόμενο μνήμης* και είναι μειωμένη σε έναν φούρνο εγκάρσιας θέρμανσης. Για περαιτέρω μείωση του φαινομένου, ο συνήθης γραφίτης καλύπτεται από πυκνό στρώμα *πυρολυτικού γραφίτη*, ο οποίος σχηματίζεται από τη θερμική αποσύνθεση οργανικών ατμών. Το στρώμα καλύπτει τον σχεδόν πορώδη γραφίτη, εμποδίζοντας την προσρόφηση ξένων ατόμων.

Το δείγμα μπορεί να *προσυγκεντρώνεται* με την εισαγωγή και εξατμίση πολλών μικρών τμημάτων δείγματος στον φούρνο γραφίτη πριν την ανάλυση.⁸ Για τη μέτρηση ιχνοποσοτήτων As σε πόσιμο νερό, 30 μL δείγματος νερού μαζί με τον τροποποιητή μήτρας εισάγονται και εξατμίζονται στον φούρνο. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται πέντε φορές, ώστε ο τελικός όγκος του δείγματος που προστίθεται να εί-

Πρώτα πρέπει να επιλεγούν οι σωστοί χρόνοι και θερμοκρασίες για κάθε στάδιο ανάλυσης. Όταν ολοκληρωθεί το πρόγραμμα, μπορεί να εφαρμόζεται σε πολλά παρόμοια δείγματα.



Εικόνα 21-7 (α) Ο σωστός τρόπος εισαγωγής δείγματος σε φούρνο γραφίτη είναι η τοποθέτηση σταγόνας μικρού όγκου στον πυθμένα του φούρνου. (β) Εάν το δείγμα πέσει από ψηλά, τινάζεται στα τοιχώματα, με αποτέλεσμα μειωμένη πιστότητα. [Από P. K. Booth, "Improvements in Method Development for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry," *Am. Lab.* February 1995, p. 48X.]



ναί 180 μL . Το όριο ανίχνευσης για το As είναι 0,3 $\mu\text{g/L}$ (μέρη στο δισεκατομμύριο). Χωρίς την προσυγκέντρωση, το όριο ανίχνευσης θα ήταν 1,8 $\mu\text{g/L}$. Αυτή η αύξηση στο όριο ανίχνευσης είναι πολύ σημαντική, διότι το As θεωρείται επικίνδυνο για την υγεία ακόμα και σε λίγα μέρη στο δισεκατομμύριο.

Στα όργανα με φούρνο χρησιμοποιούνται συνήθως υγρά δείγματα. Ωστόσο, μπορεί να γίνει και άμεση εισαγωγή στερεού δείγματος, χωρίς προκατεργασία (Εικόνα 21-9). Για παράδειγμα, ιχνοποσότητες ακαθαρσιών στη σκόνη βολφραμίου που χρησιμοποιείται για την κατασκευή βιομηχανικών συσκευιών μπορούν να αναλυθούν ζυγίζοντας 0,1 με 100 mg σκόνης σε πλακίδιο γραφίτη.⁹ Το πλακίδιο μεταφέρεται στον φούρνο, όπου θερμαίνεται στους 2600°C για να ατομοποιηθούν οι ακαθαρσίες, όχι όμως και το βολφράμιο, το οποίο τήκεται στους 3410°C. Ύστερα από μερικούς κύκλους, το βολφράμιο αφαιρείται από το πλακίδιο του γραφίτη, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί έως και 400 φορές. Επειδή αναλύεται πολύ περισσότερο δείγμα, όταν χρησιμοποιείται στερεό αντί για υγρό, το όριο ανίχνευσης για ιχνοποσότητες προσμείξεων μπορεί να είναι μέχρι και 100 φορές χαμηλότερο από εκείνο που επιτυγχάνεται με τα υγρά δείγματα. Για παράδειγμα, ο Zn μπορεί να ανιχνεύεται σε επίπεδα έως και 10 $\mu\text{g/g}$ (10 μέρη στο τρισεκατομμύριο) όταν αναλύονται 100 mg βολφραμίου. Οι καμπύλες βαθμονόμησης λαμβάνονται εισάγοντας πρότυπα διαλύματα των ουσιών και αναλύοντάς τα όπως και τα κανονικά υγρά δείγματα. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από την ανάλυση στερεών δειγμάτων ιχνοστοιχείων συμφωνούν με εκείνα που λαμβάνονται ύστερα από πολύ κοπιαστική διαλυτοποίηση των δειγμάτων. Άλλα στερεά που έχουν αναλυθεί με άμεση εισαγωγή στερεού είναι ο γραφίτης, το καρβίδιο του πυριτίου, το τσιμέντο και ιζήματα ποταμών.¹⁰

Τροποποιητές μήτρας για φούρνους

Οτιδήποτε υπάρχει στο δείγμα, πέραν του αναλύτη, ονομάζεται **μήτρα**. Ιδανικά, η μήτρα αποσυντίθεται και εξατμίζεται κατά τη διαδικασία της απανθράκωσης. Ο **τροποποιητής μήτρας** είναι μια ουσία που προστίθεται στο δείγμα για να μειωθεί η απώλεια του αναλύτη κατά την απανθράκωση, κάνοντας τη μήτρα περισσότερο πτητική, ή τον αναλύτη λιγότερο πτητικό.

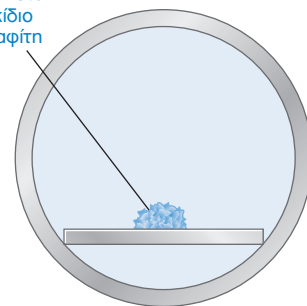
Ο τροποποιητής μήτρας νιτρικό αμμώνιο μπορεί να προστεθεί στο θαλασσινό νερό για να αυξηθεί η πτητικότητα του NaCl της μήτρας. Η Εικόνα 21-10α δείχνει το προφίλ θέρμανσης ενός φούρνου γραφίτη που χρησιμοποιείται για την ανάλυση Mn σε θαλασσινό νερό. Όταν διάλυμα NaCl 0,5 M εισάγεται σε αυτό το προφίλ θέρμανσης, παρατηρούνται σήματα στο μήκος κύματος ανάλυσης του Mn (Εικόνα 21-10β). Μεγάλο μέρος της μετρούμενης απορρόφησης μπορεί να προέρχεται από την οπτική σκέδαση, λόγω του καπνού που παράγεται από το θερμαινόμενο NaCl. Η απορρόφηση στα αρχικά στάδια ατομοποίησης παρεμποδίζει τη μέτρηση του Mn. Η προσθήκη NH_4NO_3 στο δείγμα, στην Εικόνα 21-10γ, μειώνει τις κορυφές απορρόφησης της μήτρας. Το NH_4NO_3 και το NaCl παράγουν NH_4Cl και NaNO_3 , τα οποία εξατμίζονται χωρίς να δημιουργούν καπνό.

Το $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ προστίθεται στο θαλασσινό νερό ως τροποποιητής μήτρας για να μειώσει την πτητικότητα του αναλύτη Sb. Απουσία τροποποιητή, το 90% του Sb χάνεται κατά τη διάρκεια απανθράκωσης στους 1250°C. Με τον τροποποιητή, η

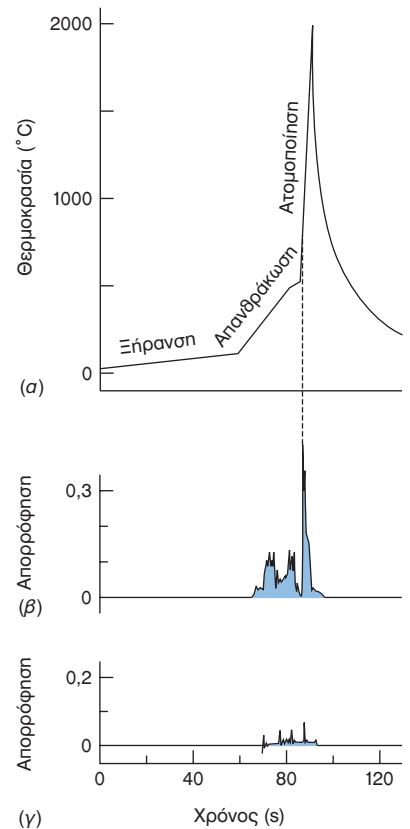
Εικόνα 21-8 (α) Ο εγκάρσιος θερμαινόμενος φούρνος γραφίτη διατηρεί σχεδόν σταθερή θερμοκρασία σε όλο του το μήκος, μειώνοντας έτσι το φαινόμενο μνήμης από τα προηγούμενα δείγματα. Το πλακίδιο του Λ'νον θερμαίνεται ομοιόμορφα με ακτινοβολία από τα εξωτερικά τοιχώματα, και όχι μέσω επαγωγής. Το πλακίδιο προσδένεται στα τοιχώματα μέσω μιας μικρής σύνδεσης που δεν φαίνεται στην εικόνα.

[Ευγενική παραχώρηση από Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT.] (β) Προφίλ θέρμανσης που συγκρίνουν την εξάτμιση του αναλύτη από τα τοιχώματα και από το πλακίδιο. [Από W. Slavin, "Atomic Absorption Spectroscopy," *Anal. Chem.* 1982, 54, 685A.]

Στερεό δείγμα που ζυγίζεται σε πλακίδιο από γραφίτη



Εικόνα 21-9 Άμεση δειγματοληψία στερεού που δείχνει το πίσω άκρο του φούρνου.

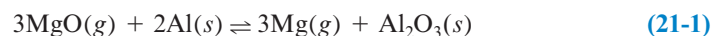


Εικόνα 21-10 Μείωση παρεμποδίσεων με τη χρήση τροποποιητή μήτρας. (α) Προφίλ θερμοκρασίας φούρνου γραφίτη για την ανάλυση Mn σε θαλασσινό νερό. (β) Προφίλ απορρόφησης όταν 10 μL καθαρού NaCl 0,5 M θερμαίνονται σύμφωνα με το θερμοκρασιακό προφίλ στο γράφημα α. Η απορρόφηση μετρείται στο μήκος κύματος του Mn στα 279,5 nm, με εύρος ζώνης 0,5 nm. (γ) Μείωση της απορρόφησης από 10 μL NaCl 0,5 M και 10 μL 50% κατά βάρος NH_4NO_3 τροποποιητή μήτρας. [Από M. N. Quigley & F. Vernon, "Matrix Modification Experiment for Electrothermal Atomic Absorption Spectrophotometry," J. Chem. Ed. 1996, 73, 980.]

μήτρα του θαλασσινού νερού εξατμίζεται σε μεγάλο βαθμό στους 1400°C, χωρίς απώλεια Sb.¹¹

Όταν χρησιμοποιείται φούρνος γραφίτη, είναι σημαντική η παρακολούθηση του σήματος απορρόφησης σε σχέση με τον χρόνο, όπως συμβαίνει στην Εικόνα 21-10β. Τα σχήματα των κορυφών βοηθούν στη σωστή ρύθμιση του χρόνου και της θερμοκρασίας για κάθε βήμα, ώστε να λαμβάνεται καθαρό σήμα από τον αναλύτη. Επίσης, οι φούρνοι γραφίτη έχουν περιορισμένο χρόνο ζωής. Η υποβάθμιση του σχήματος της κορυφής ή η μεταβολή της κλίσης της καμπύλης βαθμονόμησης υποδεικνύουν την ανάγκη αλλαγής του φούρνου.

Ο τροποποιητής μήτρας $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ αυξάνει τη θερμοκρασία ατομοποίησης του Al.¹² Σε μεγάλες θερμοκρασίες, το $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ αποικοδομείται σε $\text{MgO}(\text{g})$ και το Al μετατρέπεται σε Al_2O_3 . Σε ακόμα μεγαλύτερες θερμοκρασίες, το Al_2O_3 αποικοδομείται σε Al και O, και το Al εξατμίζεται. Η εξάτμιση του Al μειώνεται από το $\text{MgO}(\text{g})$ μέσω της αντίδρασης

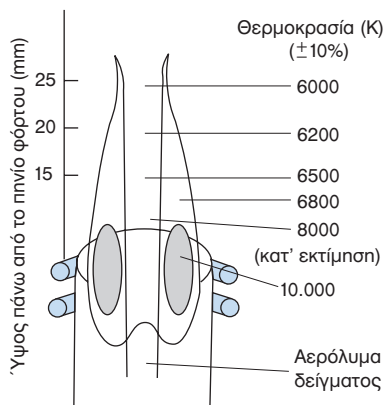


Όταν το MgO έχει εξατμιστεί, η Αντίδραση 21-1 σταματά και το Al_2O_3 αποικοδομείται και εξατμίζεται. Ένας τροποποιητής μήτρας που αυξάνει τη θερμοκρασία βρασμού του αναλύτη επιτρέπει τη χρήση μεγαλύτερης θερμοκρασίας απανθράκωσης για την απομάκρυνση της μήτρας, χωρίς απώλεια του αναλύτη.

Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα

Το **επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα** (Inductively Coupled Plasma, ICP)¹³ που φαίνεται στην αρχή του κεφαλαίου είναι δυό φορές πιο θερμό από τη φλόγα καύσης (Εικόνα 21-11). Η υψηλή θερμοκρασία, η σταθερότητα και η σχετικά αδρανής ατμόσφαιρα του Ar στο πλάσμα εξαλείφει τις περισσότερες παρεμποδίσεις που αντιμετωπίζονται με τις φλόγες. Η ταυτόχρονη ανάλυση πολλών αναλυτών, που παρουσιάστηκε στην Ενότητα 21-4, χρησιμοποιείται αρκετά συχνά στην ατομική φασματοσκοπία εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, η οποία έχει αντικαταστήσει την ατομική απορρόφηση φλόγας. Τα όργανα πλάσματος έχουν μεγαλύτερο κόστος αγοράς και χρήσης από εκείνα της φλόγας.

Η διατομή του καυστήρα επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος στην Εικόνα 21-12 δείχνει δύο στρωφές ενός επαγωγικού πηνίου στα 27 ή τα 41 MHz, γύρω από το επάνω άνοιγμα της συσκευής από χαλαζία. Αέριο Ar υψηλής καθαρότητας εισάγεται

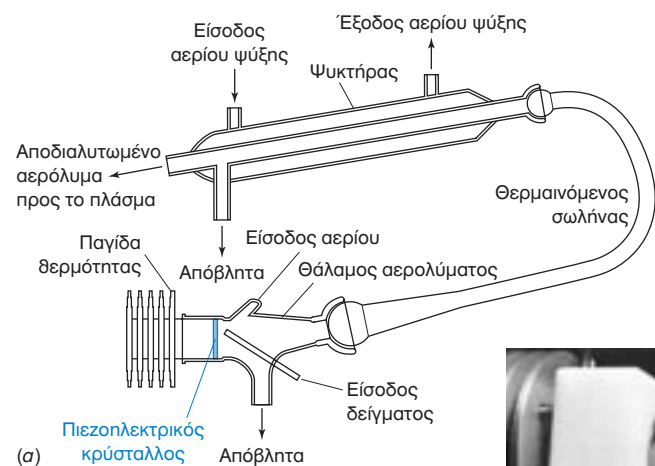


Εικόνα 21-11 Θερμοκρασιακό προφίλ επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. [Από V. A. Fassel, "Simultaneous or Sequential Determination of the Elements at All Concentration Levels," Anal. Chem. 1979, 51, 1290A.]

Πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος είναι εκείνος που οι διαστάσεις του αλλάζουν όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο. Η εφαρμογή ενός ημιτονοειδούς δυναμικού μεταξύ των δύο πλευρών του κρυστάλλου, τον κάνει να πάλλεται. Το πλέον σύνηθες πιεζοηλεκτρικό υλικό είναι ο χαλαζίας.

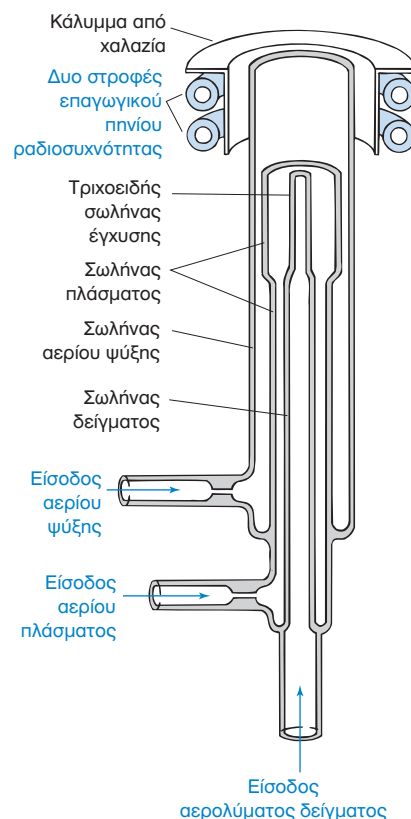
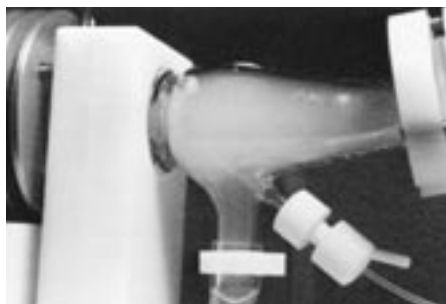
στο πλάσμα. Στη συνέχεια, μια σπίθα από πηνίο Tesla ιοντίζει το Ag και τα ελεύθερα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από το πεδίο ραδιοσυχνότητας. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα άτομα και μεταφέρουν την ενέργειά τους σε όλο το αέριο, διατηρώντας τη θερμοκρασία στους 6000 με 10.000 K. Η συσκευή πυράκτωσης από χαλαζία προστατεύεται από την υπερθέρμανση με αέριο ψύξης Ag.

Η απαραίτητη συγκέντρωση του αναλύτη για την παραγωγή επαρκούς σήματος μειώνεται κατά μία τάξη μεγέθους με τη χρήση ενός υπερηχητικού εκνεφωτή (Εικόνα 21-13), στον οποίο το διάλυμα του δείγματος κατευθύνεται σε έναν πιεζοηλεκτρικό κρύσταλλο που πάλλεται στο 1 MHz. Ο παλλόμενος κρύσταλλος παράγει ένα λεπτόκοκκο αερόλυμα το οποίο μεταφέρεται με ροή Ag μέσω ενός θερμαινόμενου σωλήνα, όπου ο διαλύτης εξατμίζεται. Κατόπιν, το ρεύμα αερίου διέρχεται από μια ζώνη ψύξης, στην οποία ο διαλύτης συμπυκνώνεται και απομακρύνεται. Ο αναλύτης φθάνει στο πλάσμα ως αερόλυμα ξηρών στερεών σωματιδίων. Η ενέργεια του πλάσματος δεν είναι απαραίτητη για την εξάτμιση του διαλύτη, οπότε υπάρχει περισσότερη διαθέσιμη ενέργεια για την ατομοποίηση. Επίσης, με τον τρόπο αυτό φθάνει στο πλάσμα περισσότερο δείγμα απ' ό,τι μέσω ενός συμβατικού ατομοποιητή.



Εικόνα 21-13 (α) Υπερηχητικός εκνεφωτής· μειώνει το όριο ανίχνευσης κατά μία τάξη μεγέθους, για τα περισσότερα στοιχεία. (β) Παραγωγή καπνού όταν ψεκάζεται δείγμα σε παλλόμενο κρύσταλλο.

[Ευγενική παραχώρηση από Cetac Technologies, Omaha, NB.]



Εικόνα 21-12 Καυστήρας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. [Από R. N. Savage & G. M. Hieftje, "Miniature Inductively Coupled Plasma Source for Atomic Emission Spectrometry," *Anal. Chem.* **1979**, 51, 408.]

Η ευαισθησία που επιτυγχάνεται με το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αυξάνεται περαιτέρω κατά 3–10 φορές με την παρακολούθηση της εκπομπής κατά μήκος του πλάσματος και όχι εγκάρσια στο πλάσμα. Πρόσθετη ευαισθησία επιτυγχάνεται με την ανίχνευση ιόντων με φασματομέτρο μάζας αντί μέσω της οπτικής εκπομπής (Πίνακας 21-2), όπως παρουσιάζεται στην Ενότητα 21-6.

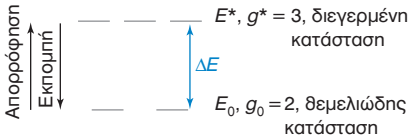
Πίνακας 21-2 Σύγκριση ορίων ανίχνευσης για ιόντα Ni⁺ στα 231 nm

Τεχνική ^a	Όριο ανίχνευσης για διαφορετικά όργανα (ng/mL)
ICP/ατομική εμπομπή (πνευματικός εκνεφωτής)	3–50
ICP/ατομική εκπομπή (υπερηχητικός εκνεφωτής)	0,3–4
Φούρνος γραφίτη/ατομική απορρόφηση	0,02–0,06
ICP/φασματομετρία μάζας	0,001–0,2

a. ICP = επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα.

ΠΗΓΗ: J. M. Mermet & E. Poussel, "ICP Emission Spectrometers: Analytical Figures of Merit," *Appl. Spectros.* **1995**, 49, 12A.

21-3 Πώς επηρεάζει η θερμοκρασία την ατομική φασματοσκοπία



Εικόνα 21-14 Δύο ενεργειακά επίπεδα με διαφορετικούς εκφυλισμούς. Τα άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση απορροφούν φως και διεγείρονται. Τα άτομα μπορούν από τη διεγερμένη κατάσταση να εκπέμπουν φως και να επιστρέφουν στη θεμελιώδη κατάσταση.

Η κατανομή Boltzmann ισχύει για συστήματα σε θερμική ισορροπία.

Η κατανομή Boltzmann

Έστω ότι τα ενεργειακά επίπεδα E_0 και E^* ενός ατόμου απέχουν κατά ΔE (Εικόνα 21-14). Ένα άτομο ή μόριο μπορεί να βρίσκεται σε μία ή περισσότερες καταστάσεις σε κάθε ενεργειακό επίπεδο. Η Εικόνα 21-14 δείχνει τρεις καταστάσεις στην E^* και δύο στην E_0 . Ο αριθμός των καταστάσεων σε κάθε ενέργεια ονομάζεται *εκφυλισμός*. Ονομάζουμε τις εκφυλισμένες καταστάσεις g_0 και g^* .

Η κατανομή Boltzmann περιγράφει τους σχετικούς πληθυσμούς διαφορετικών καταστάσεων σε θερμική ισορροπία. Εάν υπάρχει ισορροπία (κάτι που δεν ισχύει στον μπλε κώνο της φλόγας, αλλά ισχύει πάνω από αυτόν), ο σχετικός πληθυσμός (N^*/N_0) των δύο καταστάσεων είναι

$$\text{Κατανομή Boltzmann:} \quad \frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\Delta E/kT} \quad (21-2)$$

όπου T είναι η θερμοκρασία (K) και k είναι η σταθερά Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K).

Επίδραση της θερμοκρασίας στον πληθυσμό των διεγερμένων καταστάσεων

Η χαμηλότερη διεγερμένη κατάσταση ενός ατόμου νατρίου βρίσκεται $3,371 \times 10^{-19}$ J/άτομο πάνω από τη θεμελιώδη κατάσταση. Ο εκφυλισμός της διεγερμένης κατάστασης είναι 2, ενώ της θεμελιώδους κατάστασης είναι 1. Το κλάσμα του Na στη διεγερμένη κατάσταση σε φλόγα ακετυλενίου-αέρα στους 2600 K είναι, από την Εξίσωση 21-2,

$$\frac{N^*}{N_0} = \left(\frac{2}{1}\right) e^{-(3,371 \times 10^{-19} \text{ J})/[(1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}) \times (2.600 \text{ K})]} = 1,67 \times 10^{-4}$$

Αυτό σημαίνει ότι λιγότερο από το 0,02% των ατόμων βρίσκονται στη διεγερμένη κατάσταση.

Εάν η θερμοκρασία ήταν 2610 K, το κλάσμα των ατόμων στη διεγερμένη κατάσταση θα ήταν

$$\frac{N^*}{N_0} = \left(\frac{2}{1}\right) e^{-(3,371 \times 10^{-19} \text{ J})/[(1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}) \times (2.610 \text{ K})]} = 1,74 \times 10^{-4}$$

Το κλάσμα των ατόμων στη διεγερμένη κατάσταση παραμένει χαμηλότερο από 0,02%, όμως έχει αυξηθεί κατά $100(1,74 - 1,67)/1,67 = 4\%$.

Επίδραση της θερμοκρασίας στην απορρόφηση και την εκπομπή

Είδαμε ότι πάνω από το 99,98% των ατόμων του νατρίου βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάστασή τους στους 2600 K. Η μεταβολή της θερμοκρασίας κατά 10 K δεν επηρεάζει ουσιαστικά τον πληθυσμό της θεμελιώδους κατάστασης και δεν θα επηρεάζει αισθητά τη μεταβολή του σήματος στην ατομική απορρόφηση.

Πώς θα μεταβληθεί η ένταση της εκπομπής, αν η θερμοκρασία αυξηθεί κατά 10 K; Στην Εικόνα 21-14, η απορρόφηση προέρχεται από τα άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση, αλλά η εκπομπή προέρχεται από τα άτομα στη διεγερμένη κατάσταση. Η ένταση της εκπομπής είναι ανάλογη του πληθυσμού της διεγερμένης κατάστασης. Επειδή ο πληθυσμός της διεγερμένης κατάστασης μεταβάλλεται κατά 4%, όταν η θερμοκρασία αυξηθεί κατά 10 K, η ένταση της εκπομπής αυξάνεται επίσης κατά 4%. Είναι πολύ σημαντικό στην φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής να παραμένει η φλόγα πολύ σταθερή, αλλιώς η ένταση της εκπομπής αλλάζει σημαντικά. Στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, οι μεταβολές της θερμοκρασίας είναι μεν σημαντικές, αλλά όχι τόσο κρίσιμες.

Όλα τα όργανα ατομικής εκπομπής βασίζονται σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, του οποίου η θερμοκρασία είναι περισσότερο σταθερή από αυτή της φλόγας. Το πλάσμα χρησιμοποιείται συνήθως στην εκπομπή, και όχι στην απορρόφηση, διότι είναι πολύ θερμό και διεγείρει μεγάλο ποσοστό ατόμων και ιόντων. Ο Πίνακας 21-3 συγκρίνει τον πληθυσμό στις διεγερμένες καταστάσεις για φλόγα στους 2500 K και για πλάσμα στους 6000 K. Αν και το κλάσμα των διεγερμένων ατόμων είναι μικρό,

Αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 K μεταβάλλει τον πληθυσμό της διεγερμένης κατάστασης κατά 4%, σε αυτό το παράδειγμα.

Η ατομική απορρόφηση δεν είναι τόσο ευαίσθητη στη θερμοκρασία όσο η ατομική εκπομπή, η οποία εξαρτάται εκθετικά από τη θερμοκρασία.

Πίνακας 21-3 Επίδραση διαφορών ενέργειας και θερμοκρασίας στον πληθυσμό των διεγερμένων καταστάσεων

Διαφορά μήκους κύματος καταστάσεων (nm)	Διαφορά ενέργειας καταστάσεων (J/άτομο)	Κλάσμα στη διεγερμένη κατάσταση (N^*/N_0) ^a	
		2500 K	6000 K
250	$7,95 \times 10^{-19}$	$1,0 \times 10^{-10}$	$6,8 \times 10^{-5}$
500	$3,97 \times 10^{-19}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$8,3 \times 10^{-3}$
750	$2,65 \times 10^{-19}$	$4,6 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-2}$

a. Βασισμένο στην εξίσωση $N^*/N_0 = (g^*/g_0)e^{-\Delta E/kT}$ στην οποία $g^* = g_0 = 1$.

κάθε άτομο εκπέμπει πολλά φωτόνια το δευτερόλεπτο καθώς επιστρέφει στη διεγερμένη κατάσταση μέσω κρούσεων.

Τα ενεργειακά επίπεδα των ατόμων των αλογόνων (F, Cl, Br, I) είναι τόσο υψηλά, ώστε εκπέμπουν υπεριώδη ακτινοβολία κάτω από τα 200 nm. Αυτή η φασματική περιοχή ονομάζεται *υπεριώδες κενό*, διότι ακτινοβολία κάτω από τα 200 nm απορροφάται από το O₂ και για τον λόγο αυτό τα όργανα άπω υπεριώδους λειτουργούν σε κενό. Ορισμένα φασματόμετρα εκπομπής πλάσματος ξεπλένονται με N₂, το οποίο εκτοπίζει το οξυγόνο ώστε να επιτυγχάνεται το εύρος από τα 130 ως τα 200 nm και να μπορούν να αναλυθούν τα Cl, Br, I, P και S.¹⁴

21-4 Οργανολογία

Οι βασικές απαιτήσεις για πειράματα ατομικής απορρόφησης φαίνονται στην Εικόνα 21-2. Οι βασικές διαφορές μεταξύ ατομικής και συνήθους μοριακής φασματοσκοπίας εντοπίζονται στην πηγή φωτός (ή στην απουσία της, κατά την ατομική εκπομπή), στο πού τοποθετείται το δείγμα (φλόγα, φούρνος ή πλάσμα) και στην ανάγκη αφαίρεσης του σήματος εκπομπής υποβάθρου.

Πλάτος ατομικών γραμμών¹⁵

Ο νόμος του Beer απαιτεί το πλάτος εκπομπής της πηγής ακτινοβολίας να είναι πολύ στενότερο από το πλάτος απορρόφησης του δείγματος. Σε αντίθετη περίπτωση, η μετρούμενη απορρόφηση δεν θα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του δείγματος. Οι γραμμές ατομικής απορρόφησης είναι πολύ στενές, με αρχικό πλάτος μόλις $\sim 10^{-4}$ nm.

Το πλάτος κορυφής καθορίζεται από την **αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg**, σύμφωνα με την οποία όσο μικρότερος ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης τόσο μεγαλύτερη αβεβαιότητα υπάρχει στην ενέργειά της:

$$\text{Αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg: } \delta E \delta t \geq \frac{h}{4\pi} \quad (21-3)$$

όπου δE είναι η αβεβαιότητα στη διαφορά ενέργειας μεταξύ της θεμελιώδους και της διεγερμένης κατάστασης, δt είναι ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης πριν αυτή αποδιεγερθεί στη θεμελιώδη κατάσταση και h είναι η σταθερά του Planck. Η Εξίσωση 21-3 δηλώνει ότι η αβεβαιότητα στη διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο καταστάσεων, πολλαπλασιαζόμενη με τον χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης, είναι τουλάχιστον όσο το $h/4\pi$. Εάν μειωθεί το δt τότε η δE αυξάνεται. Ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης ενός απομονωμένου ατόμου αερίου είναι $\sim 10^{-9}$ s. Συνεπώς, η αβεβαιότητα στην ενέργειά του είναι

$$\delta E \geq \frac{h}{4\pi\delta t} = \frac{6,6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{4\pi(10^{-9} \text{ s})} \approx 10^{-25} \text{ J}$$

Ας υποθέσουμε ότι η διαφορά ενέργειας (ΔE) μεταξύ της θεμελιώδους και των διεγερμένων καταστάσεων ενός ατόμου αντιστοιχούν σε ορατή ακτινοβολία σε $\lambda = 500$ nm. Αυτή η διαφορά στην ενέργεια είναι $\Delta E = hc/\lambda = 4,0 \times 10^{-19}$ J (Εξίσωση 18-3, όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός). Η σχετική αβεβαιότητα στη διαφορά της ενέργειας είναι $\delta E/\Delta E \geq (10^{-25} \text{ J})/(4,0 \times 10^{-19} \text{ J}) \approx 2 \times 10^{-7}$. Η σχετική αβεβαιότητα στο μήκος κύματος ($\delta\lambda/\lambda$) είναι η ίδια με τη σχετική αβεβαιότητα της ενέργειας:

Το πλάτος γραμμής της πηγής πρέπει να είναι μικρότερο από εκείνο των ατομικών ατμών, για να ισχύει ο νόμος του Beer. Το «πλάτος γραμμής» και το «πλάτος ζώνης» είναι παρόμοιες έννοιες, αλλά οι «γραμμές» είναι πιο στενές από τις «ζώνες.»

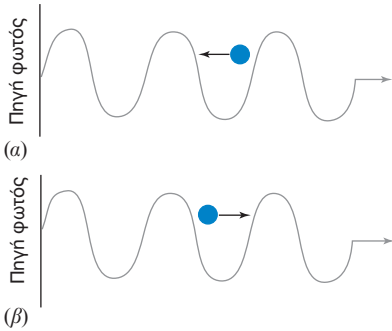
Το ΔE στην Εξίσωση 21-2 είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ της θεμελιώδους και της διεγερμένης κατάστασης. Το δE στην Εξίσωση 21-3 είναι η αβεβαιότητα στο ΔE . Το δE είναι ένα μικρό ποσοστό του ΔE .

$\Delta\lambda$ είναι το πλάτος της κορυφής απορρόφησης ή εκπομπής, μετρούμενο στο ήμισυ του ύψους της.

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \frac{\delta E}{\Delta E} \approx 2 \times 10^{-7} \Rightarrow \delta\lambda \approx 10^{-4} \text{ nm} \quad (21-4)$$

Το ενδογενές πλάτος της κορυφής του σήματος της ατομικής απορρόφησης ή εκπομπής είναι $\sim 10^{-4}$ nm, λόγω του μικρού χρόνου ζωής της διεγερμένης κατάστασης.

Στην ατομική φασματοσκοπία υπάρχουν δύο μηχανισμοί που αυξάνουν το πλάτος των γραμμών στα 10^{-3} με 10^{-2} nm. Ένας είναι το **φαινόμενο Doppler**. Ένα άτομο που κινείται προς την πηγή ακτινοβολίας αντιλαμβάνεται τη ηλεκτρομαγνητικό κύμα με μεγαλύτερη συχνότητα απ' ό,τι ένα άτομο που απομακρύνεται από την πηγή (Εικόνα 21-15). Δηλαδή, ένα άτομο το οποίο κινείται προς την πηγή «βλέπει» φως μεγαλύτερης συχνότητας από εκείνο που «βλέπει» ένα άτομο το οποίο απομακρύνεται από αυτήν. Ως σημείο αναφοράς στο εργαστήριο, ένα άτομο που κινείται προς την πηγή απορροφά ακτινοβολία χαμηλότερης συχνότητας απ' ό,τι ένα άτομο που απομακρύνεται από αυτήν. Το πλάτος γραμμής, $\delta\lambda$, λόγω του φαινομένου Doppler είναι



Εικόνα 21-15 Φαινόμενο Doppler. Ένα μόριο που κινείται (α) προς την πηγή ακτινοβολίας «αισθάνεται» το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο να πάλλεται με μεγαλύτερη συχνότητα απ' ό,τι ένα μόριο (β) που απομακρύνεται από την πηγή.

$$\text{Πλάτος γραμμής Doppler:} \quad \delta\lambda \approx \lambda(7 \times 10^{-7}) \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (21-5)$$

όπου T είναι η θερμοκρασία (K) και M είναι η μάζα του ατόμου σε ατομικές μονάδες μάζας. Για μια γραμμή εκπομπής κοντά σε $\lambda = 300$ nm από Fe ($M = 56$ ατομικές μονάδες μάζας) στους 2500 K, στην Εικόνα 21-3, το πλάτος γραμμής Doppler είναι $(300 \text{ nm})(7 \times 10^{-7}) \sqrt{2500/56} = 0,0014$ nm, δηλαδή δέκα φορές μεγαλύτερο από το φυσικό πλάτος γραμμής.

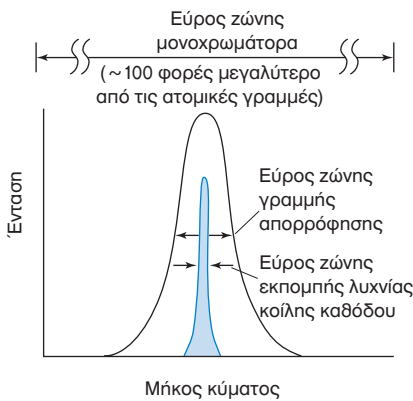
Το πλάτος γραμμής επηρεάζεται επίσης από τη **διεύρυνση πίεσης** λόγω συγκρούσεων μεταξύ των ατόμων. Οι συγκρούσεις μειώνουν τον χρόνο ζωής μιας διεγερμένης κατάστασης. Η αβεβαιότητα στη συχνότητα των γραμμών, στην ατομική απορρόφηση και εκπομπή, είναι αριθμητικά ίση με τη συχνότητα συγκρούσεων των ατόμων και ανάλογη προς την πίεση. Το φαινόμενο Doppler και η διεύρυνση πίεσης είναι παρόμοια σε μέγεθος και έχουν ως αποτέλεσμα το πλάτος των κορυφών να κυμαίνεται από 10^{-3} ως 10^{-2} nm στην ατομική φασματοσκοπία.

Το φαινόμενο Doppler και η επίδραση της πίεσης οδηγούν σε αύξηση του πλάτους των ατομικών γραμμών κατά μία ή δύο τάξεις μεγέθους σε σχέση με το αρχικό.

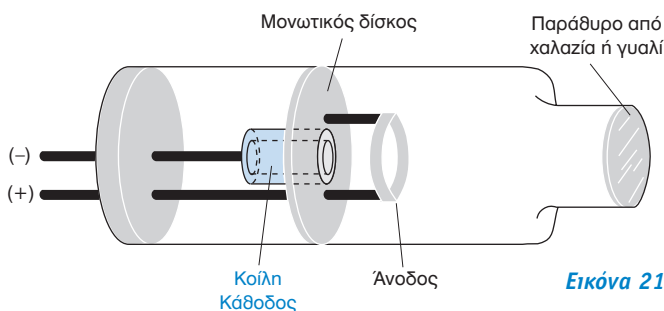
Λυχνίες κοίλης καθόδου

Οι μονοχρωμάτορες δεν μπορούν να διαχωρίσουν γραμμές στενότερες από 10^{-3} με 10^{-2} nm. Για την παραγωγή στενών γραμμών με τη σωστή συχνότητα, χρησιμοποιούνται **λυχνίες κοίλης καθόδου**, οι οποίες περιέχουν ατμούς του ίδιου στοιχείου με εκείνο που αναλύεται.

Μια λυχνία κοίλης καθόδου, στην Εικόνα 21-16, περιέχει Ne ή Ar υπό πίεση $\sim 130\text{--}700$ Pa (1–5 Torr). Η κάθοδος είναι κατασκευασμένη από το στοιχείο του οποίου τη γραμμή εκπομπής θέλουμε. Όταν εφαρμοστούν ~ 500 V μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, το αέριο ιοντίζεται και τα θετικά ιόντα επιταχύνονται προς την κάθοδο. Μετά τον ιοντισμό, η λυχνία διαρρέεται από σταθερό ρεύμα 2–30 mA, με το κατάλληλο δυναμικό. Τα κατιόντα του αερίου προσκρούουν στην κάθοδο με αρκετή ενέργεια για να «εκτινάξουν» άτομα του μετάλλου από την κάθοδο στην αέρια φάση. Τα αέρια μεταλλικά άτομα διεγείρονται μέσω συγκρούσεων με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας και εκπέμπουν φωτόνια. Αυτά τα φωτόνια έχουν την ίδια συχνότητα, την οποία απορροφά ο αναλύτης στη φλόγα ή στον φούρνο. Τα άτομα στη λυχνία έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τα άτομα στη φλόγα, οπότε η ακτινοβολία της λυχνίας έχει στενότερη γραμμή από εκείνη που απορροφούν τα άτομα στη φλόγα και είναι σχεδόν «μονοχρωματική» (Εικόνα 21-17). Ο μονοχρωμάτορας υπάρχει στην ατομική φασματοσκοπία για να επιλέγει μια γραμμή εκπομπής από τη λυχνία κοίλης καθόδου (κάθε μέταλλο μπορεί να εκπέμψει σε περισσότερες από μία συχνότητες) και να απορρίπτει όσο το δυνατόν περισσότερη ακτινοβολία προέρχεται από τη φλόγα ή τον φούρνο. Για κάθε στοιχείο απαιτείται διαφορετική λυχνία, αν και υπάρχουν λυχνίες που περιέχουν περισσότερα από ένα στοιχεία στην κάθοδό τους.



Εικόνα 21-17 Σχετικό εύρος ζώνης εκπομπής λυχνίας κοίλης καθόδου, ατομικής απορρόφησης και ενός μονοχρωμάτορα. Τα πλάτη των γραμμών έχουν μετρηθεί στο ήμισυ του ύψους του σήματος. Το πλάτος γραμμής της λυχνίας κοίλης καθόδου είναι σχετικά μικρό, διότι η θερμοκρασία του αερίου στη λυχνία είναι χαμηλότερη από εκείνη στη φλόγα (έτσι παρατηρείται μικρότερη αύξηση του πλάτους λόγω Doppler) και η πίεση στη λυχνία είναι επίσης χαμηλότερη από την πίεση στη φλόγα (έτσι παρατηρείται μικρότερη διεύρυνση πίεσης).



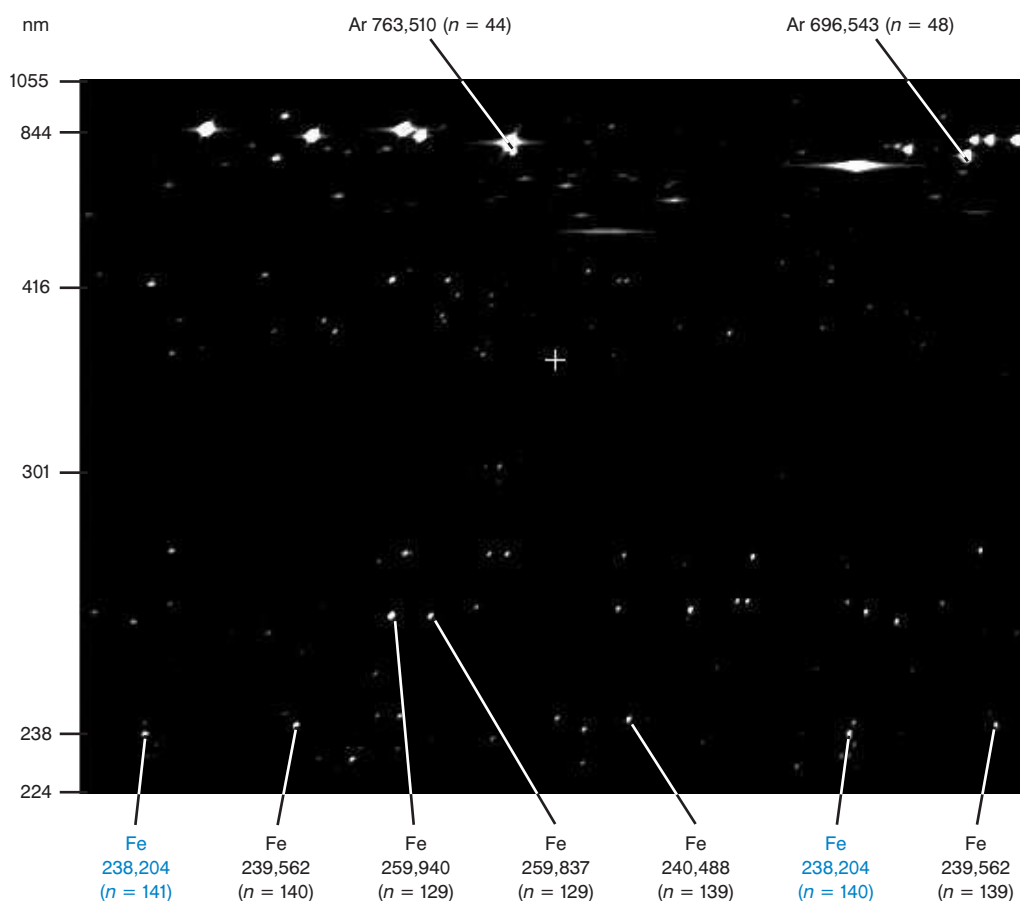
Εικόνα 21-16 Λυχνία κοίλης καθόδου.

Πολυστοιχειακή ανίχνευση με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα

Ένα φασματόμετρο εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα δεν χρειάζεται λυχνίες και μπορεί να μετρήσει μέχρι και ~70 στοιχεία ταυτοχρόνως. Οι Έγχρωμες Εικόνες 23 και 24 παρουσιάζουν δύο σχέδια για πολυστοιχειακή ανάλυση. Στην Έγχρωμη Εικόνα 23, η ατομική εκπομπή εισέρχεται στον πολυχρωμάτορα και διασπείρεται στα επιμέρους μήκη κύματος από το φράγμα στο κάτω μέρος. Για την ανάλυση κάθε στοιχείου, χρειάζεται να υπάρχει στη σωστή θέση ένας φωτοπολλαπλασιαστής (Εικόνα 20-12).

Στην Έγχρωμη Εικόνα 24, η ατομική εκπομπή που εισέρχεται από το άνω δεξιό μέρος ανακλάται από το κάτωτρο ευθυγράμμισης (καθιστά τις ακτίνες παράλληλες), διασπείρεται στο κατακόρυφο επίπεδο από ένα πρίσμα και κατόπιν διασπείρεται στο οριζόντιο επίπεδο από το φράγμα. Η διεσπαρμένη ακτινοβολία φθάνει σε μια συσκευή έγχυσης φορτίου (Charge Injection Device, CID), η οποία σχετίζεται με τη συσκευή σύζευξης φορτίου (CCD) στην Εικόνα 20-15. Τα διαφορετικά μήκη κύματος διασπείρονται στα 262.000 εικονοστοιχεία του ανιχνευτή CID, όπως φαίνεται στο άνω αριστερό μέρος της Έγχρωμης Εικόνας 24. Στον ανιχνευτή CCD, κάθε εικονοστοιχείο πρέπει να διαβάζεται ένα προς ένα, γραμμή προς γραμμή. Το κάθε εικονοστοιχείο του ανιχνευτή CID μπορεί να καταγράφεται αυτόνομα, σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή. Ένα άλλο πλεονέκτημα του ανιχνευτή CID ως προς τον CCD είναι ότι το ισχυρό σήμα ενός εικονοστοιχείου δεν μπορεί εύκολα να εξαπλωθεί προς το γειτονικό εικονοστοιχείο [διαδικασία που ονομάζεται *blooming* (παραμόρφωση) στους ανιχνευτές CCD]. Συνεπώς, οι ανιχνευτές CID μπορούν να μετρούν ασθενή σήματα εκπομπής που βρίσκονται δίπλα σε ισχυρά σήματα. Η Εικόνα 21-18 δείχνει ένα πραγματικό φάσμα όπως το βλέπει ο ανιχνευτής CID.

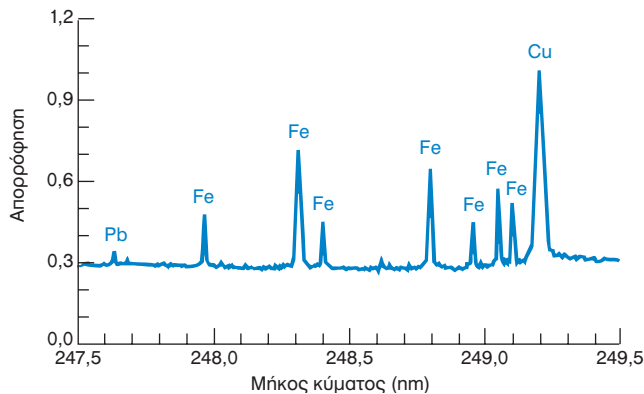
Το φασματόμετρο στην Έγχρωμη Εικόνα 24 καθαρίζεται με N₂ ή Ar για την απομάκρυνση του O₂, επιτρέποντας έτσι την παρατήρηση μηκών κύματος υπεριώδους



Εικόνα 21-18 «Αστεροειδής εικόνα» εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα από 200 µg Fe/mL, όπως φαίνεται με ανιχνευτή έγχυσης φορτίου. Σχεδόν όλες οι κορυφές προέρχονται από τον σίδηρο. Οι οριζόντιοι θαμποί «γαλαξίες» στο πάνω μέρος προέρχονται από την εκπομπή του Ar στο πλάσμα. Ένα πρίσμα αναλύει τα μήκη κύματος από 200–400 nm σε όλο τον ανιχνευτή. Τα μήκη κύματος >400 nm είναι συγκεντρωμένα στο πάνω μέρος. Ένα φράγμα παρέχει μεγάλη διακριτική ικανότητα στην οριζόντια κατεύθυνση. Σε επιλεγμένες κορυφές επισημαίνεται μέσα σε παρενθέσεις το μήκος κύματος (σε nanόμετρα) και η τάξη περίθλασης (το *n* στην Εξίσωση 20-1). Οι δύο κορυφές του Fe με χρώμα, κάτω αριστερά και κάτω δεξιά, αντιστοιχούν στο ίδιο μήκος κύματος (238,204 nm) που περιθλάται σε διαφορετικές τάξεις από το φράγμα. [Ευγενική παραχώρηση από M. D. Seltzer, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]

στην περιοχή 100–200 nm. Η φασματική αυτή περιοχή επιτρέπει την πιο ευαίσθητη ανίχνευση στοιχείων που συνήθως ανιχνεύονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, καθώς και τη μέτρηση των αλογόνων, του P, του S και του N (με χαμηλότερο όριο ανίχνευσης στις δεκάδες ppm). Αυτά τα μη μεταλλικά στοιχεία δεν μπορούν να ανιχνευθούν σε μήκη κύματος πάνω από 200 nm. Το φασματόμετρο με φωτοπολλαπλασιαστή στην Έγχρωμη Εικόνα 23 είναι ακριβότερο και πιο πολύπλοκο από εκείνο με ανιχνευτή CID στην Έγχρωμη Εικόνα 24, αλλά προσφέρει χαμηλότερο όριο ανίχνευσης, διότι ο φωτοπολλαπλασιαστής είναι πιο ευαίσθητος από τον ανιχνευτή CID.

Εικόνα 21-19 Φάσμα απορρόφησης φούρνου δείγματος μπρούντζου διαλυμένου σε HNO₃. [Από B. T. Jones, B. W. Smith, & J. D. Winefordner, "Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry in a Graphite Furnace with Photodiode Array Detection," *Anal. Chem.* **1989**, 61, 1670.]



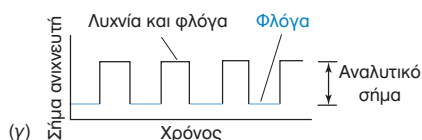
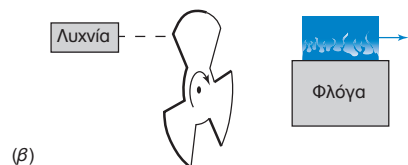
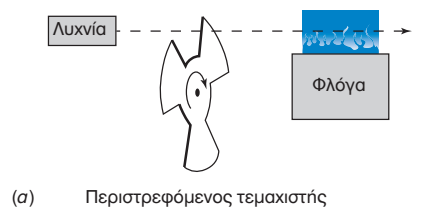
Το σήμα υποβάθρου προέρχεται από απορρόφηση, εκπομπή ή σκέδαση από οτιδήποτε στο δείγμα, πλην του αναλύτη (της μήτρας), και από την απορρόφηση, εκπομπή ή σκέδαση από τη φλόγα, το πλάσμα ή τον φούρνο.

Διόρθωση υποβάθρου

Στην ατομική φασματοσκοπία πρέπει να γίνεται **διόρθωση υποβάθρου**, ώστε να διαχωρίζεται το σήμα του αναλύτη από την απορρόφηση, την εκπομπή και την οπτική σκέδαση της μήτρας του δείγματος, της φλόγας, του πλάσματος ή του φούρνου γραφίτη. Η Εικόνα 21-19 δείχνει το φάσμα δείγματος που έχει αναλυθεί σε φούρνο γραφίτη. Οξέα ατομικά σήματα με μέγιστη απορρόφηση κοντά στο 1,0 υπερτίθενται στο μεγάλο πλάτος υποβάθρου με απορρόφηση 0,3. Εάν το σήμα υποβάθρου δεν αφαιρεθεί, το αποτέλεσμα θα έχει μεγάλο σφάλμα. Η διόρθωση υποβάθρου είναι κρίσιμη στους φούρνους γραφίτη, οι οποίοι τείνουν να περιέχουν υπολείμματα καπνού από την απανθράκωση. Η οπτική σκέδαση από τον καπνό πρέπει να διαχωρίζεται από την οπτική απορρόφηση του αναλύτη.

Μέθοδοι διόρθωσης σήματος υποβάθρου:

- γεγονικά εικονοστοιχεία του CID
- τεμαχισμός δέσμης
- λυχνία D₂
- διόρθωση Zeeman

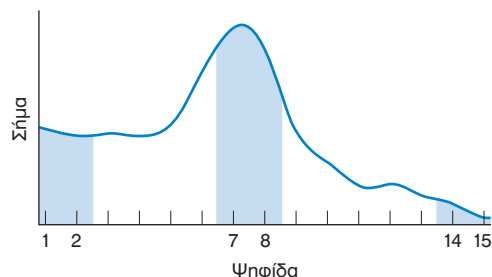


Η Εικόνα 21-20 δείχνει πώς αφαιρείται το σήμα υποβάθρου από το σήμα εκπομπής που έχει συλλεχθεί από ανιχνευτή έγχυσης φορτίου. Η εικόνα δείχνει 15 εικονοστοιχεία από μία σειρά του ανιχνευτή στο κέντρο της αναλυτικής κορυφής. (Έχει γίνει επεξεργασία του φάσματος με πρόγραμμα υπολογιστή, για να εξομαλυνθεί, παρ' όλο που τα αρχικά δεδομένα αποτελούνται από μία μόνο σειρά ανάγνωσης για κάθε εικονοστοιχείο και θα φαίνονταν ως ραβδόγραμμα.) Οι ψηφίδες 7 και 8 επιλέχθηκαν για να αντιπροσωπεύουν την κορυφή. Τα εικονοστοιχεία 1 και 2 αντιπροσωπεύουν το σήμα υποβάθρου στα αριστερά και τα εικονοστοιχεία 14 και 15 αντιπροσωπεύουν το σήμα υποβάθρου στα δεξιά. Ο μέσος όρος του σήματος υποβάθρου είναι ο μέσος όρος των εικονοστοιχείων 1, 2, 14 και 15. Το πλάτος της κορυφής είναι ο μέσος όρος των εικονοστοιχείων 7 και 8. Το διορθωμένο ύψος της κορυφής είναι ο μέσος όρος του σήματος της κορυφής μείον τον μέσο όρο του σήματος υποβάθρου.

Για την ατομική απορρόφηση, ο **τεμαχισμός οπτικής δέσμης** ή η ηλεκτρική **ρύθμιση** της λυχνίας κοίλης καθόδου (άνοιγμα και κλείσιμο του ρεύματος) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να διαχωριστεί το σήμα της φλόγας από την ατομική γραμμή στο ίδιο μήκος κύματος. Η Εικόνα 21-21 δείχνει την ακτινοβολία της λυχνίας, η οποία τεμαχίζεται περιοδικά από έναν περιστρεφόμενο τεμαχιστή. Το σήμα που φθάνει στον ανιχνευτή, αν και η ακτινοβολία εμποδίζεται, πρέπει να προέρχεται από την εκπομπή της φλόγας. Το σήμα που φθάνει στον ανιχνευτή όταν η ακτινοβολία δεν εμποδίζεται προέρχεται από τη λυχνία και τη φλόγα. Η διαφορά μεταξύ των δύο σημάτων είναι το ζητούμενο αναλυτικό σήμα.

Εικόνα 21-21 Λειτουργία τεμαχιστή δέσμης για την αφαίρεση του σήματος λόγω της εκπομπής υποβάθρου της φλόγας. (α) Οι εκπομπές από τη λυχνία και τη φλόγα φθάνουν στον ανιχνευτή. (β) Μόνο η εκπομπή από τη φλόγα φθάνει στον ανιχνευτή. (γ) Το τελικό σήμα τετραγωνικού κύματος.

Εικόνα 21-20 Δεδομένα από ανιχνευτή έγχυσης φορτίου που δείχνουν τη διόρθωση υποβάθρου στην φασματομετρία εκπομπής πλάσματος. Ο μέσος όρος των ψηφιδών από κάθε πλευρά της κορυφής αφαιρείται από τη μέση τιμή των ψηφιδών κάτω από την κορυφή. [Ευγενική παραχώρηση M. D. Seltzer, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]



Ο τεμαχιστής οπτικής δέσμης διορθώνει την εκπομπή της φλόγας, αλλά όχι τη σκέδαση. Τα περισσότερα φασματομέτρα παρέχουν πρόσθετους τρόπους για τη διόρθωση της σκέδασης και την ευρεία απορρόφηση υποβάθρου. Συνηθέστεροι είναι οι λυχνίες δευτερίου και η διόρθωση Zeeman.

Για τη διόρθωση υποβάθρου με λυχνία δευτερίου, η ευρεία εκπομπή από τη λυχνία D₂ (Εικόνα 20-3) διέρχεται μέσω της φλόγας εναλλάξ με την αντίστοιχη από τη λυχνία κοίλης καθόδου. Το εύρος ζώνης του μονοχρωμάτορα είναι τόσο μεγάλο, ώστε μόνο ένα αμελητέο ποσοστό της ακτινοβολίας του D₂ απορροφάται από τη γραμμή ατομικής απορρόφησης του αναλύτη. Η ακτινοβολία από τη λυχνία κοίλης καθόδου απορροφάται από τον αναλύτη και το υπόβαθρο, ενώ ένα μέρος της σκεδιάζεται επίσης από το υπόβαθρο. Η διαφορά ανάμεσα στην απορρόφηση που μετριέται με τη λυχνία κοίλης καθόδου και σε εκείνη που μετριέται με τη λυχνία D₂ είναι η απορρόφηση λόγω του αναλύτη.

Μια άριστη, αλλά δαπανηρή, τεχνική διόρθωσης σήματος υποβάθρου για τον φούρνο γραφίτη βασίζεται στο φαινόμενο Zeeman. Όταν ένα μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται παράλληλα προς την κατεύθυνση της ακτινοβολίας μέσω ενός φούρνου, η γραμμή απορρόφησης (ή εκπομπής) των ατόμων του αναλύτη διαχωρίζεται σε τρία μέρη. Δύο μετατοπίζονται σε λίγο μικρότερο και λίγο μεγαλύτερο μήκος κύματος (Εικόνα 21-22), ενώ το τρίτο παραμένει ως έχει. Το μέρος που δεν μετατοπίζεται δεν έχει τη σωστή ηλεκτρομαγνητική πόλωση για να απορροφήσει την ακτινοβολία που περνά παράλληλα προς το μαγνητικό πεδίο, και έτσι είναι ουσιαστικά «αόρατο».

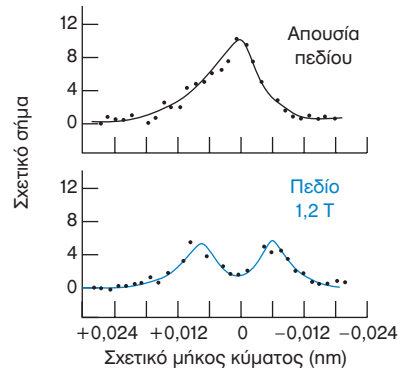
Για να χρησιμοποιηθεί το φαινόμενο Zeeman για τη διόρθωση υποβάθρου, ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται με συγκεκριμένη συχνότητα. Το σήμα του δείγματος και του υποβάθρου παρατηρούνται όταν δεν εφαρμόζεται το πεδίο, ενώ όταν εφαρμόζεται το πεδίο παρατηρείται μόνο το σήμα υποβάθρου. Η διαφορά είναι το διορθωμένο σήμα.

Το πλεονέκτημα της διόρθωσης υποβάθρου Zeeman είναι το γεγονός ότι λειτουργεί στο μήκος κύματος του αναλύτη. Αντιθέτως, η διόρθωση D₂ γίνεται σε μια πλατιά ταινία. Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιεί τον μέσο όρο του σήματος υποβάθρου, που ενδεχομένως απέχει αρκετά από το πραγματικό σήμα υποβάθρου στο μήκος κύματος του αναλύτη. Ο αλγόριθμος για τη διόρθωση υποβάθρου που φαίνεται στην Εικόνα 21-20 είναι παρόμοιος με εκείνον που χρησιμοποιείται για τη διόρθωση υποβάθρου με D₂, αλλά το εύρος μηκών κύματος στην Εικόνα 21-20 περιορίζεται στην περιοχή γύρω από την αναλυτική κορυφή.

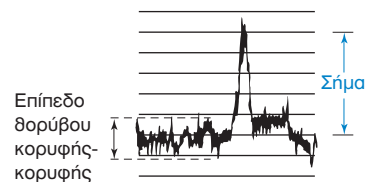
Όριο ανίχνευσης

Ένας ορισμός του ορίου ανίχνευσης είναι η συγκέντρωση ενός στοιχείου που δίνει σήμα ίσο με το διπλάσιο του θορύβου κορυφής-κορυφής της γραμμής βάσης (Εικόνα 21-23). Το σήμα της γραμμής βάσης πρέπει να μετριέται χρησιμοποιώντας λευκό δείγμα.¹⁶

Η Εικόνα 21-24 συγκρίνει τα όρια ανίχνευσης με φλόγα, φούρνο και επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα οργάνων του ίδιου κατασκευαστή. Το όριο ανίχνευσης για τους



Εικόνα 21-22 Φαινόμενο Zeeman στον φθορισμό του Co σε φούρνο γραφίτη, με διέγερση στα 301 nm και ανίχνευση στα 341 nm. Η ισχύς του μαγνητικού πεδίου για το κάτω φάσμα είναι 1,2 tesla. [Από J. P. Dougherty, F. R. Prell, Jr., J. T. McCaffrey, M. D. Seltzer, & R. G. Michel, "Instrumentation for Zeeman Electrothermal Atomizer Laser Excited Atomic Fluorescence Spectrometry," *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1112.]



Εικόνα 21-23 Μέτρηση των επιπέδων θορύβου κορυφής-κορυφής και σήματος. Το σήμα μετριέται από τη βάση και μέχρι το μέσο του θορύβου, κατά μήκος της λίγο λοξής γραμμής βάσης. Αυτό το δείγμα έχει λόγο σήμα-προς-θορύβο ίσο με 2,4.

Όρια ανίχνευσης (ng/mL)																																													
Εκπομπή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος																																													
Ατομική απορρόφηση φλόγας																																													
Ατομική απορρόφηση φούρνου γραφίτη																																													
Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος																																													
Li	Be	Fe	B	C	N	O	F	Ne	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr													
0,7	0,07	0,7	10	10	—	—	—	—	2	5	7	3	60	—	20	0,7	0,3	0,4	0,7	2	0,2	0,7	1	3	0,9	0,6	10	20	7	10	150	—													
2	1	5	—	—	—	—	—	—	30	100	40.000	—	—	—	3	0,5	40	70	50	3	2	5	4	90	1	0,5	60	200	200	250	—														
0,1	0,02	0,02	—	—	—	—	—	—	0,01	0,1	30	—	—	—	0,0002	0,01	0,0004	0,0003	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,0005	0,0003	0,0002	<0,0001	<0,0001	0,0001	0,0001	—														
0,0002	0,0009	0,008	0,0008	—	—	—	—	—	0,0002	<0,0001	<0,0001	<0,0001	—	—	0,0002	0,007	0,0002	0,004	0,0003	0,0003	0,0002	0,0008	0,0002	0,001	0,0005	0,0003	0,006	0,002	0,003	0,05	0,02														
Na	Mg	Fe	B	C	N	O	F	Ne	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
3	0,08	0,7	10	10	—	—	—	—	1	0,2	0,6	2	5	3	—	10	20	4	10	2	0,4	20	9	9	4	40	40.000	0,6	1	4	10	8	6	0,2	7	7	10	10	10	7	40	—	—	—	
0,2	0,3	0,7	—	—	—	—	—	—	60	2	200	—	2000	20	—	60	4	10	2	0,4	20	20	30	40	30	—	4	10	2000	2000	1000	600	100	100	400	100	10	150	20	10	40	—	—	—	
0,005	0,004	0,008	—	—	—	—	—	—	0,05	0,1	0,1	—	—	—	1	—	—	0,3	0,005	0,003	0,0007	0,0008	0,0009	0,0007	0,0008	0,0009	0,0002	0,0003	0,0003	0,0006	0,0005	0,002	0,0007	0,001	0,0007	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
0,0002	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
2	9	10	—	10	0,9	5	6	2	2	0,7	2	0,3	0,3
—	6000	10000	—	1000	20	2000	500	30	40	30	900	4	900
0,0003	0,0002	0,001	—	0,001	0,0004	0,001	0,0002	0,0009	0,0002	0,0007	0,0002	0,001	0,0002
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
7	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	40.000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0003	—	0,0005	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Απαιτεί φλόγα N₂O/C₂H₂, οπότε είναι προτιμότερο να αναλυθεί με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα

Αναλύεται καλύτερα με εκπομπή

Εικόνα 21-24 Όρια ανίχνευσης (ng/g = ppb) εκπομπής φλόγας, φούρνου και επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος και ICP-MS οργάνων της GBC Scientific, Αυστραλίας. [Η φλόγα, ο φούρνος και το ICP είναι από R. J. Gill, *Am. Lab.* November 1993, 24F. Το ICP-MS είναι από T. T. Nham, *Am. Lab.* August 1998, 17A. Τα δεδομένα για τα Cl, Br και I είναι από την αναφορά 14.] Η ακριβής ποσοτική ανάλυση απαιτεί συγκεντρώσεις 10–100 φορές μεγαλύτερες από το όριο ανίχνευσης.

φούρνους είναι συνήθως 100 φορές χαμηλότερο από αυτό που παρατηρείται με τη φλόγα, αφού το δείγμα περιορίζεται στον μικρό όγκο του φούρνου για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα. Για τα όργανα της Εικόνας 21-24, τα όρια ανίχνευσης για το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα δίνονται σε ενδιάμεσες τιμές, μεταξύ του φούρνου και της φλόγας. Με υπερηχητικό εκνεφωτή και κάθετη παρατήρησηση πλάσματος, το όριο ανίχνευσης του ICP προσεγγίζει εκείνο του φούρνου γραφίτη.

Τα εμπορικά διαθέσιμα πρότυπα διαλύματα για την ατομική απορρόφηση φλόγας δεν είναι απαραίτητα κατάλληλα και για αναλύσεις με πλάσμα ή φούρνο. Οι δύο τελευταίες μέθοδοι απαιτούν μεγαλύτερης καθαρότητας νερό και οξέα για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων, ιδίως για την πραγματοποίηση αραιώσεων. Για τις πλέον ευαίσθητες αναλύσεις, τα διαλύματα προετοιμάζονται σε περιβάλλον χωρίς σκόνη (καθαρό δωμάτιο, με παροχή φιλτραρισμένου αέρα) για τη μείωση της πιθανότητας επιμόλυνσης από το περιβάλλον, που θα ανιχνευθεί από το όργανο κατά την ανάλυση.

21-5 Παρεμπόδισεις

Παρεμπόδιση είναι κάθε επίδραση που μεταβάλλει το σήμα, ενώ η συγκέντρωση του αναλύτη παραμένει ίδια. Η παρεμπόδιση μπορεί να διορθωθεί με την απομάκρυνση της πηγής της παρεμπόδισης ή με τη χρήση προτύπων που εμφανίζουν την ίδια παρεμπόδιση.

Είδη παρεμπόδισεων

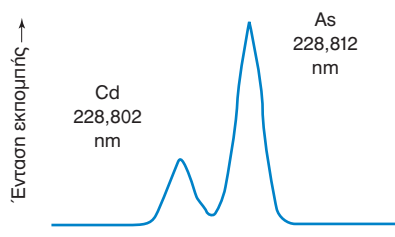
Οι **φασματικές παρεμπόδισεις** αναφέρονται στην επικάλυψη του σήματος του αναλύτη είτε από τα σήματα άλλων στοιχείων ή μορίων του δείγματος είτε από σήματα που προέρχονται από τη φλόγα ή τον φούρνο. Οι παρεμπόδισεις από τη φλόγα μπορούν να αντιμετωπιστούν χρησιμοποιώντας διόρθωση υποβάθρου D₂ ή Zeeman. Καλύτερος τρόπος αντιμετώπισης της αλληλεπικάλυψης μεταξύ γραμμών από διαφορετικά στοιχεία στο δείγμα είναι η επιλογή διαφορετικού μήκους κύματος για την ανάλυση. Τα φασματομέτρα υψηλής διακριτικής ικανότητας εξαλείφουν τις παρεμπόδισεις από άλλα στοιχεία, διότι μπορούν να ξεχωρίζουν πολύ κοντινές γραμμές (Εικόνα 21-25).

Στοιχεία τα οποία σχηματίζουν πολύ σταθερά διατομικά οξείδια δεν ατομοποιούνται πλήρως στις θερμοκρασίες του φούρνου ή της φλόγας. Το φάσμα των μορίων είναι πολύ πλατύ και περίπλοκο σε σχέση με εκείνο των ατόμων, καθώς οι δονητικές και περιστροφικές μεταπτώσεις συνδυάζονται με ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις (Ενότητα 18-5). Τα πλατιά φάσματα οδηγούν σε φασματικές παρεμπόδισεις σε πολλά μήκη κύματος. Η Εικόνα 21-26 δείχνει ένα πλάσμα που περιέχει άτομα Y και Ba, καθώς και μόρια YO. Προσέξτε πόσο μεγαλύτερο πλάτος έχει η μοριακή εκπομπή σε σχέση με την ατομική εκπομπή.

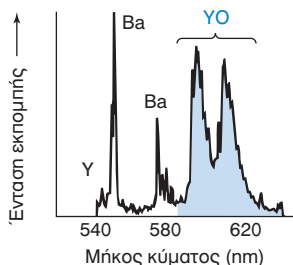
Όταν αναλύονται ιχνοποσότητες από ακαθαρσίες σε σκόνη βολφραμίου με ατομική απορρόφηση σε φούρνο γραφίτη, χρησιμοποιώντας άμεση δειγματοληψία στερεού (σελ. 521), WO₃ από την επιφάνεια της σκόνης εξαχνώνεται και γεμίζει τον φούρνο με ατμούς, παράγοντας έτσι φασματικές παρεμπόδισεις σε όλο το εύρος του ορατού και υπεριώδους φάσματος. Με θέρμανση της σκόνης στον φούρνο πριν την ατομοποίηση, σε ατμόσφαιρα H₂ στους 1000-1200°C, το WO₃ ανάγεται σε μεταλλικό βολφράμιο και η παρεμπόδιση εξαλείφεται.⁹

Οι **χημικές παρεμπόδισεις** προέρχονται από κάθε συστατικό του δείγματος που μειώνει το ποσοστό ατομοποίησης του αναλύτη. Για παράδειγμα, το SO₄²⁻ και το PO₄³⁻ παρεμποδίζουν την ατομοποίηση του Ca²⁺, ίσως λόγω του σχηματισμού μη πτητικών αλάτων. Τα **αντιδραστήρια αποδέσμευσης** είναι χημικές ουσίες οι οποίες προστίθενται στο δείγμα για να μειώσουν τη χημική παρεμπόδιση. Το EDTA και η 8-υδροξυκινολίνη προστατεύουν το Ca²⁺ από την παρεμπόδιση των SO₄²⁻ και PO₄³⁻. Το La³⁺ μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως αντιδραστήριο αποδέσμευσης, προφανώς διότι αντιδρά με το PO₄³⁻ και απελευθερώνει το Ca²⁺. Μια πλούσια φλόγα ανάγει ορισμένες οξειδωμένες μορφές του αναλύτη που εμποδίζουν την ατομοποίηση. Μεγαλύτερες θερμοκρασίες φλόγας μειώνουν πολλά είδη χημικών παρεμπόδισεων.

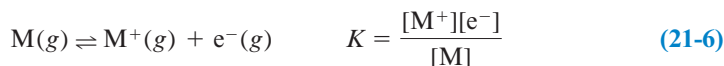
Οι **παρεμπόδισεις ιοντισμού** μπορεί να αποτελούν πρόβλημα για την ανάλυση των αλκαλίων σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και για αναλύσεις άλλων στοιχείων σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Για κάθε στοιχείο, μπορούμε να γράψουμε μια αντίδραση ιοντισμού στην αέρια φάση:



Εικόνα 21-25 Μια γραμμή Cd στα 228,802 nm αποτελεί φασματική παρεμπόδιση στη γραμμή του As στα 228,812 nm, στα περισσότερα φασματομέτρα. Με αρκετά μεγάλη διακριτική ικανότητα, οι δύο κορυφές διαχωρίζονται και δεν υπάρχει παρεμπόδιση. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για το φάσμα αυτό έχει έναν μονοχρωμάτορα Czerny-Turner 1 m (Εικόνα 20-5) με διακριτική ικανότητα 0,005 nm, από 160 ως 320 nm, και 0,010 nm, από 320 ως 800 nm. [Ευγενική παραχώρηση Jobin Yvon Horiba Group, Longjumeau Cedex, France.]



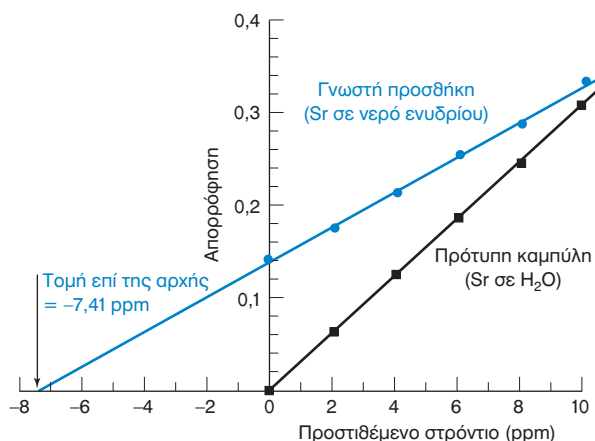
Εικόνα 21-26 Εκπομπή από πλάσμα που παράγεται από ακτινοβολία με λέιζερ του υπεραγωγού υψηλής θερμοκρασίας YBa₂Cu₃O₇. Το στερεό εξαχνώνεται από το λέιζερ και τα διεγερμένα άτομα και μόρια, όπως το YO, εκπέμπουν χαρακτηριστικά μήκη κύματος. [Από W. A. Weimer, "Plasma Emission from Laser Ablation of YBa₂Cu₃O₇," *Appl. Phys. Lett.* 1988, 52, 2171.]



Επειδή τα μέταλλα των αλκαλίων έχουν χαμηλά δυναμικά ιοντισμού, ιοντίζονται σε υψηλότερο ποσοστό. Στους 2450 K και σε πίεση 0,1 Pa, το νάτριο ιοντίζεται σε ποσοστό 5%. Λόγω του χαμηλού δυναμικού ιοντισμού, το κάλιο ιοντίζεται κατά 33%. Τα ιοντισμένα άτομα έχουν διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα από τα ουδέτερα άτομα και έτσι το επιθυμητό σήμα μειώνεται. Εάν υπάρχει ισχυρό σήμα από ένα ιόν, μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτό αντί για το σήμα που προέρχεται από το άτομο.

Ένας καταστολέας ιοντισμού μειώνει το ποσοστό ιοντισμού του αναλύτη. Για παράδειγμα, κατά την ανάλυση του καλίου συνιστάται η προσθήκη 1000 ppm CsCl στο διάλυμα, καθώς το καίσιο ιοντίζεται ευκολότερα από το κάλιο. Με τη δημιουργία μεγάλης συγκέντρωσης ηλεκτρονίων στη φλόγα, ο ιοντισμός του Cs καταστέλλει τον ιοντισμό του K. Η καταστολή του ιοντισμού είναι επιθυμητή σε φλόγες με χαμηλές θερμοκρασίες στις οποίες θα θέλαμε να παρακολουθούμε ουδέτερα άτομα.

Η μέθοδος γνωστής προσθήκης (Ενότητα 5-3) αντισταθμίζει πολλούς τύπους παρεμποδίσεων με την προσθήκη γνωστών ποσοτήτων αναλύτη στην πολύπλοκη μήτρα του αγνώστου. Για παράδειγμα, η Εικόνα 21-27 δείχνει την ανάλυση του στρόντιου σε νερό ενυδρείου με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης. Η κλίση της καμπύλης γνωστής προσθήκης είναι 0,0188 μονάδες απορρόφησης/ppm. Εάν προστεθεί Sr σε απεσταγμένο νερό, η κλίση είναι 0,0308 μονάδες απορρόφησης/ppm. Δηλαδή, στο απεσταγμένο νερό η απορρόφηση αυξάνεται κατά $0,0308/0,0188 = 1,64$ φορές περισσότερο απ' ό,τι στο νερό του ενυδρείου για κάθε προσθήκη πρότυπου Sr. Η μικρότερη απόκριση στο νερό του ενυδρείου οφείλεται στις παρεμποδίσεις από άλλα στοιχεία που υπάρχουν. Η απόλυτη τιμή της τομής στον άξονα x της καμπύλης γνωστής προσθήκης, 7,41 ppm, αποτελεί αξιόπιστη μέτρηση της συγκέντρωσης του Sr στο ενυδρείο.



Σύμφωνα με την αρχή του Le Châtelier, η προσθήκη ηλεκτρονίων στο δεξιό μέλος της Αντίδρασης 21-6 οδηγεί την αντίδραση προς τα αριστερά.

Εικόνα 21-27 Καμπύλη βαθμονόμησης ατομικής απορρόφησης του Sr που έχει προστεθεί σε απεσταγμένο νερό και γνωστή προσθήκη Sr σε νερό ενυδρείου. Όλα τα διαλύματα παρασκευάστηκαν στον ίδιο όγκο, επομένως η τεταγμένη αντιστοιχεί στη συγκέντρωση του Sr που έχει προστεθεί. [Δεδομένα από L. D. Gilles de Pelichy, C. Adams, & E. T. Smith, "Analysis of Sr in Marine Aquariums by Atomic Absorption Spectroscopy," *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 1192.]

Προτερήματα του ICP

Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού εξαλείφει πολλές παρεμποδίσεις. Το πλάσμα έχει διπλάσια θερμοκρασία από τη συμβατική φλόγα και ο χρόνος παραμονής του αναλύτη στη φλόγα είναι διπλάσιος. Για τον λόγο αυτό, η ατομοποίηση πραγματοποιείται σε μεγαλύτερο βαθμό και το σήμα αυξάνεται. Η δημιουργία οξειδίων και υδροξειδίων από τον αναλύτη είναι αμελητέα. Το πλάσμα είναι ελεύθερο από ακτινοβολία υποβάθρου 15–35 mm πάνω από το πηνίο φόρτου όπου παρατηρείται η εκπομπή από το δείγμα.

Στη φασματοσκοπία εκπομπής φλόγας, η συγκέντρωση των ηλεκτρονικά διεγερμένων ατόμων στο ψυχρότερο, εξωτερικό μέρος της φλόγας είναι μικρότερη από εκείνη στο θερμότερο κεντρικό μέρος της φλόγας. Η εκπομπή από το κεντρικό μέρος απορροφάται από το εξωτερικό μέρος. Αυτή η αυτοαπορρόφηση αυξάνεται με την αύξηση του αναλύτη και δίνει μη γραμμικές καμπύλες βαθμονόμησης. Στο πλάσμα, η θερμοκρασία είναι πιο ομοιόμορφη και η αυτοαπορρόφηση δεν είναι τόσο σημαντική. Οι καμπύλες βαθμονόμησης εκπομπής πλάσματος είναι γραμμικές σε πέντε τάξεις μεγέθους. Στις φλόγες και στους φούρνους, το γραμμικό εύρος είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους. Στη φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, το γραμμικό εύρος είναι οκτώ τάξεις μεγέθους (Πίνακας 21-4).

Πίνακας 21-4 Σύγκριση μεθόδων ατομικής ανάλυσης

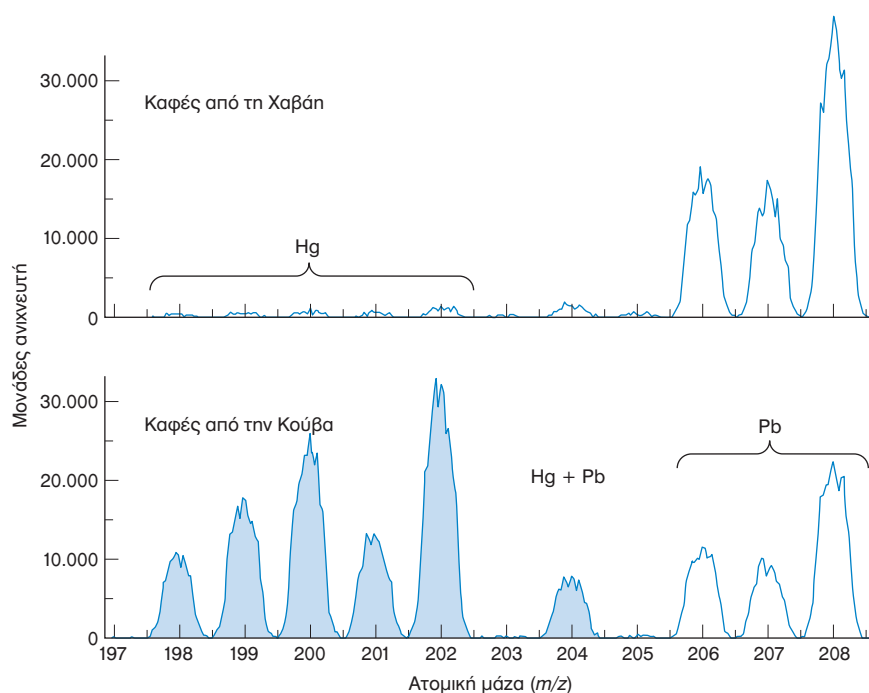
	Απορρόφηση φλόγας	Απορρόφηση φούρνου	Εκπομπή πλάσματος	Πλάσμα-φασματομετρία μάζας
Όρια ανίχνευσης (ng/g)	10–1000	0,01–1	0,1–10	0,00001–0,0001
Γραμμικό εύρος	10 ²	10 ²	10 ⁵	10 ⁸
Πιστότητα				
βραχυπρόθεσμη (5–10 min)	0,1–1%	0,5–5%	0,1–2%	0,5–2%
μακροπρόθεσμη (h)	1–10%	1–10%	1–5%	<5%
Παρεμποδίσεις				
φασματικές	πολύ λίγες	πολύ λίγες	πολλές	λίγες
χημικές	πολλές	πάρα πολλές	πολύ λίγες	μερικές
μάζας	—	—	—	πολλές
Ταχύτητα ανάλυσης	10–15 s/στοιχείο	3–4 min/στοιχείο	6–60 στοιχεία/min	όλα τα στοιχεία σε 2–5 min
Διαλυμένα στερεά	0,5–5%	>20% πολτοί και στερεά	1–20%	0,1–0,4%
Όγκος δείγματος	μεγάλος	πολύ μικρός	μέτριος	μέτριος
Κόστος αγοράς	1	2	4–9	10–15

ΠΗΓΗ: Προσαρμοσμένο από TJA Solutions, Franklin, MA.

21-6 Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα–φασματομετρία μάζας (ICP-MS)

Η ενέργεια ιοντισμού του Ar είναι 15,8 eV, που είναι υψηλότερη από εκείνη όλων των άλλων στοιχείων, εκτός από το He, το Ne και το F. Σε ένα πλάσμα Ar, τα προς ανάλυση στοιχεία μπορούν να ιοντίζονται μέσω κρούσεων με ιόντα Ar⁺, διεγερμένα άτομα Ar ή ηλεκτρόνια με μεγάλη ενέργεια. Στη φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής παρατηρούνται συνήθως τα μεγαλύτερης αφθονίας ουδέτερα μόρια, Μ. Ωστόσο, το πλάσμα μπορεί να κατευθυνθεί προς το φασματόμετρο μάζας (Κεφάλαιο 22), το οποίο διαχωρίζει και μετρά τα ιόντα ανάλογα με τον λόγο μάζας-φορτίου.¹⁷ Για τη μεγαλύτερης ακρίβειας μέτρηση ισοτοπικών αναλογιών, το φασματόμετρο μάζας έχει έναν ανιχνευτή για κάθε επιθυμητό ισότοπο.¹⁸

Το προφίλ των ιχνοστοιχείων από την ανάλυση δοντιών, στην αρχή του κεφαλαίου, λήφθηκε με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Η Εικόνα 21-28 δείχνει ένα παράδειγμα στο οποίο κόκκοι καφέ έχουν εκχυλι-



Εικόνα 21-28 Τμήμα του στοιχειακού προφίλ κόκκων καφέ με ICP-MS. Και οι δύο κόκκοι έχουν παρόμοια συγκέντρωση Pb, αλλά εκείνοι από την Κούβα έχουν περισσότερο Hg από τους κόκκους της Χαβάης. Το λευκό δεν έχει αφαιρεθεί από τα φάσματα, επομένως η μικρή ποσότητα Hg στο πάνω μέρος του φάσματος μπορεί να προέρχεται από το λευκό. [Ευγενική παραχώρηση G. S. Ostrom & M. D. Seltzer, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]

στεί με υψηλής καθαρότητας νιτρικό οξύ και το υδατικό εκχύλισμα αναλύθηκε με ICP-MS. Ο καφές, και από τους δύο κόκκους, περιέχει ~15 ng Pb/mL. Όμως ο καφές από την Κούβα περιέχει επίσης Hg σε συγκεντρώσεις παραπλήσιες με του Pb.

Η δυσκολία δειγματοληψίας με το φασματόμετρο μάζας οφείλεται στο γεγονός ότι το φασματόμετρο απαιτεί υψηλό κενό, ώστε να αποφεύγονται οι κρούσεις μεταξύ των ιόντων και των μορίων του υποβάθρου, οι οποίες αλλάζουν την κατεύθυνση των ιόντων, σε ένα μαγνητικό πεδίο. Στην Εικόνα 21-29 βλέπουμε ένα παράδειγμα διασύνδεσης μεταξύ ενός οριζόντιου πλάσματος Ar και ενός φασματόμετρου μάζας. Στα αριστερά, το πλάσμα κατευθύνεται στον κώνο δειγματοληψίας Ni, ο οποίος ψύχεται με νερό. Ο κώνος αυτός έχει διάμετρο οπής 1 mm, μέσω της οποίας διέρχεται μικρό ποσοστό του πλάσματος. Πίσω από τον κώνο δειγματοληψίας υπάρχει ένας ψυχόμενος με νερό κώνος αποκορυφωτή, με ακόμα μικρότερη διάμετρο οπής. Οι φακοί εξαγωγής πίσω από τον κώνο του αποκορυφωτή έχουν υψηλό αρνητικό δυναμικό για να έλκουν τα θετικά ιόντα από το πλάσμα. Η πίεση μειώνεται σε κάθε διαδοχικό τμήμα του οργάνου.

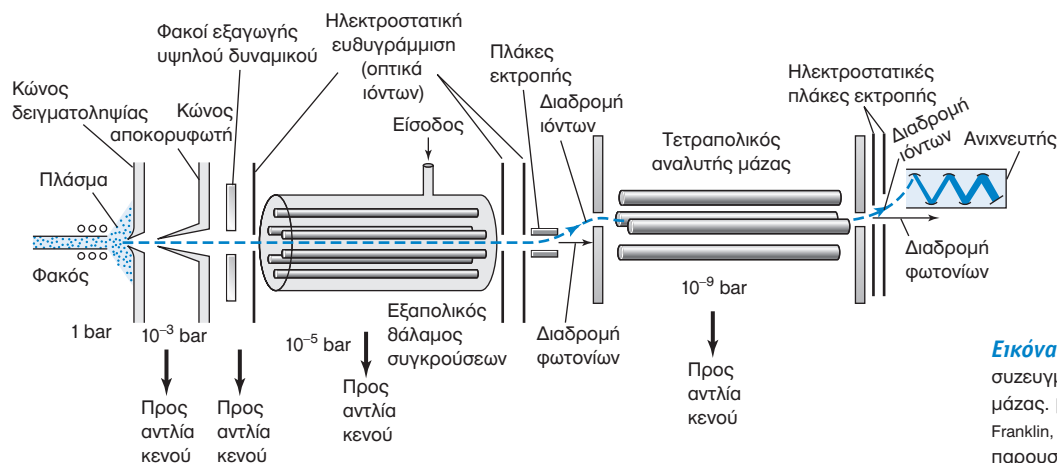
Από τον κώνο αποκορυφωτή, τα ιόντα εισέρχονται στον θάλαμο συγκρούσεων ο οποίος μπορεί να περιέχει H₂ ή/και He. Ο θάλαμος συγκρούσεων κατευθύνει τα ιόντα προς την είσοδο του αναλυτή μάζας και μειώνει τη διασπορά των κινητικών ενεργειών των ιόντων κατά 10 φορές. Ακόμα πιο σημαντικό είναι το γεγονός ότι μοριακά ιόντα όπως τα ArO⁺, Ar₂⁺ και ArCl⁺ διασπώνται όταν συγκρουστούν με το αέριο στον θάλαμο συγκρούσεων. Εάν αυτές οι ουσίες δεν διασπαστούν, θα παρεμποδίζουν την ανάλυση στοιχείων με την ίδια μάζα. Για παράδειγμα, το ⁴⁰Ar¹⁶O⁺ έχει σχεδόν την ίδια μάζα με το ⁵⁶Fe⁺ και το ⁴⁰Ar₂⁺ έχει σχεδόν την ίδια μάζα με το ⁸⁰Se⁺. Οι παρεμποδίσεις από ιόντα με την ίδια μάζα ονομάζονται **ισοβαρικές παρεμποδίσεις**. Το διπλά ιοντισμένο ¹³⁸Ba²⁺ παρεμποδίζει τη μέτρηση του ⁶⁹Ga⁺, διότι και τα δύο έχουν περίπου τον ίδιο λόγο μάζας/φορτίου (138/2 = 69/1). Τα φασματόμετρα μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας¹⁹ εξαλείφουν τις ισοβαρικές παρεμποδίσεις, διότι έχουν την απαιτούμενη διακριτική ικανότητα για να διαχωρίζουν ιόντα όπως τα ⁴⁰Ar¹⁶O⁺ και ⁵⁶Fe⁺. Ωστόσο, αυτά τα όργανα είναι λίγα και πολύ ακριβά. Μετά τη διάσπαση στον θάλαμο συγκρούσεων, τα ιόντα διαχωρίζονται στο φασματόμετρο μάζας. Τα ιόντα εκτρέπονται προς τον ανιχνευτή στα δεξιά του διαγράμματος και τα φωτόνια από το πλάσμα, τα οποία περνούν από το φασματόμετρο μάζας, δεν φθάνουν στον ανιχνευτή. Φωτόνια που φθάνουν στον ανιχνευτή παράγουν σήμα.

Για στοιχεία με πολλά ισότοπα, οι ισοβαρικές παρεμποδίσεις μπορούν να βρεθούν με τη μέτρηση των ισοτοπικών λόγων. Επί παραδείγματι, εάν ο ισοτοπικός λόγος του Se συμφωνεί με τους ισοτοπικούς λόγους που απαντούν στη φύση (⁷⁴Se : ⁷⁶Se : ⁷⁷Se : ⁷⁸Se : ⁸⁰Se : ⁸²Se = 0,0087 : 0,090 : 0,078 : 0,235 : 0,498 : 0,092), τότε είναι απίθανο να υπάρχουν παρεμποδίσεις σε κάποια από τις μετρούμενες μάζες.

Τα όρια ανίχνευσης της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος είναι τόσο χαμηλά (Εικόνα 21-24 και Πίνακας 21-2), ώστε ουσιαστικά καθορίζονται από την καθαρότητα των αντιδραστηρίων, των γυάλινων σκευών, καθώς και από τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο. Τα διαλύματα πρέπει να παρασκευάζονται από πάρα πολύ καθαρό νερό και από HNO₃ χωρίς μεταλλικά ιχνοστοιχεία, σε δοχεία από teflon ή πολυαιθυλένιο, τα οποία προστατεύονται και από τη σκόνη. Το HCl και το H₂SO₄ δεν χρησιμοποιούνται, γιατί προκαλούν ισοβαρικές παρεμποδίσεις. Η σύζευξη του πλάσματος με φασματόμετρο μάζας δεν μπορεί να ανεχθεί μεγάλες συγκεντρώσεις διαλυμένων στερεών, τα οποία μπορεί να φράξουν το στόμιο του κώνου

Το Ar είναι ένα «αδρανές» αέριο και δεν συμμετέχει σχεδόν καθόλου σε χημικές αντιδράσεις. Όμως το Ar⁺ έχει την ίδια ηλεκτρονιακή δομή με το Cl και η χημεία του είναι ανάλογη με εκείνη των αλογόνων.

Το ⁴⁰Ar¹⁶O⁺ και το ⁵⁶Fe⁺ διαφέρουν κατά 0,02 ατομικές μονάδες μάζας.



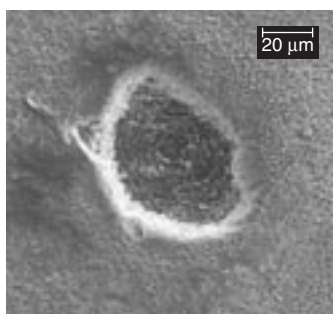
Εικόνα 21-29 Σύζευξη επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος και φασματομετρίας μάζας. [Ευγενική παραχώρηση TJA Solutions, Franklin, MA.] Η φασματομετρία μάζας παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 22.

δειγματοληψίας. Το πλάσμα ανάγει την οργανική ύλη σε άνθρακα, ο οποίος μπορεί να φράξει το στόμιο. Η οργανική ύλη μπορεί να αναλυθεί εφόσον εισαχθεί λίγο O_2 στο πλάσμα για την οξειδωση του άνθρακα.

Οι επιδράσεις της μήτρας στην παραγωγή των ιόντων στο πλάσμα είναι σημαντικές και γι' αυτό απαιτείται η παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων στην ίδια μήτρα με αυτή των δειγμάτων. Εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν εσωτερικά πρότυπα, εάν έχουν περίπου την ίδια ενέργεια ιοντισμού με τον αναλύτη. Για παράδειγμα, το Tm μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εσωτερικό πρότυπο για την ανάλυση του U. Η ενέργεια ιοντισμού για τα δύο στοιχεία είναι 5,81 και 6,08 eV, αντίστοιχα, και έτσι θα πρέπει να ιοντίζονται κατά το ίδιο περίπου ποσοστό σε διαφορετικές μήτρες. Εάν είναι δυνατόν, πρέπει να επιλέγεται εσωτερικό πρότυπο το οποίο να έχει μόνο ένα κύριο ισότοπο για να επιτευχθεί η μέγιστη απόκριση.

Στην αρχή του κεφαλαίου είδαμε ένα παράδειγμα ICP-MS μέσω θερμικής αποσύνθεσης με λέιζερ²⁰ για την ανάλυση δοντιών. Στη **θερμική αποσύνθεση** με λέιζερ, ένα παλμικό λέιζερ μεγάλης ισχύος εστιάζεται σε μικρό σημείο ενός στερεού δείγματος, δημιουργώντας μια έκρηξη σωματιδίων, ατόμων, ηλεκτρονίων και ιόντων στην αέρια φάση. Με κάθε παλμό μπορεί να εξαχνωθεί υλικό σε βάθος 0,02 ως 5 μm (Εικόνα 21-30). Τα προϊόντα εξαχνωσης που παράγονται σε κλειστό θάλαμο παρασύρονται μέσα στο πλάσμα από το Ar ή το He, μέσω ενός σωλήνα καλυμμένου με teflon για ανάλυση με φασματομετρία μάζας ή ατομική εκπομπή.

Το κύριο πρόβλημα στην ποσοτική ανάλυση μέσω θερμικής αποσύνθεσης με λέιζερ είναι ότι τα στοιχεία μπορεί να εξαχνωθούν επιλεκτικά, να μεταφερθούν επιλεκτικά στο πλάσμα ή και να ατομοποιηθούν επιλεκτικά στο πλάσμα. Για τον λόγο αυτό, ο σχετικός αριθμός των ιόντων που ανιχνεύονται δεν είναι απαραίτητα ίσος με τις σχετικές ποσότητες των στοιχείων στο στερεό δείγμα. Η πλέον αξιόπιστη, αλλά συνήθως μη εφαρμόσιμη, μέθοδος βαθμονόμησης είναι η παρασκευή ενός πρότυπου δείγματος που να περιέχει τα στοιχεία που μας ενδιαφέρουν στην ίδια μήτρα με το άγνωστο. Το κέλυφος του μυδιού στην Εικόνα 21-30 αποτελείται κυρίως από $CaCO_3$. Ένα πρότυπο διάλυμα βαθμονόμησης παρασκευάστηκε με τη διάλυση γνωστών ποσοτήτων μετάλλων, σε μεγάλη περίσσεια Ca^{2+} σε όξινο διάλυμα, και καταβύθιση όλων με CO_3^{2-} . Το ανθρακικό ίζημα ξεπλύθηκε, ξηράνθηκε και πιέστηκε σε σκληρά σφαιρίδια των οποίων η συμπεριφορά στη θερμική αποσύνθεση είναι παρόμοια με εκείνη του κελύφους του μυδιού. Απουσία προτύπων που να έχουν την ίδια μήτρα με το άγνωστο, τα αποτελέσματα της θερμικής αποσύνθεσης με λέιζερ μπορούν να συγκριθούν με αυτά που λαμβάνονται κατά την πλήρη χώνευση ενός υλικού και την ανάλυση του ομογενούς διαλύματος.



Εικόνα 21-30 Μικροσκοπικός κρατήρας που δημιουργήθηκε σε κέλυφος μυδιού από 10 παλμούς λέιζερ 266 nm με ενέργεια ακτινοβολίας 4,5 mJ ανά παλμό 10 ns και συχνότητα 10 Hz. [Από V. R. Bellotto & N. Miekley, "Improvements in Calibration Procedures for the Quantitative Determination of Trace Elements in Carbonate Material (Mussel Shells) by Laser Ablation ICP-MS," *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 367, 635.]

Όροι προς κατανόηση

αερόλυμα	αυτοαπορρόφηση	κατανομή Boltzmann	πλάσμα
αντιδραστήριο αποδέσμευσης	διεύρυνση πίεσης	καταστολέας ιοντισμού	τροποποιητής μήτρας
αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg	διόρθωση υποβάθρου	καυστήρας προανάμειξης	φαινόμενο Doppler
ατομική απορρόφηση	εκνέφωση	λυχνία κοίλης καθόδου	φασματική παρεμπόδιση
ατομική εκπομπή	επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα	μήτρα	φούρνος γραφίτη
ατομικός φθορισμός	θερμική αποσύνθεση	όριο ανίχνευσης	χημική παρεμπόδιση
ατομοποίηση	ισοβαρική παρεμπόδιση	παρεμπόδιση ιοντισμού	
		πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος	

Περίληψη

Στην ατομική φασματοσκοπία μετριέται η απορρόφηση, η εκπομπή ή ο φθορισμός ατόμων στην αέρια κατάσταση. Τα υγρά μπορούν να ατομοποιηθούν σε πλάσμα, φούρνο ή φλόγα. Η θερμοκρασία της φλόγας είναι συνήθως 2300–3400 K. Η επιλογή καυσίμου και οξειδωτικού καθορίζει τη θερμοκρασία της φλόγας και επηρεάζει την έκταση των φασματικών, χημικών και ιοντικών παρεμποδίσεων που μπορεί να εμφανιστούν. Η αστάθεια της θερμοκρασίας επηρεάζει την ατομοποίηση στην ατομική απορρόφηση και ασκεί ακόμα μεγαλύτερη επίδραση στην ατομική εκπομπή, καθώς ο πληθυσμός των διεγερμένων καταστάσεων εξαρτάται εκθετικά από τη θερμοκρασία. Ένας ηλεκτρικά θερμαινόμενος φούρνος γραφίτη απαιτεί λιγότερο δείγμα από

τη φλόγα και έχει χαμηλότερο όριο ανίχνευσης. Σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, ένα επαγωγικό πηνίο με ραδιοσυχνότητα θερμαίνει ιόντα Ar^+ στους 6000–10.000 K. Σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται εκπομπή από ηλεκτρονιακά διεγερμένα άτομα και ιόντα. Λίγες χημικές παρεμποδίσεις εμφανίζονται στο επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, η θερμοκρασία του είναι πολύ σταθερή και δεν παρατηρείται αυτοαπορρόφηση.

Η φασματοσκοπία εκπομπής πλάσματος δεν απαιτεί πηγή φωτός και είναι ικανή να μετρά έως και ~70 στοιχεία ταυτόχρονα με έναν ανιχνευτή έγχυσης φορτίου. Η διόρθωση υποβάθρου για μια συγκεκριμένη κορυφή εκπομπής βασίζεται στην αφαίρεση της έντασης των γειτονικών εικονοστοιχείων

στον ανιχνευτή. Τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης επιτυγχάνονται με την εισαγωγή του πλάσματος σε φασματοόμετρο μάζας το οποίο διαχωρίζει και μετρά τα ιόντα του πλάσματος. Στην ατομική απορρόφηση φλόγας και φούρνου, μια λυχνία κοίλης καθόδου που αποτελείται από το στοιχείο του αναλύτη παρέχει φασματικές γραμμές οξύτερες από αυτές που προέρχονται από άτομα σε ατμό. Το πλάτος των ατομικών γραμμών περιορίζεται από την αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg. Το πλάτος των γραμμών από τη φλόγα, τον φούρνο ή το πλάσμα αυξάνεται κατά 10–100 φορές λόγω του φαινομένου Doppler και μέσω ατομικών συγκρούσεων. Η διόρθωση της εκπομπής υποβάθρου της φλόγας είναι εφικτή με τη χρήση παλμικής λυχνίας ή τεμαχιστή δέσμης. Η σκέδαση του φωτός και το φασματικό υπόβαθρο μπορούν να αφαιρεθούν μετρώντας την απορρόφηση της λυχνίας δευτερίου ή με τη διόρθωση υποβάθρου Zeeman, κατά την οποία τα ατομικά ενεργειακά επίπεδα εναλλάσσονται

εντός και εκτός συντονισμού με τη συχνότητα της λυχνίας από ένα μαγνητικό πεδίο. Οι χημικές παρεμποδίσεις μπορούν να μειωθούν με την προσθήκη αντιδραστηρίων αποδέσμευσης, τα οποία δεν επιτρέπουν στον αναλύτη να αντιδράσει με τις παρεμποδίζουσες ουσίες. Οι παρεμποδίσεις ιοντισμού στις φλόγες μειώνονται με την προσθήκη στοιχείων που ιοντίζονται εύκολα, όπως το Cs.

Στη φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος εμφανίζονται ισοβαρικές παρεμποδίσεις μεταξύ ουσιών με ίδια μάζα και φορτίο. Οι παρεμποδίσεις αυτές μπορούν να εξαλειφθούν εάν η διακριτική ικανότητα των οργάνων είναι αρκετά μεγάλη ή με τη διάσπαση των πολυατομικών ουσιών που παρεμποδίζουν σε έναν θάλαμο συγκρούσεων. Όταν χρησιμοποιείται θερμική αποσύνθεση με λέιζερ για τη δειγματοληψία στερεού δείγματος, για σωστή ποσοτική ανάλυση απαιτούνται συνήθως πρότυπα με μήτρα ίδια με εκείνη του δείγματος.

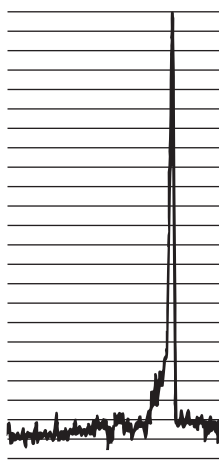
Ασκήσεις

21-A. Το Li μετρήθηκε με ατομική εκπομπή με τη μέθοδο γνωστής προσθήκης. Χρησιμοποιήστε ένα γράφημα όπως αυτό στην Εικόνα 5-6 για να βρείτε τη συγκέντρωση του Li και την αβεβαιότητά της στο καθαρό άγνωστο. Το πρότυπο Li περιέχει 1,62 μg Li/mL.

Άγνωστο (mL)	Πρότυπο (mL)	Τελικός όγκος (mL)	Ένταση εκπομπής (αυθαίρετες μονάδες)
10,00	0,00	100,0	309
10,00	5,00	100,0	452
10,00	10,00	100,0	600
10,00	15,00	100,0	765
10,00	20,00	100,0	906

21-B. Το Mn χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο για τη μέτρηση Fe με ατομική απορρόφηση. Ένα πρότυπο μείγμα που περιέχει 2,00 μg Mn/mL και 2,50 μg Fe/mL έδωσε λόγο (σήμα Fe/σήμα Mn) = 1,05/1,00. Ένα μείγμα με όγκο 6,00 mL παρασκευάστηκε με την ανάμειξη 5,00 mL άγνωστου διαλύματος Fe με 1,00 mL που περιείχε 13,5 μg Mn/mL. Η απορρόφηση αυτού του μείγματος στο μήκος κύματος του Mn ήταν 0,128 και η απορρόφηση στο μήκος κύματος του Fe ήταν 0,185. Υπολογίστε τη μοριακότητα κατ' όγκο του άγνωστου διαλύματος Fe.

21-Γ. Το σήμα της ατομικής απορρόφησης που φαίνεται παρακάτω λαμβάνεται με 0,0485 μg Fe/mL σε φούρνο γραφίτη. Υπολογίστε το όριο ανίχνευσης για τον Fe, το οποίο ορίζεται για το πρόβλημα αυτό ως η συγκέντρωση Fe που δίνει λόγο σήμα-προς-θόρυβο ίσο με 2.



21-Δ. Η μέτρηση του Li σε άλμη (νερό με αλάτι) χρησιμοποιείται από τους γεωχημικούς για να βοηθήσει στον εντοπισμό της πηγής του υγρού αυτού στα κοιτάσματα πετρελαίου. Η ατομική εκπομπή και η απορρόφηση φλόγας του Li παρεμποδίζονται από σκέδαση, ιοντισμό και φασματική επικάλυψη από άλλα στοιχεία. Η ανάλυση ατομικής απορρόφησης πολλών δειγμάτων ενός θαλάσσιου κοιτάσματος έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα

Δείγμα και κατεργασία	Li (μg/g)	Μέθοδος	Φλόγα
1. Καμιά	25,1	πρότυπη καμπύλη	αέρας/C ₂ H ₂
2. Αραίωση 1/10 με H ₂ O	64,8	πρότυπη καμπύλη	αέρας/C ₂ H ₂
3. Αραίωση 1/10 με H ₂ O	82,5	γνωστή προσθήκη	αέρας/C ₂ H ₂
4. Καμιά	77,3	πρότυπη καμπύλη	N ₂ O/C ₂ H ₂
5. Αραίωση 1/10 με H ₂ O	79,6	πρότυπη καμπύλη	N ₂ O/C ₂ H ₂
6. Αραίωση 1/10 με H ₂ O	80,4	γνωστή προσθήκη	N ₂ O/C ₂ H ₂

ΠΗΓΗ: B. Baraj, L. F. H. Niencheski, R. D. Trapaga, R. G. França, V. Cocoli, & D. Robinson, "Interference in the Flame Atomic Absorption Determination of Li," *Fredericus J. Anal. Chem.* **1999**, 364, 678.

(α) Προτείνετε έναν λόγο για την αύξηση της μετρούμενης συγκέντρωσης του Li στα δείγματα 1 έως 3.

(β) Γιατί τα δείγματα 4 έως 6 έδωσαν το ίδιο σχεδόν αποτέλεσμα;

(γ) Ποια τιμή θα προτείνατε εσείς ως πραγματική συγκέντρωση του Li στο δείγμα;

Τεχνικές στην ατομική φασματοσκοπία

21-1. Σε ποια τεχνική, στην ατομική απορρόφηση ή στην ατομική εκπομπή, έχει η σταθερότητα της θερμοκρασίας μεγαλύτερη σημασία; Γιατί;

21-2. Ποια τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα του φούρνου, συγκριτικά με τη φλόγα, στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης;

21-3. Η Εικόνα 21-10 δείχνει το προφίλ θερμοκρασίας ενός φούρνου σε πείραμα ατομικής απορρόφησης. Εξηγήστε ποιος είναι ο σκοπός κάθε τμήματος του προφίλ θέρμανσης.

21-4. Ποια τα πλεονεκτήματα και ποια τα μειονεκτήματα του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, συγκριτικά με τη φλόγα, στην ατομική φασματοσκοπία;

21-5. Τι είναι το φαινόμενο Doppler; Εξηγήστε γιατί η αύξηση του πλάτους λόγω Doppler γίνεται μεγαλύτερη με την αύξηση της θερμοκρασίας και τη μείωση της μάζας, στην Εξίσωση 21-5.

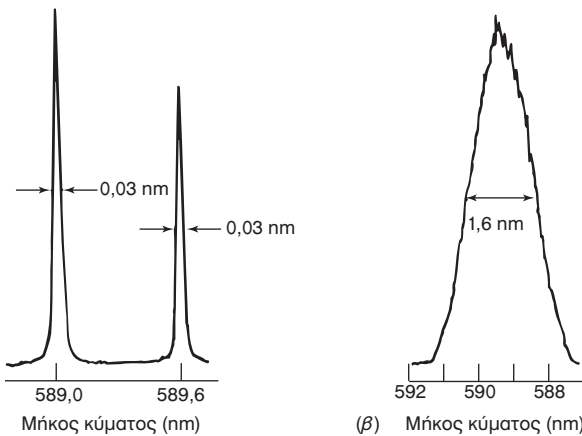
21-6. Εξηγήστε πώς λειτουργούν οι παρακάτω τεχνικές διόρθωσης υποβάθρου: (α) τεμαχισμός οπτικής δέσμης; (β) λυχνία δευτερίου; (γ) διόρθωση Zeeman.

21-7. Τι εννοούμε με τους όρους φασματική, χημική, ισοβαρική παρεμπόδιση και παρεμπόδιση ιοντισμού;

21-8. (α) Ποιος ο ρόλος του θαλάμου συγκρούσεων στην Εικόνα 21-29;

(β) Μια ασυνήθιστη χρήση του θαλάμου συγκρούσεων είναι η σκόπιμη παραγωγή μορίων. Στην ισοτοπική ανάλυση στροντίου υπάρχει ισοβαρική παρεμπόδιση μεταξύ $^{87}\text{Rb}^+$ και $^{87}\text{Sr}^+$. Οι συγκρούσεις με το CH_3F μετατρέπουν το Sr^+ σε SrF^+ . Πώς εξαιρείται η ισοβαρική παρεμπόδιση με αυτή την αντίδραση;

21-9. Τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής ατομικού φθορισμού μέσω διέγερσης με λέιζερ του νατρίου σε φλόγα αερα-ακετυλενίου φαίνονται παρακάτω. Στο φάσμα διέγερσης έγινε σάρωση του μήκους κύματος του λέιζερ (εύρος ζώνης = 0,03 nm), ενώ ο μονοχρωμάτορας του ανιχνευτή (εύρος ζώνης = 1,6 nm) ήταν σταθερός στα 589 nm. Στο φάσμα εκπομπής, το λέιζερ ήταν σταθερό στα 589,0 nm και το μήκος κύματος του μονοχρωμάτορα άλλαξε. Γιατί δίνει το φάσμα εκπομπής μια ευρεία ζώνη, ενώ το φάσμα διέγερσης δίνει δύο οξείες κορυφές; Πώς είναι δυνατόν οι κορυφές διέγερσης να είναι στενότερες από το εύρος ζώνης του μονοχρωμάτορα;



Φάσματα φθορισμού διέγερσης και εκπομπής των δύο γραμμών D του νατρίου σε φλόγα αερα-ακετυλενίου. (α) Στο φάσμα διέγερσης, σαρώθηκε το λέιζερ. (β) Στο φάσμα εκπομπής, σαρώθηκε ο μονοχρωμάτορας. Το πλάτος της σχισμής του μονοχρωμάτορα ήταν το ίδιο και στα δύο φάσματα. [Anó S. J. Weeks, H. Haraguchi, & J. D. Winefordner, "Improvement of Detection Limits in Laser-Excited Atomic Fluorescence Flame Spectrometry," *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 360.]

21-10. Οι συγκεντρώσεις (pg ανά g χιονιού) των μετάλλων, μετρούμενες με ατομικό φθορισμό στο Παγοκάλυμμα Agassiz στη Γροιλανδία, για την περίοδο 1988–1992, είναι:²¹ Pb, $1,0_4 (\pm 0,1_7) \times 10^2$; Tl, $0,43 \pm 0,08_7$; Cd, $3,5 \pm 0,8_7$; Zn, $1,7_4 (\pm 0,2_6) \times 10^2$; και Al, $6,1 (\pm 1,7) \times 10^3$. Ο μέσος όρος της ετήσιας χιονόπτωσης ήταν $11,5 \text{ g/cm}^2$. Υπολογίστε τη μέση ετήσια ροή κάθε μετάλλου σε μονάδες ng/cm^2 . Ροή σημαίνει πόσο μέταλλο πέφτει ανά cm^2 .

21-11. Υπολογίστε το μήκος κύματος (nm) εκπομπής των διεγερμένων ατόμων που βρίσκονται $3,371 \times 10^{-19} \text{ J}$ ανά μόριο πάνω από τη θεμελιώδη κατάσταση.

21-12. Υπολογίστε τις τιμές για τα 500 nm στον Πίνακα 21-3. Να βρεθεί ο N^*/N_0 στους 6000 K, εάν $g^* = 3$ και $g_0 = 1$.

21-13. Υπολογίστε το πλάτος κορυφής Doppler για τη γραμμή του Na στα 589 nm και για τη γραμμή του Hg στα 254 nm, στους 2000 K.

21-14. Η πρώτη διεγερμένη κατάσταση του Ca επιτυγχάνεται με την απορρόφηση φωτός στα 422,7 nm.

(α) Υπολογίστε τη διαφορά ενέργειας (kJ/mol) ανάμεσα στη θεμελιώδη και στη διεγερμένη κατάσταση.

(β) Οι εκφυλισμοί είναι $g^*/g_0 = 3$ για το Ca. Υπολογίστε το N^*/N_0 στους 2500 K.

(γ) Σε τι ποσοστό % θα μεταβληθεί το N^*/N_0 με μια αύξηση της θερμοκρασίας κατά 15 K;

(δ) Υπολογίστε το N^*/N_0 στους 6000 K.

21-15. Ένα ηλεκτρονιοβόλτ (eV) είναι η μεταβολή της ενέργειας ενός ηλεκτρονίου που μετατοπίζεται λόγω διαφοράς δυναμικού 1 volt: $eV = (1,602 \times 10^{-19} \text{ C})(1 \text{ V}) = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$ ανά ηλεκτρόνιο = 96,49 KJ ανά mol ηλεκτρονίων. Χρησιμοποιώντας την κατανομή Boltzmann, συμπληρώστε τον πίνακα και εξηγήστε γιατί το Br δεν είναι εύκολα ορατό στην ατομική απορρόφηση και εκπομπή.

Στοιχείο:	Na	Cu	Br
Ενέργεια διεγερμένης κατάστασης (eV):	2,10	3,78	8,04
Μήκος κύματος (nm):			
Λόγος εκφυλισμού (g^*/g_0):	3	3	2/3
N^*/N_0 στους 2600 K σε φλόγα:			
N^*/N_0 στους 6000 K σε πλάσμα:			

21-16. Το MgO αποτρέπει την πρόωρη ατομοποίηση του Al στον φούρνο διατηρώντας το αργίλιο στη μορφή Al_2O_3 . Ένας άλλος τύπος τροποποιητή μήτρας αποτρέπει την απώλεια του σήματος από το άτομο X το οποίο παράγει εύκολα το μοριακό καρβίδιο XC σε φούρνο γραφίτη (που είναι και η πηγή του C). Για παράδειγμα, προσθέτοντας ύτριο σε δείγμα που περιέχει βάριο, το σήμα του Ba αυξάνεται κατά 30%. Η ενέργεια διάσπασης του δεσμού του YC είναι μεγαλύτερη από εκείνη του BaC. Τι συμβαίνει και αυξάνεται το σήμα του Ba;

Ποσοτική ανάλυση με ατομική φασματοσκοπία

21-17. Γιατί είναι το εσωτερικό πρότυπο το πλέον κατάλληλο στην ποσοτική ανάλυση εφόσον υπάρχει αναπόφευκτη απώλεια δείγματος κατά την προετοιμασία;

21-18. Γνωστή προσθήκη. Για τη μέτρηση του Ca σε δημητριακά που καταναλώνονται στο πρόγευμα, 0,5216 g σκόνης δείγματος αποτεφρώθηκαν στους 600°C σε αέρα επί 2 h.²² Το υπόλειμμα διαλύθηκε σε HCl 6 M, μεταφέρθηκε ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη και αραιώθηκε στα 100,0 mL. Στη συνέχεια, δείγματα των 5,00 mL μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες

των 50 mL. Σε κάθε φιάλη προστέθηκε γνωστή ποσότητα Ca^{2+} (που περιείχε 20,0 $\mu\text{g/mL}$), αραιώθηκε ως τη γραμμή με H_2O και αναλύθηκε με ατομική απορρόφηση φλόγας. Κατασκευάστε ένα γράφημα γνωστής προσθήκης και με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων βρείτε την τομή στον άξονα x και την αβεβαιότητά της. Υπολογίστε την περιεκτικότητα % κατά βάρος του Ca στα δημητριακά και την αβεβαιότητά της.

Πρότυπο Ca^{2+} (mL)	Απορρόφηση	Πρότυπο Ca^{2+} (mL)	Απορρόφηση
0	0,151	8,00	0,388
1,00	0,185	10,00	0,445
3,00	0,247	15,00	0,572
5,00	0,300	20,00	0,723

21-19. Εσωτερικό πρότυπο. Διάλυμα παρασκευάστηκε με την ανάμειξη 10,00 mL αγνώστου (X) και 5,00 mL προτύπου (S) που περιέχει 8,24 $\mu\text{g S/mL}$ και με αραιώση σε τελικό όγκο 50,0 mL. Ο μετρούμενος λόγος των σημάτων (σήμα από X/σήμα από S) = 1,690/1,000.

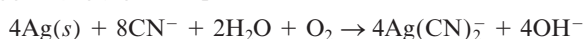
(α) Σε ένα διαφορετικό πείραμα, στο οποίο υπήρχαν ίσες συγκεντρώσεις των X και S, ο λόγος ήταν (σήμα από X/σήμα από S) = 0,930/1,000. Ποια είναι η συγκέντρωση του X στο άγνωστο διάλυμα;

(β) Απαντήστε στην ίδια ερώτηση εάν σε ένα άλλο πείραμα στο οποίο είχαμε συγκέντρωση του X 3,42 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του S, ο λόγος ήταν (σήμα από X/σήμα από το S) = 0,930/1,000.

21-20. Πρότυπα διαλύματα καλίου μάς έδωσαν τις παρακάτω τιμές εκπομπής στα 404,3 nm. Η εκπομπή του αγνώστου ήταν 417. Να βρεθεί η $[\text{K}^+]$ και η αβεβαιότητά της στο άγνωστο.

Δείγμα ($\mu\text{g K/mL}$):	0	5,00	10,00	20,00	30,00
Σχετική εκπομπή:	0	124	243	486	712

21-21. Το ελεύθερο κυάνιο μπορεί στα υδατικά διαλύματα να ανιχνευθεί έμμεσα με ατομική απορρόφηση, λόγω της ικανότητάς του να διαλύει άργυρο όταν περνά από πορώδη μεμβράνη αργύρου σε pH 12.²³



Μια σειρά από πρότυπα αργύρου έδωσε με ατομική απορρόφηση φλόγας, μια γραμμική καμπύλη βαθμονόμησης με κλίση 807 μονάδες μέτρησης ανά ppm Ag στο πρότυπο. (Οι μονάδες μέτρησης είναι αυθαίρετες μονάδες ανάλογες με την απορρόφηση· το ppm αναφέρεται σε $\mu\text{g Ag/mL}$.) Ένα άγνωστο διάλυμα κυανίου που πέρασε από μεμβράνη αργύρου έδωσε μέτρηση 198 μονάδων. Υπολογίστε τη μοριακότητα κατ' όγκο του CN^- στο άγνωστο διάλυμα.

21-22. Διασφάλιση ποιότητας. Ο κασσίτερος διαλύεται και επιμολύνει τα τρόφιμα από τις επικαλυμμένες με κασσίτερο μεταλλικές κονσέρβες.²⁴ Για την ανάλυση με ατομική εκπομπή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, η τροφή χωνεύεται με θέρμανση σε βόμβα teflon σε φούρνο

μικροκυμάτων (Εικόνα 28-8), σε τρία στάδια, με HNO_3 , H_2O_2 και HCl .

(α) Στο τελικό διάλυμα CsCl προστίθεται σε συγκέντρωση 1 $\mu\text{g/L}$. Ποιος είναι ο ρόλος του CsCl ;

(β) Τα δεδομένα βαθμονόμησης δίνονται στον παρακάτω πίνακα. Βρείτε την κλίση και την τομή, τις τυπικές αποκλίσεις τους και το R^2 , που αποτελεί μέτρο της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στη γραμμή. Σχεδιάστε την καμπύλη βαθμονόμησης.

Sn ($\mu\text{g/L}$)	Εκπομπή στα 189,927 nm
0	4,0
10,0	8,5
20,0	19,6
30,0	23,6
40,0	31,1
60,0	41,7
100,0	78,8
200,0	159,1

(γ) Σε διαφορετικές γραμμές εκπομπής του Sn εξετάστηκαν παρεμποδισεις από μεγάλες συγκεντρώσεις άλλων μετάλλων. Τρόφιμα που περιέχουν μικρές ποσότητες κασσιτέρου χωνεύθηκαν και εμβολιάστηκαν με 100,0 $\mu\text{g/L}$ Sn. Τα υπόλοιπα στοιχεία προστέθηκαν σκόπιμα. Ο παρακάτω πίνακας δείχνει ορισμένα αποτελέσματα. Ποια στοιχεία παρεμποδίζουν σε κάθε ένα από τα δύο μήκη κύματος; Ποιο μήκος κύματος είναι καλύτερο για την ανάλυση;

Προστιθέμενο στοιχείο στα 50 $\mu\text{g/L}$	Sn που βρέθηκε ($\mu\text{g/L}$) σε γραμμή εκπομπής στα 189,927 nm	Sn που βρέθηκε ($\mu\text{g/L}$) σε γραμμή εκπομπής στα 235,485 nm
Κανένα	100,0	100,0
Ca	96,4	104,2
Mg	98,9	92,6
P	106,7	104,6
Si	105,7	102,9
Cu	100,9	116,2
Fe	103,3	έντονη εκπομπή
Mn	99,5	126,3
Zn	105,3	112,8
Cr	102,8	76,4

(δ) Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης. Η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης του ερωτήματος (α) είναι 0,782 μονάδες ανά ($\mu\text{g/L}$) Sn. Μια τροφή που περιέχει λίγο Sn έδωσε μέσο όρο σήματος 5,1 μονάδες για επτά μετρήσεις. Μια τροφή εμβολιασμένη με 30,0 $\mu\text{g Sn/L}$ έδωσε μέσο όρο 29,3 μονάδες, με τυπική απόκλιση 2,4 μονάδες για επτά μετρήσεις. Υπολογίστε με τις Εξισώσεις 5-5 και 5-6 τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.

(ε) Δείγμα τροφής 2,0 g χωνεύθηκε και μετά διαλύθηκε σε τελικό όγκο 50 mL για να αναλυθεί. Να εκφραστεί το όριο ποσοτικοποίησης από το ερώτημα (δ) σε mg Sn/kg τροφής.

