

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΥΣΙΩΝ ΜΕ ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ

Εισαγωγή

Η ατομική απορρόφηση (Α. Α.) βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται ελεύθερα στην θεμελιώδη κατάσταση. Η ακτινοβολία που χρησιμοποιείται είναι αυτή που μπορεί να παράγει με την μετάπτωση από την διηγερμένη του κατάσταση το ίδιο το στοιχείο που αναλύεται. Έτσι λοιπόν, τα ελεύθερα άτομα (η ιόντα) διεγείρονται (απορροφούν) ακτινοβολία την καθορισμένου μήκους κύματος ακτινοβολία που παράγεται από την λάμπα κοίλης καθόδου. Το ποσοστό της ακτινοβολίας που απορροφάται εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων που βρίσκονται μέσα στη δέσμη φωτός. Κάτω από καλώς ορισμένες συνθήκες, η απορρόφηση σχετίζεται γραμμικά με την ολική συγκέντρωση του προς ανάλυση στοιχείου. Η Α. Α. χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση περίπου 70 στοιχείων. Η ευαισθησία της μεθόδου κυμαίνεται στα μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) η μέρη ανά δισεκατ. (ppb). Εκτός της αρκετά καλής ευαισθησίας η Α.Α. έχει και άλλα προτερήματα όπως την ταχύτητα και την ευκολία ανάλυσης.

Το όργανο της ατομικής απορρόφησης αποτελείται από τέσσερα βασικά μέρη:

- A: Το σύστημα ατομοποίησης
- B: Το σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας,
- Γ: Το οπτικό μέρος,
- Δ: Το ανιχνευτικό μέρος.

A. Συστήματα Ατομοποίησης

Για την σωστή ανάλυση των στοιχείων, αυτά πρέπει να βρίσκονται στην ατομική τους κατάσταση (φορτίο = 0). Γι'αυτόν τον λόγο το πρώτο βήμα στην ανάλυση είναι η ατομοποίηση, διαδικασία που εξαερώνει το δείγμα, και ατομοποιεί τις διαλυμένες σε αυτό ουσίες. Τα άτομα ελευθερώνονται από τα διάφορα σύμπλοκα η μόρια με την χρήση υψηλής θερμοκρασίας. Αυτό το βήμα τις περισσότερες φορές ελέγχει

την ποιότητα της ανάλυσης (ευαισθησία, ακρίβεια= precision και accuracy). Οι μέθοδοι ατομοποίησης είναι :

- α: Φλόγας
- β: Ηλεκτροθερμική
- γ: ICP (inductively coupled plasma)

Οι μέθοδοι αυτοί διαφέρουν ως επί το πλείστον στην θερμοκρασία ατομοποίησης.

B. Σύστημα Εκπομπής Ακτινοβολίας

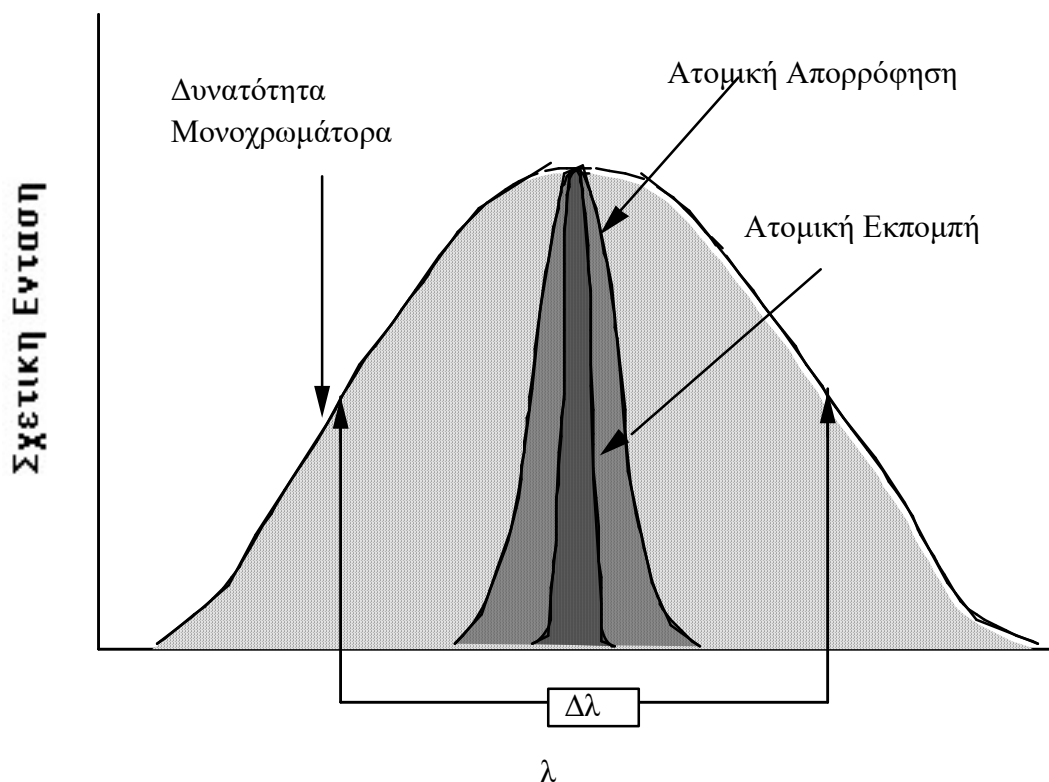
Δυο τύποι πηγής ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται στην Α. Α. αυτοί είναι:

- 1: Λάμπες κοίλης καθόδου
- 2: Electrodes Discharge Lamps

Οι λάμπες κοίλης καθόδου χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερο βαθμό από τις discharge lamps. Ο βασικός λόγος γι'αυτό είναι το είδος της ακτινοβολίας που εκπέμπουν αυτές οι πηγές.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 1. το φάσμα ατομικής απορρόφησης είναι σχεδόν γραμμικό με εύρος $\Delta\lambda=0.005$ nm περίπου, αυτό της εκπομπής είναι λίγο μικρότερο, ενώ η δυνατότητα του μονοχρωμάτορα είναι περίπου 0.5 nm.

Σχήμα 1



Γ. Δ. Το οπτικό και το ανιχνευτικό μέρος

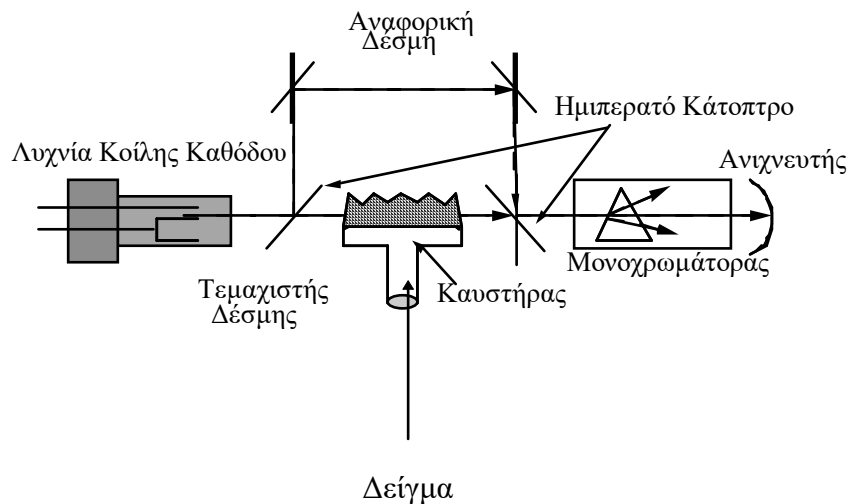
Είναι όπως αυτό των κοινών φασματοφωτομέτρων.

Η μέθοδος Α. Α. χρησιμοποιείται για την ανάλυση Ca σε πολλά διαφορετικά διαλύματα και αέρια. Η επιλεκτικότητα που προσφέρει η ατομική απορρόφηση είναι ιδανική για τις περισσότερες αναλύσεις αίματος, ούρων, νερού, κ.τ.λ.

Όπως όλες οι αναλυτικές μέθοδοι, έτσι και η Α. Α. υποφέρει από ορισμένες παρεμβολές. Γι' αυτόν τον λόγο πρέπει η ανάλυση να γίνει κάτω από καλώς οριζόμενες και ελεγχόμενες συνθήκες. Το μεγαλύτερο πρόβλημα προέρχεται από την σύσταση του διαλύτη με άλλα στοιχεία. Αυτό το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με τους ακόλουθους τρόπους:

(α) Η μέθοδος της προσθήκης γνωστής ποσότητας χρησιμοποιείται στην περίπτωση πυκνών, με ξένες ουσίες ($>0,5 \text{ gr/L}$), διαλυμάτων. Εδώ μικρά ποσά Ca^{+2} προστίθενται στο άγνωστο και παρακολουθείται η ανταπόκριση του συστήματος .

(β) Η χρήση σταθερών ρυθμιστικών διαλυμάτων με όμοια σύσταση με αυτή του αγνώστου διαλύματος. Σε αυτό το πείραμα θα χρησιμοποιηθεί αυτή η μέθοδος , καθόσον χρειάζεται λιγότερο δείγμα.



Σχηματικό Διάγραμμα Οργάνου Ατομικής Απορρόφησης

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ Mg ΚΑΙ Ca ΜΕ ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ

Ο χειρισμός του οργάνου Agilent 55B θα σας δοθεί χωριστά.

Πειραματική Διαδικασία:

- 1) Δίνονται τα παρακάτω πρότυπα διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης:
 - α. Διάλυμα Μαγνησίου 100 ppm.
 - β. Διάλυμα Ασβεστίου 100 ppm.

- 2) Χρησιμοποιήστε τα παραπάνω διαλύματα των 100 ppm , για την παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων που θα χρησιμοποιήσετε στο πείραμα σύμφωνα με τις παρακάτω συγκεντρώσεις σε Mg και Ca:

No	Mg (ppm)	Ca (ppm)
1	0,2	0,4
2	0,5	0,8
3	0,8	1,6
4	1,3	2,4
5	2,0	3,2

Όλα τα διαλύματα παρασκευάζονται σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml στις οποίες προστίθεται η ανάλογη ποσότητα Mg και Ca, Συμπληρώστε με απιονισμένο νερό μέχρι τα 100 ml.

- 3) Τα άγνωστα δείγματα είναι:

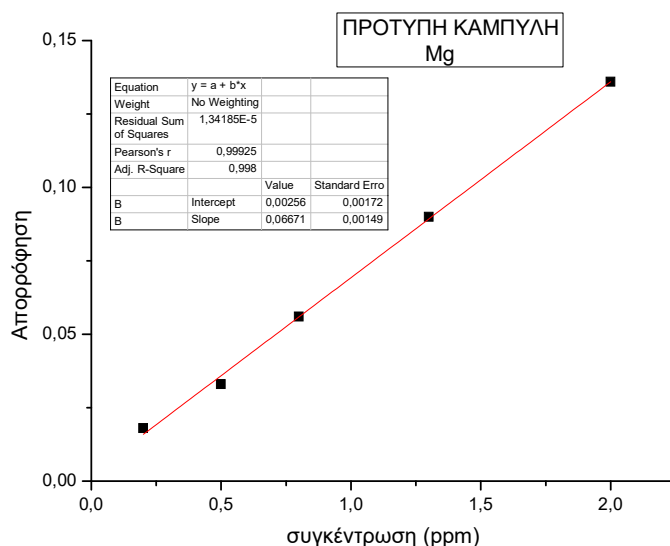
- α. τα δείγματα πόσιμου νερού (τουλάχιστον 3),
- β. νερό βρύσης από το εργαστήριο
- γ. ένα άγνωστο δείγμα τρεις (3) φορές

Γίνεται αραιώση όλων των δειγμάτων σε **ποσοστό αραιώσης που θα σας δοθεί**. Όλες οι αραιώσεις γίνονται με απιονισμένο νερό, σε ογκομετρικές φιάλες των 100ml .

- 4) Αναλύστε με τη τεχνική της ατομικής απορρόφησης τα παραπάνω πρότυπα διαλύματα καθώς και τα άγνωστα δείγματα και καταγράψτε την τιμή της απορρόφησης τους.

5) Ανάλυση δεδομένων:

A. Με τα δεδομένα που έχετε συλλέξει δημιουργήστε δύο πρότυπες καμπύλες μία για το Mg και μία για το Ca αντίστοιχα. Στον άξονα των Y θα βάλετε την απορρόφηση και στον άξονα των X τη συγκέντρωση σε ppm (Mg ή Ca αντίστοιχα) όπως στο παρακάτω παράδειγμα .



B. Με την χρήση των πρότυπων καμπυλών προσδιορίστε την ποσότητα του Mg και Ca σε όλα τα άγνωστα δείγματα με την σωστή ακρίβεια και με βάση τους περιορισμούς που έχετε από την τεχνική που έχετε χρησιμοποιήσει.

Γ. Στα τελικά αποτελέσματα πρέπει να γίνει αναγωγή στην αρχική συγκέντρωση, πριν την αραίωση τους. Στο άγνωστο δείγμα που έγινε 3 φορές θα πρέπει να γίνει στατιστική ανάλυση αφού πρώτα γίνει και σ' αυτό αναγωγή στις αρχικές συγκεντρώσεις.

Ερωτήσεις-Προβλήματα

1: Ποια η διαφορά της ατομικής εκπομπής από τον ατομικό φθορισμό;

2: Γιατί είναι πιο ευαίσθητοι οι ατομιστές δίχως φλόγα από αυτούς με φλόγα;

3: Γιατί οι γραμμές που εκπέμπονται από τις λυχνίες κοίλης καθόδου είναι στενότερες από αυτές που εκπέμπονται από άτομα στην φλόγα;

4: Ποιος ο λόγος της χρησιμοποίησης διαλυμάτων που περιέχουν πρόσθετα στοιχεία (π.χ. KCl, NaCl) στην ατομική απορρόφηση;

5: Πότε πρέπει να χρησιμοποιούμε φλόγα με μεγάλη θερμοκρασία, και πότε φλόγα με χαμηλότερη θερμοκρασία;

6: Τι καθορίζει τα κατώτερα και ανώτερα όρια ανίχνευσης του οργάνου στην Α. Α.;

7: Κατά την γνώμη σας, ποια είναι τα μειονεκτήματα της Α. Α.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

1) « Ποσοτική χημική ανάλυση » Τόμος Β' Daniel C. Harris, κεφ.21

2) « Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης » SKOOG, HOLLER, NIEMAN, κεφ.9