

## 4.3.2 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (AAS).

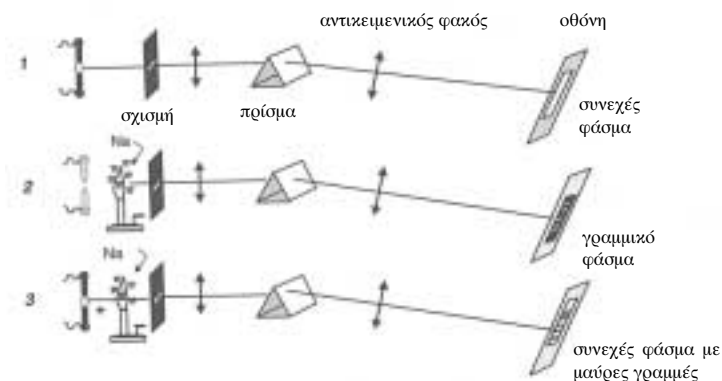
### Γενικές αρχές, θεωρία, ορισμοί.

#### Ιστορικό πείραμα.

Εδώ και περισσότερο από έναν αιώνα ένας από του πρωτοπόρους της Φυσικής, ο Kirchhof, έκανε ένα πείραμα. Αξίζει ν' αναφερθούμε σ' αυτό μια και αποκαλύπτει τις βασικές αρχές της μεθόδου που μας απασχολεί. Τα τρία στάδια του φαίνονται στο κατωτέρω σχήμα 4.11.

AAS:

Atomic Absorption Spectrometry



Σχήμα 4.11: Το πείραμα του Kirchhof  
(το λεγόμενο και αντίστροφο πείραμα).

Ας τα δούμε αναλυτικά. Στο (1) λευκό φως από μια π.χ. λυχνία πυράκτωσης περνά μέσα από μια σχισμή, εστιάζεται με ένα φακό, περνά από ένα πρίσμα και από ένα αντικειμενικό φακό δίνοντας ένα συνεχές φάσμα, το γνωστό με την ανάλυση των χρωμάτων (σελ. 210).

Στο (2) στη θέση της πηγής φωτός, της λυχνίας δηλαδή, έχει μπει ένας λύχνος Bunsen στη φλόγα του οποίου ραντίστηκαν κόκκοι αλατιού,  $\text{NaCl}$ . Η φλόγα χρωματίστηκε κίτρινη και το φάσμα που σχηματίστηκε ήταν γραμμικό με αρκετές γραμμές, από τις οποίες οι δυο είναι χαρακτηριστικές γραμμές στην κίτρινη περιοχή, πιο συγκεκριμένα στα 589 nm. Αυτό είναι το **φάσμα εκπομπής** του Νατρίου.

Στο (3) έγινε συνδυασμός των δύο. Υπάρχει δηλαδή και η πηγή του λευκού φωτός το οποίο περνά μέσα από την

φλόγα με το NaCl. Το φάσμα που λαμβάνεται έχει ενδιαφέρον. Είναι συνεχές όπως στο (1) αλλά παρουσιάζει δυο σκοτεινές γραμμές στα 589 nm, ακριβώς δηλαδή στην θέση των γραμμών του (2). Το φαινόμενο οφείλεται στην ατομική απορρόφηση και το φάσμα του (3) είναι το φάσμα ατομικής απορρόφησης του Na.

Το συμπέρασμα που κατέληξε ο Kirchhof ήταν ότι αέρια σε **κατάσταση πυράκτωσης, δηλαδή άτομα στοιχείων, απορροφούν την ίδια ενέργεια την οποία εκπέμπουν**. Στην ουσία το πείραμα αυτό αποτελεί τη βάση τόσο της ατομικής εκπομπής όσο και της ατομικής απορρόφησης.

Θεωρητική ερμηνεία. Για να καταλάβουμε το φαινόμενο, το ατομικό πρότυπο των Bohr -Rutherford μας είναι αρκετό. Θυμηθείτε ότι κάθε στοιχείο έχει μια δική του, μοναδική, ηλεκτρονική δομή με τα ηλεκτρόνιά του διαταγμένα σε ενεργειακές στιβάδες. Αυτό, όταν βρίσκεται στην *θεμελιώδη* του κατάσταση. Όταν θερμανθεί σε υψηλή θερμοκρασία ή ακτινοβοληθεί, *διεγείρεται*, με αποτέλεσμα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας (και όχι μόνο) να περνούν σε στιβάδες κενές με μεγαλύτερη ενέργεια. Αυτή η μεταφορά των ηλεκτρονίων αντιστοιχεί στην απορρόφηση ενέργειας. Επιστρέφοντας τώρα τα ηλεκτρόνια στην αρχική τους θέση προκαλούν μια εκπομπή ενέργειας, με μορφή φωτονίων από το διεγερμένο άτομο, ίσης με εκείνη που απορρόφησε.

Η διέγερση λοιπόν αντιστοιχεί στην απορρόφηση ορισμένης ενέργειας φωτονίων και η αποδιέγερση στην εκπομπή ακτινοβολίας με φωτόνια.

Η μέθοδος. Η **φασματομετρία ατομικής απορρόφησης** όπως δείχνει και το όνομά της είναι μια μέθοδος απορρόφησης και συνεπώς πρέπει να έχει κοινά σημεία με την φασματοφωτομετρία που γνωρίσαμε. Έχει όμως και διαφορές. Η πρώτη εστιάζεται στη μορφή του δείγματος. Ενώ εκεί το δείγμα είναι *μόριο* μέσα σε ένα διαλύτη, εδώ το δείγμα που αναλύεται είναι σε μορφή ατόμων -μιλάμε για ένα «νέφος» ατόμων-. Η *ατομοποίηση* αυτή επιτυγχάνεται με θέρμανση του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία. Τότε οι δεσμοί σπάνε και ελευθερώνονται τα άτομα που απο-

τελούν την ένωση και αυτό το «ατομικό νέφος» είναι το δείγμα.

Η δεύτερη διαφορά είναι στην ακτινοβολία που θα προσπέσει πάνω στο δείγμα και της οποίας η απορρόφηση θα μετρηθεί. Στη φασματοφωτομετρία η ακτινοβολία είναι συνεχής, πολυχρωματική. Εδώ η ακτινοβολία είναι γραμμική με εντελώς ορισμένο μήκος κύματος. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μόνο με διέγερση (δες και παραπάνω θεωρία) ενός στοιχείου το οποίο θα παίζει το ρόλο της πηγής της ακτινοβολίας. Και εδώ βρίσκεται η βάση της μεθόδου και η ιδιομορφία της θα έλεγε κανείς. Η πηγή και το στοιχείο που προσδιορίζεται είναι τα ίδια, μια και τα μήκη κύματος (η αλήθεια είναι πως όχι όλα) που εκπέμπει ένα στοιχείο, όταν διεγείρεται, μπορούν να απορροφώνται μόνο από άτομα του ίδιου στοιχείου, που μάλιστα δεν είναι διεγερμένα αλλά βρίσκονται στη θεμελιώδη τους κατάσταση.

Ένα λοιπόν βασικό σημείο της μεθόδου είναι μια διάταξη που θα παράγει το φάσμα εκπομπής ενός στοιχείου. Αυτή είναι η λεγόμενη *λυχνία* του οργάνου. Οι συνηθέστερες λυχνίες είναι οι *λυχνίες κοίλης καθόδου* (σχήμα 4.13). Η διέγερση τους επιτυγχάνεται με διαβίβαση σε αυτές ρεύματος εντάσεως από 4 έως 50 mA, για κάποιο χρονικό διάστημα (~ 20 min), ανάλογα με το στοιχείο και την εταιρεία κατασκευής. Ο χρόνος ζωής τους είναι περιορισμένος και η τιμή τους ξεπερνά τις 100.000 δραχμές η κάθε μία. Ο προσδιορισμός κάθε στοιχείου απαιτεί και την αντίστοιχη λυχνία. Για να προσδιορίσουμε π.χ. Fe μας χρειάζεται μια λυχνία Σιδήρου. Για Ca μια λυχνία ασβεστίου κοκ. Υπάρχουν και πολυστοιχειακές λυχνίες μα ο κανόνας είναι «στοιχείο και λυχνία». Αυτός άλλωστε είναι ένας από τους λόγους για τους οποίους αυξάνει το κόστος, αρχικό και λειτουργικό, τέτοιων οργάνων.

Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε ότι η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης στηρίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης από τα **μη διεγερμένα άτομα** ενός στοιχείου, μιας μονοχρωματικής ακτινοβολίας ορισμένου μήκους κύματος. Αυτή προέρχεται από διέγερση του ίδιου στοιχείου σε κατάλληλη λυχνία. Η «αντίστροφη» της μέθοδος είναι η φασματοφωτομετρία ατομικής εκπομπής που

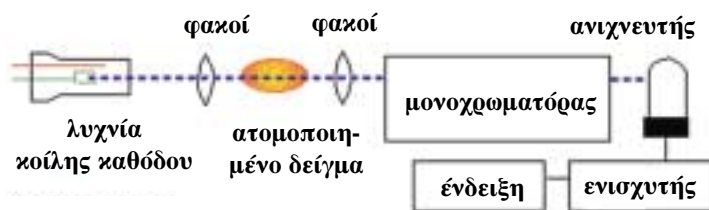
μετρά την εκπεμπόμενη ακτινοβολία από τα διεγερμένα άτομα. Είναι πιο γνωστή σαν *φλογοφωτομετρία* και χρησιμοποιείται για ελαφρά, άρα και εύκολα διεγειρόμενα, στοιχεία όπως τα Na και K.

Ένα ακόμη λεπτό σημείο που πηγάζει πάλι από την θεωρία της μεθόδου είναι η φλόγα μέσω της οποίας εκνεφώνεται και ατομοποιείται το δείγμα. Πρέπει η θερμοκρασία της φλόγας να είναι υψηλή ώστε να ατομοποιούνται και βαρέα ακόμα στοιχεία αλλά όχι πολύ υψηλή ώστε τα μη διεγερμένα άτομα να είναι πολύ περισσότερα από τα διεγερμένα.

Η «ατομική απορρόφηση» τουλάχιστον εκείνη που χρησιμοποιεί φλόγα είναι μια μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης. Το πεχάμετρο, το φασματοφωτόμετρο ορατής και UV, το φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης και ο αέριος χρωματογράφος, είναι τα όργανα που συναντά κανείς περισσότερο στα διάφορα εργαστήρια πανεπιστημιακά, βιομηχανικής έρευνας, περιβαλλοντολογικά κλπ.

## Το όργανο και η τεχνική της μέτρησης.

### Το όργανο.

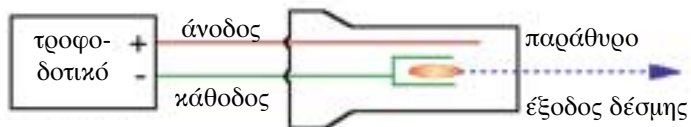


Σχήμα 4.12: Τα βασικά τμήματα ενός φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης.

Στο ανωτέρω σχήμα 4.12 φαίνονται τα κυριότερα τμήματα ενός φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης. Αν συγκρίνετε με το αντίστοιχο σχήμα του φασματοφωτόμετρου ορατού, θα βρείτε πολλές ομοιότητες κύρια στο τμήμα μετά τη φλόγα. Υπάρχει και εδώ ένας μονοχρωματόρας (ή φίλτρο) που επιτρέπει την διόδο μόνο της επιθυμητής ακτι-

νοβολίας. Με έναν επιλογέα του οργάνου (ή αντίστοιχη εντολή στο πρόγραμμα) επιλέγεται το μήκος κύματος στο οποίο θα γίνει η μέτρηση και στο οποίο η απορρόφηση είναι μέγιστη. Υπάρχει επίσης ένας ανιχνευτής που είναι και εδώ ένα φωτοστοιχείο ή συνήθεστερα ένας φωτοπολλαπλασιαστής καθώς και ένας ενισχυτής που ενισχύει το ηλεκτρικό σήμα στο οποίο μεταλλάχθηκε η ακτινοβολία που έφτασε στον ανιχνευτή. Και βέβαια ένα όργανο μέτρησης αναλογικό ή ψηφιακό ή καταγραφέας που μπορεί και εδώ να είναι η οθόνη ενός PC. Εκείνο που μετρείται εδώ (όπως και στην φασματοφωτομετρία) είναι η απορρόφηση της ακτινοβολίας,  $A$ , όταν για τον καθαρό διαλύτη ή μητρικό υγρό η απορρόφηση είναι μηδέν.

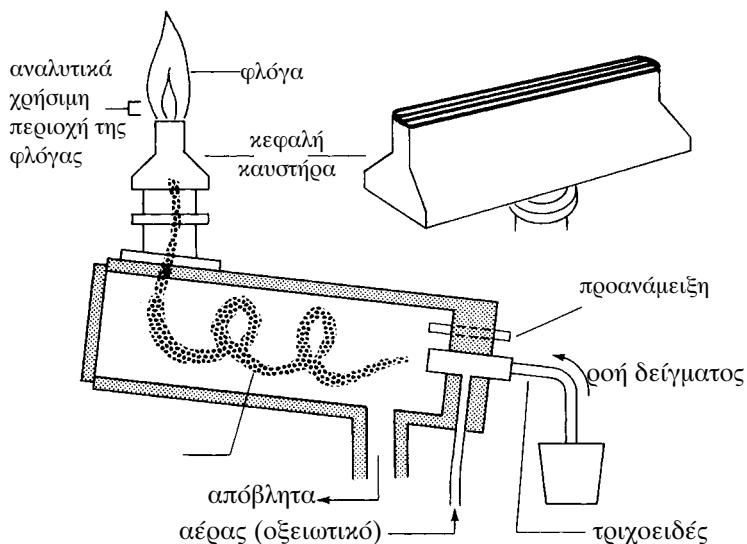
Οι διαφορές εντοπίζονται στο τμήμα που περιλαμβάνει την πηγή της ακτινοβολίας και το σύστημα εκνέφωσης και ατομοποίησης του δείγματος. Ήδη έχει λεχθεί ότι η πηγή της μονοχρωματικής, γραμμικής, ακτινοβολίας είναι η λυχνία κοίλης καθόδου. Στο παρακάτω σχήμα 4.13 δίνεται η τομή μιας τέτοιας λυχνίας.



Σχήμα 4.13: Τομή μιας λυχνίας κοίλης καθόδου.

Προσέξτε την κοίλη κάθοδο που έχει σχήμα κυπέλλου. Αυτή αποτελείται από το στοιχείο το οποίο δίνει και το όνομά του στην λυχνία. Σε ορισμένες το υλικό κατασκευής είναι κράμα και η λυχνία μπορεί να χρησιμοποιείται για προσδιορισμούς περισσότερων στοιχείων (όσα τα συστατικά του κράματος). Πέρα από την αρχή λειτουργίας της εκείνο που πρέπει να τονισθεί είναι η ευθυγράμμιση της λυχνίας ώστε η δέσμη της παραγόμενης ακτινοβολίας να περνά πάντα από το κέντρο του νέφους των ατόμων που δημιουργούνται στη φλόγα. Δύο κοχλίες (βίδες) ρυθμίζουν την ακριβή θέση της λυχνίας και πρέπει προσεκτικά να ρυθμίζονται.

Ένα δεύτερο σημείο που θέλει προσοχή είναι η φλόγα δηλαδή ο καυστήρας, η εκνέφωση του διαλύματος με το δείγμα και το μίγμα καύσιμου -οξειδωτικού που καίγεται. Το κατωτέρω σχήμα 4.14 δείχνει κάποιες λεπτομέρειες του τμήματος αυτού.



Σχήμα 4.14: Η εκνέφωση του δείγματος, η ανάμιξη, η κεφαλή του καυστήρα και η καύση

Προσεξτε ιδιαίτερα πως γίνεται η αναρρόφηση του διαλύματος - δείγματος, η ανάμιξή του με μορφή σταγόνων πλέον με το μίγμα καυσίμου -αέρα και η εισαγωγή του στον καυστήρα. Εκεί ακολουθεί η ανάφλεξη και η δημιουργία της φλόγας.

Η θερμοκρασία της φλόγας εξαρτάται από το καύσιμο που χρησιμοποιείται και το οξειδωτικό (αέρας ή καθαρό οξυγόνο). Στον κατωτέρω πίνακα δίνονται οι μέγιστες θερμοκρασίες των διαφόρων «φλογών» που χρησιμοποιούνται στην ατομική απορρόφηση (πίνακας 4.4).

Πίνακας 4.4

Οι θερμοκρασίες διαφόρων φλογών

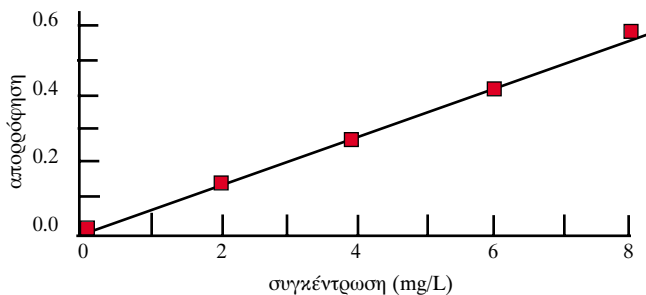
Καύσιμο μίγμα	Μέγιστη θερμοκρασία σε °C
Προπάνιο - Αέρας	1725
Προπάνιο - Οξυγόνο	2900
Ακετυλένιο - Αέρας	2300
Ακετυλένιο - Οξυγόνο	3060
Ακετυλένιο - Οξείδιο αζώτου	2955

Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο μίγμα είναι εκείνο του ακετυλενίου - αέρα. Η χρήση καθαρού οξυγόνου αποφεύγεται λόγω των κινδύνων που περικλείει. Όπως αναφέρθηκε η θερμοκρασία που επιτυγχάνεται πρέπει να είναι τέτοια ώστε να γίνεται ατομοποίηση του δείγματος αλλά ταυτόχρονα ο αριθμός των μη διεγερμένων ατόμων να είναι πολύ μεγαλύτερος από τα τυχόν διεγερόμενα. Η επιλογή της φλόγας εξαρτάται από τη φύση του στοιχείου που προσδιορίζεται και δίνεται κάθε φορά στις οδηγίες της ανάλυσης.

## Η τεχνική της μεθόδου.

Η τελική μέτρηση θα γίνει μέσα από μια *καμπύλη αναφοράς* (όπως και στην φασματοφωτομετρία). Αυτή κατασκευάζεται μετρώντας την απορρόφηση, *A*, μιας σειράς προτύπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης, *C*, (π.χ. σε ppm) με μηδέν την απορρόφηση του καθαρού διαλύτη (ή καλύτερα του τυφλού). Η καμπύλη αυτή, για κάθε στοιχείο, πρέπει να ελέγχεται κατά διαστήματα για την πιστοποίηση της καλής λειτουργίας του οργάνου και κύρια της λυχνίας. Η παρασκευή των προτύπων απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή ώστε αυτά να έχουν ανάλογη προς το δείγμα πυκνότητα (ιξώδες για την ακρίβεια) και όσο το δυνατόν ίδια σύσταση με το *μητρικό υγρό* που έχει το δείγμα. Κι' αυτό για να αποφεύγονται οι *παρεμβολές* στην μέτρηση από την παρουσία άλλων ουσιών όπως ο διαλύτης, οξέα κλπ. (matrix effect). Μια καμπύλη αναφοράς φαίνεται στο κατωτέρω σχήμα 4.15.

Παρεμβολή ή παρεμπόδιση



Σχήμα 4.15: Καμπύλη αναφοράς

Σε κάθε μέτρηση τώρα μπορεί να διακρίνει κανείς τρία στάδια:

- (1) Τη λήψη δείγματος -δειγματοληψία- που πρέπει να είναι όσο το δυνατόν αντιπροσωπευτική.
- (2) Την προετοιμασία του δείγματος ώστε αυτό να φτάσει σε μετρήσιμη μορφή. Στην ατομική απορρόφηση πρέπει το δείγμα να διαλυτοποιηθεί, αν είναι στερεό. Αυτό γίνεται συνήθως με οξέα, όπως κύρια το  $\text{HCl}$  ή και τα  $\text{HNO}_3$  και  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (δες και κεφάλαιο 5 προετοιμασία του δείγματος) και
- (3) Τη μέτρηση της απορρόφησης με το όργανο.

Ας εστιάσουμε το ενδιαφέρον μας στη μέτρηση. Βέβαια κάθε τύπος οργάνου στο prospectus του, δίνει λεπτομερείς οδηγίες για τη μέτρηση, τις συνθήκες της και τον τρόπο λειτουργίας του οργάνου. Ιδιαίτερα τα τελευταία όργανα τα οποία είναι εφοδιασμένα με υπολογιστή είναι πλήρως αυτοματοποιημένα. Μέσα από το πληκτρολόγιο του PC ελέγχονται, εισάγονται και ρυθμίζονται όλες εκείνες οι παράμετροι του οργάνου που απαιτούνται και αλλάζουν σε κάθε ανάλυση - μέτρηση. Είτε αυτόματα, είτε με προσωπική επέμβαση του αναλυτή οι παράμετροι που πρέπει να ρυθμιστούν είναι:

1. Το καύσιμο και το οξειδωτικό καθώς και οι πιέσεις και ροές τους. Στην εικόνα του οργάνου στο τέλος της παραγράφου, φαίνονται οι ρυθμιστές ροής και οι μετρητές της με τα επιπλέοντα σφαιρίδια.



2. Η ένταση του ρεύματος της λυχνίας (περί τα 15 mA ή όπως ορίζουν οι οδηγίες κάθε λυχνίας) καθώς και ο χρόνος προθέρμανσής της.
3. Το εύρος της σχισμής ( slit) μέσα από την οποία διέρχεται η ακτινοβολία.
4. Το μήκος κύματος στο οποίο θα γίνει η μέτρηση και στο οποίο η απορρόφηση είναι μέγιστη.
5. Η ακριβής θέση του καυστήρα μια και αυτή επηρεάζει πολύ την απορρόφηση. Γι' αυτό και ο καυστήρας έχει δύο κοχλίες που ρυθμίζουν την οριζόντια και την κατακόρυφη θέση του. Η οριζόντια ελέγχεται με την τοποθέτηση ενός λευκού χαρτιού στην πορεία της δέσμης που έρχεται από τη λυχνία ώστε να περνά πάνω ακριβώς από τον καυστήρα. Η κατακόρυφη ελέγχεται με περιστροφή της βίδας, ώστε η δέσμη να φτάσει ακριβώς σε επαφή με την επιφάνεια του καυστήρα. Μετά γυρίζουμε την βίδα στα 3/4 μιας πλήρους στροφής. Αυτό γίνεται ώστε η δέσμη να περνά από το σημείο της φλόγας με τη μεγαλύτερη θερμοκρασία
6. Η ευθυγράμμιση της λυχνίας, οριζόντια και κατακόρυφη, ώστε η δέσμη της ακτινοβολίας να περνά από το κέντρο της φλόγας όπου υπάρχει και η μεγαλύτερη συγκέντρωση των ατόμων, πλέον, του δείγματος. Η ρύθμιση γίνεται με τους δύο κοχλίες στη βάση της λυχνίας.
7. Η ενίσχυση του σήματος που φτάνει στον ανιχνευτή είναι απόδειξη ότι οι προηγούμενες ρυθμίσεις οδηγούν στο μέγιστο αποτέλεσμα. Υπάρχει η δυνατότητα περαιτέρω αύξησης του σήματος αυτού μέσω αντίστοιχου διακόπτη που στα περισσότερα όργανα έχει την ένδειξη Gain.

Μετά την τοποθέτηση και *αριστοποίηση* των συνθηκών το όργανο είναι έτοιμο για μέτρηση. Θα μετρηθούν πρώτα τα πρότυπα των γνωστών συγκεντρώσεων. Βάσει αυτών θα κατασκευαστεί η καμπύλη αναφοράς και θα ακολουθήσει η μέτρηση του αγνώστου.

Περισσότερες βηματικές λεπτομέρειες για τη διαδικασία της μέτρησης αναφέρονται στην εργαστηριακή άσκηση που θα περιγραφεί στη συνέχεια.



Εικόνα ενός σύγχρονου φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης.  
Αριστερά διακρίνονται οι ρυθμιστές ροής του κανσίου και του οξει-  
δωτικού και τα ροόμετρα.

Στο κέντρο ο κανστήρας καλυπτόμενος από αδιαφανές γυαλί για  
προστασία του πειραματιστή.

Ο μικρός σωλήνας για την αναρρόφηση του δείγματος και ο μεγάλος  
για την απαγωγή των αποβλήτων.

Δεξιά το πληκτρολόγιο για εισαγωγή παραμέτρων και λήψη τιμών.