

Κεφάλαιο 4



Ενόργανη

Ποσοτική Ανάλυση

κεφάλαιο 4

Ενόργανη Ποσοτική Ανάλυση



Στο τέλος του κεφαλαίου αυτού
θα πρέπει να έχετε μάθει:

- ✓ Να ορίζετε την ενόργανη ποσοτική ανάλυση και να αναφέρετε τα είδη της.
- ✓ Να περιγράφετε την αρχή λειτουργίας του οργάνου για κάθε μια μέθοδο και να αναφέρετε τον τρόπο χρήσης των οργάνων.
- ✓ Να βαθμονομείτε τα χρησιμοποιούμενα όργανα και να πραγματοποιείτε ποσοτικές αναλύσεις με τα όργανα.
- ✓ Να υπολογίζετε την περιεκτικότητα ή συγκέντρωση ουσίας σε άγνωστο διάλυμα χρησιμοποιώντας τα διάφορα όργανα.
- ✓ Να χειρίζεσθε με άνεση και ασφάλεια τα όργανα και τα σκεύη του εργαστηρίου και να καταγράφετε και να αναλύετε σωστά τα αποτελέσματά τους εφαρμόζοντας όσα διδαχθήκατε στο δεύτερο κεφάλαιο για τη σωστή παρουσίαση των αποτελεσμάτων.
- ✓ Να αξιοποιείτε τη δυνατότητα που σας δίνει η ενόργανη ανάλυση να εκτελείτε αναλύσεις για μικρές συγκεντρώσεις συστατικών.
- ✓ Να συστηματοποιείτε την εργασία σας και να εκμεταλλευτείτε το χρόνο εργασίας και να εξοικειωθείτε με τον τρόπο χειρισμού των οργάνων και τη συντήρησή τους.
- ✓ Να καταλήγετε σε τεκμηριωμένα συμπεράσματα και να απαντάτε στα αναλυτικά προβλήματα με σαφήνεια και επιστημονική ακρίβεια.

4.1. Γενικά, παραδείγματα, ορισμοί

Στο προηγούμενο κεφάλαιο γνωρίσατε την κλασική ποσοτική ανάλυση, η οποία, όπως έχει αναφερθεί, στηρίζεται σε χημικές αντιδράσεις και κύρια στη στοιχειομετρία τους. Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει προσπάθεια να εξηγηθούν οι *ενόργανες τεχνικές*, οι οποίες στηρίζονται στη μέτρηση μιας **ιδιότητας του δείγματος** που συνδέεται **ποιοτικά** και **ποσοτικά** με την ουσία που προσδιορίζεται.

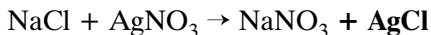
δείγμα: προσεκτικά διαλεγμένο κομμάτι, συνήθως μικρό, από την ύλη που εξετάζεται ώστε να είναι αντιπροσωπευτικό αυτής.

Γενικά η Αναλυτική Χημεία αναπτύχθηκε και συνεχίζει να αναπτύσσεται από την προσπάθεια να απαντηθούν δυο βασικά ερωτήματα που τίθενται για ένα «άγνωστο» **δείγμα** από μια ύλη που θα μελετηθεί: 1) Από τι αυτή αποτελείται, ποια είναι τα συστατικά της στοιχεία ή ενώσεις. 2) Σε ποια ποσότητα ή αναλογία υπάρχει το καθένα από αυτά τα συστατικά που αυτή τη στιγμή μας ενδιαφέρουν. Τα αποτελέσματα θα αφορούν στο κατάλληλα επιλεγμένο δείγμα και κατ' επέκταση στην ύλη που αυτό αντιπροσωπεύει.

Πάρτε για παράδειγμα την περίπτωση όπου το «άγνωστο» είναι ένα ποτήρι νερό στο οποίο έχει διαλυθεί μια ποσότητα κοινό μαγειρικό αλάτι (NaCl). Η ποιοτική σύστασή του είναι νερό (H_2O) και NaCl ή σε στοιχειακό επίπεδο αποτελείται από H , O , που είναι τα στοιχεία που αποτελούν το νερό, Na^+ και Cl^- , μια και γνωρίζουμε ότι το NaCl σε υδατικό διάλυμα διίσταται στα παραπάνω ιόντα. Η μέθοδος που θα ακολουθηθεί προκειμένου να πιστοποιηθεί η παρουσία καθενός από τα δυο αυτά συστατικά είναι μια *ποιοτική μέθοδος* και η διαδικασία θα είναι μια *ποιοτική ανάλυση*. Όμως για να συμπληρωθεί η εικόνα και η γνώση γύρω από το δείγμα που εξετάζεται, μας χρειάζεται και μια ποσοτική πληροφορία που να δείχνει την ποσότητα του άλατος ή καλύτερα την αναλογία μαζών νερού και αλατιού - αναλογία που δίνει και τις χαρακτηριστικές *ιδιότητες* στο διάλυμα -. Η μέθοδος που θα ακολουθηθεί για να προσδιοριστεί η ποσότητα π.χ. του NaCl σε π.χ. 100 ή 1000 mL του διαλύματος είναι μια *ποσοτική μέθοδος* και η διαδικασία μια *ποσοτική ανάλυση*.

Μια π.χ. *κλασική ποσοτική μέθοδος* θα ήταν η προσθήκη περίσσειας διαλύματος AgNO_3 σε 100 mL του διαλύμα-

τος, η διήθηση του παραγόμενου ιζήματος και η ξήρανση και ζύγιση του. Από την μάζα του ιζήματος και από την στοιχειομετρία της αντίδρασης:



είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ποσότητας, μάζας, του NaCl στα 100 mL του διαλύματος. Μια τέτοια μέθοδος λέγεται *σταθμική μέθοδος* μια και η πληροφορία δίνεται από ζύγιση (παλαιότερα μέσω σταθμών σήμερα ηλεκτρονικά....).

Μια άλλη επίσης κλασική, σίγουρα λιγότερο χρονοβόρα μέθοδος, είναι μια *ογκομετρική μέθοδος* προσδιορισμού των χλωριόντων. Μέθοδος που ναι μεν βασίζεται στην ίδια αντίδραση, αλλά εδώ θα μετρηθεί ο *όγκος* ενός *προτύπου διαλύματος* AgNO₃ (π.χ. 0,1 M διάλυμα αυτού), το οποίο προστίθεται με την *προχοίδα* και ο οποίος απαιτείται για την πλήρη αντίδραση με π.χ. 100 mL του διαλύματος – δείγματος.

Βέβαια σε πλήρη ανάπτυξη και περιγραφή οι δυο παραπάνω μέθοδοι πιθανόν να χρειάζονται (και χρειάζονται) και άλλα *αντιδραστήρια* (π.χ. δείκτες ή οξέα ή..) αλλά σε γενικές αρχές η περιγραφή αυτή αποδίδει την πραγματικότητα. Επίσης τις περισσότερες φορές πριν την εφαρμογή της κύριας μεθόδου προηγείται ένας *διαχωρισμός* του σώματος που θα προσδιορισθεί από άλλες ουσίες που υπάρχουν στο δείγμα και πιθανώς «παρενοχλούν» τη μέθοδο - αντίδραση. Η διήθηση και η απόσταξη είναι δυο τέτοιες τεχνικές διαχωρισμού που πιθανώς γνωρίσατε και χρησιμοποιήσατε.

Και οι δύο παραπάνω μέθοδοι, σταθμική και ογκομετρική, αποτελούν αυτό που παραδοσιακά καλείται *κλασική μέθοδος ανάλυσης* (λέγεται και *υγροχημική μέθοδος*). Είναι η μέθοδος που εφαρμόστηκε από τα πρώτα χρόνια της ανάπτυξης της Χημείας και εξακολουθεί και εφαρμόζεται σε πολλά εργαστήρια αλλά με μειούμενο, είναι αλήθεια, ρυθμό.

Ας δούμε τώρα την λογική της *Ενόργανης Ανάλυσης*. Εδώ η προσπάθεια είναι να βρεθεί μια *ιδιότητα* του δείγματος -οποιαδήποτε ιδιότητα φυσική, βιοχημική, βιολογική - της οποίας η τιμή να εξαρτάται από την ποσότητα ή αναλογία του συστατικού που ενδιαφέρει - προκειμένου και για ποσοτικές μετρήσεις-.

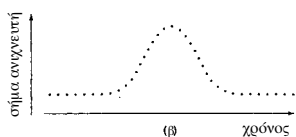
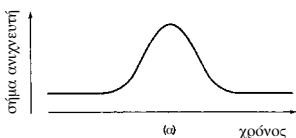
ή καλύτερα
 $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}$

Μέθοδος: είναι μια συγκεκριμένη σειρά πράξεων που γίνονται από τη λήψη του δείγματος μέχρι τον τελικό προσδιορισμό.

Αναλυτική τεχνική: Η εφαρμογή ενός χημικού ή φυσικού φαινομένου προκειμένου να πραγματοποιηθεί μια ποιοτική ή ποσοτική ανάλυση.

Αναλογικό σήμα: Ένα σήμα το οποίο μεταβάλλεται συνεχώς και μπορεί να παίρνει έναν άπειρο αριθμό τιμών μεταξύ κάποιων ορίων.

Ψηφιακό σήμα: Ένα σήμα που παίρνει βηματικές τιμές με ορισμένα μικρά διαστήματα μεταξύ τους.



(α) αναλογικό
(β) ψηφιακό σήμα

Ας αξιοποιήσουμε το παράδειγμα που χρησιμοποιούμε. Έχουμε μια ιδιότητα του διαλύματος του NaCl, η οποία εξαρτάται από την παρουσία του και από την ποσότητά του. Αυτή είναι η γεύση του.

Αν είχαμε έναν άνθρωπο με ανεπτυγμένο το αίσθημα της γεύσης και κατάλληλα εκπαιδευμένο - στην περίπτωση της Ενόργανης Ανάλυσης αυτό λέγεται *βαθμονόμηση* του οργάνου - θα μπορούσε να μας απαντήσει στο ερώτημα του «πόσο» αφού δοκίμαζε απλά μια μικρή ποσότητα από το διάλυμα.

Εδώ θα εφαρμοζόταν όλη η μετρητική λογική των Φυσικών Μεθόδων Ανάλυσης, ΦΜΑ, όπως επίσης λέγονται οι μέθοδοι της Ενόργανης Ανάλυσης. Υπάρχει μια *γεννήτρια* του σήματος που είναι το «άγνωστο διάλυμα ή δείγμα», η *ιδιότητα ή αναλυτικό σήμα*, που εδώ είναι η «γεύση» και ένας *αισθητήρας ή μεταλλάκτης ή ανιχνευτής* που μετατρέπει, αν υπάρχει λόγος, το σήμα - ιδιότητα σε μετρήσιμη μορφή, ρόλο που εδώ παίζει η γλώσσα του δοκιμαστή. Το σήμα τώρα με τα αντίστοιχα νεύρα (καλώδια;) μεταφέρεται στον *επεξεργαστή* όπου μετατρέπεται η πληροφορία και η έντασή της σε αίσθημα. Το ρόλο αυτό τον παίζει στο παράδειγμα ο εγκέφαλος.

Τελειώνοντας με το παράδειγμα θα μπορούσαμε να αναφέρουμε μια άλλη ιδιότητα του διαλύματος που αναλύεται, ιδιότητα τελείως απαλλαγμένη από την υποκειμενικότητα ενός δοκιμαστή. Αυτή είναι η ηλεκτρική αντίσταση ή το αντίστροφό της που είναι η *ηλεκτρική αγωγιμότητά* του. Μια και το NaCl είναι ένας ισχυρός ηλεκτρολύτης θα διύσεται και συνεπώς μέσω των ιόντων που προκύπτουν θα αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος. Υπό συνθήκες εργαστηρίων και με κατάλληλη βαθμονόμηση είναι δυνατός, θεωρητικά τουλάχιστον, ο ποσοτικός προσδιορισμός της σύστασης του διαλύματος μέσω της αγωγιμότητάς του.

Συνεπώς μπορούμε να ορίσουμε την *ενόργανη ανάλυση* ως το σύνολο εκείνων των μεθόδων που στηρίζονται στη μέτρηση μιας ιδιότητας - φυσικής ή φυσικοχημικής - η οποία σχετίζεται άμεσα με τη φύση (ποιοτική ανάλυση)

και με την ποσότητα μιας ουσίας (ποσοτική ανάλυση). Η μέτρηση γίνεται με τη βοήθεια κατάλληλου οργάνου (απ' όπου και το όνομα *ενόργανη*). Το όργανο, με τον ανιχνευτή που διαθέτει, μετατρέπει το αρχικό σήμα- ιδιότητα σε ηλεκτρικό, συνήθως, σήμα. Αυτό στέλνεται σε έναν επεξεργαστή ο οποίος επίσης το μετατρέπει σε σήμα κατάλληλο να καταγραφεί από ένα σύστημα καταγραφής.

Η ενόργανη ανάλυση είναι εκείνη η οποία άλλαξε την όψη των χημικών εργαστηρίων. Τη θέση «φιαλιδίων» και διαφόρων ιδιοκατασκευών πήραν πλέον όργανα από απλά έως πολύπλοκα. Μάλιστα η εικόνα αυτή τα τελευταία χρόνια υπέστη μια νέα αλλαγή. Τα όργανα πλέον δεν έχουν τους γνωστούς διακόπτες, ρυθμιστές, όργανα ελέγχου κλπ, μια και όλες οι ρυθμίσεις, μετρήσεις, αποτελέσματα, επεξεργασία αποτελεσμάτων γίνονται μέσα από το πληκτρολόγιο και την οθόνη ενός υπολογιστή -PC- εφοδιασμένου με το αντίστοιχο για κάθε μέθοδο λογισμικό (software).

Όμως τα όργανα αυτά για να εκτελούν ακριβείς μετρήσεις χρειάζονται μια *βαθμονόμηση* - calibration- που είναι μια από τις βασικότερες απαιτήσεις της ενόργανης ανάλυσης. Στη φάση αυτή που προηγείται μιας οποιασδήποτε ανάλυσης, το όργανο βαθμονομείται με κάποια *πρότυπα* που είναι ουσίες με γνωστές τιμές της ιδιότητας που μετρείται. Σκεφθείτε για παράδειγμα πως θα βαθμονομούσατε ένα υδραργυρικό θερμόμετρο (δες και το *ελεύθερο ανάγνωσμα το θερμόμετρο ως ένα Απλό Όργανο*).

Στις περισσότερες των περιπτώσεων η βαθμονόμηση του οργάνου καταλήγει σε μια *καμπύλη αναφοράς* που είναι ένα διάγραμμα, μια γραφική παράσταση, όπου στον άξονα των τετμημένων, (x) έχουν εισαχθεί οι τιμές π.χ. των διαφόρων συγκεντρώσεων του προτύπου διαλύματος και στον άξονα των τεταγμένων (y) οι αντίστοιχες τιμές της ιδιότητας όπως προκύπτουν από το όργανο.

Η ανάγκη της ύπαρξης προτύπων ουσιών είναι ίσως το μόνο - πέρα βέβαια από το οικονομικό κόστος- σημείο στο οποίο η ενόργανη ανάλυση υστερεί, σχετικά, ως προς την κλασική ανάλυση. Σε κάθε λοιπόν όργανο το οποίο θα χειριστείτε, πρέπει να αναζητήσετε ένα ή περισσότερα πρότυπα διαλύματα ή ουσίες που χρειάζονται για τη βαθμονόμη-

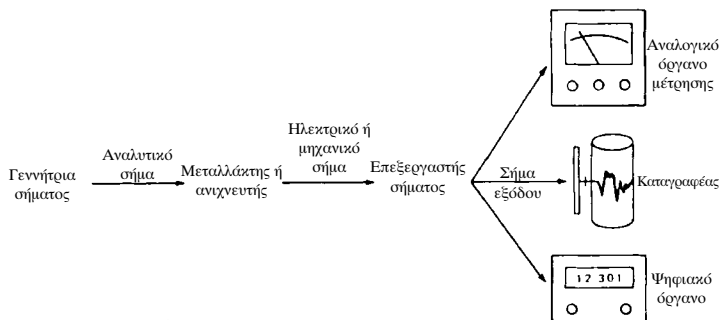
σή του. Πρότυπα τα οποία χρησιμοποιούνται όχι μόνο για κάθε συγκεκριμένη σειρά αναλύσεων αλλά και για τακτικό περιοδικό έλεγχο της καλής λειτουργίας του οργάνου.

Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε ότι σε κάθε τεχνική ενόργανης ανάλυσης υπάρχουν τα εξής στάδια:

1. παραγωγή ενός αναλυτικού σήματος.
2. ανίχνευση του σήματος ή μετατροπή του με ένα κατάλληλο *ανιχνευτή* ή *μεταλλάκτη* ή μετατροπέα σε άλλο σήμα καταλληλότερο για να ενισχυθεί (συνήθως ηλεκτρικό σήμα όπως τάση ή ένταση ρεύματος).
3. επεξεργασία και ενίσχυση του σήματος με ηλεκτρονικό κύκλωμα, ώστε να οδεύσει σε μια έξοδο.
4. παρουσίαση του επεξεργασμένου σήματος είτε ως απόκλιση μιας βελόνας σε μια κλίμακα (αναλογικά όργανα), είτε ως ψηφιακή ένδειξη σε οθόνη (ψηφιακά όργανα), είτε με μορφή μια γραμμής, καμπύλης περίπου, σε ένα καταγραφέα.

Αυτά υλοποιούνται στα αντίστοιχα τμήματα του αναλυτικού οργάνου (σχήμα 4.1).

Το αναλυτικό σήμα που χρησιμοποιεί το κάθε όργανο μπορεί να προκύψει με δύο τρόπους: 1) Από το ίδιο το δείγμα (για παράδειγμα η κίτρινη ακτινοβολία που παράγεται από άτομα Νατρίου που θερμαίνονται στη φλόγα ενός φλογωφόωτόμετρου, η οποία θα αξιοποιηθεί και θα μετρηθεί και 2) από το όργανο σε ειδική διάταξή του, ανεξάρτητα από το δείγμα, επίδραση πάνω στο δείγμα, και το τροποποιημένο πλέον σήμα είναι αυτό που τελικά θα μετρηθεί (π.χ. απορρόφηση μιας ακτινοβολίας όταν αυτή περνά μέσα από το δείγμα).



Σχήμα 4.1: Τα βασικά τμήματα ενός αναλυτικού οργάνου.

4.2. Είδη ενόργανης ανάλυσης.

Σύμφωνα με τὰ προηγούμενα, κάθε φυσική ιδιότητα που συνδέεται άμεσα και αποκλειστικά με τη φύση και την ποσότητα μιας ουσίας μπορεί να αποτελέσει την βάση - αρχή για μια ενόργανη τεχνική ανάλυσης.

Έτσι συναντά κανείς μεθόδους που στηρίζονται σε μετρήσεις σκληρότητας, πυκνότητας, χρώματος, συμπεριφοράς γενικά σε προσπίπτουσα ακτινοβολία, ηλεκτρική αντίσταση, δυναμικό -ηλεκτρική τάση ως προς κάποιο σταθερό σημείο - κλπ.

Μάλιστα, ανάλογα με την εν γένει ιδιότητα οι ενόργανες μέθοδοι ανάλυσης μπορούν να ταξινομηθούν και να ομαδοποιηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες, ως εξής:

Οπτικές μέθοδοι. Εδώ η αναλυτική αρχή βασίζεται στην εκπομπή ή και στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φως γενικά). Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων, ιόντων, μορίων και της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας παρέχουν πληροφορίες που μπορούν να αξιοποιηθούν αναλυτικά, ποιοτικά και ποσοτικά. Είναι μέθοδοι που γενικά ονομάζονται *φασματοσκοπικές ή φασματογραφικές ή φασματομετρικές* ανάλογα αν κανείς παρατηρεί ή καταγράφει ή μετρά κάποια ιδιότητα του αντίστοιχου φάσματος.

Ηλεκτροαναλυτικές μέθοδοι. Λέγονται και ηλεκτροχημικές μέθοδοι. Εδώ το μετρούμενο μέγεθος είναι μία ηλεκτρική ιδιότητα όπως η αντίσταση (ή το ίδιο αντίστροφα η αγωγιμότητα), η ένταση ρεύματος και η ηλεκτρική τάση ή το δυναμικό. Πρέπει να τονισθεί ότι η αναλυτική αυτή πληροφορία μπορεί να παραχθεί είτε με διαβίβαση ηλεκτρικού ρεύματος στο δείγμα (πράγμα που επιφέρει και αντίδραση ή υλική μεταβολή του) είτε χωρίς, πρακτικά, ροή ρεύματος και συνεπώς μεταβολή στη σύσταση του δείγματος.

Μέθοδοι διαχωρισμού. Εδώ ανήκουν οι λεγόμενες *χρωματογραφικές τεχνικές*. Αξιοποιούν διαφορές σε φυσικές και φυσικοχημικές ιδιότητες μεταξύ των διαφόρων συστατικών του μίγματος και του υλικού με το οποίο έρχονται σε επαφή και διαλύονται ή συγκρατούνται από αυτό. Οι τεχνι-

Φάσμα: Ανάλυση μιας σύνθετης ακτινοβολίας στα επιμέρους συστατικά της. (Δες σελίδα 209)

κές αυτές για να ολοκληρωθούν σε πλήρεις αναλυτικές μεθόδους απαιτούν συμπληρωματικά μια μέθοδο ανίχνευσης (π.χ. φασματομετρία).

Ειδικότερα η ταξινόμηση των ενόργανων μεθόδων φαίνεται στον παρακάτω πίνακα 4.1. Σε αυτόν, στην πρώτη αριστερά στήλη αναφέρεται η ιδιότητα που μπορεί να γίνει αναλυτικό σήμα και δεξιά, στην άλλη στήλη το όνομα της τεχνικής που στηρίζεται στην μέτρηση της ιδιότητας αυτής. Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτός αποτελεί μικρό τμήμα από άλλον πληρέστερο, αλλά αρκεί για τις ανάγκες του συγκεκριμένου στόχου- βιβλίου.

Πίνακας 4.1
Ταξινόμηση των ενόργανων μεθόδων ανάλυσης

Ιδιότητα	Όνομα μεθόδου	Ομάδα μεθόδων
Εκπομπή ακτινοβολίας	Φασματοσκοπία εκπομπής	Οπτικές
Απορρόφηση ακτινοβολίας	Φωτομετρία Φασματομετρία	Οπτικές
Ηλεκτρική αντίσταση	Αγωγιμομετρία	Ηλεκτροχημικές
Ηλεκτρικό δυναμικό	Δυναμομετρία	Ηλεκτροχημικές
Ηλεκτρικό φορτίο	Κουλομετρία	Ηλεκτροχημικές
Μάζα	Ηλεκτρούλυση	Ηλεκτροχημικές
Ρόφηση	Χρωματογραφία	Διαχωρισμοί

Ποτενσιομετρία: εξεληγισμένος όρος για τη δυναμομετρία.

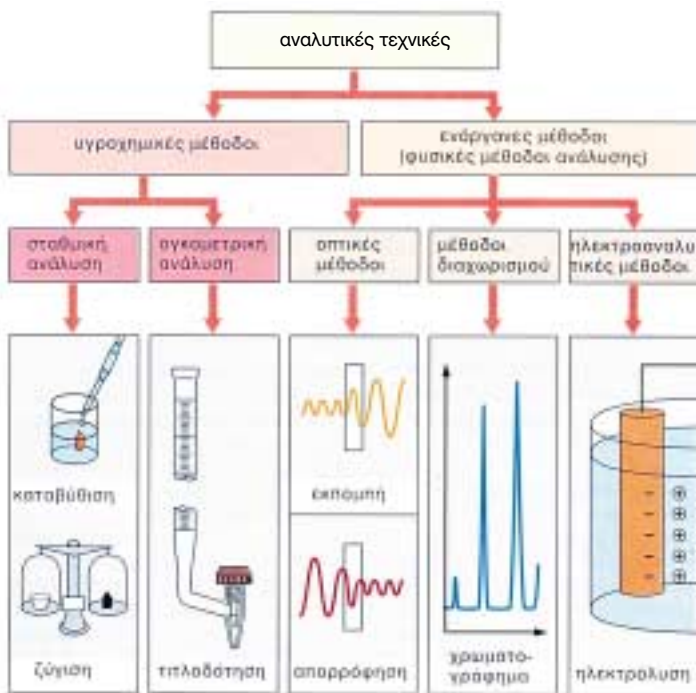
Από τον πίνακα φαίνεται ότι οι δύο πρώτες ανήκουν στις οπτικές μεθόδους και οι επόμενες τέσσερις στις ηλεκτροχημικές.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, ο ανωτέρω πίνακας είναι ένα μικρό μέρος των ενόργανων τεχνικών, οι οποίες εξελίσσο-

νται διαρκώς. Κύρια μάλιστα τάση τα τελευταία χρόνια είναι ο συνδυασμός δύο μεθόδων - τεχνικών ώστε με μια μέτρηση να συλλέγονται όσο το δυνατόν περισσότερες πληροφορίες (συνδυαστικές τεχνικές).

Επίσης αναφέρθηκε ότι η ταξινόμηση έγινε με βάση την ιδιότητα, η οποία αποτελεί την αρχή για τη μέτρηση. Μπορούμε όμως να έχουμε και άλλα κριτήρια. Έτσι π.χ. τι θα συμπεραίνατε αν σας έλεγαν ότι μια μέθοδος δεν είναι καταστροφική; Πως θα χαρακτηρίζατε μια μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου σε μια ογκομέτρηση; Έμμεση ή άμεση; Έμμεση, μια και η μέθοδος χρησιμοποιείται σαν ένας ευαίσθητος δείκτης που δείχνει το τέλος της αντίδρασης του υλικού με το αντιδραστήριο.

Τελειώνοντας, δίνουμε το κατωτέρω σχήμα 4.2, όπου φαίνεται η όλη ταξινόμηση της αναλυτικής χημείας και ενδεικτικά σχηματοποιούνται ορισμένες τεχνικές, κλασικές και ενόργανες.



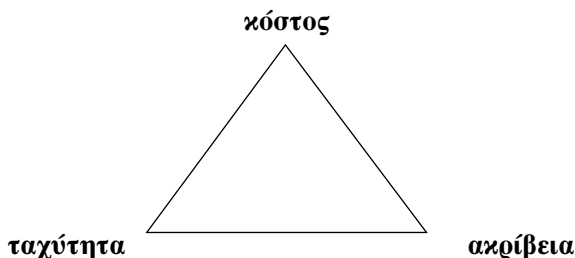
Σχήμα 4.2: Η ταξινόμηση των αναλυτικών τεχνικών

Μπορεί κανείς να συγκρίνει κατά κάποιο τρόπο τις κλασικές με τις ενόργανες μεθόδους (δες κατωτέρω πίνακα 4.2). Όμως πρέπει να τονισθεί ότι οι διάφορες μέθοδοι δεν είναι ανταγωνιστικές αλλά συμπληρώνονται μεταξύ τους.

Πίνακας 4.2
Σύγκριση κλασικών και ενοργάνων μεθόδων

Κλασικές μέθοδοι	Ενόργανες μέθοδοι
Ικανές για μεγάλη ακρίβεια.	Γενικά χαμηλότερη ακρίβεια
Γενικά στοχεύουν στο κύριο υλικό ενός δείγματος (όχι σε ίχνη)	Χρήσιμες για αναλύσεις ιχνών (ppm ή και ppb)
Μικρό κόστος	Συχνά μεγάλο κόστος αγοράς, ανάλυσης και συντήρησης
Συνήθως μεγάλος χρόνος ανάλυσης	Μικρός χρόνος ανάλυσης, εύκολη αυτοματοποίηση

Τελειώνοντας, ας αναφέρουμε το κλασικό τρίγωνο της κάθε ανάλυσης που συνδέει τα τρία βασικά χαρακτηριστικά της: *ταχύτητα*, *ακρίβεια* και *κόστος*. Κάθε προσπάθεια βελτίωσης δύο εξ αυτών επηρεάζει το τρίτο.



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η **ενόργανη ανάλυση** είναι μια εξέλιξη των σταθμικών και ογκομετρικών τεχνικών στην προσπάθεια της Αναλυτικής Χημείας να προσδιορίσει τη **σύσταση** των διαφόρων υλικών. Αυτό το πετυχαίνει με τη μέτρηση μιας φυσικοχημικής **ιδιότητας**, η οποία εξαρτάται από τη φύση και την ποσότητα της κάθε ουσίας που εξετάζεται. Η ιδιότητα αυτή μπορεί να είναι το χρώμα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, ο δείκτης διάθλασης, η διαλυτότητα και κάθε άλλη ιδιότητα που μπορεί να μετρηθεί με ένα κατάλληλο **όργανο**.

Το όργανο αυτό από άποψη κατασκευής θα πρέπει να διαθέτει έναν **ανιχνευτή** που θα μετατρέπει την ιδιότητα σε ένα ηλεκτρικό, συνήθως, σήμα. Το σήμα αυτό διοχετεύεται σε έναν **επεξεργαστή**, που το μετατρέπει και το ενισχύει ώστε αυτό να σταλεί σε έναν **καταγραφέα**, όπου πια αυτό θα αποτυπωθεί σαν ένδειξη είτε με απόκλιση μιας βελόνας σε μια κλίμακα, είτε ψηφιακά, είτε σαν καμπύλη στο χαρτί ενός καταγραφέα ή της οθόνης ενός PC.

Κάθε **τεχνική** της ενόργανης ανάλυσης θα ξεκινάει από μια ιδιότητα και θα καταλήγει σε ένα όργανο που την μετρά. Είναι λοιπόν αναμενόμενο η ταξινόμηση των μεθόδων της ενόργανης ανάλυσης να γίνεται με βάση τη γενική κατηγορία της ιδιότητας στην οποία στηρίζεται. Έτσι υπάρχουν **οπτικές μέθοδοι** που στηρίζονται στην αξιοποίηση του «χρώματος» γενικά ή καλύτερα στην **εκπομπή** ή **απορρόφηση** ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Υπάρχουν **ηλεκτροανλυτικές μέθοδοι** που στηρίζονται στη μέτρηση ηλεκτρικών μεγεθών όπως αντίσταση, ένταση ρεύματος και δυναμικό. Τέλος υπάρχουν **χρωματογραφικές μέθοδοι** που, ξεφεύγοντας λίγο από τον γενικό ορισμό, δεν μετρούν αλλά **διαχωρίζουν** ένα μίγμα στα συστατικά του, ώστε αυτά στη συνέχεια να μπορούν να μετρηθούν.

ΓΛΩΣΣΑΡΙ

Ανιχνευτής: Μετατρέπει μεταβολές θερμοκρασίας, χημικής συγκέντρωσης, όγκου ή χρώματος σε ηλεκτρικό σήμα. Λέγεται και μεταλλάκτης ή μετατροπέας.

Επεξεργαστής: Μετατρέπει το ηλεκτρικό σήμα που παίρνει από τον *ανιχνευτή* σε μορφή κατάλληλη να «διαβαστεί» ή να αποτυπωθεί στέλνοντάς το σε μια έξοδο.

Σήμα: Είναι η αλλαγή στην ένδειξη ενός οργάνου. Οφείλεται στην παρουσία και στην ποσότητα ή την αλλαγή της ποσότητας μιας ουσίας.

Καταγραφέας: Καταγράφει το σήμα που έρχεται από την έξοδο του οργάνου. Μπορεί να είναι και η οθόνη ενός PC.

Μέθοδος Αναλυτική: Σύνολο θεωρητικών αρχών, οργάνων και χειρισμών που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σύστασης των υλικών.

Πρότυπη ουσία: Ουσία της οποίας η σύσταση, ποιοτική και ποσοτική, είναι γνωστή με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια.

Βαθμονόμηση οργάνου: Είναι η αντιστοίχιση των ενδείξεων ενός οργάνου με τη σύσταση μιας πρότυπης ουσίας.

Καμπύλη αναφοράς: Η γραφική παράσταση που στον άξονα των x έχει τις συγκεντρώσεις μιας πρότυπης ουσίας και στον άξονα των y τις αντίστοιχες ενδείξεις του οργάνου. Μέσω αυτής η ένδειξη του οργάνου για το «άγνωστο» μετατρέπεται σε συγκέντρωσή του.

Αναλογικό σήμα: Ένα σήμα το οποίο μεταβάλλεται συνεχώς και μπορεί να παίρνει έναν άπειρο αριθμό τιμών μεταξύ κάποιων ορίων.

Ψηφιακό σήμα: Ένα σήμα που παίρνει βηματικές τιμές με ορισμένα μικρά διαστήματα μεταξύ τους.

Αναλυτική τεχνική: Η εφαρμογή ενός χημικού ή φυσικού φαινομένου προκειμένου να πραγματοποιηθεί μια ποιοτική ή ποσοτική ανάλυση.

Ελεύθερο Ανάγνωσμα

Το θερμόμετρο ως ένα Απλό Όργανο.

Πως κανείς μπορεί να εισαγάγει τους μαθητές στις βασικές ιδέες των ενοργάνων μετρήσεων και στην ιδέα του οργάνου μέτρησης;

Μια προσέγγιση, που μπορεί να είναι επιτυχής, είναι να ξεκινήσει με το πολύ γνωστό σε όλους θερμόμετρο υγρού σε γυαλί. Οι έννοιες εδώ είναι απλές και δεν εξαρτώνται από προαπαιτούμενες γνώσεις ηλεκτρισμού, οπτικής και ηλεκτρονικής.

Οι *ενόργανες μετρήσεις* συνήθως εξαρτώνται από την εύρεση κάποιου πρακτικά μετρήσιμου φυσικού φαινομένου το οποίο συνδέεται με ένα γνωστό και επαναλήψιμο τρόπο με την ποσότητα, φύση ή όποιο άλλο χαρακτηριστικό θέλουμε να προσδιορίσουμε ή να μετρήσουμε ή να γνωρίσουμε σε ένα υλικό σώμα.

Στην περίπτωση του θερμομέτρου η *διαστολή* ενός υγρού όταν αυτό θερμαίνεται, χρησιμοποιείται για να δώσει πληροφορίες για τη θερμοκρασία του υλικού δείγματος. Συνεπώς το φυσικό φαινόμενο εδώ είναι η διαστολή, η ιδιότητα που θέλουμε να μετρήσουμε είναι η θερμοκρασία και αυτό που τα συνδέει είναι η σχέση διαστολής του όγκου με τη θερμοκρασία και δίνεται από το συντελεστή διαστολής του όγκου του υγρού, που είναι συνήθως υδράργυρος, αλλά μπορεί να είναι και οινόπνευμα ή πεντάνιο. Επίσης πρέπει να ξέρουμε αν και πως ο συντελεστής αυτός εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Στο παράδειγμα θα αναφερόμαστε σε υδραργυρικά θερμομέτρα.

Αν η μέτρηση πρέπει να δώσει ποσοτικό αποτέλεσμα με κάποιο αριθμό πρέπει να κατασκευάσουμε μια *κλίμακα* μέτρησης. Αυτό απαιτεί τουλάχιστον δύο προσυμφωνημένες ποσότητες: μία *κλίμακα μονάδων* και ένα *σημείο αναφοράς ή πρότυπο σημείο*. Σε αυτή την περίπτωση η συνήθης κλίμακα μονάδων είναι εκείνη των βαθμών Κελσίου (Celsius, °C) αλλά υπάρχουν και η απόλυτη κλίμακα θερμοκρασιών, (Kelvin, K) ή και οι Αγγλοσαξονικοί βαθμοί (Farhenait).

Τα συνήθη σημεία αναφοράς είναι τα δυο διαθέσιμα από το πιο συνηθισμένο υγρό που είναι το νερό. Το ένα είναι το τριπλό σημείο (νερό -πάγος και υδρατμοί) του νερού και το άλλο το σημείο βρασμού του, υπό πίεση μιας ατμόσφαιρας. Αν το θερμομέτρο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε άλλες θερμοκρασιακές περιοχές (ψηλότερες ή χαμηλότερες) μπορούν να επιλεγούν άλλα σημεία αναφοράς από την Διεθνή Κλίμακα Θερμοκρασιών (International Temperature Scale, ITS-90.)

Από τη στιγμή που διαλέξαμε την κλίμακα «βαθμοί Κελσίου» και τις δυο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, 0° και 100 °C, για να κατασκευάσουμε ένα θερμομέτρο, χρειάζεται να ξέρουμε και την θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία αυτό θα μετρά. Ένα ιατρικό θερμομέτρο π.χ. θα μετρά μεταξύ 35° και 42 °C που είναι τα φυσιολογικά όρια της ανθρώπινης θερμοκρασίας. Ένα θερμομέτρο περιβάλλοντος μπορεί να μετρά από -50° έως +50 °C. Το εύρος αυτό θα μας καθορίσει το μήκος της κλίμακας του στελέχους του θερμομέτρου, τον απαιτούμενο όγκο του υδραργύρου για μια δεδομένη διάμετρο στήλης και τον απαιτούμενο όγκο (αλλά και το σχήμα) της μικρής λεκάνης κάτω από την κλίμακα, η οποία θα περιέχει την υπόλοιπη απαιτούμενη ποσότητα του υδράργυρου.

Άλλες δυο παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν είναι

το πόσο εύχρηστο και ανθεκτικό θα είναι και ο χρόνος ανταπόκρισης της κάθε μέτρησης.

Στο σημείο αυτό ας γυρίσουμε στο υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένο το όργανο, δηλαδή στο γυαλί. Αν κανείς παρατηρήσει με προσοχή το επίπεδο της στήλης του υδραργύρου, όταν το θερμοόμετρο έρχεται σε επαφή με ένα θερμότερο δείγμα π.χ. νερό, θα δει ότι ο υδράργυρος αρχικά *κατεβαίνει* και στη συνέχεια αρχίζει να ανεβαίνει. Γιατί αυτό; Ποιο είναι το πρώτο υλικό που έρχεται σε επαφή με το νερό; Προφανώς το γυαλί. Τι παθαίνει τότε αυτό; Διαστέλλεται, με αποτέλεσμα η λεκάνη να γίνεται μεγαλύτερη και μια ποσότητα υδραργύρου από το στέλεχος (όπου και η κλίμακα) να υποχωρεί προς τη λεκάνη μέχρις ότου αρχίζει και αυτός να θερμαίνεται και συνεπώς να διαστέλλεται. Είναι φανερό ότι το γεγονός αυτό πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν στην κατασκευή της κλίμακας στο στέλεχος.

Γενικά η κλίμακα σε ένα *θερμόμετρο ακριβείας* είναι αναγκαίο να βαθμονομείται (calibrated) με μια σειρά *γνωστών με ακρίβεια* θερμοκρασιών (καμπύλη αναφοράς....) .

Ένα άλλο σημείο που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι ποιο τμήμα του θερμομέτρου θα έρχεται σε επαφή ή θα βυθίζεται στο δείγμα που μετρείται. Ορισμένα θερμοόμετρα δέχονται ολική εισαγωγή του θερμομέτρου στο δείγμα που μετρείται. Άλλα δίνουν οδηγίες για το πιο μήκος του θα βαπτίζεται στο δείγμα.

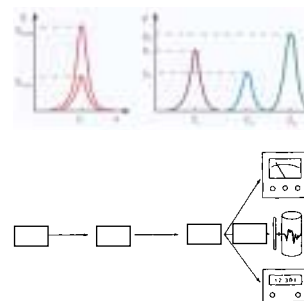
Ένα ακόμα αξιοσημείωτο στοιχείο είναι η ικανότητα του κάθε υλικού να μεταφέρει και να απορροφά την θερμότητα (θερμωρητικότητα).

Όλοι γνωρίζουμε ότι το γυαλί δεν άγει την θερμότητα. Άρα είναι λογικό η λεκάνη να έχει όσο το δυνατόν λεπτότερα τοιχώματα. Αντίθετα ο υδράργυρος όπως και όλα τα μέταλλα είναι καλός αγωγός της θερμότητας. Έτσι μια μεγάλη ποσότητα υδραργύρου, αν προσπαθούμε να παραγάγουμε ένα μεγάλης *ευαισθησίας* θερμοόμετρο, θα είναι *αναίσθητη* σε μικρές ποσότητες θερμότητας από μικρά π.χ. δείγματα. Φανταστείτε μια μύγα να κάθεται πάνω στην λεκάνη ενός θερμομέτρου. Δεν υπάρχει καμιά ένδειξη, απλά η μύγα αποκτά πιο κρύα πόδια ...Αυτό σε τελική ανάλυση σημαίνει ότι η ποσότητα του υδραργύρου πρέπει να είναι η μικρότερη δυνατή.

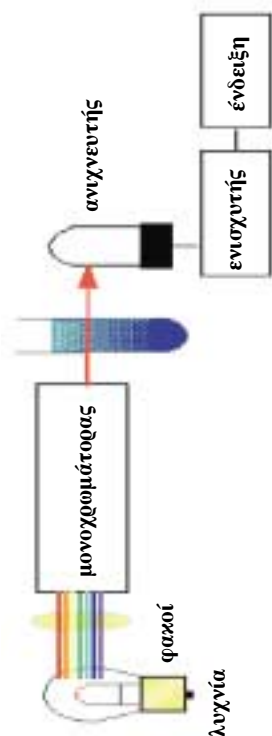
Από την παραπάνω συζήτηση μπορεί να καταλάβει κανείς τι σημαίνει *Όργανο μέτρησης*, πως αυτό ετοιμάζεται, ποια είναι η διαδικασία της μέτρησης, ποια είναι η αξιοπιστία της, ποια η ακρίβειά της, ποια η ευαισθησία κοκ. Πολλά από τα συμπεράσματα μπορούν να μεταφερθούν στην *ενόργανη ανάλυση*.

Ερωτήσεις - Προβλήματα

1. Μερικές από τις ενόργανες μεθόδους χαρακτηρίζονται σαν μη καταστροφικές και βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στην αρχαιολογική χημεία και αλλού. Μπορείτε να ερμηνεύσετε τον όρο μη καταστροφικές;
2. Σε ένα αναλυτικό όργανο καταγράφονται στο καταγραφικό του τα διπλανά δύο σχήματα. Ποιο από τα δύο προέρχεται από ποσοτική μέτρηση;
3. Στο διπλανό σχήμα φαίνονται τα τέσσερα βασικά τμήματα ενός αναλυτικού οργάνου. Ονομάστε τα δίνοντας και λίγα στοιχεία για τον ρόλο τους στην διαδικασία της μέτρησης.
4. Αν κανείς θεωρήσει το χρώμα ενός αντικειμένου - δείγματος, που βλέπουμε, σαν το αναλυτικό σήμα ποιο όργανο του σώματός μας είναι ο μεταλλάκτης ή ανιχνευτής και ποιο ο επεξεργαστής του σήματος. Τι ρόλο παίζει το οπτικό νεύρο;
5. Όταν ανεβαίνετε σε μια ζυγαριά (στο μπάνιο σας π.χ.) για να ζυγιστείτε ποιος παίζει ρόλο της γεννήτριας του σήματος. Η ζυγαριά σαν τι λειτουργεί; Είναι αναλογικό ή ψηφιακό όργανο;
6. Μια αναλυτική ενόργανη μέθοδος μπορεί να προσδιορίσει στο αίμα ποσότητες Λιθίου (το οποίο χρησιμοποιείται ως φάρμακο σε ορισμένες ψυχικές διαταραχές) πολύ μικρές, μέχρι και $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol / mL}$. Μπορείτε να μετατρέψετε το όριο αυτό σε ppm (mg/L);
7. Σε μια ογκομέτρηση που γίνεται με την βοήθεια ενός δείκτη ποιο πιστεύετε ότι είναι το σήμα που αξιοποιείται για τον προσδιορισμό του τέλους της αντίδρασης;



[0,35 ppm]



4.3 ΟΠΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ - ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ.

Γενικά, παραδείγματα, ορισμοί.

Παράδειγμα: Φανταστείτε ένα τρένο του οποίου κάθε βαγόνι έχει μήκος 10 m και κινείται με μια ταχύτητα v . Σε κάποιο σημείο της διαδρομής στέκεται ένας παρατηρητής και βλέπει να περνούν από μπροστά του τα βαγόνια με ρυθμό 2 βαγόνια το δευτερόλεπτο. Με πόση ταχύτητα τρέχει το τρένο;

Μα σε 1 sec το τρένο διανύει $2 \cdot 10 = 20$ m και συνεπώς η ταχύτητά του θα είναι: $v = (2 \cdot 10 / 1) \text{ m/s} = 20 \text{ m/s}$ που τελικά αντιστοιχεί σε 72 km/h.

Το παράδειγμα μας οδηγεί σε έναν «τύπο». Η ταχύτητα του τρένου εκπεφρασμένη σε m/sec θα είναι ίση με το γινόμενο του μήκους κάθε βαγονιού, λ , (που στην συνέχεια θα το γνωρίσουμε ως *μήκος κύματος*) επί τον αριθμό των βαγονιών που διέρχονται από ένα σταθερό σημείο ανά δευτερόλεπτο, όρο που μπορούμε ήδη να τον ονομάσουμε *συχνότητα*, ν .

Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

Θεωρία. Η ενέργεια μεταφέρεται γενικά με τη λεγόμενη *ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία*. Έτσι έρχεται και η ενέργεια που συντηρεί τη ζωή στον πλανήτη μας, από τον Ήλιο. Η ακτινοβολία αυτή είναι σύνθετη, όπως άλλωστε σύνθετο είναι και το ορατό φως το οποίο είναι ένα μικρό τμήμα της ακτινοβολίας αυτής (δες και *ελεύθερο ανάγνωση* στην χρωματογραφία σελίδα 293).

Το πρώτο χαρακτηριστικό αυτής της ακτινοβολίας είναι ότι δεν έχει ανάγκη κάποιου υλικού μέσου για να μεταδοθεί. Μεταδίδεται τόσο στο αστρικό διάστημα –κενό, όσο και στον αέρα ή όποιο άλλο μέσο είναι διαπερατό από αυτήν. Το δεύτερο είναι ότι έχει πάντα την ίδια ταχύτητα, c , αν μεταδίδεται στο ίδιο μέσο. Έτσι η ταχύτητα με την οποία κινείται η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στο κενό, c_0 , είναι η γνωστή μας ταχύτητα του φωτός στο κενό ίση με 300 000 km/s ($c_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$).

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αποτελείται από μεγάλο πλήθος επιμέρους ακτινοβολιών, που όλες κινού-

«Ο τύπος» $v = \lambda \cdot \nu$

Μονάδα συχνότητας το s^{-1} ή Hertz

νται με την ίδια ταχύτητα. Κάθε μια από αυτές έχει δικό της **μήκος κύματος**, λ , άρα και **συχνότητα** ν . Αν αξιολογήσουμε το παράδειγμα του τρένου θα παρομοιάσουμε τη μεταφορά αυτή της ενέργειας με μυριάδες συρμούς, οι οποίοι κινούνται με την ίδια ταχύτητα, μεταφέροντας ενέργεια, των οποίων το μήκος των βαγονιών αλλάζει. Άρα αλλάζει και η συχνότητά τους μια και η παραπάνω σχέση δοσμένη σαν $c = \lambda \cdot \nu$, δείχνει ότι η συχνότητα είναι αντίστροφα ανάλογη με το μήκος κύματος. Στο ίδιο παράδειγμα μπορούμε να πούμε ότι κάθε «βαγόνι» ενός συρμού είναι και ένα *φωτόνιο* της ακτινοβολίας αυτής.

Τα δυο αυτά χαρακτηριστικά της κάθε ακτινοβολίας, λ και ν , είναι πολύ σημαντικά μια και καθορίζουν τις ιδιότητές της, αν π.χ. είναι ορατή ή αν θερμαίνει ή αν διεισδύει περνώντας μέσα από υλικά σώματα κλπ. Υπάρχει άλλο ένα χαρακτηριστικό μέγεθος, ποσοτικό αυτή τη φορά, που είναι η ποσότητα των φωτονίων που αποτελούν μια ακτινοβολία, όπως αυτή πέφτει σε μια επιφάνεια ή περνά από αυτήν. Ποσότητα που μπορεί να εκφράζεται σαν η *ένταση* της ακτινοβολίας.

Φάσματα.

Αν μια σύνθετη ακτινοβολία αναλυθεί με κάποιο τρόπο στα επιμέρους συστατικά της, και μάλιστα τα μέρη αυτά ταξινομηθούν και διαταχθούν με κάποιο κριτήριο, η «εικόνα» που προκύπτει λέγεται φάσμα της ακτινοβολίας αυτής. Ένα **φάσμα** το οποίο όλοι γνωρίζουμε είναι το *ουράνιο τόξο* που είναι ανάλυση του ορατού φωτός καθώς αυτό περνά μέσα από τις σταγόνες της βροχής. Το ίδιο φάσμα λαμβάνεται αν ηλιακό ή λευκό φως περάσει μέσα από ένα γυάλινο πρίσμα. Αν απλά παρατηρούμε το φάσμα μιας ακτινοβολίας, η διαδικασία μπορεί να ονομάζεται *φασματοσκοπία*. Αν το καταγράφουμε με κάποιο καταγραφικό μέσο, που αρχικά μπορεί να είναι ένα φιλμ κατάλληλο, μιλάμε για *φασματογραφία*. Αν μετράμε κάποια χαρακτηριστικά του μιλάμε για *φασματομετρία*.

Στην εικόνα 4.3 δίνεται το γενικό φάσμα της ηλε-

Η ενέργεια κάθε ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συχνότητας ν .

$$E \sim \nu$$

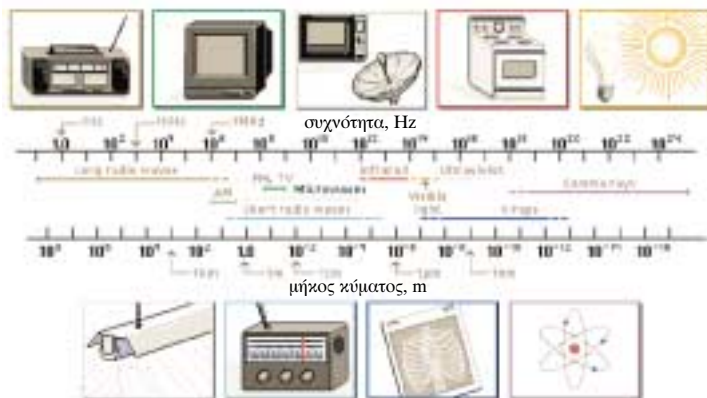
Παλαιότερα χρησιμοποιούσαν το Angstrom \AA ,

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

$$1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$$

κτρομαγνητικής ακτινοβολίας ταξινομημένο με βάση το μήκος κύματος ή τη συχνότητα των επιμέρους ακτινοβολιών. Προσέξτε τις εφαρμογές κάθε περιοχής. Ψάξτε τις κλίμακες του ραδιοφώνου σας και «ανακαλύψτε» τους διάφορους σταθμούς ανάλογα με το μήκος κύματος ή τη συχνότητα στην οποία εκπέμπουν. Δείτε ότι τα μήκη κύματος εκτείνονται από πολύ μεγάλα (m ή και km) μέχρι πολύ μικρά εκφρασμένα σε nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Επίσης βεβαιωθείτε ότι το ορατό φως, που είναι και αυτό σύνθετο όπως δείχνει η επόμενη εικόνα 4.4, είναι πολύ μικρό τμήμα του φάσματος, εκτεινόμενο σε μήκος κύματος από 400 έως 700 nm.



Εικόνα 4.3: Το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και εφαρμογές μερικών περιοχών του



Εικόνα 4.4: Το φάσμα του ορατού φωτός

Παραγωγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Φάσματα εκπομπής

Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία παράγεται και διαδίδεται-μεταφέρεται, σαν ενεργειακό κύμα, όταν ηλεκτρικά φορτία επιταχύνονται ή επιβραδύνονται ή ταλαντώνονται. (Μην ξεχνάτε και τα ηλεκτρόνια των ατόμων και των μορίων, που είναι τα στοιχειώδη ηλεκτρικά φορτία.) Αλλαγή λοιπόν της κινητικής κατάστασής τους παράγει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Αν λοιπόν διεγερθεί κατάλληλα ένα υλικό σώμα (δες και ατομική απορρόφηση την θεωρία), προσφέροντάς του ενέργεια, εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Αν αυτή αναλυθεί στις επιμέρους ακτινοβολίες της, προκύπτει αυτό που ονομάζουμε *φάσμα εκπομπής* του υλικού αυτού σώματος.

Το φως για παράδειγμα, που διεγείρει το αίσθημα της όρασης, εκπέμπεται από μια φλόγα, από μια λάμπα πυράκτωσης (με σύρμα Βολφράμιου), από μια λάμπα φθορισμού (είναι οι λάμπες εκκένωσης αερίων όπως του Νέου), από τον Ήλιο, από μια πηγή Laser κλπ. Το τελευταίο μπορεί να σας πείσει για την ενέργεια που μεταφέρει μια φωτεινή ακτίνα αφού γνωρίζετε ότι μια ακτίνα Laser μπορεί να τρυπήσει ένα ατσάλινο έλασμα. Ανάλογες πηγές υπάρχουν και για τις άλλες περιοχές του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας όπως για το ραδιόφωνο, την τηλεόραση, τα radar, την UV ακτινοβολία, τα ακτινολογικά μηχανήματα κλπ.

Όταν θερμαίνεται ένα υλικό σώμα, στερεό ή υγρό ή πυκνό αέριο, σε υψηλή θερμοκρασία εκπέμπει το σύνθετο λευκό φως. Αν αυτό αναλυθεί με ένα πρίσμα δίνει ένα φάσμα συνεχές το ορατό κομμάτι του οποίου (το ουράνιο τόξο...) αποτελείται από χρωματιστές ζώνες που η μια εισέρχεται στην άλλη.

Αν όμως διεγερθεί αέριο μέσα σε σωλήνα με πολύ χαμηλή πίεση, τότε το φάσμα της ακτινοβολίας που προκύπτει αποτελείται από ένα σύνολο γραμμών, που κάθε μια αντιστοιχεί σε ορισμένο μήκος κύματος αντιπροσωπεύοντας μια ορισμένη τιμή ενέργειας και αποτελούμενη

Η διέγερση μπορεί να γίνει και με θέρμανση.

UV: υπεριώδης ακτινοβολία (Ultra Violet)

από ίδια φωτόνια (ίδια συχνότητα). Αυτό είναι ένα γραμμικό φάσμα. Αυτό το γραμμικό φάσμα είναι μια ισχυρή απόδειξη της διάταξης των ηλεκτρονίων μέσα στον ατομικό χώρο σε στιβάδες. Κάθε φασματική γραμμή αντιπροσωπεύει και ένα άλμα ηλεκτρονίου από μια στιβάδα σε άλλη. Επειδή δε κάθε στοιχείο έχει τη δική του, μοναδική ηλεκτρονιακή δομή το φάσμα εκπομπής του θα προορίζει και την παρουσία του.

Αυτή είναι η αρχή πάνω στην οποία στηρίζεται η λεγόμενη ατομική φασματοσκοπία εκπομπής.

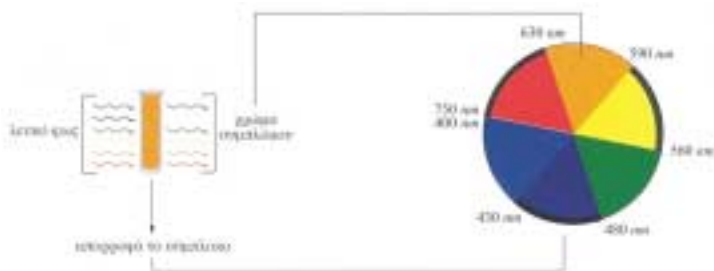
Απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Χρώμα και φάσματα απορρόφησης.

Είδαμε μέχρι τώρα πως παράγεται το φως και γενικά η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Επίσης είδαμε πως αυτή διαδίδεται, στο κενό με ταχύτητα 300 000 km/s, είναι σύνθετη και αποτελείται από πλήθος ακτινοβολιών, *μονοχρωματικών*, με κύριο χαρακτηριστικό τους το μήκος κύματος ή το αντίστροφο τη συχνότητά τους. Η ανάλυση του «φωτός», στις ακτινοβολίες που το αποτελούν γίνεται σε πρώτη φάση με πρίσματα ή με διατάξεις με μεγαλύτερη *διαχωριστική ικανότητα*. Και το αποτέλεσμα της ανάλυσης αυτής είναι το φάσμα της ακτινοβολίας. Ας δούμε τώρα το πως απορροφάται το φως ή και κάθε ακτινοβολία.

Όταν το φως πέφτει επάνω σε ένα υλικό σώμα μπορεί να απορροφάται, όλο ή μέρος του, να ανακλάται ή να το διαπερνά αν είναι διαφανές. Αν τα φωτόνια που απορροφώνται ανήκουν στην ορατή περιοχή του φάσματος τότε το υλικό σώμα φαίνεται να έχει χρώμα. Αν απορροφώνται όλα τα φωτόνια της ορατής περιοχής το υλικό φαίνεται μαύρο. Αν δεν απορροφάται κανένα και όλα ανακλώνται, φαίνεται άσπρο (ή και άχρωμο). Όταν για παράδειγμα λευκό φως από μια λάμπα περάσει μέσα από ένα διάλυμα που περιέχει μια μπλε χρωστική (και μας φαίνεται μπλε) αυτό συμβαίνει διότι αυτό ή καλύτερα αυτή η χρωστική, απορροφά φωτόνια που ανήκουν στην κόκκινη και κίτρινη περιοχή του ορατού φάσματος. Στο κατωτέρω σχήμα 4.5 δίνεται ένα παράδειγμα διαλύματος το οποίο απορροφά την μπλε ακτινοβολία και φαίνεται πορτοκαλί.

Μονοχρωματική ακτινοβολία: Αυτή που έχει ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος.

Ενέργεια Ποσοτική Ανάλυση



Σχήμα 4.5: Απορρόφηση μέρους του ορατού φωτός και συμπληρωματικό χρώμα....

Όλα τα άτομα, μόρια και ιόντα απορροφούν ενέργεια δηλαδή φωτόνια τα οποία όμως μπορεί να ανήκουν σε διάφορες περιοχές του φάσματος. Έγχρωμα θα μας φαίνονται τα υλικά αν τα φωτόνια που απορροφούνται ανήκουν στην ορατή περιοχή. Καθένα μάλιστα από αυτά ανάλογα με τη δομή του, τη σύστασή του, θα απορροφά ορισμένο ή ορισμένα μήκη κύματος. Αν λοιπόν περάσει φως, δηλαδή φωτόνια γνωστού μήκους κύματος, μέσα από την ουσία ή διάλυμα αυτής, κάποια φωτόνια θα απορροφηθούν. Το φάσμα της ακτινοβολίας που διήλθε αποτελεί το λεγόμενο *φάσμα απορρόφησης* της ουσίας. Από αυτό «λείπουν» τα μήκη κύματος που απορροφήθηκαν και μπορεί να χρησιμοποιηθεί, όπως άλλωστε και το φάσμα εκπομπής, για την ταυτοποίηση των ενώσεων, των ιόντων ή και ατόμων. Επειδή δε και ο αριθμός των φωτονίων που θα απορροφηθούν είναι ανάλογος του αριθμού των ατόμων ή μορίων που τα απορροφούν, είναι φανερό ότι μπορούν να γίνονται και ποσοτικοί προσδιορισμοί.

Έτσι εξηγείται γιατί η φασματοσκοπία γενικά αναπτύχθηκε σαν μια από τις σπουδαιότερες τεχνικές ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης με εφαρμογές όχι μόνο σε καθαρά χημικά θέματα αλλά και στην ιατρική, την αστροφυσική, την κοσμολογία κλπ. Η φασματοσκοπία είναι ένα τμήμα των λεγομένων **οπτικών μεθόδων ανάλυσης**. Σε αυτές χρησιμοποιούνται και αξιοποιούνται πολλά από τα φαινόμενα που συμβαίνουν όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία επιδρά πάνω στην ύλη. Εκεί συναντά κανείς εκτός από την εκπομπή και την απορρόφηση, τη διάθλαση (αλλαγή στην

ταχύτητα διάδοσης της ακτινοβολίας όταν περνά από ένα μέσο π.χ. αέρα σε άλλο π.χ. σε διάλυμα), τον φθορισμό, τον φωσφορισμό και άλλες.

Στα κεφάλαια που ακολουθούν θα γνωρίσετε μερικές από τις οπτικές μεθόδους που στηρίζονται στην απορρόφηση και εκπομπή του φωτός και της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας γενικότερα. Όμως για την κατανόησή τους χρειάζονται όλες οι παραπάνω αρχές που αναπτύχθηκαν, τόσο για την εκπομπή, όσο και για τη διάδοση και απορρόφηση του «φωτός».

4.3.1. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ.

Αρχή της μεθόδου.

Στηριγμένοι στη γενική εισαγωγή μπορούμε να πούμε από την αρχή ότι η φασματοφωτομετρία ανήκει στις φασματομετρίες απορρόφησης. Επιπλέον ο παράγοντας «φώτο» δηλώνει ότι η μέθοδος χρησιμοποιεί την απορρόφηση ακτινοβολιών που ανήκουν κατ' αρχήν στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, δηλαδή από 380 έως 700 nm. Λέμε κατ' αρχήν, μια και στα σύγχρονα όργανα δίνεται η δυνατότητα μελέτης, με το ίδιο όργανο, της απορρόφησης και μέρους της UV ακτινοβολίας (UV-VIS 190-1100 nm).

VISible: Ορατή περιοχή φάσματος

Αφού λοιπόν η μέθοδος στηρίζεται στην απορρόφηση ακτινοβολιών που ανήκουν στην ορατή περιοχή του φάσματος, καταλαβαίνουμε ότι θα έχει την δυνατότητα να προσδιορίζει ουσίες που είναι *έγχρωμες* ή *δίνουν έγχρωμα προϊόντα αντιδρώντας με ειδικά αντιδραστήρια*. Αυτό το τελευταίο διευρύνει πολύ τις δυνατότητες της φασματοφωτομετρίας μια και πολλές ενώσεις ή ιόντα που δεν έχουν χρώμα είναι δυνατόν με κατάλληλα αντιδραστήρια να δώσουν έγχρωμα προϊόντα (δες και την πειραματική εφαρμογή).

Μην ξεχνάτε ότι αν μια ουσία απορροφά κάποια μήκη κύματος της ορατής περιοχής επιτρέποντας σε άλλα να περάσουν, θα εμφανίζει χρώμα. Το χρώμα που θα εμφανίζει είναι το λεγόμενο **συμπληρωματικό χρώμα** εκείνων που απορροφώνται. Στον κατωτέρω πίνακα 4.3 δίνονται κατά

προσέγγιση τα χρώματα που έχουν σώματα που απορροφούν τα συμπληρωματικά τους. Όπως αναφέραμε και προηγούμενα, ένα διάλυμα π.χ. ιόντων χαλκού φαίνεται μπλε μια και απορροφά την κίτρινη ακτινοβολία (από τον πίνακα απορροφά τα μήκη κύματος από 570 έως 590 nm, δεξ και σχήμα 4.5 με τον χρωματικό δίσκο). Μάλιστα όσο μεγαλύτερο μέρος της κίτρινης ακτινοβολίας απορροφάται τόσο πιο βαθύ μπλε θα είναι το χρώμα του διαλύματος των ιόντων χαλκού.

Πίνακας 4.3
Συμπληρωματικά χρώματα

λ που απορροφάται (nm)	Χρώμα που απορροφάται	Χρώμα που φαίνεται
380-450	Ιώδες	Πρασινοκίτρινο
450-495	Μπλε	Κίτρινο
495-570	Πράσινο	Ιώδες
570-590	Κίτρινο	Μπλε
590-620	Πορτοκαλί	Πράσινο-μπλε
620-750	Κόκκινο	Μπλε-πράσινο

Το χρώμα λοιπόν που έχει ένα διάλυμα μπορεί από μόνο του να χρησιμοποιηθεί για την ποιοτική, σε πρώτη φάση, ανίχνευση του διαλυμένου σώματος, το οποίο έδωσε στο διαλύτη, το νερό συνήθως, χρώμα. Η λογική αυτή δεν μας είναι άγνωστη. Την χρησιμοποιήσαμε π.χ. στον προσδιορισμό του pH ενός διαλύματος συγκρίνοντας το χρώμα του *πεχαμετρικού χαρτιού* με μια έτοιμη χρωματομετρική κλίμακα. Έτσι προσδιορίσατε ποιοτικά και ποσοτικά (έστω κατά προσέγγιση) τα H^+ και τα OH^- .

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στο γυμνό μάτι και όχι σε κάποιο όργανο και λέγεται οπτική (συγκριτική) χρωματομετρία. Χρησιμοποιήθηκε πολύ παλαιότερα, αλλά και σήμερα κυκλοφορούν ειδικά «χαρτάκια» τα οποία εμβα-

πιζονται σε ένα διάλυμα και από το χρώμα τους συμπεραίνει κανείς για την παρουσία, σύμφωνα με τις οδηγίες, ιόντων ή μορίων (π.χ. σάκχαρο στα ούρα).

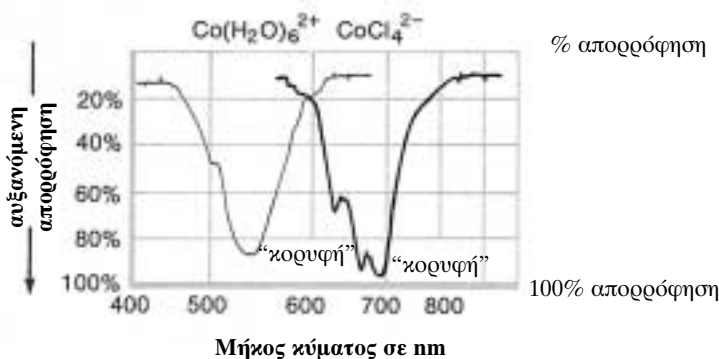
Η φασματοφωτομετρία είναι μια συνέχεια της οπτικής χρωματομετρίας και αντί για το μάτι χρησιμοποιεί ένα όργανο με μεγαλύτερες από το μάτι δυνατότητες. Επειδή κάθε ένωση ανάλογα με την δομή της απορροφά κάποιο ή κάποια ορισμένα μήκη κύματος, το φάσμα απορρόφησής της, για να μην μείνουμε μόνο στο χρώμα, θα δηλώνει την παρουσία της.

Μια λεπτομέρεια πάνω στο φάσμα απορρόφησης: Σε αυτό στον άξονα των x σημειώνονται τα μήκη κύματος ενώ στον άξονα των y σημειώνεται το % ποσοστό της ακτινοβολίας που απορροφάται, %A, ή το αντίστροφο το % ποσοστό της ακτινοβολίας που διέρχεται. Η τελευταία ονομάζεται διαπερατότητα του διαλύματος, %T. Κοιτάξτε τα παρακάτω σχήματα. Στο ένα (σχήμα 4.6) δίνεται το φάσμα απορρόφησης των ιόντων $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ και CoCl_4^{2-} με μέγιστο απορρόφησης για το πρώτο ~ στα 530 nm (άρα χρώμα ιώδες). Εδώ στον άξονα των y δίνεται η % απορρόφηση με αύξηση από πάνω προς τα κάτω.

A: Απορρόφηση (Absorbance)

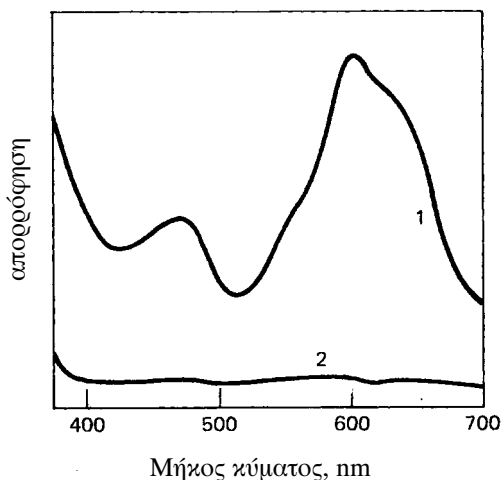
T: Διαπερατότητα (transmittance)

Τι χρώμα θα έχει το CoCl_4^{2-} ;



Σχήμα 4.6: Φάσμα απορρόφησης $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ και CoCl_4^{2-}

Το φάσμα μπορεί να έχει και την εικόνα του σχήματος 4.7 όπου η % απορρόφηση αυξάνει από κάτω προς τα πάνω. Προσέξτε στο σχήμα αυτό την κατά προσέγγιση ίσια γραμμή που είναι η απορρόφηση του διαλύτη (σχήμα 4.7 γραμμή 2).



Σχήμα 4.7: Μορφή φάσματος απορρόφησης ουσίας (1) και διαλύτη (2)

Άρα η ποιοτική ανάλυση γίνεται, διαβιβάζοντας στο διάλυμα μια πολυχρωματική ακτινοβολία (λευκό φως) και καταγράφοντας το ή τα μήκη κύματος στα οποία η απορρόφηση αυξάνει, δηλαδή παίρνοντας το φάσμα απορρόφησης όπου σημειώνονται με μορφή κορυφής -peak- τα μέγιστα της απορρόφησης. Στα σύγχρονα όργανα γίνεται συνεχής, βηματική, αλλαγή του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που διαβιβάζεται - διαδικασία που είναι γνωστή σαν *σάρωση-scanning- μηκών κύματος*-οπότε πάλι σημειώνονται οι μέγιστες απορροφήσεις. (δες και προηγούμενα σχήματα). Σε ειδικότερα βιβλία (αρχεία φασμάτων) υπάρχουν για πολλές ενώσεις τα χαρακτηριστικά φάσματα απορρόφησης και τα μήκη κύματος με την μέγιστη απορρόφηση, μέσω των οποίων γίνεται η ταυτοποίηση του «αγνώστου». Στα όργανα που ελέγχονται από PC υπάρχει αυτό το αρχείο φασμάτων στην μνήμη του υπολογιστή και η σύγκριση και τα αποτελέσματα της ανάλυσης γίνονται ταχύτατα.

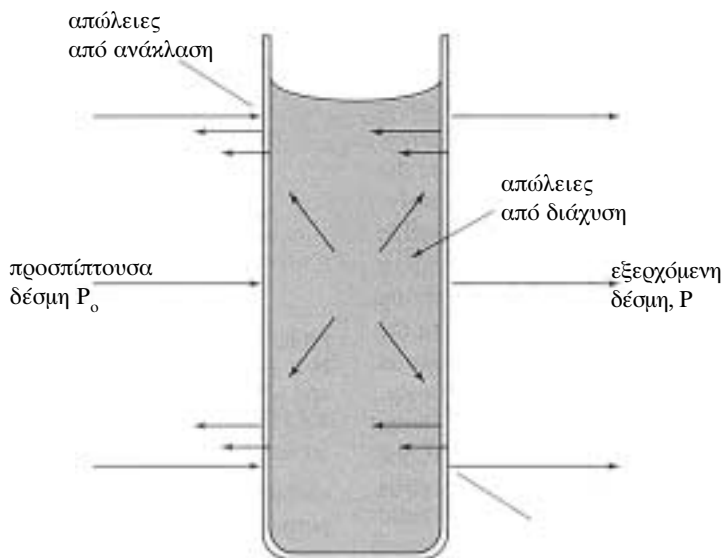
Ο ποσοτικός προσδιορισμός ξεκινά από την αναλογική σχέση που υπάρχει ανάμεσα στην συγκέντρωση της ένωσης και στην ένταση της ακτινοβολίας που απορροφάται. Εδώ υπάρχει μια διαφορά με την ποιοτική ανάλυση. Δεν σαρώνουμε πια τιμές μηκών κύματος αλλά η μέτρηση γίνεται στο μήκος κύματος εκείνο στο οποίο

Ένταση ακτινοβολίας:
Αριθμός των φωτονίων που προσπίπτουν σε μια επιφάνεια.

Χαλαζίας: Καθαρό SiO_2 . Δεν απορροφά ορατή ακτινοβολία.

παρατηρείται η μεγίστη απορρόφηση. Μεγίστη έτσι που η ευαισθησία της μεθόδου να μεγαλώνει. Έτσι είναι δυνατόν να προσδιορίζονται πολύ μικρές ποσότητες από την ένωση. Γι' αυτό θα δείτε να δίνεται στις οδηγίες το μήκος κύματος στο οποίο γίνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός (δες και σελίδα 225).

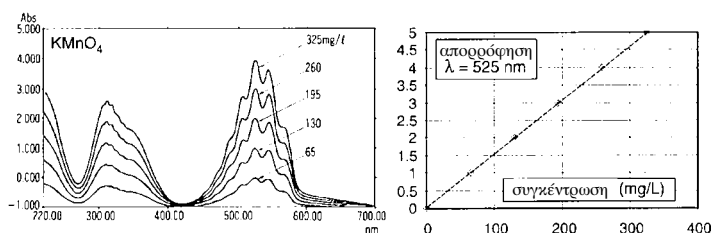
Αυτή η απορρόφηση, αν οι άλλες συνθήκες, π.χ. διαλύτης, θερμοκρασία, μήκος κύματος προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι ίδιες, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης και της διαδρομής της ακτινοβολίας στο διάλυμα. Ως διαδρομή εννοούμε το μήκος ή πλάτος αν θέλετε του υποδοχέα που φέρει το διάλυμα. Το τελευταίο διατηρείται πάντα σταθερό με την χρήση *κυψελίδων* από γυαλί ή χαλαζία (ώστε να μην απορροφά την προσπίπτουσα ακτινοβολία) σταθερών διαστάσεων. Στο σχήμα 4.8 δίνεται μια κυψελίδα και η πορεία της ακτινοβολίας που πέφτει σε αυτήν.



Σχήμα 4.8: Κυψελίδα και πορεία ακτινοβολίας

Αφού λοιπόν όλοι οι άλλοι παράγοντες ελέγχονται, η απορρόφηση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης. Συνεπώς μπορούμε και εδώ να κατασκευάσουμε πειραματικά μια *καμπύλη αναφοράς* όπου στον άξονα των x είναι οι γνωστές συγκεντρώσεις, συνήθως σε mg/L (ppm).

Στον άξονα των y σημειώνονται οι απορροφήσεις όπως δίνονται από το όργανο. Αυτές είναι σε μονάδες σχετικά αυθαίρετες που όμως στο βάθος εκφράζουν το ποσοστό της ακτινοβολίας που απορροφάται (ή διέρχεται). Στο κατωτέρω σχήμα 4.9 δίνεται το φάσμα απορρόφησης του υπερμαγγανικού ιόντος, MnO_4^- , με μέγιστο απορρόφησης στα 525 nm. Σ' αυτό φαίνεται επίσης η αύξηση της απορρόφησης αυτής (σαν αύξηση του ύψους των κορυφών) με την αύξηση της συγκέντρωσης. Δεξιά είναι η αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς που προκύπτει από τις μετρήσεις αυτές. Σημειώστε τη γραμμικότητα της σχέσης που δείχνει την πλήρη αναλογία συγκέντρωσης και απορρόφησης.



Σχήμα 4.9: Φάσμα απορρόφησης KMnO_4 και καμπύλη αναφοράς.
Η μέτρηση έγινε στα 525 nm

Σε πολλές περιπτώσεις δεν χρειάζεται η καμπύλη αναφοράς η οποία απαιτεί τουλάχιστον τρία πειραματικά σημεία για να χαραχθεί σωστά. Φτάνει ένα μόνο πρότυπο διάλυμα αναφοράς με συγκέντρωση C_{Π} , διαλεγμένη έτσι ώστε να είναι «κοντά» στην περιοχή του αγνώστου, C_A . Τότε είναι: $C_A = C_{\Pi} \cdot (A_A / A_{\Pi})$ όπου A είναι η απορρόφηση δηλαδή η ένδειξη του οργάνου για το πρότυπο και για το άγνωστο.

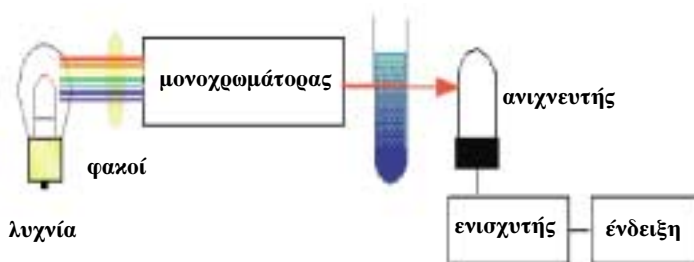
Το όργανο και η τεχνική της μέτρησης.

Έχοντας κατανοήσει κανείς τις γενικές αρχές της φασματομετρίας μπορεί σχετικά εύκολα να κατανοήσει το ποια είναι τα βασικά τμήματα ενός φασματοφωτόμετρου και την αποστολή του καθενός. Έτσι όλα τα φασματοφωτόμετρα πρέπει να έχουν:

φωτοστοιχείο ή φωτοκύτταρο ή φωτοπολλαπλασιαστής.

- (1) μια **πηγή** συνεχούς ακτινοβολίας, εδώ ορατής περιοχής, μια και ασχολούμεθα με την φασματοφωτομετρία.
- (2) μια **διάταξη** που να επιλέγει από την ακτινοβολία αυτή μια στενή περιοχή μηκών κύματος. Ιδανικό, αλλά δύσκολο, θα ήταν η επιλογή ενός μόνου μήκους κύματος. Μια στενή περιοχή όμως είναι αρκετή για τις μετρήσεις. Η διάταξη αυτή λέγεται **μονοχρωμάτορας**.
- (3) ένας **ανιχνευτής** ή **μεταλλάκτης** ο οποίος θα μετατρέπει την φωτεινή ενέργεια σε ηλεκτρική άρα σε χρήσιμο σήμα. Και
- (4) ένα σύστημα καταγραφής, καταγραφέας ή η οθόνη του PC, όπου θα καταγράφονται οι ανταποκρίσεις του ανιχνευτή. Αυτό θα είναι και το φάσμα απορρόφησης της ουσίας.

Τα βασικά αυτά τμήματα αποδίδονται διαγραμματικά στο παρακάτω σχήμα 4.10.



Σχήμα 4.10: Διάγραμμα φασματοφωτόμετρου. Τα βασικά μέρη του

Στο διάγραμμα αυτό το δείγμα είναι το διάλυμα της ένωσης η οποία εξετάζεται, τοποθετημένο στην αντίστοιχη κυψελίδα με την ή τις οποίες συνοδεύεται το όργανο.

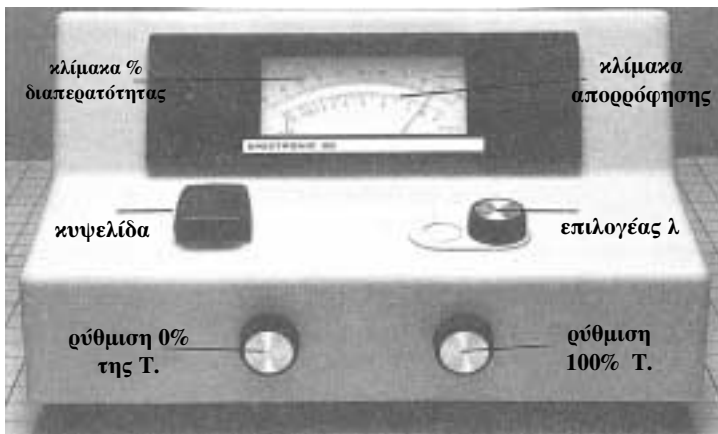
Σαν πηγή, προκειμένου για το ορατό φάσμα, χρησιμοποιείται μια από τις γνωστές μας λυχνίες πυράκτωσης με σύρμα βολφραμίου.

Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από φακούς ή καθρέπτες, σχισμές (slits) εισόδου και εξόδου ώστε να αποκλείονται (γι' αυτό και ονομάζεται και *φίλτρο*) ανεπιθύμητες ακτινοβολίες. Το βασικό του τμήμα είναι ένα μέσο διασποράς, το οποίο διαχωρίζει την πολυχρωματική ακτινοβολία σε μονοχρωματικές. Σαν τέτοια μέσα διασποράς είναι τα πρίσματα ή τα φράγματα. Τα τελευταία έχουν μεγαλύτερη διαχωριστική ικανότητα.

Ενόργανη Ποσοτική Ανάλυση

Οι ανιχνευτές είναι φωτοστοιχεία και φωτοπολλαπλασιαστές οι οποίοι μετατρέπουν την φωτεινή ενέργεια, δηλαδή τα φωτόνια που φτάνουν στην επιφάνεια τους, σε ηλεκτρικό ρεύμα. Ορισμένοι μάλιστα δέχονται ότι το όνομα φασματοφωτομετρία οφείλεται στα χρησιμοποιούμενα για την μέτρηση φωτοστοιχεία.

Στην κατωτέρω εικόνα 4.3 φαίνεται το πιο κλασικό από τα φασματοφωτόμετρα.



Το φασματοφωτόμετρο Spectronic 20

Το όργανο αυτό ανήκει στα λεγόμενα απλής δέσμης φασματοφωτόμετρα. Τα νεότερα και σαφώς ακριβότερα όργανα είναι με διπλή δέσμη -μία δέσμη για το «τυφλό», δηλαδή τον καθαρό διαλύτη με όλα τα άλλα που προστίθενται πλην της ουσίας που θα προσδιοριστεί, και μία για το δείγμα.

Όσον αφορά στη διαδικασία της μέτρησης, αυτή είναι σχετικά απλή. Αφού ανάψει το όργανο, αφήνεται για κάποιο χρόνο να προθερμανθεί («ζεσταθεί») ώστε να σταθεροποιηθεί η παραγόμενη ακτινοβολία. Στη συνέχεια εισάγεται ο διαλύτης στην κυψελίδα και γίνεται σάρωση των μηκών κύματος. Σάρωση γίνεται είτε χειροκίνητα είτε αυτόματα. Αν η σάρωση γίνεται χειροκίνητα, λαμβάνονται οι τιμές της απορρόφησης κάθε 25 nm. Η ταχύτητα σάρωσης στα αυτόματα όργανα ρυθμίζεται και μπορεί να φτάσει τα 120 nm/min. Αν το όργανο συνοδεύεται από υπολογιστή αυτός αποθηκεύει τα αποτελέσματα της σάρωσης στη μνήμη του.

Μετά μπαίνει το δείγμα στην κυψελίδα και γίνεται εκ νέου σάρωση. Στο απλό όργανο σημειώνει κανείς τα μήκη κύματος όπου η απορρόφηση γίνεται μέγιστη. Στο όργανο με τον υπολογιστή εμφανίζεται μετά από 2 sec, χρόνος απαραίτητος για την επεξεργασία των μετρήσεων, το φάσμα απορρόφησης. Στα τελευταία αυτά όργανα το πρόγραμμα του υπολογιστή δίνει πολλές επιπλέον πληροφορίες για την θέση και το ύψος των κορυφών, τις τιμές απορρόφησης ή διαπερατότητας και άλλες μαθηματικές και υπολογιστικές δυνατότητες.

Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου

Ένα κατάλληλο διάλυμα είναι το διχρωμικού καλίου, $K_2Cr_2O_7$, το οποίο περιέχει 0,06 g από αυτό σε 1000 mL διαλύματος που είναι 0,005 M σεθειϊκό οξύ, H_2SO_4 . Στον πίνακα παρακάτω δίνονται οι τιμές απορρόφησης του διαλύματος αυτού σε κυψελίδα 1,0 cm και θερμοκρασία 25° C .

μήκος κύματος, απορρό-
nm φηση

235 (ελάχιστο)	0,745
257 (μέγιστο)	0,864
313 (ελάχιστο)	0,291
350 (μέγιστο)	0,640

Όπως αναφέρθηκε, η ποιοτική ανάλυση γίνεται μέσα από το ή τα μήκη κύματος στα οποία η απορρόφηση γίνεται μέγιστη. Από αυτό και από ειδικούς φασματοσκοπικούς πίνακες, εντοπίζεται η φύση της ένωσης. Για την ποσοτική ανάλυση αναφέρθηκε η χρήση της καμπύλης αναφοράς από την οποία με παρεμβολή βρίσκεται η συγκέντρωση του αγνώστου (σελ. 234). Αν δεν υπάρχουν βιβλιογραφικές πληροφορίες για το μήκος κύματος στο οποίο γίνεται η μέτρηση, δηλαδή εκείνο με τη μέγιστη απορρόφηση, τότε αυτό προσδιορίζεται πειραματικά όπως παραπάνω, στην ποιοτική ανάλυση.