



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ**  
**ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ**

**ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ**  
**(AAS)**

Ομάδα Α10

Ημερομηνία διεξαγωγής: 5-11-2019

Ημερομηνία παράδοσης: 19-11-2019

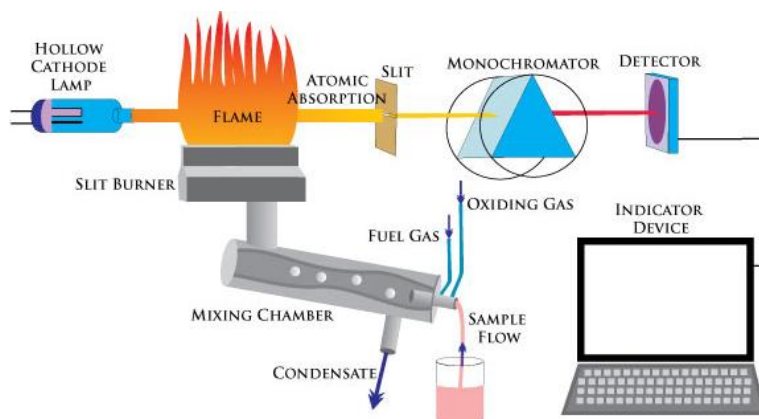
Υπεύθυνη καθηγήτρια:

## Σκοπός

Σκοπό της παρούσας άσκησης αποτελεί ο ποσοτικός προσδιορισμός μεταλλοκατιόντων μέσω της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS). Πιο συγκεκριμένα, μετρήθηκαν ιόντα σιδήρου (Fe) σε δείγμα ορείχαλκου. Ο τύπος του οργάνου που χρησιμοποιήθηκε είναι: Atomic Absorption Spectrometer 3300 της εταιρείας Perkin Elmer.

## Θεωρητικό μέρος

Η AAS (Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης) συγκαταλέγεται στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης όπως η φασματοσκοπία ακτίνων Χ, φθορισμού κ.ά..<sup>[2]</sup> Πρόκειται για μια ποσοτική αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση πολύ μικρών συγκεντρώσεων ιόντων σε ουσίες. Η βασική ιδέα είναι ότι το δείγμα ψεκάζεται σε φλόγα και στη συνέχεια εκτοξεύεται φως μέσω του ψεκασμένου δείγματος και μετράται η απορρόφηση.<sup>[5]</sup>



Εικόνα 1. Πειραματική διάταξη AAS<sup>[5]</sup>

## Αρχή της μεθόδου

Η ατομική φασματοσκοπία απορρόφησης συμπεριλαμβάνει:<sup>[3]</sup>

1. Απορρόφηση (AAS)
2. Εκπομπή (AES)
3. Φθορισμό (AFS)

Πιο αναλυτικά:

1. Η αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης που έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ενέργειας από τη δέσμη της ακτινοβολίας στην ύλη ονομάζεται απορρόφηση.<sup>[1]</sup> Όταν πολυχρωματική ακτινοβολία υπεριώδους ή ορατού διαπεράσει υλικό που περιέχει άτομα σε αέρια κατάσταση, κάποιες συγκεκριμένες συχνότητες θα απορροφηθούν, καθώς τα άτομα χρησιμοποιούν τις ενέργειες αυτές για να διεγερθούν,

δηλαδή να μεταφέρουν ένα ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας σε άλλη στοιβάδα πιο απομακρυσμένη από τον πυρήνα.<sup>[3]</sup>

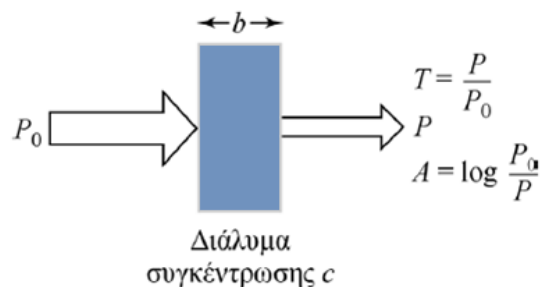
2. Η αντίστροφη διαδικασία κατά την οποία μέρος της εσωτερικής ενέργειας της ύλης μετατρέπεται σε ακτινοβολία, ονομάζεται εκπομπή.<sup>[1]</sup> Τα άτομα είναι ήδη σε διεγερμένη κατάσταση και αποδιεγείρονται δίνοντας συγκεκριμένα μήκη κύματος που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις.<sup>[3]</sup>
3. Τα άτομα είναι ήδη σε διεγερμένη κατάσταση και αποδιεγείρονται. Η αποδιέγερση (χαλάρωση) γίνεται είτε με εκπομπή ακτινοβολίας, είτε ένα μέρος της ενέργειας χάνεται με συγκρούσεις.<sup>[3]</sup>

### Ποσοτικός προσδιορισμός με ατομική απορρόφηση<sup>[1] [2] [3]</sup>

Ο ποσοτικός νόμος που ισχύει στις περιπτώσεις αυτές είναι ο νόμος Lambert- Beer:

$$\log\left(\frac{1}{T}\right) = A = \varepsilon * b * C ,$$

όπου A: η απορρόφηση (ή οπτική πυκνότητα), T: η % διαπερατότητα, b: το μήκος της κυψελίδας (απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας), ε: η μοριακή απορροφητικότητα και C: η συγκέντρωση.



Εικόνα 2. Νόμος Lambert – Beer<sup>[3]</sup>

Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για την μετάπτωση από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. **Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου.**

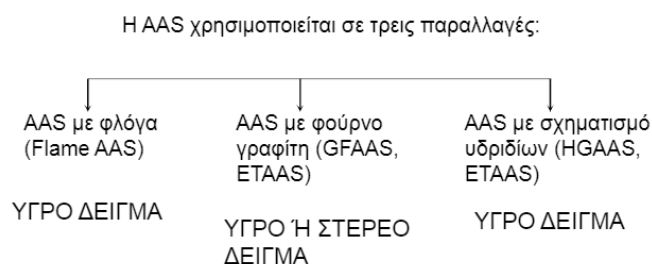
Ο νόμος αυτός ισχύει υπό προϋποθέσεις και ανταποκρίνεται ικανοποιητικά για αραιά διαλύματα (πρακτικά για συγκεντρώσεις μικρότερες από  $10^{-2}$  M), ενώ παρουσιάζει αποκλίσεις για μερικά συστήματα.

## Δείγματα και προετοιμασία <sup>[1]</sup>

Τα προς προσδιορισμό δείγματα μπορεί να είναι στερεά ή υγρά. Στην περίπτωση των στερεών δειγμάτων απαιτείται η διαλυτοποίησή τους, που επιτυγχάνεται συνήθως με οξέα (HCl, HNO<sub>3</sub>), ή μείγματα αυτών σε διαφορετικές αναλογίες (βασικό νερό, πιράνχα). Στην παρούσα εργαστηριακή άσκηση περιοριζόμαστε στα υγρά δείγματα.

Η προετοιμασία των δειγμάτων εξαρτάται από τη φύση τους, αλλά και από τη μέθοδο ατομοποίησης. Όταν χρησιμοποιείται φούρνος γραφίτη δε χρειάζεται χημική κατεργασία του δείγματος, ενώ στην ατομοποίηση με φλόγα, αυτό πρέπει πρώτα να διαλυθεί στον κατάλληλο διαλύτη.

Στην άσκηση αυτή εφαρμόστηκε η μέθοδος με τη φλόγα.



Εικόνα 3. Τύποι φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης <sup>[4]</sup>

## Συνήθεις φλόγες στην AAS <sup>[4]</sup>

**Φλόγα ακετυλενίου - αέρα:** Η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη φλόγα. Δεν απορροφά πάνω από τα 230 nm. Μειονέκτημα: Σχηματίζονται δύστηκτα οξείδια για αρκετά στοιχεία (Mg, Ca, Sr, Ba, U, ...).

**Φλόγα ακετυλενίου - υποξειδίου του αζώτου:** Παρέχει υψηλότερη θερμοκρασία και αναγωγικό περιβάλλον, οπότε και δε σχηματίζονται οξείδια. Μειονεκτήματα: Ιονισμός πολλών στοιχείων, ισχυρή εκπομπή σε πολλές περιοχές (π.χ. 350-390 nm).

**Φλόγα υδρογόνου - αέρα:** Κατάλληλη για αλκάλια, κασσίτερο, αρσενικό, σελλήνιο. Μειονεκτήματα: Υψηλή ταχύτητα καύσης, κίνδυνος έκρηξης.

## Εφαρμογές <sup>[1] [4]</sup>

Με την AAS δύνανται να προσδιοριστούν 70 περίπου στοιχεία, με όριο ανίχνευσης 0,01 ppm. Σε περίπτωση μικρότερης συγκέντρωσης ενδείκνυται η συμπύκνωση του δείγματος, ή ακόμη η εκχύλιση και παραλαβή των στοιχείων προς μέτρηση με οργανικό διαλύτη.

Η AAS χρησιμοποιείται για αναλύσεις νερών, υγρών αποβλήτων, υγρών επιμεταλλώσεων, εδαφών, μετάλλων, φαρμάκων (π.χ. έλεγχος προσμείξεων βαρέων μετάλλων σε φυσιολογικό ορό, ιχνοστοιχείων σε συμπληρώματα διατροφής), κεραμικών, καλλυντικών και γενικότερα πρώτων υλών (π.χ. As, Pb, Cd σε μεταλλεύματα, πλαστικά, παιδικά παιχνίδια, κ.λπ.) και έχει μεγάλη εφαρμογή στο πεδίο έρευνας του περιβάλλοντος (π.χ. βαρέα μέταλλα σε εδάφη, νερά, θαλάσσια ιζήματα). Προσδιορίζονται, ακόμα, μεταλλοκατιόντα σε τρόφιμα. Σε καύσιμα και λιπαντικά, δίνει μια εικόνα της καλής ή μη λειτουργίας των τουρμπινών των αεροπλάνων.

## Πειραματικό μέρος

### Περιγραφή του οργάνου <sup>[1][6]</sup>

Τα σημαντικότερα μέρη που συνιστούν ένα φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης είναι τα εξής:

**Πηγή ακτινοβολίας:** Η πηγή ακτινοβολίας πρέπει να έχει στενές φασματικές γραμμές και να δίνει υψηλές εντάσεις στο σωστό μήκος κύματος. Ακόμη, πρέπει να μπορεί να εκπέμψει σε πιο στενή περιοχή μηκών κύματος από το φάσμα του στοιχείου που αναλύεται, έτσι ώστε να διασφαλίζεται ότι το στοιχείο που εντοπίζει η εκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι και το ζητούμενο. Στο συγκεκριμένο πείραμα επιλέγεται καθοδική λυχνία σιδήρου, που παράγει ακτινοβολία στα επιθυμητά μήκη κύματος.

**Μονοχρωμάτορας:** Είναι απαραίτητος προκειμένου να επιτευχθεί σκέδαση της ακτινοβολίας και να απομονωθούν μόνο τα επιθυμητά μήκη κύματος.

**Συσκευή ατομοποίησης:** Ο ατομοποιητής μετατρέπει όλες τις μορφές του προσδιοριζόμενου στοιχείου που υπάρχουν στο δείγμα στη βασική τους ατομική κατάσταση, προκειμένου να επιτευχθεί ατομική απορρόφηση. Το όργανο που χρησιμοποιείται διαθέτει καυστήρα, ο οποίος παρέχει θερμική ενέργεια, ώστε να διασπαστούν οι διάφορες χημικές ενώσεις. Ως καύσιμο χρησιμοποιείται ασετιλίνη ( $C_2O_2$ ) και ως οξειδωτικό μέσο το οξυγόνο ( $O_2$ ), ενώ οι θερμοκρασίες φτάνουν τους  $2300\text{ }^{\circ}C$ . Τελικά, μόνο το 5% των σωματιδίων φτάνει στον καυστήρα.

**Εκνεφωτής:** Μετατρέπει το δείγμα σε μικρά σταγονίδια, καθορισμένης διαμέτρου, προκειμένου αυτό να εισέρχεται στο χώρο του θαλάμου υπό μορφή νέφους σταγονιδίων. Όλες οι εντολές για τα αέρια στο σύστημα καύσης δίνονται από τον υπολογιστή, ενώ για την καλή λειτουργία του οργάνου οι θερμοκρασίες στο χώρο πρέπει να κυμαίνονται από 10 μέχρι 35 βαθμούς Κελσίου και τα ποσοστά υγρασίας να είναι της τάξης του 20-80%.

**Ανιχνευτής:** Πρόκειται για ένα φωτοπλασιαστή, ο οποίος παράγει ένα ηλεκτρικό σήμα, ανάλογο της έντασης της ακτινοβολίας.

**Καταγραφέας δεδομένων:** Δεν είναι τίποτα άλλο από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος επεξεργάζεται όλα τα δεδομένα και παρουσιάζει την μετρούμενη συγκέντρωση του δείγματος.

### Πειραματική διαδικασία

Ζητούμενο της συγκεκριμένης εργαστηριακής άσκησης είναι ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σιδήρου (Fe) σε δείγμα ορείχαλκου. Κατ' αρχάς, είναι απαραίτητη η κατάλληλη προετοιμασία του δείγματος. Έτσι, ζυγίζονται, σε ηλεκτρονικό αναλυτικό ζυγό ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών, 0,5 g ορείχαλκου (0,4995 g), τα οποία διαλυτοποιούνται σε 20mL διαλύματος  $HNO_3 - H_2O$  με αναλογία 1:1 (10 mL αραιού  $HNO_3$ , 10 mL  $H_2O$ ), προσθέτοντας πάντα το οξύ στο νερό. Στη συνέχεια, το διάλυμα διηθείται προκειμένου να απομακρυνθούν προσμείξεις που παρέμειναν αδιάλυτες. (Η διήθηση κανονικά πρέπει να γίνει με ηθμό μπλε ταινίας που είναι κατάλληλος για ποσοτικό προσδιορισμό, ωστόσο ελλείψει χρόνου χρησιμοποιήθηκε απλός.) Μετά το πέρας της διήθησης, το διάλυμα αραιώνεται σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL και είναι έτοιμο για τη μέτρηση.

Κατόπιν, επιλέγεται η λυχνία που θα χρησιμοποιηθεί, που εν προκειμένω είναι λυχνία σιδήρου (Fe), και στη συνέχεια, μέσα από το λογισμικό του οργάνου, επιλέγεται το προσδιοριζόμενο στοιχείο, δηλαδή ο σίδηρος, ώστε να ληφθούν οι κατάλληλες παράμετροι. Για την λήψη σωστών μετρήσεων κρίνεται απαραίτητη η βαθμονόμηση του οργάνου. Συνεπώς, πρέπει να γίνει μία μέτρηση με απιονισμένο νερό, που είναι ο λευκός προσδιορισμός, και στη συνέχεια μετρήσεις πρότυπων διαλυμάτων σιδήρου 1,25 2,5 και 5 ppm. Κατόπιν, δημιουργείται η καμπύλη αναφοράς, μέσω των γνωστών προτύπων. Το όργανο ρυθμίζεται έτσι ώστε να εκτελεί τρεις μετρήσεις για κάθε συγκέντρωση και να λαμβάνει το μέσο όρο. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση των προτύπων πρέπει να ανήκει στην περιοχή όπου η σχέση μεταξύ συγκέντρωσης και σήματος ακτινοβολίας να είναι γραμμική· τα δε όρια της γραμμικής περιοχής ποικίλλουν ανά μεταλλοκατιόν. Τέλος, αφού γίνουν τα παραπάνω ακολουθεί η μέτρηση του μελετώμενου δείγματος και λαμβάνονται τα αποτελέσματα.

### **Υπολογισμοί - Αποτελέσματα**

Η μετρούμενη συγκέντρωση σιδήρου είναι  $4,689 \pm 0,004 \text{ mg/L}$

(Σημειώνεται ότι το  $\pm 0,004$  είναι το σφάλμα που προέρχεται αποκλειστικά από το όργανο και δε λαμβάνεται υπ' όψιν στους υπολογισμούς.)

Το διάλυμα έχει όγκο 250 mL άρα υπάρχουν  $\frac{4,689}{4} = 1,172 \text{ mg Fe}$

Το ζυγισθέν δείγμα είχε μάζα 0,4995 g (499,5 mg), οπότε τα 1,172 mg εξ αυτών είναι Fe

Στα 100 mg ορείχαλκου:  $\text{mg Fe} = \frac{1,172 \text{ mg}}{499,5 \text{ mg}} * 100 \text{ mg} = 0,2346 \text{ mg}$

Έπεται ότι η επί τοις εκατό βάρος κατά βάρος περιεκτικότητα του δείγματος ορείχαλκου σε σίδηρο είναι 0,2346 % w/w.

### **Συζήτηση αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα**

Μέσω του πειράματος γίνεται κατανοητό ότι αυτή η μέθοδος προτιμάται για τον προσδιορισμό ουσιών που βρίσκονται σε πολύ μικρή συγκέντρωση στο εξεταζόμενο δείγμα.

Βιβλιογραφικά βρίσκεται πως ο σίδηρος αποτελεί συστατικό του ορείχαλκου σε ποσοστά που κυμαίνονται από 0,050 μέχρι 2,1 %<sup>[7]</sup>. Η υπολογιζόμενη τιμή (0,2346 %) ανήκει στο προαναφερθέν εύρος, οπότε συμπεραίνεται πως μπορούν να μετρηθούν τέτοια δείγματα με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS).