



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

**ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ**  
**ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (ICP)**

Ομάδα Α10

Ημερομηνία διεξαγωγής: 12-11-2019

Ημερομηνία παραλαβής αποτελεσμάτων: 18-11-2019

Ημερομηνία παράδοσης: 2-12-2019

Υπεύθυνη καθηγήτρια:

## Πειραματικό μέρος

### Πειραματική διαδικασία

Πρώτα απ' όλα, θέτουμε σε λειτουργία το όργανο. Έπειτα, ανοίγουμε το αντίστοιχο λογισμικό του στον ηλεκτρονικό υπολογιστή και αρχικοποιούμε τις απαραίτητες παραμέτρους. Ειδικότερα, επιλέγουμε τρεις φασματικές γραμμές και βαθμονομούμε το όργανο. Για να γίνει η βαθμονόμηση τοποθετούμε, αρχικά, το λευκό διάλυμα (0 mg/L) με τη βοήθεια του οποίου καταγράφεται ο θόρυβος (γραμμή βάσης). Στη συνέχεια, τοποθετούμε πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 0,1 mg/L, 0,5 mg/L, 1 mg/L και τελικά το δείγμα αγνώστου συγκεντρώσεως. Στο τέλος, λαμβάνουμε τα επιθυμητά αποτελέσματα για τους υπολογισμούς μας από κάθε δείγμα που τοποθετήθηκε.

### Αποτελέσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων

#### 1. Αιτιολόγηση της επιλογής των κατάλληλων φασματικών γραμμών

Παρακάτω φαίνονται οι προτεινόμενες φασματικές γραμμές για το σκάνδιο (Sc):

Wavelength Table - preferred lines for Scandium (Sc)

	Elem	State	Wavelength (nm)	Pref. Order	BEC (mg/L)	DL mg/L (W, P, &F)	Rel Sens(B)	Sig/Noise (S & T)	Intensity (W)
1	Sc	II	361.383	1	0.05	0.0015	1200000	343.3	
2	Sc	II	357.253	2	0.07	0.0020	940000	215.3	
3	Sc	II	365.179	3	0.32	0.0097	220000	57.4	
4	Sc	II	424.683	4	0.09	0.0027	620000	423.5	
5	Sc	II	357.634	5	0.12	0.0037	410000	152.1	
6	Sc	II	337.214	6	0.15	0.0044	270000	69.4	

Εικόνα 1. Πίνακας μηκών κύματος εκπομπής του Sc.

Για τη διεξαγωγή του πειράματος, επιλέχθηκαν τρεις φασματικές γραμμές από τις παραπάνω: το φάσμα στα 361,383 nm, στα 357,253 και στα 424,683 nm. Για την επιλογή των φασματικών γραμμών λαμβάνονται υπ' όψιν οι εξής παράμετροι: η συγκέντρωση του θορύβου (BEC), το όριο ανίχνευσης (DL), η σχετική ευαισθησία (Relative Sensitivity), και ο λόγος του σήματος προς το θόρυβο (Signal/Noise). Η συγκέντρωση του θορύβου πρέπει να είναι μικρή, ώστε να μη δημιουργούνται επιπλέον σφάλματα. Το όριο ανίχνευσης πρέπει να είναι μικρό, προκειμένου το σήμα της ουσίας να μπορεί να ανιχνευθεί ξεχωριστά από το σήμα του θορύβου. Η σχετική ευαισθησία πρέπει να είναι μεγάλη, δηλαδή το σήμα της ουσίας να μεταβάλλεται περισσότερο απ' ό,τι το σήμα του θορύβου, για να ληφθούν καλύτερες μετρήσεις. Τέλος, όπως και η σχετική ευαισθησία, ο λόγος του σήματος ως προς το θόρυβο πρέπει να είναι μεγάλος. Τα επιλεγμένα μήκη κύματος είναι αυτά που έχουν τις μικρότερες συγκεντρώσεις θορύβου (0,05 0,07 & 0,09 mg/L), τα μικρότερα όρια ανίχνευσης (0,0015, 0,0020 & 0,0027), τις μεγαλύτερες σχετικές ευαισθησίες (1200000, 940000 & 620000) και το μεγαλύτερο λόγο σήματος/θόρυβο (343,3, 215,3 & 423,5).

Όσον αφορά στις παρεμβολές που μπορεί να προκληθούν από άλλα στοιχεία σε κάθε επιλεγείσα φασματική γραμμή, ακολουθούν εικόνες, στις οποίες φαίνεται η εντάσεις της ακτινοβολίας που εκπέμπουν τα στοιχεία σε πολύ κοντινά μήκη κύματος.

**Wavelength Table - search for All Elements at 357.253 +/- 0.1**

	Elem	State	Wavelength (nm)	Pref. Order	BEC (mg/L)	DL mg/L (W, P, &F)	Rel Sens(B)	Sig/Noise (S & T)	Intensity (W)
1	U	II	357.156						5.0
2	Th	II	357.157						15.0
3	V	I	357.165						
4	U	II	357.169						
5	Ni	I	357.187						80.0
6	Gd	II	357.194						
7	Fe	I	357.200						
8	Pt	II	357.200						
9	W	II	357.202						
10	Tb	II	357.207						
11	Ar	I	357.229						18.0
12	Th	II	357.239						80.0
13	Ce	II	357.243						50.0
14	Zr	II	357.247	5	0.33	0.0100	170000	179.7	3800.0
15	W	II	357.247						14.0
16	Sc	II	357.253	2	0.07	0.0020	940000	215.3	
17	Mo	II	357.259						
18	V	I	357.263						
19	Zn		357.265						
20	Pb	I	357.273					6.6	27.0
21	Cr	I	357.275						
22	In		357.275						
23	Ce		357.275						
24	W		357.286						
25	U		357.293						
26	Zr	II	357.308					9.1	130.0
27	Ho	II	357.322						
28	Th	II	357.322						30.0
29	Fe		357.340						
30	W		357.341						
31	Ta	I	357.344						27.0
32	Th	II	357.351						
33	V	I	357.352						

**Εικόνα 2. Εκπομπή ακτινοβολίας από άλλα στοιχεία κοντά στα 357,253 nm (357,253±0,1 nm)**

Από την παραπάνω φωτογραφία συμπεραίνεται ότι στα 357,253 nm υπάρχει μια πολύ ισχυρή παρεμβολή από το ζirkόνιο (Zr) της τάξης των 3800 W στα 357,247 nm, δηλαδή πολύ κοντά στη φασματική γραμμή του Sc. Στα υπόλοιπα κοντινά μήκη κύματος δεν παρατηρούνται ισχυρές παρεμβολές από κάποιο άλλο στοιχείο.

Wavelength Table - search for All Elements at 361.383 +/- 0.1

	Elem	State	Wavelength (nm)	Pref. Order	BEC (mg/L)	DL mg/L (W, P, &F)	Rel Sens(B)	Sig/Noise (S & T)	Intensity (W)
1	Ce		361.284						
2	In		361.286						
3	Cd	I	361.287					7.9	25.0
4	Fe	I	361.294						
5	Nb		361.301						
6	S	II	361.303						
7	Zr	II	361.310					46.1	900.0
8	Fe	I	361.315						
9	Cr	II	361.318						8.0
10	Nb		361.324						
11	Ho	II	361.333						
12	Cr	II	361.333						
13	Mo		361.337						
14	Gd	II	361.340						
15	Ta	II	361.341						
16	Ti	I	361.344						
17	Zr	II	361.345						
18	Fe		361.345						
19	Nb		361.345						
20	W		361.355						
21	Hg		361.361						
22	Fe		361.361						
23	Mo		361.364						
24	Cr		361.367						
25	Tb	II	361.368						
26	Ce	II	361.370					7.1	120.0
27	Zr	I	361.370						
28	Ti		361.376						
29	Cu	I	361.376						
30	Th	II	361.378						40.0
31	W	II	361.379					11.8	15.0
32	Mg	II	361.380						
33	Bi		361.382						
34	Sc	II	361.383	1	0.05	0.0015	1200000	343.3	
35	Au		361.400						
36	Th	II	361.401						
37	Ce		361.403						
38	Fe		361.412						
39	Ti		361.421						
40	Cu	I	361.422						
41	Ce		361.423						
42	Mo		361.425					19.1	57.0
43	W		361.426						
44	Ce		361.436						
45	Cd	I	361.445						
46	Ta	II	361.451						
47	Fe		361.456						
48	Tb	II	361.463						
49	Mo	II	361.469						
50	Fe		361.472						
51	Zr	II	361.477					53.9	1100.0
52	Rh	I	361.478						6.0
53	W		361.480						

Εικόνα 3. Εκπομπή ακτινοβολίας από άλλα στοιχεία κοντά στα 361,383 nm (361,383 +/- 0,1 nm)

Για μήκη κύματος από 361,284 nm μέχρι 361,480 nm παρατηρείται ότι ισχυρή παρεμβολή προκαλείται ξανά από το Zr, το οποίο στα 361,447 nm εκπέμπει ακτινοβολία έντασης 1100 W.

Wavelength Table - search for All Elements at 424.683 +/- 0.1

	Elem	State	Wavelength (nm)	Pref. Order	BEC (mg/L)	DL mg/L (W, P, & F)	Rel Sens(B)	Sig/Noise (S & T)	Intensity (W)
1	Hf	II	424.584						6.0
2	Cd		424.587						
3	Ce	II	424.588					7.2	300.0
4	Ce	II	424.597					8.3	
5	Mo		424.602						
6	Fe		424.609						
7	Ca		424.610						
8	Nb		424.630						
9	Ce	II	424.640						20.0
10	Mo		424.662						
11	Ce	II	424.671					15.4	220.0
12	Sc	II	424.683	4	0.09	0.0027	620000	423.5	
13	Se	II	424.683						
14	P		424.688						
15	Ce		424.694						
16	U	II	424.714						7.0
17	Nd	II	424.738	4	5.88	0.1760	9600		
18	U		424.743						
19	Fe	I	424.743						
20	Ce	II	424.746						25.0
21	Th	II	424.760						
22	Ce		424.765						
23	Pr	II	424.766						
24	Nb		424.769						
25	Ce		424.770						

Εικόνα 4. Εκπομπή ακτινοβολίας από άλλα στοιχεία κοντά στα 424,683 nm (424,683 +/- 0,1 nm)

Από τον παραπάνω πίνακα έπεται ότι δεν εμφανίζονται ισχυρές παρεμβολές από άλλα στοιχεία κοντά στα 424,683 nm. Η υψηλότερη παρεμπόδιση προκαλείται από το δημήτριο (Ce), το οποίο εκπέμπει ακτινοβολία έντασης 300 w στο μήκος κύματος των 424,588 nm. Ωστόσο, συγκριτικά με τις παρεμβολές του Zr στα προηγούμενα μήκη κύματος (3800 & 1100 W αντίστοιχα), δεν μπορεί να θεωρηθεί ισχυρή η παρούσα.

Συνολικά, έπεται πως υπάρχει μεγάλη πιθανότητα η υπολογιζόμενη συγκέντρωση του Sc όταν χρησιμοποιούνται οι φασματικές γραμμές των 357,253 & 361,383 nm, να βρεθεί σαφώς μεγαλύτερη επειδή το όργανο θα έχει προσμετρήσει και το Zr, αν αυτό υπάρχει στο δείγμα.

## 2. Εύρεση ορίου ανίχνευσης

Το όριο ανίχνευσης κάθε φασματικής γραμμής υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$D.L. = \frac{K \sigma_0 C}{I_n}$$

Όπου K=2,  $\sigma_0$  η τυπική απόκλιση των μετρήσεων της έντασης  $I_0$  του τυφλού και  $I_n$  η ένταση του προτύπου της αντίστοιχης συγκέντρωσης C, μειωμένη κατά την ένταση του τυφλού.

Ακολουθεί ο τρόπος εύρεσης του ορίου ανίχνευσης στη φασματική γραμμή των 361,383 nm:

Κατ' αρχάς, παρατίθενται οι πίνακες των αποτελεσμάτων του οργάνου:

Mean Data: BLANK							
Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
Sc 361.383	38401.9				9677.38	25.20%	
Sc 424.683	18804.8				1252.63	6.66%	
Sc 357.253	411797.6				3806.23	0.92%	

Εικόνα 1. Πίνακας μετρήσεων για το λευκό διάλυμα

Mean Data: 0,1 mg/L							
Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
Sc 361.383	2182540.4				48892.53	2.24%	
Sc 424.683	1652426.2				12757.94	0.77%	
Sc 357.253	1512034.7				8339.26	0.55%	

Εικόνα 2. Πίνακας μετρήσεων για πρότυπο διάλυμα 0,1 ppm.

Mean Data: 0,5 mg/L							
Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
Sc 361.383	11264375.4				187026.70	1.66%	
Sc 424.683	8449317.7				107975.57	1.28%	
Sc 357.253	5920212.3				33955.08	0.57%	

Εικόνα 3. Πίνακας μετρήσεων για πρότυπο διάλυμα 0,5 ppm.

Mean Data: 1mg/L							
Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
Sc 361.383	22371399.1				1394370.89	6.23%	
Sc 424.683	16816490.1				1086203.27	6.46%	
Sc 357.253	11415789.5				117594.22	1.03%	

Εικόνα 4. Πίνακας μετρήσεων για πρότυπο διάλυμα 1 ppm.

Οι τυπικές αποκλίσεις που χρειάζονται έχουν ήδη υπολογιστεί αυτομάτως και είναι αυτές που φαίνονται μέσα στο κόκκινο πλαίσιο της εικόνας 1. Στη συνέχεια για να υπολογιστεί το  $I_n$ , αφαιρείται η ένταση του λευκού στο δεδομένο μήκος κύματος από την ένταση του προτύπου στο ίδιο μήκος κύματος. Για παράδειγμα για συγκέντρωση ίση με 0,1 mg/L και στα 361,383 nm γίνεται η αφαίρεση  $2182540,4 - 38401,9 = 2144138,5$ , οπότε και αυτό είναι το  $I_n$  για  $C = 0,1$  mg/L. Οπότε και  $D.L. = 0,0009$ . Στη συνέχεια, επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις στο συγκεκριμένο μήκος κύματος και εν τέλει βρίσκεται το μέσο όριο ανίχνευσης για αυτό το μήκος κύματος. Με τον ίδιο τρόπο γίνονται οι υπολογισμοί και για τις υπόλοιπες φασματικές γραμμές. Στον επόμενο πίνακα εμφανίζονται τα υπολογιζόμενα μεγέθη:

Πίνακας 1. Όριο ανίχνευσης ανά φασματική γραμμή.

Φασματική γραμμή (nm)	Συγκέντρωση (mg/L)	Τυπική απόκλιση ( $\sigma_0$ )	$I_n$	Μέσο όριο ανίχνευσης (D. L.)
361,383	0,1	9677,38	2144138,5	0,00087
	0,5		11225973,5	
	1		22332997,2	
424,683	0,1	1252,63	1633621,4	0,00116
	0,5		8430512,9	
	1		16797685,3	
357,253	0,1	3806,23	1100237,1	0,00176
	0,5		5508414,7	
	1		11003991,9	

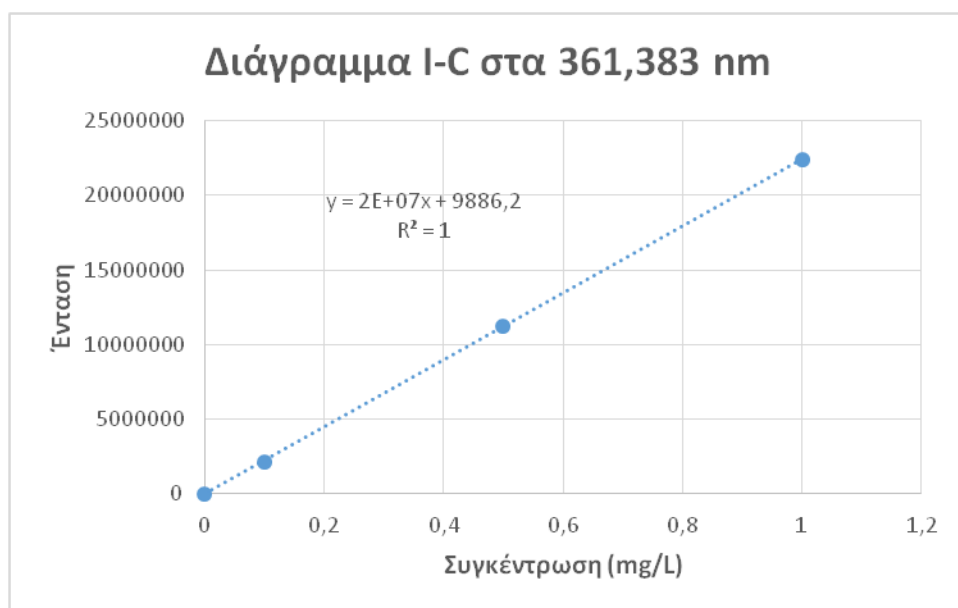
Το όριο ανίχνευσης αποτελεί την ελάχιστη συγκέντρωση μιας ουσίας που μπορεί να ανιχνευθεί με έναν καθορισμένο βαθμό βεβαιότητας. Εκφράζει την ικανότητα της μεθόδου να διακρίνει το σήμα που οφείλεται στον αναλύτη από το σήμα του θορύβου.

**Πρέπει να συγκρίνω με του οργάνου – είναι το διπλάσιο**

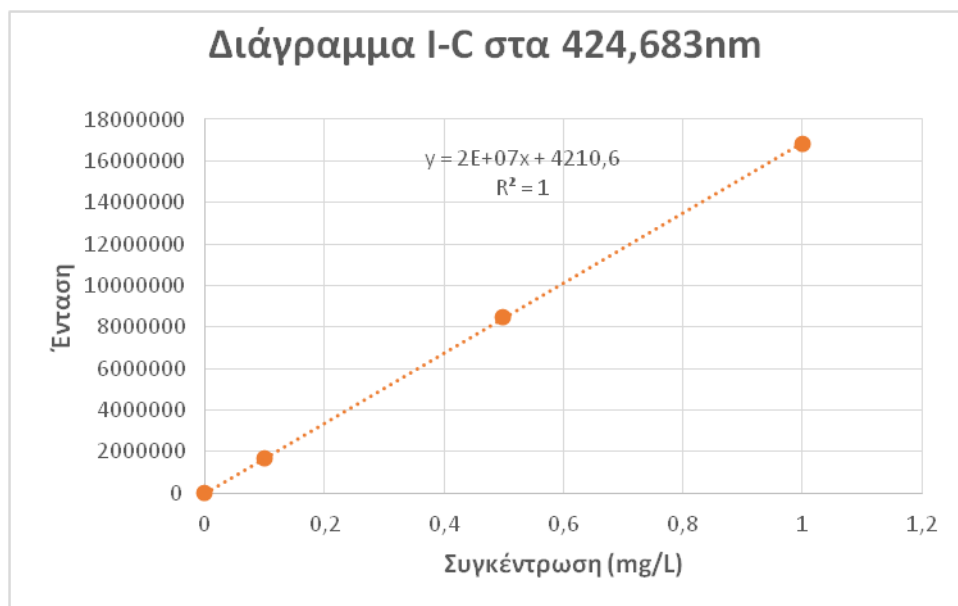
Αν τα υπολογισμένα όρια ανίχνευσης συγκριθούν μεταξύ τους, παρατηρείται ότι το μικρότερο είναι αυτό της φασματικής γραμμής των 361,383 nm. Όλα τα όρια ανίχνευσης είναι μικρά (το οποίο είναι και προϋπόθεση για σωστές μετρήσεις), ωστόσο αν έπρεπε να επιλεγεί μία μόνο φασματική γραμμή βάσει μόνο του ορίου ανίχνευσης, αυτή θα ήταν η πρώτη.

### 3. Κατασκευή καμπύλων αναφοράς για κάθε φασματική γραμμή

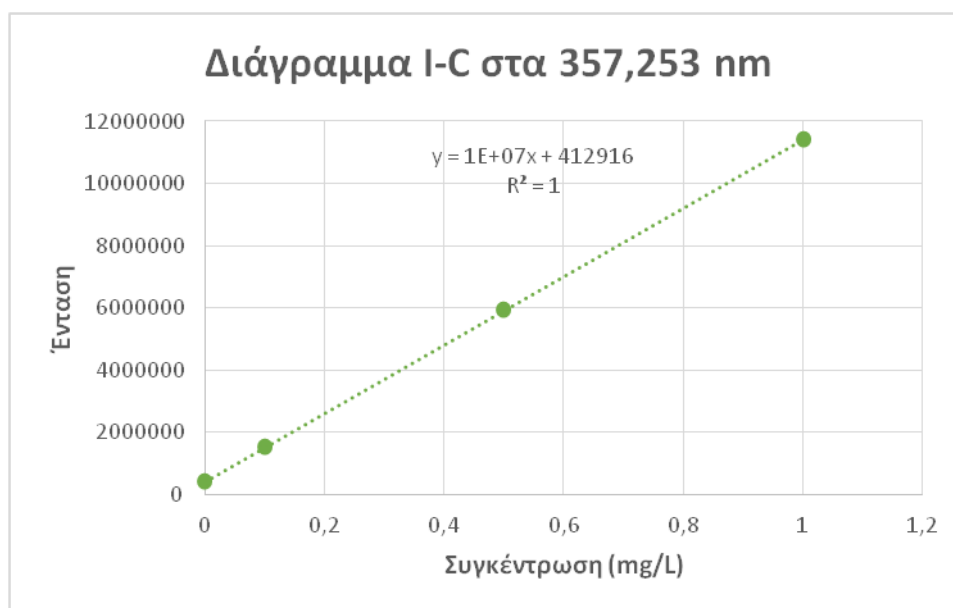
Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων στο excel και θέτοντας στον άξονα των x τη συγκέντρωση του διαλύματος σε Sc και στον άξονα των y τη μετρούμενη ένταση, κατασκευάζεται μια καμπύλη αναφοράς για κάθε φασματική γραμμή ξεχωριστά. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα:



Γράφημα 1. γραφική παράσταση της έντασης συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος στη φασματική γραμμή των 361,383 nm.



Γράφημα 2. Γραφική παράσταση της έντασης συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος στη φασματική γραμμή των 424,683 nm.



Γράφημα 3. Γραφική παράσταση της έντασης συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος στη φασματική γραμμή των 357,253 nm.

#### 4. Προσδιορισμός της ευαισθησίας

Η ευαισθησία προσδιορίζεται από την κλίση της κάθε ευθείας. Δημιουργείται ο παρακάτω πίνακας, με την ευαισθησία που βρίσκεται για κάθε φασματική γραμμή, αλλά και αυτή που δίνεται από το όργανο (εικόνα 1):

Πίνακας 2. Προσδιοριζόμενη ευαισθησία ανά φασματική γραμμή.

Φασματική γραμμή (nm)	Ευρισκόμενη ευαισθησία	Θεωρητική ευαισθησία
361,383	$2 \cdot 10^7$	$0,12 \cdot 10^7$
424,683	$2 \cdot 10^7$	$0,062 \cdot 10^7$
357,253	$1 \cdot 10^7$	$0,094 \cdot 10^7$

### Σχολιασμός – σύγκριση των διαφορετικών φασματικών γραμμών

#### 5. Ποσοτικός προσδιορισμός του Sc στο διάλυμα-δείγμα

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του σκανδίου σε κάθε φασματική γραμμή, χρησιμοποιείται η εκάστοτε εξίσωση ευθείας, που προσδιορίστηκε από κάθε γράφημα. Πιο συγκεκριμένα, οι εξισώσεις επιλύονται ως προς x, αφού αναζητείται η συγκέντρωση του άγνωστου διαλύματος. Στη θέση του y αντιστοιχεί η μετρούμενη ένταση του δείγματος σε κάθε φασματική γραμμή. Προκύπτει ο παρακάτω πίνακας με την υπολογιζόμενη συγκέντρωση σε κάθε φασματική γραμμή.

Πίνακας 3. Υπολογιζόμενη συγκέντρωση για τη μετρούμενη ένταση κάθε φασματικής γραμμής

Φασματική γραμμή (nm)	Ένταση του δείγματος	Συγκέντρωση (mg/L)
361,383	54026781,5	2,70
424,683	39214754,6	1,96
357,253	25612353,2	2,52

Η μέση συγκέντρωση υπολογίζεται σε **2,39 mg/L**.

#### 6. Σύγκριση αποτελεσμάτων

Κανονικά, οι συγκεντρώσεις του πίνακα 1 θα έπρεπε να ταυτίζονται, αφού αναφέρονται στο ίδιο διάλυμα. Ωστόσο, παρατηρούμε ότι η 2<sup>η</sup> τιμή αποκλίνει πολύ από τις άλλες δύο. Είναι γεγονός ότι αυτή η φασματική γραμμή (424,683 nm) έχει το μικρότερο λόγο σήματος προς θόρυβο μεταξύ των τριών, κάτι το οποίο μπορεί να οδηγεί σε μικρότερη ακρίβεια. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε στο 1<sup>ο</sup> ερώτημα, στα 361,383 και στα 357,253 nm, υπάρχουν ισχυρές παρεμβολές από το Zr που δύνανται να οδηγήσουν σε λανθασμένο υπολογισμό της συγκέντρωσης του Sc στο διάλυμα (να βρεθεί μεγαλύτερη από την πραγματική). Οπότε δεν μπορούμε να αποφανθούμε με βεβαιότητα για το ποια φασματική γραμμή είναι η καταλληλότερη και συνεπώς ποια συγκέντρωση βρίσκεται πλησιέστερα στην πραγματική. Ακόμη, παρατηρείται πως η τιμή της συγκέντρωσης που υπολογίζεται για το άγνωστο διάλυμα είναι σε κάθε περίπτωση μεγαλύτερη του εύρους τιμών των συγκεντρώσεων των πρότυπων διαλυμάτων (0-1 mg/L). Κατ' επέκταση, οι εξισώσεις των ευθειών που χρησιμοποιούνται δεν είναι βέβαιο ότι δίνουν ακριβή αποτελέσματα, αν η συγκέντρωση του διαλύματος υπερβαίνει το 1 mg/L. Για πιο σωστή μέτρηση, θα ήταν προτιμότερο η διαδικασία να επαναληφθεί, χρησιμοποιώντας αυτή τη φορά και πρότυπο διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης από αυτές που υπολογίστηκαν για το άγνωστο (π.χ. 3 mg/L).

#### Συμπέρασμα

Συνοψίζοντας, το πείραμα μπορεί να θεωρηθεί επιτυχές, διότι καταφέραμε να προσδιορίσουμε την ένταση του αγνώστου διαλύματος μέσω της οποίας, έπειτα, υπολογίσαμε τη συγκέντρωσή του. Έτσι, ο σκοπός του πειράματος, δηλαδή ο ποσοτικός προσδιορισμός του διαλύματος σε σκάνδιο, επετεύχθη.