

Κεφάλαιο 9^ο

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΣΥΓΧΡΟΝΩΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΚΕΥΩΝ

Στόχος:

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς

- να αναγνωρίζεις σύγχρονες αναλυτικές συσκευές και να αναφέρεις σε γενικές γραμμές τη χρήση τους.

9.1 Παρουσίαση συσκευών Αναλυτικής Χημείας

Σήμερα, η αλματώδης ανάπτυξη της τεχνολογίας έχει βοηθήσει πάρα πολύ στην κατασκευή σύγχρονων αναλυτικών συσκευών. Οι συσκευές αυτές χαρακτηρίζονται από:

- μεγάλη ευαισθησία και ακρίβεια.
- ικανότητα μέτρησης σε δείγματα μικροποσοτήτων (ίχνη).
- ταχύτητα (απαιτούν μικρούς χρόνους για μια ανάλυση).

Η μεγάλη όμως ευαισθησία που παρουσιάζουν μειώνει πολλές φορές την αξιοπιστία τους. Γι' αυτό και απαιτείται διασταύρωση των αποτελεσμάτων και σύγκρισή τους με τα αποτελέσματα άλλων συσκευών ή αναλύσεων.

Τα σπουδαιότερα αναλυτικά όργανα, ανάλογα με το μέγεθος που εξετάζεται, διακρίνονται σε:

- i. Όργανα μέτρησης ακτινοβολίας (απορρόφησης - εκπομπής)
- ii. Όργανα χρωματογραφίας
- iii. Όργανα ηλεκτροχημείας
- iv. Όργανα μικροσκοπικής έρευνας

9.1.α. Όργανα μέτρησης ακτινοβολίας

Γενικά:

Το φως είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η ακτινοβολία αυτή άλλοτε είναι ορατή και άλλοτε αόρατη. Αυτό εξαρτάται από το μήκος κύματός της.

Κάθε χημική ουσία έχει τη δυνατότητα να απορροφάει συγκεκριμένη ακτινοβολία (ορισμένου μήκους κύματος), όταν πέσει πάνω της φως από κάποια πηγή.

Επίσης, κάθε χημική ουσία, όταν διεγερθεί (πάρει ενέργεια) με κάποιο τρόπο, έχει τη δυνατότητα να εκπέμπει χαρακτηριστική ακτινοβολία κατά την αποδιέγερσή της.

Αυτές τις ιδιότητες του φωτός εκμεταλλεύεται ο άνθρωπος και, με τη βοήθεια ειδικών οργάνων, μετρά την ακτινοβολία που απορροφάται (**όργανα μέτρησης απορρόφησης**) ή εκπέμπεται (**όργανα μέτρησης εκπομπής**) από ένα δείγμα. Έτσι προκύπτουν συμπεράσματα για τις ουσίες που το δείγμα περιέχει.

Γνωρίζεις ότι:

Όταν σ' ένα άτομο προσφερθεί ενέργεια με τη μορφή ακτινοβολίας, τότε κάποιο ή κάποια ηλεκτρόνιά του **απορροφούν** την ενέργεια αυτή, μεταπηδώντας σε στιβάδα πιο απομακρυσμένη από τον πυρήνα (**απορρόφηση ακτινοβολίας**).

Όταν τα ηλεκτρόνια αυτά επιστρέψουν στην αρχική τους στιβάδα, τότε **εκπέμπουν** (αποβάλλουν) την ενέργεια αυτή με μορφή ακτινοβολίας (**εκπομπή ακτινοβολίας**).

Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Ακτίνες γ: Αόρατη ακτινοβολία με μήκος κύματος $\lambda < 10^{-12} \text{ m}$.

Ακτίνες Χ: Αόρατη ακτινοβολία με μήκος κύματος $\lambda = 10^{-12} \text{ m}$ έως 10^{-8} m .

UV (ultraviolet):

Υπεριώδης (αόρατη) ακτινοβολία με μήκος κύματος $\lambda = 190 \text{ nm}$ έως 400 nm .

Vis (Visible): Ορατή ακτινοβολία με μήκος κύματος $\lambda = 400 \text{ nm}$ έως 780 nm .

IR (Infrared):

Υπέρυθρη (αόρατη) ακτινοβολία με μήκος κύματος $\lambda = 780 \text{ nm}$ έως 1500 nm .

Μικροκύματα: Αόρατη ακτινοβολία με μήκος κύματος $\lambda = 10^{-3} \text{ m}$ έως 10^{-1} m .

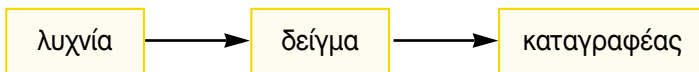
Ραδιοκύματα: Αόρατη ακτινοβολία με μήκος κύματος $\lambda > 10^{-1} \text{ m}$.

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

1. Φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometer)

Το όργανο αυτό καταγράφει την απορρόφηση της ακτινοβολίας από τις ουσίες ενός δείγματος.

Αποτελείται από μια λυχνία, ένα σύστημα που περιέχει το δείγμα και έναν καταγραφέα.



Η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία προς το δείγμα.

Το δείγμα απορροφά ορισμένη ακτινοβολία.

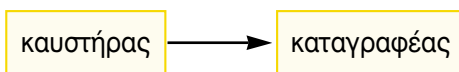
Ο καταγραφέας καταγράφει την ακτινοβολία που απορροφήθηκε.

Από τα χαρακτηριστικά της ακτινοβολίας που απορροφήθηκε, καταλήγουμε σε συμπέρασμα για την ουσία ή τις ουσίες που περιείχε το δείγμα.

1. Φασματόμετρο ατομικής εκπομπής (Atomic Emission Spectrometer)

Το όργανο αυτό καταγράφει την ακτινοβολία που εκπέμπει μια ουσία κατά την αποδιέγερσή της.

Αποτελείται από δύο βασικά τμήματα: τον καυστήρα και τον καταγραφέα.



Ο καυστήρας διεγείρει την ουσία, η οποία κατά την αποδιέγερσή της εκπέμπει ακτινοβολία, την οποία καταγράφει ο καταγραφέας.

Ανάλογα με τα μήκη κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, προκύπτουν συμπεράσματα για την ουσία ή τις ουσίες του δείγματος.

Αν ο καυστήρας διεγείρει με φλόγα την ουσία, τότε το φασματόμετρο λέγεται **φλογοφωτόμετρο**.

Η χρήση των φασματομέτρων βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στα εξής:

- ♦ στον προσδιορισμό μετάλλων (στοιχείων),
- ♦ στην Περιβαλλοντική Χημεία,
- ♦ στη Χημεία Τροφίμων,
- ♦ στη Γεωχημεία,
- ♦ στην Πετροχημεία,

- ♦ στην Κλινική Βιοχημεία,
- ♦ στην ανάλυση βιομηχανικών προϊόντων κλπ.

Τα φασματόμετρα ατομικής φασματοσκοπίας μετατρέπουν αρχικά το δείγμα σε μορφή ατόμων (ατομοποίηση του δείγματος) και μετά προσδιορίζουν την εκπεμπόμενη ή απορροφούμενη ακτινοβολία.

Τα οργανικά όμως δείγματα, π.χ. φάρμακα βιολογικά υγρά, τρόφιμα κ.ά. (οργανικά μόρια), κατά την επεξεργασία τους στις συνθήκες της ατομικής φασματοσκοπίας καταστρέφονται.

Η τεχνολογία πέτυχε την κατασκευή οργάνων φασματοσκοπικής εξέτασης ενός δείγματος, το οποίο βρίσκεται σε μορφή μορίων. Τα όργανα που επιτυγχάνουν τη μοριακή εξέταση των δειγμάτων ονομάζονται **φθορισμόμετρα** και αυτή η μέθοδος ανάλυσης ονομάζεται μοριακή φασματοσκοπία ή φθορισμομετρία.

Τα φασματόμετρα, ανάλογα με το φάσμα της μετρούμενης ακτινοβολίας, διακρίνονται σε:

- ♦ Φασματόμετρα υπεριώδους - ορατού (UV-Vis).
- ♦ Φασματόμετρα υπερύθρου (IR).
- ♦ Φασματόμετρα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).



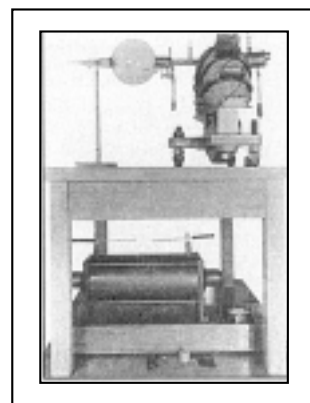
Σχήμα 9.1 Φασματοφωτόμετρο UV-Vis

Τα φασματοσκοπικά όργανα διακρίνονται σε **φασματοσκόπια**, **φασματόμετρα** και σε **φασματοφωτόμετρα**.

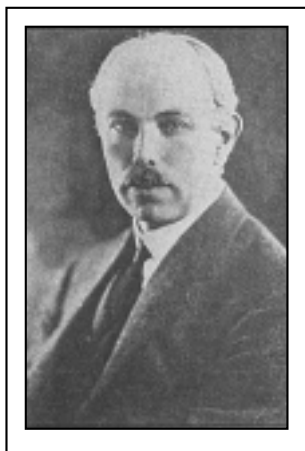
Τα φασματοσκόπια είναι τα όργανα που δείχνουν μόνο το φάσμα μιας ουσίας.

Τα **φασματόμετρα** και τα **φασματοφωτόμετρα** δείχνουν το φάσμα και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και τα καταγράφουν.

Ανάλογα με τη δέσμη φωτός που χρησιμοποιούν, τα φασματόμετρα είναι συνήθως απλής δέσμης ενώ τα φασματοφωτόμετρα διπλής.



Το πρώτο φασματόμετρο μάζας που κατασκευάστηκε από τον Aston το 1918.



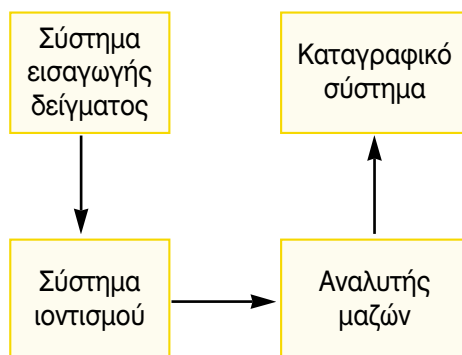
Aston (1877-1945).
Ανακάλυψε το πρώτο φασματομέτρο μάζας. Ήταν μαθητής του διακεκριμένου Άγγλου επιστήμονα Thomson.



χρωματογραφία χαρτού

3. Φασματογράφος μάζας (ή φασματομέτρο μάζας)

Η αρχή λειτουργίας του είναι απλή. Αποτελείται από τέσσερα κύρια μέρη, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Το σύστημα εισαγωγής ψεκάζει το δείγμα στο σύστημα ιοντισμού.

Το σύστημα ιοντισμού “βομβαρδίζει” το δείγμα με ηλεκτρόνια και το “σπάζει” σε ιόντα.

Τα ιόντα διαχωρίζονται στον αναλυτή και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα.

Η φασματογραφία μάζας βρίσκει σήμερα μεγάλη εφαρμογή στην ανάλυση μιγμάτων υδρογονανθράκων.

Ιδιαίτερα αποδοτικός στις αναλύσεις είναι ο συνδυασμός της φασματογραφίας μάζας με την αέρια χρωματογραφία (GCMS).

9.1.β. Όργανα χρωματογραφίας

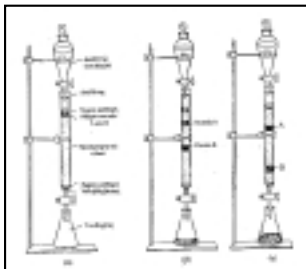
Γενικά:

Η χρωματογραφία είναι μέθοδος διαχωρισμού πολλών ουσιών. Στηρίζεται στο διαφορετικό χρόνο που χρειάζεται κάθε ουσία για να περάσει μέσα από μια σταθερή, ακίνητη φάση.

Παρατηρώντας το διπλανό σχήμα βλέπουμε τα διάφορα χρώματα να κατανέμονται σε διαφορετικές θέσεις πάνω στο χαρτί ή στη στήλη. Τα χρώματα αυτά ήταν όλα μαζί στο αρχικό πράσινο χρώμα του μελανιού και, με τη βοήθεια του οινοπνεύματος, παρασύρθηκαν με διαφορετική ταχύτητα πάνω στο χαρτί.

Ας φανταστούμε μια χελώνα και ένα λαγό να ξεκινούν

μαζί. Σε λίγα λεπτά, η χελώνα θα βρίσκεται πολύ πίσω από το λαγό. Έτσι και τα χρώματα. Άλλα περνούν γρήγορα και εύκολα από το χαρτί και άλλα αργότερα και δυσκολότερα.



Σχήμα 9.2 Διαχωρισμός μίγματος με χρωματογραφία στήλης

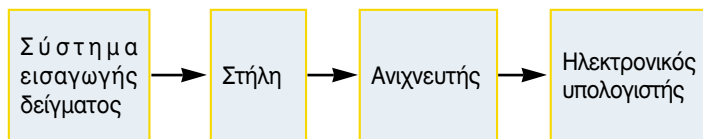
Τη διαφορετική ικανότητα διέλευσης των ουσιών μέσα από μια ακίνητη φάση εκμεταλλευόμαστε και στα όργανα χρωματογραφίας.

Ο **αέριος** χρωματογράφος παρασύρει τις ουσίες μέσα από μια ακίνητη φάση (στήλη), με τη βοήθεια ενός αδρανούς **αερίου**.

Ο **υγρός** χρωματογράφος παρασύρει τις ουσίες μέσα από τη στήλη, με τη βοήθεια ενός υγρού διαλύτη.

A. Αέριος χρωματογράφος (GC)

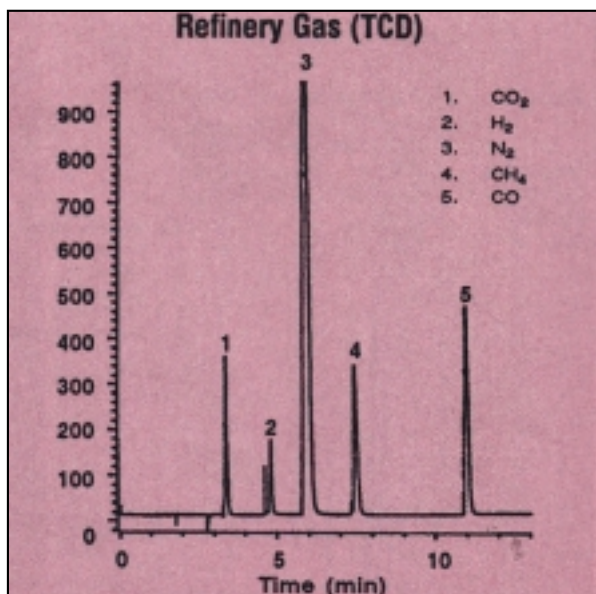
Αποτελείται από τέσσερα τμήματα, όπως φαίνεται στο σχήμα.



Από το σύστημα εισαγωγής περνά το αέριο και παρασύρει το δείγμα.

Καθώς περνά το δείγμα από τη στήλη, οι ουσίες που το αποτελούν βγαίνουν σε διαφορετικούς χρόνους από τη στήλη.

Ο ανιχνευτής καταγράφει τους χρόνους εξόδου και τους μεταφέρει στον υπολογιστή, ο οποίος με τη σειρά του τους καταγράφει με τη μορφή του χρωματογραφήματος (βλέπε πίνακα 9.1).



Πίνακας 9.1 Χρωματογράφημα αέριου χρωματογράφου σε καυσάεiria αυτοκινήτου.

Το παραπάνω χρωματογράφημα δείχνει τους διαφορετικούς χρόνους εξόδου από τη στήλη κάθε συστατικού των καυσαερίων. Αυτά είναι: Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), υδρογόνο (H_2), άζωτο (N_2), μεθάνιο (CH_4) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO).

Β. Υγρός χρωματογράφος υψηλής πίεσης (HPLC)

Αποτελείται από την αντλία, τη στήλη, τον ανιχνευτή και τον υπολογιστή.

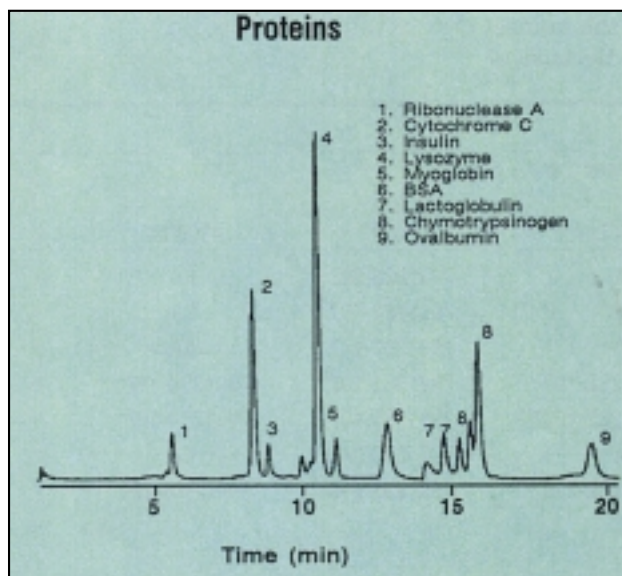


Η αντλία ασκεί πίεση στο διαλύτη τόσο ώστε αυτός να περάσει από τη στήλη παρασύροντας και το δείγμα.

Τα συστατικά όμως του δείγματος, περνώντας από τη στήλη, βγαίνουν σε διαφορετικούς χρόνους το καθένα.

Ο ανιχνευτής καταγράφει το χρόνο εξόδου κάθε συστατικού και τον μεταφέρει στον υπολογιστή.

Ο υπολογιστής παρουσιάζει στην οθόνη τα δεδομένα με τη μορφή χρωματογραφήματος, από το οποίο καταλήγουμε σε συμπεράσματα για τα συστατικά του δείγματος.



Πίνακας 9.2 Χρωματογράφημα HPLC
ανάλυσης μίγματος πρωτεϊνών.

Όπως και στο χρωματογράφημα του αέριου χρωματογράφου, έτσι και σ' αυτό του υγρού φαίνονται οι διαφορετικές χρονικές στιγμές εξόδου από τη στήλη κάθε πρωτεΐνης, η οποία αποτελεί συστατικό του μίγματος των πρωτεϊνών.

Γ. Χρωματογράφος λεπτής στιβάδας (TLC)

Η στήλη ενός χρωματογράφου μπορεί να αντικατασταθεί από μια λεπτή στιβάδα πάχους 0,15 mm έως 2 mm, η οποία απλώνεται πάνω σε γυαλί ή φύλλο πλαστικού. Το δείγμα περνάει απ' αυτή με τη βοήθεια ενός υγρού διαλύτη και διαχωρίζεται. Σ' αυτήν την περίπτωση η χρωματογραφία λέγεται χρωματογραφία λεπτής στιβάδας.

9.1.γ. Όργανα ηλεκτροχημείας

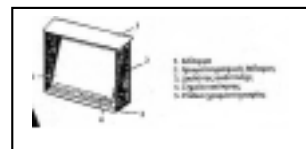
1. Πεχάμετρο

Είναι το όργανο που μετράει το pH ενός υγρού.

Είναι γνωστό ότι το pH εκφράζει ποσοτικά τα ιόντα H_3O^+ που υπάρχουν σ' ένα διάλυμα.

Αποτελείται από δύο τμήματα, το ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρονικό καταγραφικό σύστημα.

Το ηλεκτρόδιο αποτελείται από δύο σύρματα που περικλείονται από πλαστικό ή από γυαλί και είναι συνήθως εμβα-



Διάταξη χρωματογραφίας
λεπτής στιβάδας

πτισμένα σε ειδικό υγρό.

Το ηλεκτρόδιο είναι το τμήμα το οποίο μετράει τον αριθμό των ιόντων H_3O^+ που υπάρχουν σ' ένα διάλυμα.

Το καταγραφικό σύστημα περιέχει οθόνη, στην οποία καταγράφεται η τιμή του pH του υγρού ή του διαλύματος.

Σήμερα χρησιμοποιούνται δύο είδη πεχαμέτρων, τα φορητά και τα σταθερά. Τα φορητά είναι μικρού μεγέθους, εύχρηστα, αλλά μικρής ευαισθησίας και αντοχής. Τα σταθερά είναι μεγαλύτερα σε μέγεθος, αλλά είναι μεγαλύτερης ευαισθησίας και αντοχής.

Τα σύγχρονα πεχάμετρα περιέχουν και αισθητήρα θερμοκρασίας, ο οποίος, αφού μετρήσει τη θερμοκρασία του υγρού, προσαρμόζει την τιμή του pH στην αντίστοιχη θερμοκρασία. (Είναι γνωστό ότι η τιμή του pH εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία).

Η χρήση του πεχαμέτρου είναι απλή, παρ' ότι η κατασκευή του είναι πολύπλοκη.

Τόσο η χρήση όσο και η βαθμονόμηση του οργάνου αναγράφονται στις οδηγίες που συνοδεύουν πάντα το όργανο.



Σχήμα 9.3 Φορητό ψηφιακό πεχάμετρο

2. Αγωγιμόμετρο

Είναι το όργανο που μετρά την αγωγιμότητα ενός διαλύματος.

Αγωγιμότητα ονομάζεται η ικανότητα ενός διαλύματος να επιτρέπει τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από τη

μάζα του. Η αγωγιμότητα οφείλεται στη μετακίνηση ιόντων. Ουσιαστικά, το αγωγιμόμετρο μετρά και καταγράφει σταδιακά το σύνολο των ιόντων μέσα σ' ένα διάλυμα.

Αποτελείται και αυτό από το ηλεκτρόδιο και το καταγραφικό σύστημα.

Η διαφορά του από το πεχάμετρο είναι ότι το αγωγιμόμετρο δεν εξειδικεύει τη μέτρηση ενός ιόντος, αλλά μετράει το σύνολο των ιόντων ενός διαλύματος.

Η καταγραφή όμως του ιόντος κάθε είδους γίνεται τμηματικά, με αποτέλεσμα να δίνεται η ευκαιρία στον έμπειρο αναλυτή να προσδιορίζει το ιόν αυτό.

Από το ύψος της κορυφής του γραφήματος γίνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός του κάθε ιόντος.

Με το αγωγιμόμετρο μπορούμε να προσδιορίζουμε σ' ένα διάλυμα μεταλλοκατιόντα καθώς και οργανομεταλλικά μόρια.

3. Πολαρογράφος

Ο πολαρογράφος είναι όργανο ηλεκτροχημικό, όπως είναι και το πεχάμετρο και το αγωγιμόμετρο.

Αποτελείται και αυτό από σύστημα τριών ηλεκτροδίων και το καταγραφικό σύστημα.

Προσδιορίζει συνήθως μεταλλοκατιόντα, οργανομεταλλικά μόρια, αλλά ακόμα και πιο απλά οργανικά μόρια.

Η διαφορά από το αγωγιμόμετρο είναι ότι ο πολαρογράφος μπορεί να προσδιορίζει και το ακριβές είδος ενός ιόντος σε ένα διάλυμα, π.χ. αν είναι Fe^{++} ή Fe^{+++} .

Από το ύψος της κορυφής του γραφήματος γίνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός του κάθε ιόντος.

4. Κουλόμετρο (μετρητής Coulomb)

Είναι ηλεκτροχημικό όργανο, το οποίο μετράει το συνολικό φορτίο ενός διαλύματος (από το Coulomb).

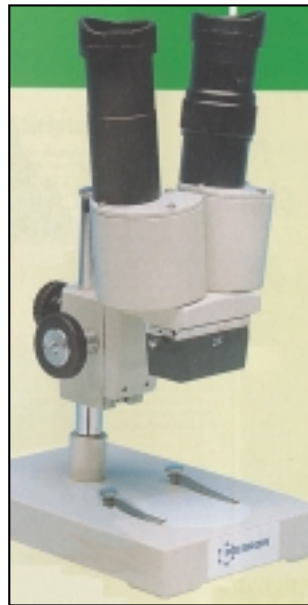
9.1.δ. Όργανα μικροσκοπικής έρευνας

Μικροσκόπια

Τα μικροσκόπια, γνωστά σε όλους σήμερα, βρίσκουν ευρύτατες εφαρμογές σε όλο το φάσμα των επιστημονικών ερευνών και αναλύσεων και αποτελούν χρήσιμο εργαλείο, τόσο για τις πανεπιστημιακές μονάδες όσο και για όλα τα σύγχρονα αναλυτικά εργαστήρια.

Διακρίνονται σε:

- οπτικά
- ηλεκτρονικά



Μικροσκόπιο δύο προσοφθάλμιων φακών

- **πρωτονικά**

Τα **οπτικά** μικροσκόπια είναι τα πιο εύχρηστα και συνηθισμένα και διακρίνονται σε απλά και σύνθετα.

Τα απλά αποτελούνται από δύο συγκλίνοντες φακούς και είναι μικρής μεγεθυντικής ικανότητας (μέχρι 50 φορές).

Τα σύνθετα αποτελούνται από δύο συστήματα φακών, το προσοφθάλμιο (κοντά στο μάτι) και το αποφθάλμιο ή αντικειμενικό (κοντά στο αντικείμενο).

Παρουσιάζουν μεγάλη μεγεθυντική ικανότητα, η οποία είναι συνδυασμός των συστημάτων των φακών καθώς και των αποστάσεων μεταξύ φακών - αντικειμένου, φακών - οφθαλμών και μεταξύ φακών.

Τα **ηλεκτρονικά** μικροσκόπια είναι πολύ πιο ευαίσθητα, έχουν μεγαλύτερη μεγεθυντική ικανότητα και ευκρίνεια, αλλά είναι πολύ ακριβότερα από τα οπτικά.

Τα **πρωτονικά** είναι μεγαλύτερης μεγεθυντικής ικανότητας από τα ηλεκτρονικά, λόγω του ότι χρησιμοποιούν αντί για ηλεκτρόνια πρωτόνια, που έχουν πολύ μεγαλύτερη μάζα από αυτή των ηλεκτρονίων (1836 φορές βαρύτερα από τα ηλεκτρόνια).

Τα μικροσκόπια στο εργαστήριο χρησιμεύουν για βιολογικές εξετάσεις, ή για έλεγχο του κρυσταλλικού πλέγματος ενός στερεού (κρυσταλλογραφικά μικροσκόπια).

Με δύο λόγια.....

- α Σήμερα η Αναλυτική μέθοδος χρησιμοποιεί πολύ εξελιγμένες τεχνολογικά συσκευές, οι οποίες διακρίνονται από:
- ευαισθησία,
 - ικανότητα μέτρησης πολύ μικρών ποσοτήτων,
 - ικανότητα μέτρησης σε πολύ μικρούς χρόνους.
- α Οι σπουδαιότερες συσκευές, ανάλογα με το μέγεθος που μελετούν, διακρίνονται σε:
- Όργανα μέτρησης ακτινοβολίας, απορρόφησης ή εκπομπής, όπως φασματόμετρα, φλογοφωτόμετρα, φθορισμόμετρα, φασματογράφοι κ.ά.
 - Όργανα χρωματογραφίας, όπως αέριος χρωματογράφος, υγρός χρωματογράφος ψηλής πίεσης, χρωματογράφος λεπτής στιβάδας κ.ά.
 - Όργανα ηλεκτροχημείας, όπως πεχάμετρο, αγωγιμόμετρο, πολαρογράφος, κουλόμετρο κ.ά.
 - Μικροσκόπια (απλά ή σύνθετα, οπτικά ή ηλεκτρονικά ή πρωτονικά).

ΕΛΕΓΕΤΕ τις γνώσεις σας

Απαντήστε στις παρακάτω ερωτήσεις:

1. Ποια όργανα μέτρησης της ακτινοβολίας γνωρίζετε;
2. Σε τι διαφέρει ένα φασματόμετρο από ένα φλογοφωτόμετρο;
3. Ποια είδη μικροσκοπίων παρουσιάζουν μεγαλύτερη και καλύτερης ποιότητας μεγέθυνση;