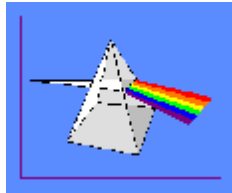


ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ

Νίκος Θωμαΐδης
Τμ. Χημείας, ΕΚΠΑ



Επισκόπηση ύλης

- Εισαγωγή στην Ατομική Φασματομετρία
- AAS – Θεωρητικές Αρχές:
 - Αρχή λειτουργίας
 - Οργανολογία
- AAS στην πράξη:
 - Έλεγχος καταλληλότητας συστήματος
 - Συντήρηση
 - Ποσοτική Ανάλυση – Ανάπτυξη Μεθόδων - Επικύρωση

Ατομική Φασματομετρία:

Αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με **άτομα** →

ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ:

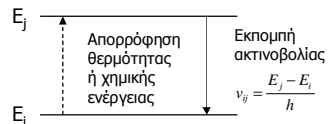
Προσδιορισμός της συγκέντρωσης σε διάλυμα ή περιεκτικότητας σε στερεό δείγμα στοιχείων

Το δείγμα εκτίθεται σε **θερμική** ή **ηλεκτρική** ενέργεια:

→ **Εξαέρωση**

→ **Ατομοποίηση**

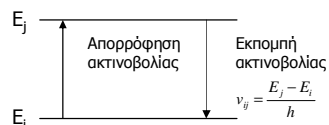
- Διέγερση με επιπλέον ενέργεια και **εκπομπή** χαρακτηριστικής ακτινοβολίας (**AES**)

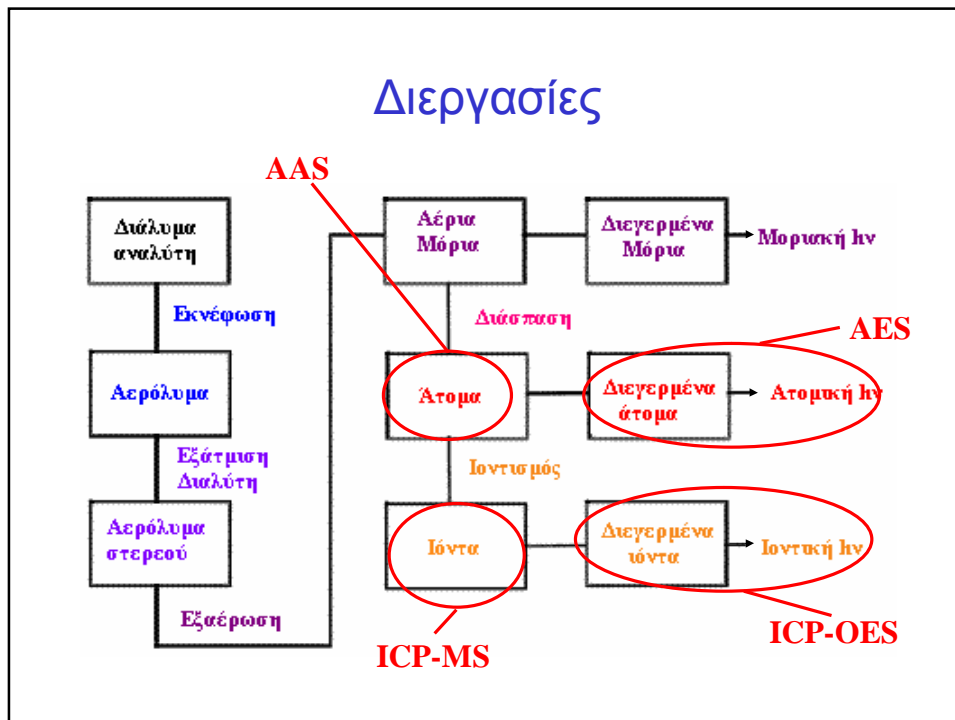


- **Απορρόφηση** μονοχρωματικής ακτινοβολίας (**AAS**)



- Διέγερση με τη βοήθεια ακτινοβολίας και **εκπομπή** ατομικού φθορισμού (**AFS**)

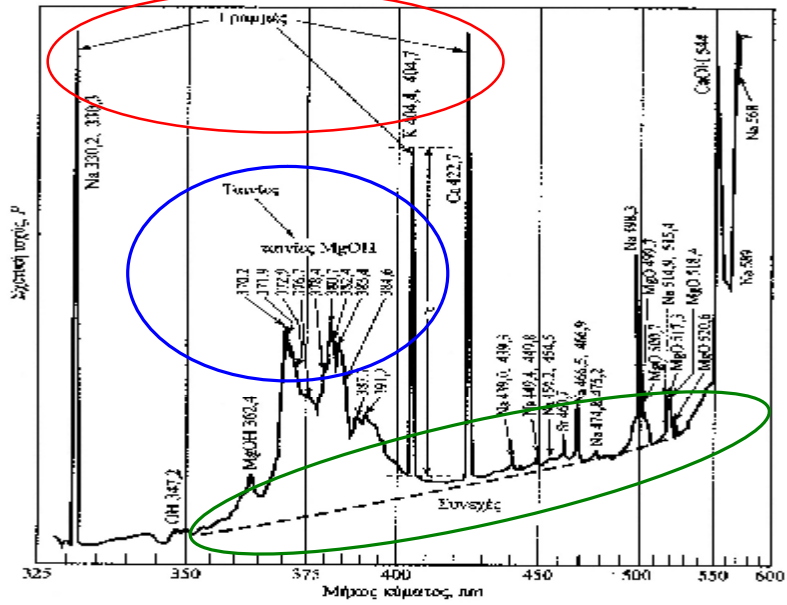




ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

- $E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda$
- Φάσματα:
 - Γραμμωτά (διέγερση ατόμων)
 - Ταινιωτά (διέγερση μικρών μορίων και ριζών)
 - Συνεχή (ακτινοβολία μέλανος σώματος)

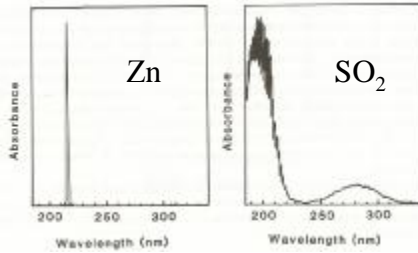
ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ



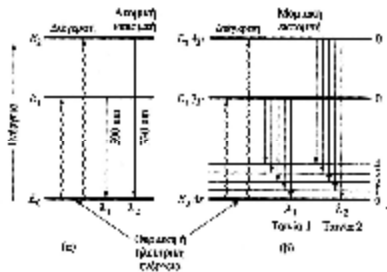
ΑΤΟΜΙΚΟ ΦΑΣΜΑ

$$I_1 = \frac{hc}{(E_1 - E_0)}$$

$$I_2 < I_1$$

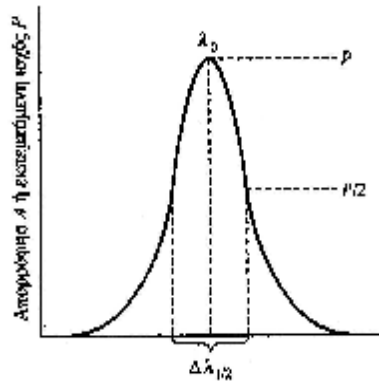


ΜΟΡΙΑΚΟ ΦΑΣΜΑ



$$E = E_{hl\text{ ηλεκτρονική}} + E_{\text{δονητική}} + E_{\text{περιστροφική}}$$

ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΓΡΑΜΜΕΣ:



Κατανομή (profile) μιας ατομικής γραμμής, στην οποία δείχνεται το πώς ορίζεται το δραστικό εύρος της γραμμής $\Delta\lambda_{1/2}$.

ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΓΡΑΜΜΩΝ:

- ΦΥΣΙΚΗ ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ
- ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ DOPPLER
- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΙΕΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΟΥΣΕΩΝ (LORENTZ)
- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ZEEMAN)

ΦΥΣΙΚΗ ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ:

Αρχή απροσδιοριστίας του Heisenberg, $\Delta t \geq 1/\Delta\nu$

Παράδειγμα:

Ο μέσος χρόνος ζωής μια διεγερμένης κατάστασης ατμού Hg, που προκύπτει με ακτινοβολή στα 257,3 nm, είναι 2×10^{-8} s. Να υπολογιστεί προσεγγιστικά το εύρος της γραμμής φθορισμού που παράγεται.

$$\Delta\nu \cdot \Delta t \geq 1, \Delta t = 2 \times 10^{-8} \text{ s} \Rightarrow \Delta\nu = 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

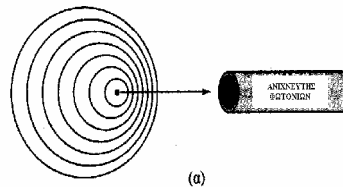
$$\text{Όμως } \nu = c/\lambda \text{ και με διαφορίση: } d\nu = -c \, d\lambda / \lambda^2$$

Αν υποθέσουμε ότι $d\nu \approx \Delta\nu$ και $d\lambda \approx \Delta\lambda_{1/2}$ τότε

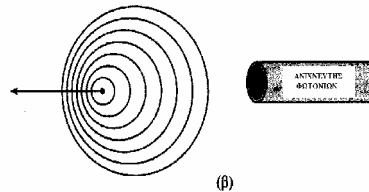
$$|\Delta I_{1/2}| = \frac{I^2 \Delta\nu}{C} = 1,1 \times 10^{-14} \text{ m} = 1,1 \times 10^{-4} \text{ \AA} = 0,011 \text{ pm}$$

ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ ΟΦΕΙΛΟΜΕΝΗ ΣΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ DOPPLER

α) Άτομο κινούμενο με την κατεύθυνση της εισερχόμενης ακτινοβολίας βλέπει τα κυματικά μέτωπα συχνότερα και έτσι απορροφά ακτινοβολία, η οποία στην πραγματικότητα έχει υψηλότερη συχνότητα



β) Άτομο κινούμενο αντίθετα προς την κατεύθυνση της εισερχόμενης ακτινοβολίας βλέπει τα κυματικά μέτωπα αραιότερα και έτσι απορροφά ακτινοβολία, η οποία στην πραγματικότητα έχει χαμηλότερη συχνότητα



$$\frac{\Delta I}{I_o} = \frac{u}{c}$$

ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ ΟΦΕΙΛΟΜΕΝΗ ΣΤΗΝ ΠΙΕΣΗ (ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ LORENTZ)

- Τα άτομα που εκπέμπουν ή απορροφούν συγκρούονται μεταξύ τους.
- Οι κρούσεις αυτές ή η πίεση προκαλούν μικρές μεταβολές στην ενέργεια των βασικών ενεργειακών καταστάσεων.
- Φλόγα: τα άτομα του αναλύτη συγκρούονται με διάφορα προϊόντα καύσης
- Λυχνίες HCL ή EDL (AAS): Συγκρούσεις μεταξύ ομοίων ατόμων
- Διεύρυνση της τάξης μερικών pm

Διεύρυνση φασματικών γραμμών κατά Doppler ($\Delta\lambda_D$) και κατά Lorentz ($\Delta\lambda_L$)

Element	Wavelength (nm)	$\Delta\lambda_D$ (pm)		$\Delta\lambda_L$ (pm)	
		2000 K	3000 K	2000 K	3000 K
Barium	553.56	1.5	1.8	3.2	2.6
Calcium	422.67	2.1	2.6	1.5	1.2
Cobalt	338.29	1.0	1.3	1.5	1.2
Copper	324.75	1.3	1.6	0.9	0.7
Gold	267.59	0.6	0.7	-	-
Iron	371.99	1.6	1.9	1.3	1.0
Magnesium	285.21	1.8	2.3	-	-
Silver	328.07	1.0	1.2	1.5	1.3
Sodium	589.00	3.9	4.8	3.2	2.7
Vanadium	437.92	2.0	2.4	-	-
Zinc	213.86	0.8	1.0	-	-

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

Κατανομή Boltzmann:

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{g_j}{g_o} \exp\left(-\frac{\Delta E_j}{kT}\right)$$

Ο λόγος N_j/N_o :

- Αυξάνεται με αύξηση της T
- Μειώνεται εκθετικά με ελάττωση του λ

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

- Η ευαισθησία των μεθόδων ΑΕ αυξάνεται όσο το λ είναι μεγαλύτερο (αλκάλια και αλκαλικές γαίες)

Στοιχείο	Γραμμή συν/σμού (nm)	$\frac{g_i}{g_o}$	Ενέργεια διεγέρσεως (eV)	N_i/N_o		
				2000K	3000K	4000K
Cs	852,1	2	1,46	$4,44 \times 10^{-4}$	$7,24 \times 10^{-3}$	$2,98 \times 10^{-2}$
Na	589,0	2	2,11	$9,86 \times 10^{-6}$	$5,88 \times 10^{-4}$	$4,44 \times 10^{-3}$
Ca	422,7	3	2,93	$1,21 \times 10^{-7}$	$3,69 \times 10^{-5}$	$6,04 \times 10^{-4}$
Zn	213,9	3	5,80	$7,29 \times 10^{-15}$	$5,38 \times 10^{-10}$	$1,48 \times 10^{-7}$

1. $N_i \ll N_o$ (N_i ' AES, ενώ N_o ' AAS, AFS)
2. Μικρή μεταβολή στην T επηρεάζει σημαντικά την ισχύ της ΑΕ: για το Na $\Delta T=10K \rightarrow \Delta N = +4\%$

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

- Στις τεχνικές AES απαιτείται αυστηρός έλεγχος T ατομοποίησης. Αυτό δεν είναι απαραίτητο στις τεχνικές AAS και AFS αφού αυτές βασίζονται στο $>99,9\%$ των ατόμων του αναλύτη
- Θεωρητικά μια τεχνική ΑΑ αναμένεται πιο ευαίσθητη από μια τεχνική ΑΕ. Αυτό αντισταθμίζεται από τις διαφορικές μετρήσεις που λαμβάνουν χώρα στην ΑΑ ($A = \log I_o - \log I$) οπότε αναμένονται μεγαλύτερα σχετικά σφάλματα. Οι τεχνικές ΑΑ και ΑΕ είναι συμπληρωματικές. Από θεωρητικής απόψεως, αναμένεται η AFS να είναι η πλέον ευαίσθητη.

Ατομοποιητές

Πηγές που χρησιμοποιούνται για ατομοποίηση:

- **Φλόγα (1700 – 3150°C)**
- **Ηλεκτρικά θερμαινόμενος φούρνος γραφίτη (1200 – 3000°C)**
- **Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού (ICP: 4000 – 6800°C)**
- **Ηλεκτρικό τόξο (4000 – 5000°C) ή σπινθήρας εκκένωσης (~40.000°C [;])** συνεχούς ή εναλλασσόμενου ρεύματος
- Πλάσμα εκκένωσης λάμπης (glow discharge)

ΤΕΧΝΙΚΕΣ:

- Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS: FAAS, ETAAS, HGAAS, CVAAS, κ.ά.)
- Φλογοφωτομετρία Ατομικής Εκπομπής (FAES)
- Ατομικός Φθορισμός (AFS)
- Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES)
- Φασματομετρία ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)

Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής

$$I_{em} = A_{ji} h \nu_{ji} N_j$$

- I_{em} : ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας
 A_{ji} : πιθανότητα μετάπτωσης
 h : σταθερά του Planck
 ν_{ji} : συχνότητα ακτινοβολίας
 N_j : αριθμός ατόμων στη διεγερμένη κατάσταση

Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής

$$I_{em} = A_{ji} h \nu_{ji} N_j$$

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{g_j}{g_o} \exp\left(-\frac{\Delta E_j}{kT}\right)$$

$$I_{em} = A_{ji} h \nu_{ji} N_o \frac{g_j}{g_o} \exp\left(-\frac{\Delta E_j}{kT}\right)$$

N_o να μην είναι υπερβολικά μεγάλο και προκαλείται αυτοαπορρόφηση

Φασματομετρία “Ατομικής” Εκπομπής σε συζευγμένο πλάσμα αργού

Ο νόμος του Saha αναφέρεται στην κατανομή πληθυσμού μεταξύ διαδοχικών καταστάσεων, όπως η ατομική (a) και η μονοϊοντική (i):

$$\frac{N_i N_e}{N_a} = \frac{2Z_i}{Z_a} \times \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

N_a, N_i, N_e : πληθυσμός ατόμων, ιόντων, ηλεκτρονίων

Z_a, Z_i : συναρτήσεις κατανομής ατόμων και ιόντων

E_i : ενέργεια ιοντισμού

Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης

Νόμος του Beer:

$$A = -\log T = -\log(I/I_0) = 0.434 k_v b = k' \cdot b \cdot N_0 = k'' \cdot c$$

A : ατομική απορρόφηση

k_v : συντελεστής ανάλογος του αριθμού ατόμων ανά μονάδα όγκου

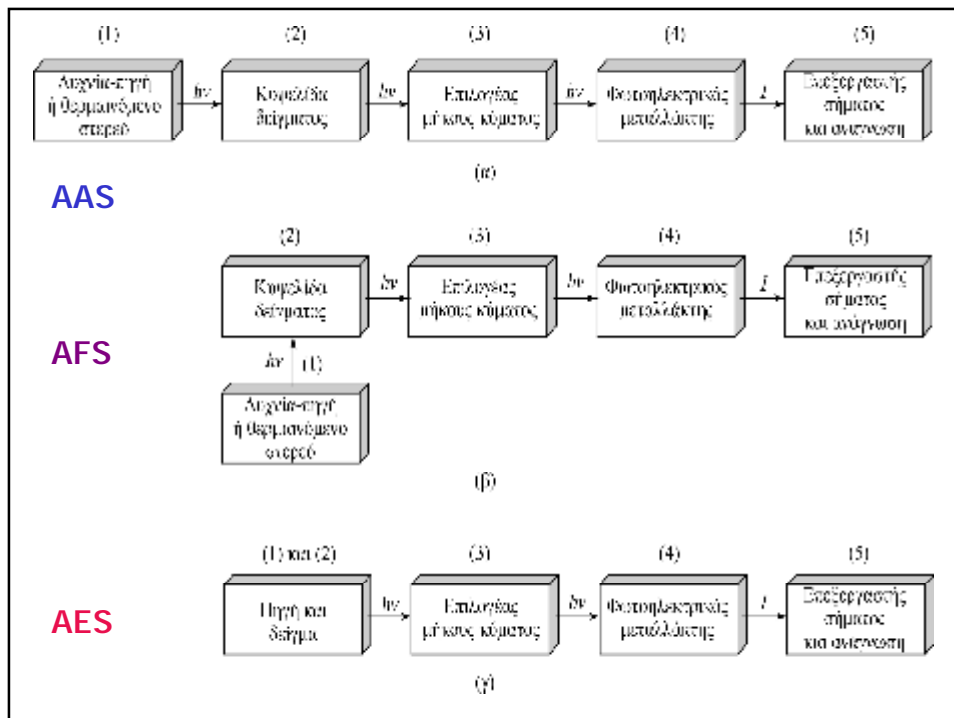
b : μήκος οπτικής διαδρομής

N_0 : αριθμός ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση

Φασματομετρία Ατομικού Φθορισμού

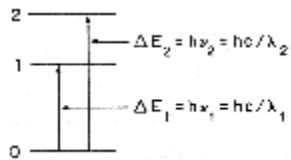
$$I_F = k \Phi I_0 C$$

- I_F : ένταση του φθορισμού
 k : σταθερά
 Φ : κβαντική απόδοση, ο λόγος του αριθμού των ατόμων που φθορίζουν προς τον αριθμό των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση
 I_0 : ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας
 C : συγκέντρωση ατόμων στο ατομικό νέφος



ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (AAS)

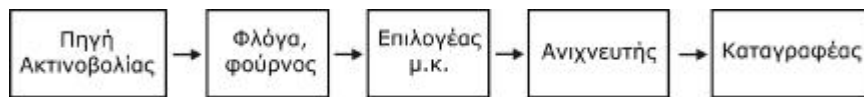
Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ BEER ΣΤΗΝ AAS



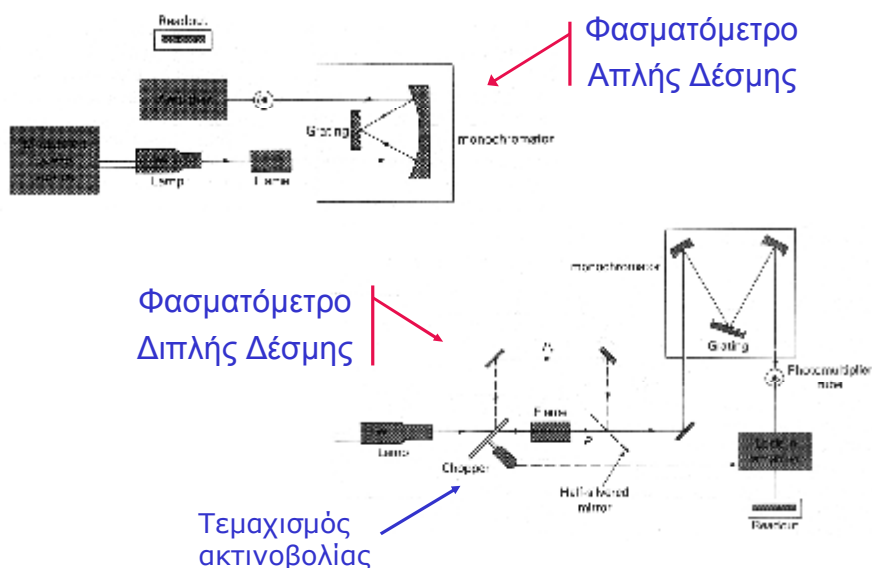
$$A = -\log T = -\log(P/P_0) = 0.434k_v b = k' \cdot b \cdot N = k'' \cdot c$$

Σχετικές μετρήσεις – Καμπύλη αναφοράς
Χαρακτηριστική C_0 ή m_0 (1% A ή 0.0044)

Διάταξη οργάνων AAS

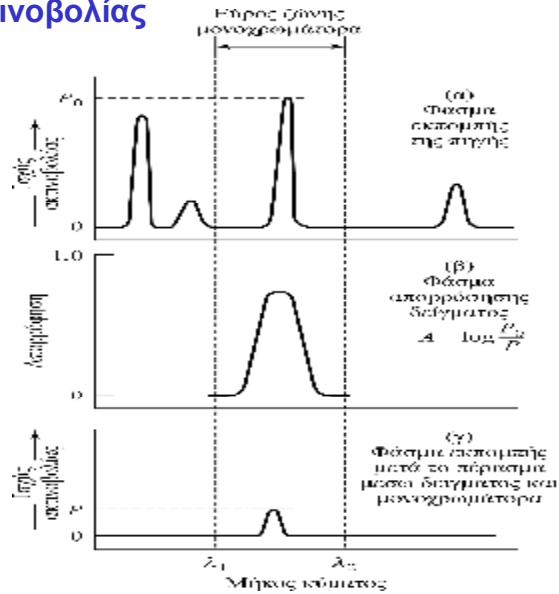


ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ AAS



ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ ΑΑΣ

Πηγές ακτινοβολίας



ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ ΑΑΣ

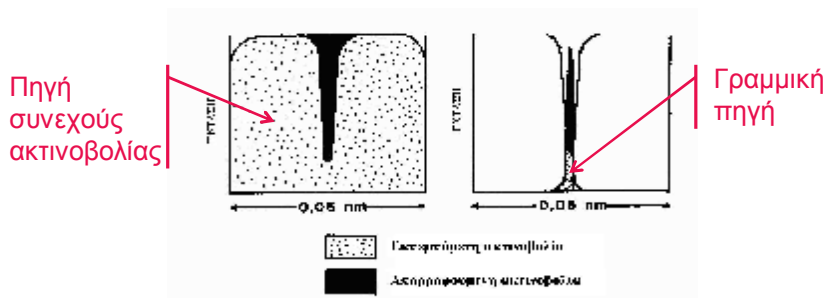
ΠΗΓΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΑΣ

Γραμμικές πηγές :

ΰΔεν απαιτείται μονοχρωμάτορας υψηλής διακριτικής ικανότητας

ΡΑυξημένη ευαισθησία και ακρίβεια, μεγαλύτερη γραμμικότητα

ΡΓραμμές εκπομπής στενότερες από αυτές της απορρόφησης (εύρος εκπεμπόμενης $h\nu$: 2-5nm)

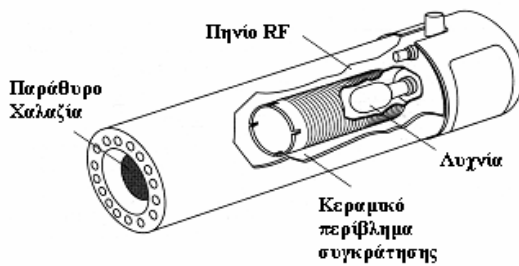
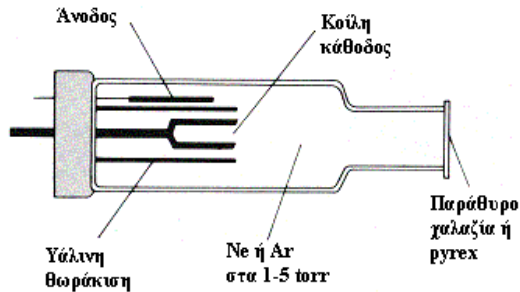


ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ AAS

ΠΗΓΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΗΝ AAS

Λυχνία Κοίλης Καθόδου (HCL)

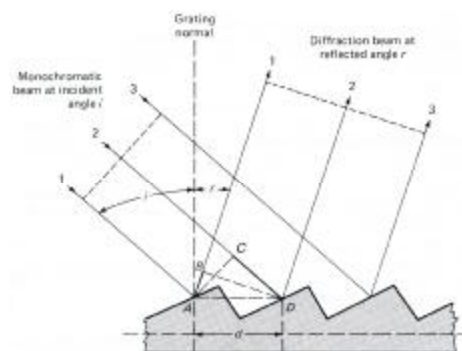
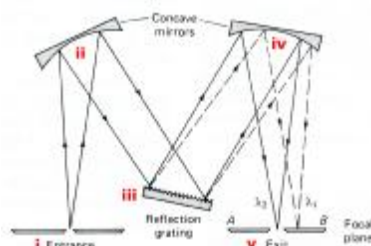
- Μονοστοιχειακές
- Πολυστοιχειακές



Λυχνία εκκενώσεως άνευ ηλεκτροδίων (EDL)

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ AAS

Μονοχρωμάτορας κλιμακωτού φράγματος περίθλασης



- Σχισμή εισόδου
- Κατευθυντικός φακός
- Φράγμα περίθλασης
- Φακός εστίασης
- Σχισμή εξόδου

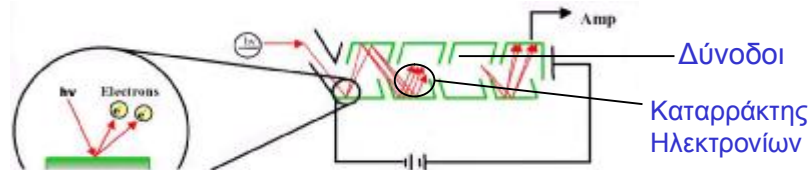
- ∅ Φασματική καθαρότητα
- ∅ Αντίστροφη γραμμική διασπορά, D^{-1} (nm/mm)
- ∅ Διακριτική ισχύς $R = (\lambda/\Delta\lambda) = nN$ (N: χαραγές/mm)

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ ΑΑΣ

ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΕΣ: ΦΩΤΟΠΟΛΛΑΠΛΑΣΙΑΣΤΗΣ

Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο (Einstein, 1905):

Εκπομπή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια μετάλλων, όταν ακτινοβοληθούν με υπεριώδη ακτινοβολία



- Υψηλή ευαισθησία
- Μεγάλη ταχύτητα απόκρισης
- Μέτρηση ην χαμηλής ισχύος (φωτοστεγανό διαμέρισμα)



ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΑΣ - ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

• Παράμετροι που αφορούν την πηγή ακτινοβολίας:

Ρεύμα λυχνίας: Σε υψηλά mA, μείωση A (Αυτοαπορρόφηση)

Σε χαμηλά mA, χειροτέρευση S/N, άρα και LOD, RSD

Προθέρμανση λυχνίας: καθώς θερμαίνεται Θολίσθηση και διεύρυνση γραμμής, άρα μείωση σήματος

Ευθυγράμμιση λυχνίας: Ρύθμιση με το σύστημα ανάγνωσης

Χρόνος ζωής λυχνίας: καταγραφή ιστορίας λυχνίας

Έλεγχος: $\text{mAh} = \text{mA λυχνίας} \cdot \text{ώρες λειτουργίας}$

Ενδείξεις φθοράς: Μειωμένη ενέργεια

Αύξηση RSD πρότυπου διαλύματος

Αύξηση LOD (αύξηση θορύβου)

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (AAS)

ΕΛΕΓΧΟΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ

Πριν τη χρήση οργάνων AAS

1. Φιάλες αερίων: καταγράφονται οι αρχικές τους πιέσεις
2. Λυχνία (HCL ή EDL): mA – ευθυγράμμιση - προθέρμανση
Καταγράφονται: η ενέργεια του PMT (ή SSD) και η έναρξη λειτουργίας της

AAS σε Φλόγα (FAAS)

Φλόγες καύσεως: Η ατομοποίηση εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το χημικό περιβάλλον της φλόγας

- Οξειδωτική φλόγα (το καύσιμο σε έλλειμμα)
- Αναγωγική φλόγα (το καύσιμο σε περίσσια)
- Σε στοιχειομετρία

Καύσιμο	Οξειδωτικό	Θερμοκρασίες, °C	Μέγιστη ταχύτητα καύσης (cm s ⁻¹)
Φυσικό αέριο	Αέρας	1700-1900	39-43
Φθισικό αέριο	Οξυγόνο	2700-2800	370-390
Υδρογόνο	Αέρας	2000-2100	300-440
Υδρογόνο	Οξυγόνο	2550-2700	900-1400
Ακετυλένιο	Αέρας	2100-2400	158-266
Ακετυλένιο	Οξυγόνο	3050-3150	1100-2480
Ακετυλένιο	Υπεροξείδιο αζώτου (N ₂ O)	2600-2800	285

ΠΡΟΣΟΧΗ: Ταχύτητα ροής > Ταχύτητα καύσης!!!

Τύποι φλόγας στην FAAS

ΦΛΟΓΑ ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟΥ – ΑΕΡΑ:

- Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη φλόγα
- Δεν απορροφά πάνω από τα 230 nm
- Σχηματίζονται δύσπηκτα οξειδία για 30 στοιχεία

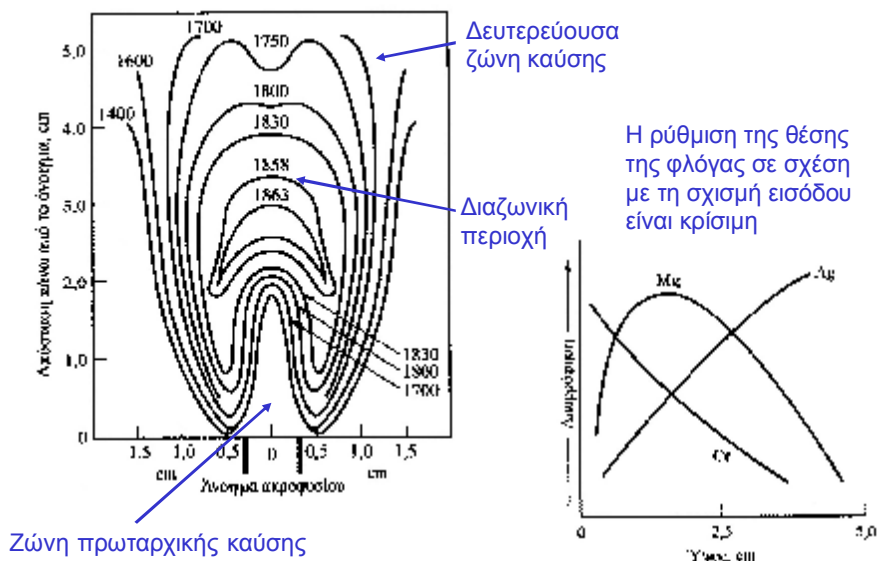
ΦΛΟΓΑ ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟΥ – ΥΠΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ:

- Υψηλότερη θερμοκρασία
- Χρησιμοποιείται με αναγωγικό περιβάλλον
- Δεν σχηματίζονται οξειδία
- Πολλά στοιχεία ιονίζονται
- Ισχυρή εκπομπή σε πολλές περιοχές (335, 350-390 nm)

ΦΛΟΓΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ – ΑΕΡΑ:

- Υψηλότερη ευαισθησία για αλκάλια και κασσίτερο
- Υψηλή διαπερατότητα μέχρι τα 200 nm
- Χαμηλότερη θ , υψηλή ταχύτητα καύσης, παρεμποδίσεις

ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ



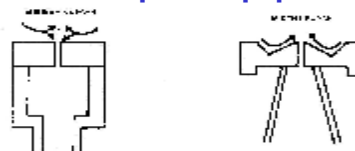
ΠΟΣΟΤΙΚΗ FAAS - ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

• Παράμετροι που αφορούν τον ατομοποιητή

Τύπος καυστήρα:

ΘΧρόνος προθέρμανσης

ΘΦράξιμο κεφαλής



• Παράμετροι μονοχρωμάτορα

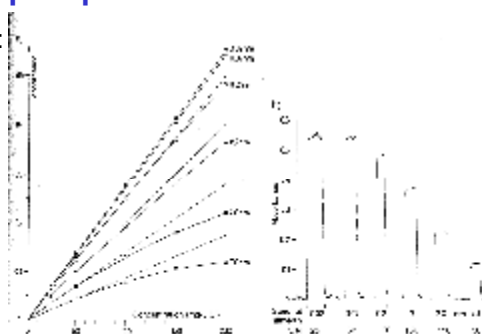
Επιλογή εύρους σχισμής:

Βέλτιστος S/N

Επιλογή λ:

Δευτερεύουσα γραμμή
για μεγαλύτερη γραμμική
περιοχή

Βαθμονόμηση
μονοχρωμάτορα



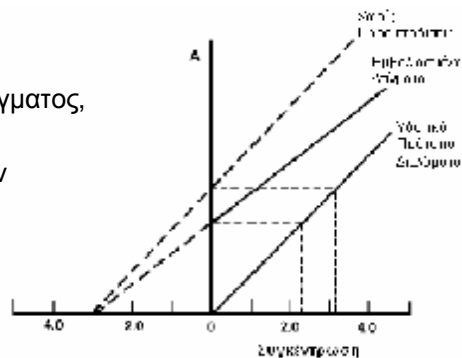
ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ FAAS

Φυσικές:

- ➔ Αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων του διαλύματος (ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα)
- ➔ Άλατα ή οργανικοί διαλύτες
- ➔ Μεταβολή στην ταχύτητα εκνέφωσης και στη διάμετρο των σωματιδίων του αερολύματος.

ØΠροσαρμογή στη μήτρα του δείγματος,
ή

ØΜέθοδος σταθερών προσθηκών



ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ FAAS

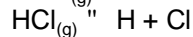
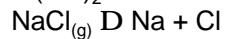
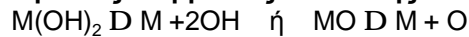
Χημικές :

A) Σχηματισμός ενώσεων χαμηλής πτητικότητας

- Υψηλότερη T φλόγας
- Αντιδραστήρια αποδέσμευσης (κατιόντα που αντιδρούν εκλεκτικά με τον παρεμποδιστή)
- Προστατευτικά αντιδραστήρια (σχηματίζουν σταθερά και πτητικά προϊόντα με τον αναλύτη)

⇒ Παρεμπόδιση φωσφορικών στο Ca^{2+} : προσθήκη La^{3+} ή Sr^+ ή EDTA

B) Αντιστρεπτές ισορροπίες διάστασης



} Μείωση σήματος Na λόγω Cl

} Αύξηση σήματος V λόγω παρουσίας Al

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ FAAS

Χημικές :

Γ) Παρεμπόδισεις ιοντισμού (αλκάλια και αλκαλικές γαίες)



Προσθήκη **ρυθμιστή ιοντισμού**

(π.χ. K στον προσδιορισμό του Sr)



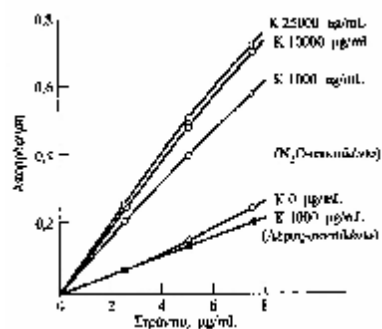
Φασματικές:

w Άμεση επικάλυψη σπάνια

V στο Al ⇒ Επιλογή άλλης γραμμής

w Μοριακή απορρόφηση ή εκπομπή

w Σκέδαση hn σε σωματίδια ⇒ **Διόρθωση υποβάθρου**

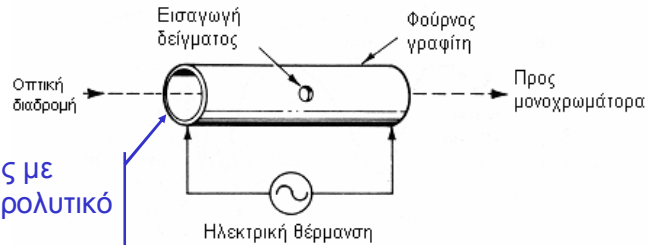


AAS σε ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη (ETAAS)

L'von 1959

Massmann 1968

Ηλεκτρογραφίτης με
στρώμα από πυρολυτικό
γραφίτη



ΓΕΝΙΚΑ ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ - ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ:

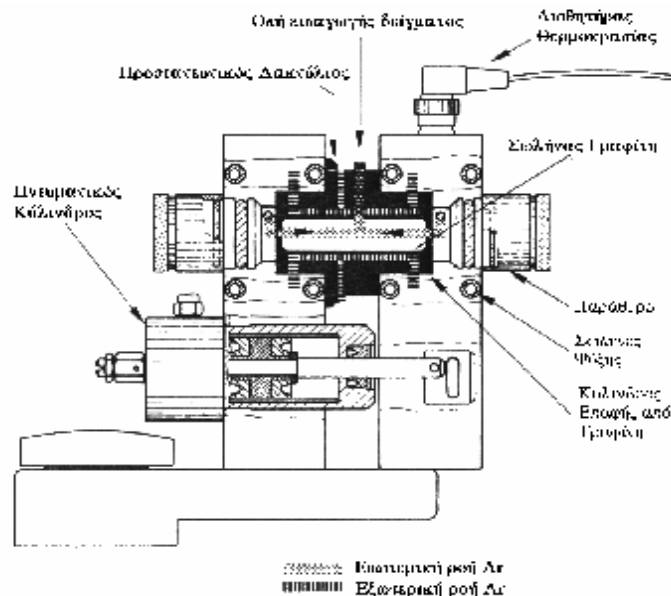
• Αυξημένη ευαισθησία, λόγω αυξημένη παραμονής στην οπτική διαδρομή και ατομοποίηση του συνόλου του δείγματος

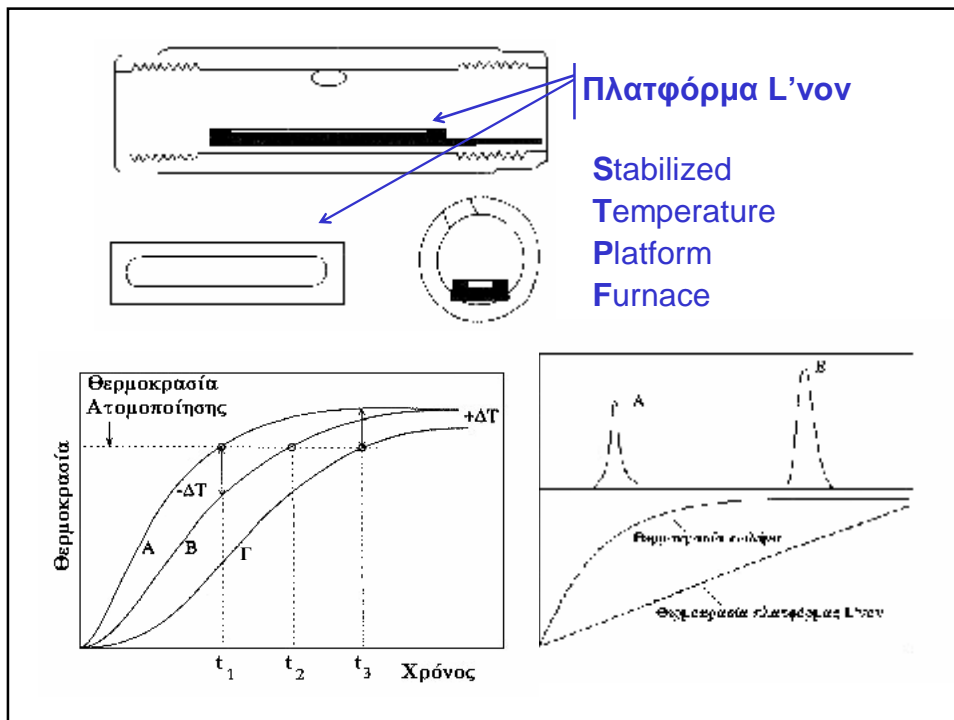
• Δυνατότητα αναλύσεως μικρών δειγμάτων (10-50 μ l)

• Δυνατότητα αναλύσεως στερεών δειγμάτων

• Χαμηλή επαναληψιμότητα (5%)

ΔΙΑΤΑΞΗ ΦΟΥΡΝΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ



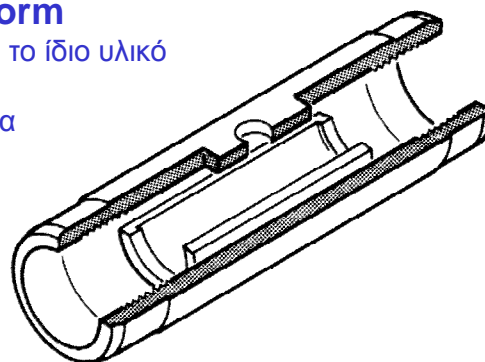


STPF – πλατφόρμα L'νον:

- Μείωση συμπύκνωσης του ατομικού ατμού στα άκρα του γραφίτη
- Μείωση παρεμποδίσεων (σχηματισμός αέριων μορίων)
- Η επαφή με το σωλήνα μη ιδανική

STPF - Integrated Platform

- Σωλήνας και πλατφόρμα από το ίδιο υλικό
- Μηχανική σταθερότητα
- Ελάχιστη επαφή με το σωλήνα
- Θέρμανση με επαγωγή



ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ ΑΤΟΜΟΠΟΙΗΤΗΣ

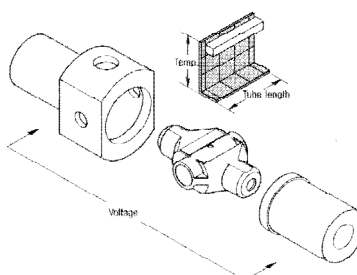
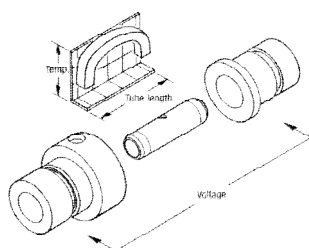
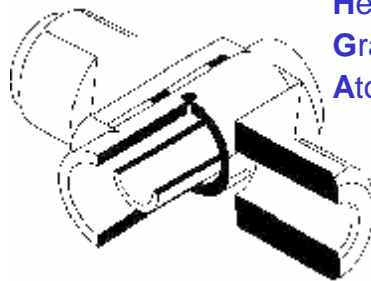
• Αποφυγή επανασηματισμού μορίων στην αέρια φάση

• Ένας φούρνος για όλα τα στοιχεία

• Μείωση φαινομένων μνήμης

• Αύξηση χρόνου ζωής φούρνου γραφίτη

Tranverse
Heated
Graphite
Atomizer

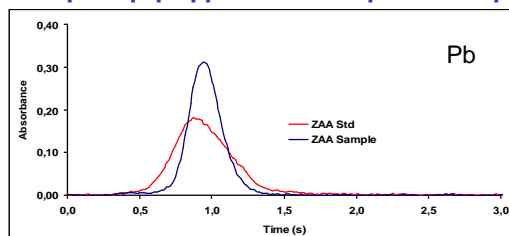


STPF ΣΥΝΘΗΚΕΣ

1. Ατομοποίηση από πλατφόρμα L'νον (ή THGA)
2. Ταχύτατα ψηφιακά ηλεκτρονικά για καταγραφή σήματος AA
3. Ποσοτική ανάλυση με μέτρηση εμβαδού του σήματος
4. Προσθήκη χημικών τροποποιητών
5. Υψηλής ποιότητας πυρολυτικού γραφίτη για μείωση αλληλεπίδρασης μετάλλων με τον άνθρακα
6. Μέγιστη ταχύτητα θέρμανσης στο στάδιο της ατομοποίησης
7. Χρήση Ar και διακοπή ροής του κατά την ατομοποίηση
8. Διόρθωση υποβάθρου με τη βοήθεια του φαινομένου Zeeman

STPF ΣΥΝΘΗΚΕΣ με THGA

Βαθμονόμηση με υδατικά πρότυπα αφού $A_{i(\text{sample})} = A_{i(\text{std})}$

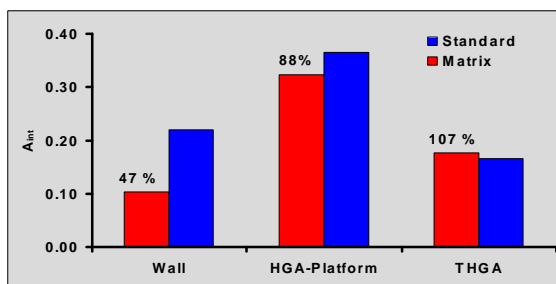


100μg/L Pb σε ορό αίματος.

Modifier: Pd+Mg, πυρόλυση 850° C

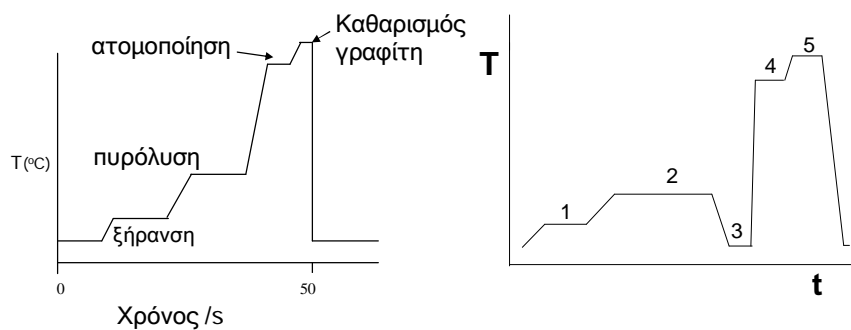
100μg/L Pb σε διάλυμα 0.5%NaCl.

Χωρίς modifier, πυρόλυση 250° C



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΦΟΥΡΝΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ

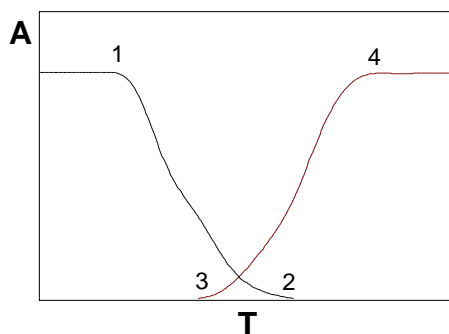
1. Ξήρανση (εξαρτάται από τον όγκο δείγματος και το διαλύτη)
2. Πυρόλυση (εξαρτάται από την πτητικότητα αναλύτη)
3. (Ψύξη πριν την ατομοποίηση)
4. Ατομοποίηση (με αργή αύξηση T ή με μέγιστη ισχύ)
5. Καθαρισμός φούρνου



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΦΟΥΡΝΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ

Διαγράμματα πυρόλυσης – ατομοποίησης:

1. Μέγιστη T_{pyr} ,
2. Ποσοτική εξαέρωση αναλύτη,
3. T εμφάνισης,
4. Βέλτιστη T_{at}



Η ιστορία του φούρνου γραφίτη πρέπει να καταγράφεται διότι υπόκειται σε σταδιακή φθορά

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ETAAS

Φασματικές:

- w Άμεση επικάλυψη σπάνια - Zeeman: περισσότερες γραμμές!
- w Μοριακή απορρόφηση ή εκπομπή } ⇒ Διόρθωση υποβάθρου
- w Σκέδαση hn σε σωματίδια

Φυσικές:

- ➔ Διαφορετικές φυσικές ιδιότητες του πρότυπου διαλύματος και του δείγματος (ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα)
- ➔ Διαφορά στην τοποθέτηση του δείγματος στην επιφάνεια του γραφίτη



Correct injection depth



Capillary too low



Capillary too high

ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ

με λυχνία συνεχούς ακτινοβολίας

A. Εκπομπή από HCL & D₂

B. Επιλογή από τη σχισμή εισόδου

Γ. Εξίσωση εντάσεων HCL & D₂

Δ. Μόνο Ατομική Απορρόφηση (AA)
(Η I_{HCL} μειώνεται αισθητά)

E. Απορρόφηση υποβάθρου (BG)
(οι εντάσεις μειώνονται εξίσου)

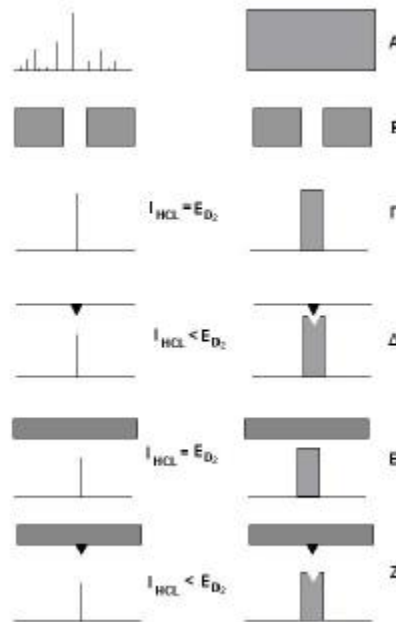
Z. AA + απορρόφηση BG

Τελικά ηλεκτρονικά (Z – E) = AA

ü Εμφανίζει καλύτερη ευαισθησία

ü Μεγαλύτερη γραμμική περιοχή

ü Φθηνότερη



ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ

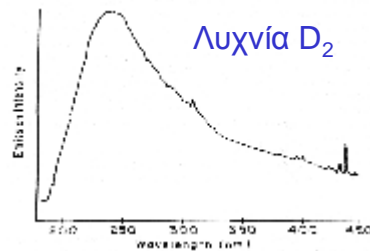
με λυχνία συνεχούς ακτινοβολίας

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ:

ü Εμφανίζει καλύτερη ευαισθησία

ü Μεγαλύτερη γραμμική περιοχή

ü Φθηνότερη



ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ:

ü Μη ιδανική απόδοση → Υπερδιόρθωση ή υποδιόρθωση

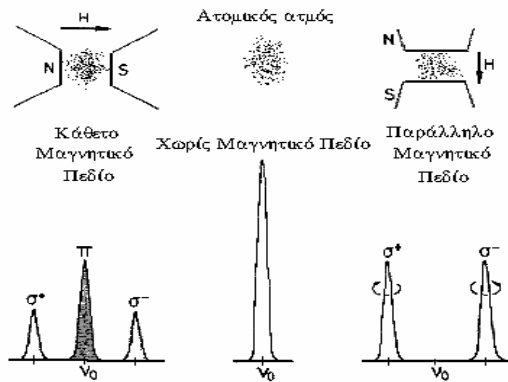
ü Υποβάθμιση λόγου S/N εξαιτίας χρήσης δεύτερης λυχνίας και τεμαχιστή

ü Απαιτείται τέλεια ευθυγράμμιση λυχνίας D₂ και HCL

ü Χαμηλή ένταση μετά τα 350 nm → λυχνία W – αλογόνου

ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ

με τη βοήθεια του φαινομένου Zeeman



Εγκάρσιο
φαινόμενο
Zeeman

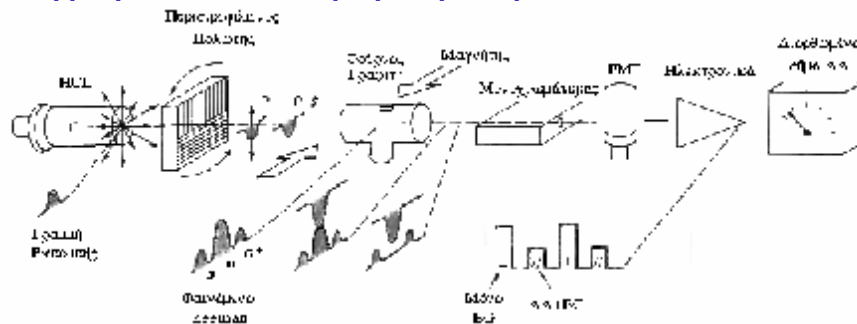
Διαμήκες
φαινόμενο
Zeeman

Αντίστροφο Zeeman:
Το μ.π. εφαρμόζεται
στον ατομικό ατμό

Άμεσο Zeeman:
Το μ.π. εφαρμόζεται
στην πηγή ακτινοβολίας

ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ

με τη βοήθεια του αντίστροφου φαινομένου Zeeman



Αρχικά η γραμμή εκπομπής γίνεται παράλληλη με το μ.π., άρα μετρείται όλο το σήμα AA+BG

Μετά η γραμμή από την πηγή γίνεται κάθετη στο μ.π., άρα μετρείται μόνο το BG.

Διόρθωση υποβάθρου με το φαινόμενο Zeeman:

• Μπορούν να διορθωθούν σήματα BG μέχρι και 2 A

• Χρησιμοποιούνται όργανα απλής δέσμης

• Με διαμήκη διάταξη δε χρησιμοποιείται πολωτής

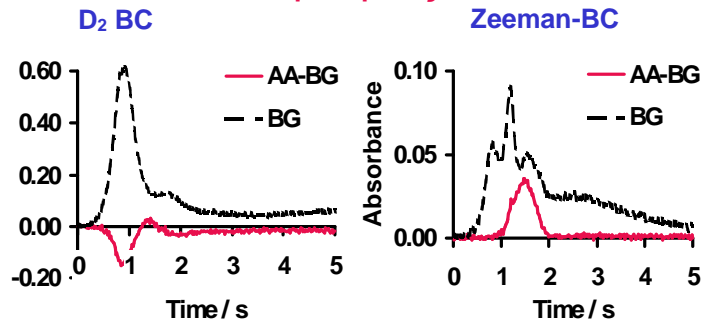
• Αύξηση φασματικών παρεμποδίσεων

• Μείωση ευαισθησίας

• Μειωμένη γραμμική περιοχή

• Υψηλότερο κόστος

Se σε Ορό Αίματος



ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ με τη μέθοδο Smith-Hieftje

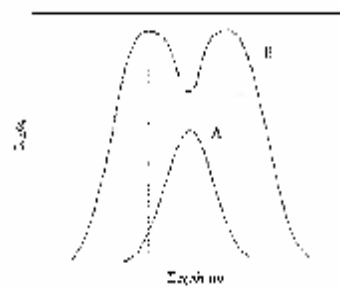
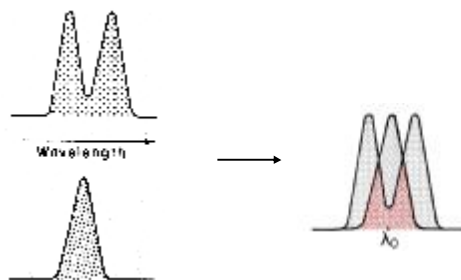
Αυτοαπορρόφηση ακτινοβολίας από ουδέτερα άτομα στη ΛΚΚ με εφαρμογή ισχυρού ρεύματος

A. Χαμηλό ρεύμα: μέτρηση AA+BG

B. Υψηλό ρεύμα: μέτρηση μόνο BG

• Διόρθωση BG μέχρι 1 A

• Πιο φθηνό από ZAAS



• Μείωση ευαισθησίας

• Χρήση ειδικών παλμικών λυχνιών (κόστος)

• Δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε όλα τα στοιχεία (V, Mo)

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΤΑΑΣ

Χημικές:

- Παρεμποδίσεις στη στερεά φάση (επιφάνεια γραφίτη)
- Παρεμποδίσεις στην αέρια φάση
- Σχηματισμός σταθερών δύστηκτων ενώσεων
- Σχηματισμός σταθερών πτητικών ενώσεων
- Εμφανίζονται τόσο κατά την πυρόλυση, όσο και κατά την ατομοποίηση

ΕΛΕΓΧΟΝΤΑΙ ΜΕ:

- Προσεκτική επιλογή προγράμματος θερμοκρασιών
- Απομάκρυνση μήτρας με διαχωρισμό (π.χ. εκχύλιση)
- STPF συνθήκες:
 ØΠλατφόρμα + Χρήση **Χημικών τροποποιητών**

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΤΑΑΣ

Χημικοί Τροποποιητές (chemical modifiers)

Μεταβάλλουν *in situ* τη θερμοχημική συμπεριφορά του αναλύτη, της μήτρας του δείγματος καθώς και των χαρακτηριστικών της επιφάνειας του γραφίτη και της αέριας φάσης, πριν και κατά τη διάρκεια του σταδίου ατομοποίησης.

- Αυξάνουν τη θερμική σταθερότητα του αναλύτη στην πυρόλυση
- Αυξάνουν την πτητικότητα του αναλύτη κατά την ατομοποίηση
- Εξισώνουν τα σήματα διαφορετικών μορφών του ίδιου αναλύτη
- Αυξάνουν την πτητικότητα του μητρικού υλικού κατά την πυρόλυση
- Μετατρέπουν τους παρεμποδιστές σε λιγότερο δραστικές ουσίες
- Μεταβάλλουν τη χημική σύσταση της αέριας φάσης όπως και τη δραστικότητα της επιφάνειας του γραφίτη

ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΜΕ ETAAS

ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ 1-2 mg:

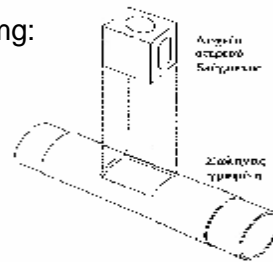
ΰδύσκολα δείγματα (πχ Ti)

ΰπτητικά στοιχεία (πχ Hg)

ΰΑποφυγή μόλυνση δείγματος

ΰΔυσκολία βαθμονόμησης

ΰΠροβληματική επαναληψιμότητα (10%)



ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ (Slurry sampling)

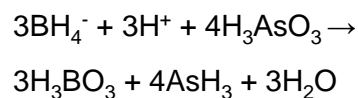
Ανάλυση με την ελάχιστη προκατεργασία δείγματος:

- 2-20 mg στερεού σε σκόνη (<10μm) ομογενοποιούνται μέσα σε 1-3 mL ενός «διαλύτη» συνήθως 5% HNO₃+0.1% Triton X-100
- (Αυτόματη) ομογενοποίηση σε υπερήχους
- Εισαγωγή του εναιωρήματος (4-400 μg του μητρικού υλικού) μέσα στο φούρνο γραφίτη (χρήση χημικών τροποποιητών)

AAS με Σχηματισμό Υδριδίων (HGAAS)

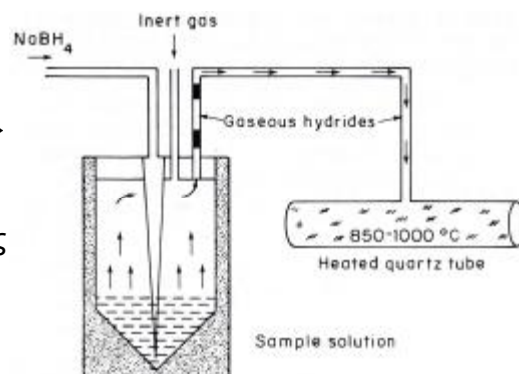
- Προσδιορισμός Se, Te, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb, αλλά και Zn, Cd. Προσδιορισμός ατομικού Hg (CVAAS)
- Αυξημένη ευαισθησία – Διαχωρισμός από τη μήτρα του δείγματος

i. Σχηματισμός υδριδίου με αντίδραση με NaBH₄



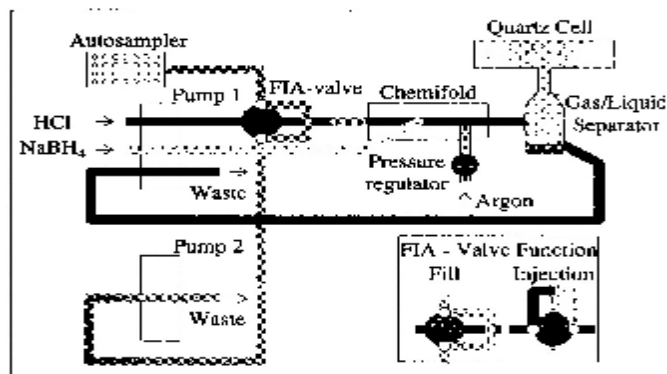
ii. Μεταφορά μέσω φέροντος αερίου

iii. Ατομοποίηση σε φούρνο χαλαζία



AAS με Σχηματισμό Υδριδίων (HGAAS)

- Με συνεχή ροή (Batch mode)
- Με έκχυση του δείγματος σε ροή (FIA mode)



è Χρονικά μεταβαλλόμενα σήματα

AAS με Σχηματισμό Υδριδίων (HGAAS)

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ:

Φασματικές παρεμποδίσεις σπάνια παρατηρούνται

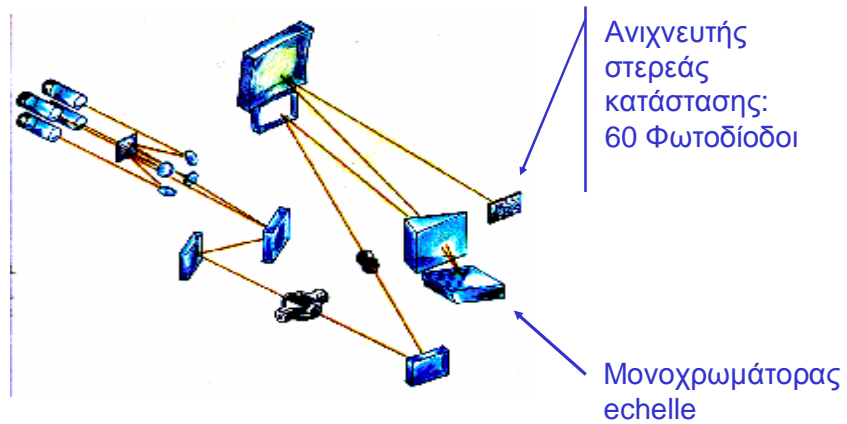
Χημικές παρεμποδίσεις:

- Κατά το σχηματισμό των υδριδίων:
 - Ø Επίδραση αριθμού οξείδωσης
 - Ø Επίδραση συστατικών δείγματος
- Κατά την ατομοποίηση (αέρια φάση):
 - Ø Από άλλα στοιχεία που σχηματίζουν υδρίδια

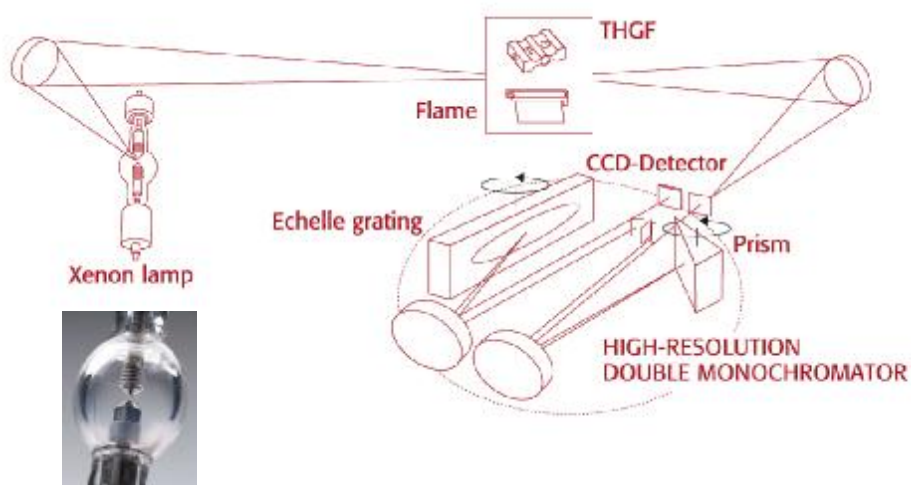
Χρήση καλυπτικών αντιδραστηρίων

Φασματομετρία Ταυτόχρονης Ατομικής Απορρόφησης (SIMAA)

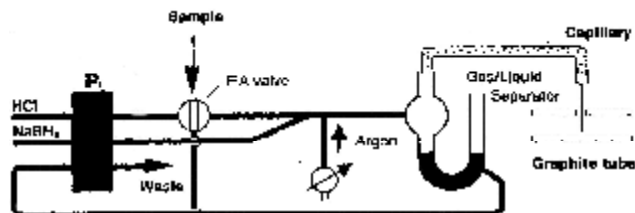
4-6 στοιχεία προσδιορίζονται ταυτόχρονα – THGA



Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με πηγή συνεχούς ακτινοβολίας (CSAAS)



FI - HG - ETAAS



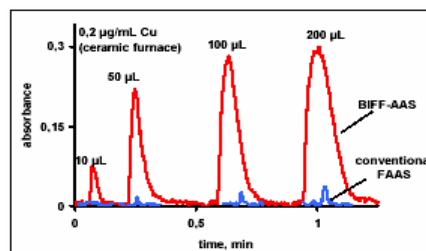
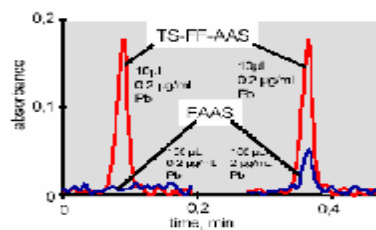
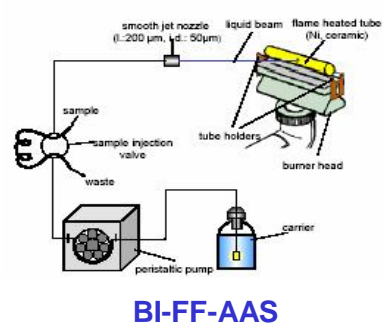
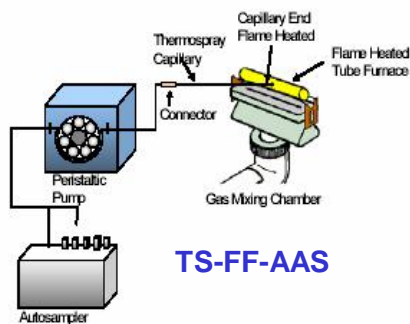
Step	Temp (°C)	Ramp Time (s)	Hold Time (s)	Ar Flow (ml min ⁻¹)	Read
Trap	400	1	50	0	
Pyrolysis	400	1	14	250	
Atomization	2100	0	5	0	×
Clean	2200	1	3	250	

ΰΜεγάλη ευαισθησία, χαμηλά LOD (As: 20-50 ng L⁻¹)

ΰΑπομάκρυνση μήτρας πριν την ατομοποίηση

ΰΣυλλογή υδριδίων σε επίστρωση PGMs (Ir)

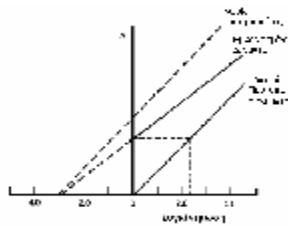
FLAME - FURNACE AAS (FF-AAS)



Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης AAS

a

...στην πράξη...



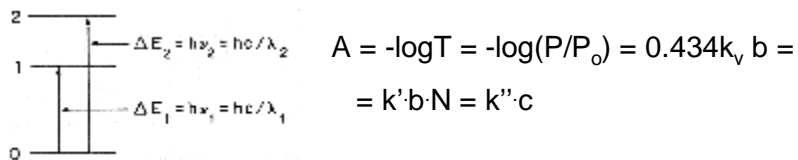
Νικ. Σ. Θωμαΐδης
Εργ. Αναλυτικής Χημείας
Τμ. Χημείας, Παν. Αθηνών

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ AAS

- ☐ Επιλογή μήκους κύματος – Επιλογή λυχνίας - Επιλογή εύρους σχισμής (περιοχή συγκεντρώσεων αναλύτη στο δείγμα – οδηγίες κατασκευαστή)
- ☐ Έλεγχος ατομοποιητή – οπτική παρατήρηση (καυστήρας / φλόγα ή μετρήσεις φούρνου γραφίτη)
- ☐ Έλεγχος καταλληλότητας οργάνου με πρότυπα διαλύματα
- ☐ Βαθμονόμηση οργάνου (έλεγχος γραμμικής περιοχής). Αποκλίσεις μόνο αν δεν γίνεται σωστή διόρθωση υποβάθρου
 - Δυνατότητα χρήσης εσωτερικού προτύπου στα πολυδιαυλικά όργανα
- Περιοδική αναβαθμονόμηση (reslope / recalibration) για έλεγχο ολίσθησης, ρουτίνες εσωτερικού ελέγχου ποιότητας

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (AAS)

Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ BEER ΣΤΗΝ AAS



Σχετικές μετρήσεις – Καμπύλη αναφοράς:

θεωρητικά γραμμική – μικρή γραμμική περιοχή – αποκλίσεις - παρεμποδίσσεις

Μέτρο ευαισθησίας: **Χαρακτηριστική C_o ή m_o** (1% A ή 0.0044)

Θεωρητικά κυμαίνεται **$\pm 20\%$** (όρια αποδοχής)

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (AAS)

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗΣ ΜΑΖΑΣ (ή C)

Χαρακτηριστική C_o ή m_o είναι η C ή η m του στοιχείου που δίνει 1% A ή 0.0044

FAAS:

Τα 5 mg/L Fe δίνουν $A=0,260$

$C_o=?$

$A=0,0044$

$$C_o = \frac{5 \times 0,0044}{0,260} = 0,085 \text{ mg / L}$$

ETAAS:

$V_{inj}=20\mu\text{L}$ $C_{sd}=1 \mu\text{g/L Cd}$ $A=0,075$ (s)

Τα 20 pg Cd δίνουν $A=0,075$ (s)

Τα $m_o=?$

$A=0,0044$ (s)

$$m_o = \frac{20 \times 0,0044}{0,075} = 1,17 \text{ pg}$$

ΕΛΕΓΧΟΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ΦΑΑ

1. Μέτρηση λευκού δείγματος:

Ø 1-3 φορές για έλεγχο επιμολύνσεων

Ø 6-10 φορές για εύρεση – έλεγχο LOD οργάνου

2. Μέτρηση πρότυπου διαλύματος 3-5 φορές για εύρεση:

Ø C_o ή m_o

Ø RSD μετρήσεων

**ΌΛΑ ΤΑ ΠΑΡΑΠΑΝΩ ΚΑΤΑΓΡΑΦΟΝΤΑΙ ΣΕ ΕΝΤΥΠΟ
ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ ΦΑΑ**

Άσκηση AAS

Κατά την έναρξη προσδιορισμού Cd με ETAAS γίνονται τα παρακάτω:

Τοποθετείται λυχνία Cd, προθερμαίνεται 20 min, σημειώνεται η ενέργεια (75 μονάδες) και στη συνέχεια μετρούνται λευκό δείγμα (10 φορές) και πρότυπο διάλυμα Cd 1 µg/L (5 φορές). Ο όγκος δείγματος που εισάγεται είναι 20 µL.

Από τα δεδομένα που σας παρέχονται, σχεδιάστε και συμπληρώστε ένα έντυπο καθημερινού ελέγχου φασματομέτρου AA με φούρνο γραφίτη

Διάρκεια ατομικής επεξεργασίας: 20 min

Συζήτηση : 15 min

Άσκηση AAS – Απάντηση

Πρότυπο διάλυμα

Μέση τιμή απορρόφησης των 5 ppb: **0,0834 s**

Τυπική απόκλιση: **0,0027 s**

RSD(%) : **3.24%**

Χαρακτηριστική μάζα

$$m_o = \frac{20 \times 0.0044}{0.0834} = 1.06 \text{ pg}$$

$$[1,20 \pm (20\%) = 1,20 \pm 0,24 \text{ pg}]$$

Άσκηση AAS – Απάντηση

Κλίση

$$b = \frac{0,0834s}{1ppb} = 0,0834s / ppb$$

LOD οργάνου

Μέση απορρόφηση λευκού: **$X_{BL}=0.0003 \text{ s}$**

Τυπική απόκλιση: **$SD_{BL}=0.0022 \text{ s}$**

$X_{BL}+3 SD_{BL}=0.0069 \text{ s}$

$$LOD_{inst} = \frac{X_{BL} + 3SD_{BL}}{b} = 0.083ppb$$

Άσκηση AAS – Απάντηση

Το έντυπο πρέπει να περιλαμβάνει τα παρακάτω πεδία:

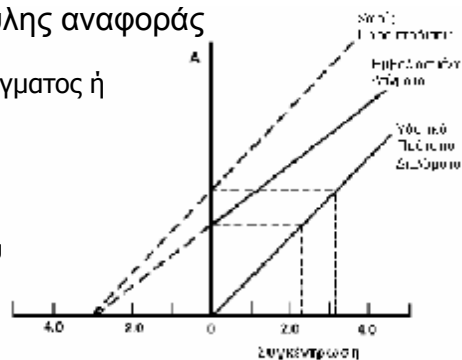
- Τίτλο (Έντυπο καθημερινού ελέγχου ΦΑΑ) – Ελεγχόμενο έγγραφο (?)
- Κωδικό οργάνου
- Ημερομηνία
- Στοιχείο
- Ενέργεια λυχνίας
- Πίεση φιάλης Ar
- Ώρες λειτουργίας
- Μετρήσεις γραφίτη
- Λευκό διαλ. – LOD
- RSD πρότυπου διαλύματος
- Χαρακτηριστική μάζα, m_0 (pg)
- Παρατηρήσεις
- Υπογραφή

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ AAS

- Αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων του διαλύματος (ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα)
- Άλατα ή οργανικοί διαλύτες
- Μεταβολή στην ταχύτητα εκνέφωσης και στη διάμετρο των σωματιδίων του αερολύματος ή/και στην ατομοποίηση.

Μεταβολή στην κλίση καμπύλης αναφοράς

- ✓ Προσαρμογή στη μήτρα του δείγματος ή αραιώση του δείγματος
- ✓ Μέθοδος σταθερών προσθηκών
- ✓ Μέθοδος Εσωτερικού Προτύπου
- ✓ Προσθήκη επιφανειοδραστικών



ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ AAS

Προσαρμογή στη μήτρα του δείγματος (matrix matching):

Σε αυτές τις περιπτώσεις, ο αναλυτής παρασκευάζει τα πρότυπα διαλύματα και τα δείγματα ελέγχου στο ίδιο μέσο (πχ στην ίδια συγκέντρωση οξέος και αλάτων) με τα δείγματα.

Υπάρχει και η δυνατότητα της αραίωσης των δειγμάτων ώστε να προσομοιάσουν τα πρότυπα διαλύματα

Προσοχή πρέπει να δίνεται στην επιμόλυνση του δείγματος κατά την προσαρμογή

Πολλές εφαρμογές μπορούν να χρησιμοποιήσουν CRM κατάλληλη μήτρας για βαθμονόμηση

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ AAS

Προσαρμογή στη μήτρα του δείγματος (matrix matching):

Το είδος και η συγκέντρωση του οξέος έχει μεγάλη επίδραση στην αποτελεσματικότητα της εκνέφωσης, στη θερμοκρασία της φλόγας ή/και στη θερμοκρασία πυρόλυσης και ατομοποίησης.

Πρέπει η συγκέντρωση του οξέος να παρόμοια σε δείγματα και πρότυπα.

Προσαρμογή της μήτρας στο $\pm 1\%$ (ως σχετικό ποσοστό) είναι απαραίτητη για τις πιο απαιτητικές σε ακρίβεια εργασίες (πχ ένα διάλυμα 5% v/v HNO_3 πρέπει να παρασκευάζεται με ακρίβεια $5.00 \pm 0.05\%$).

Το ίδιο ισχύει και για όσα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν στην προετοιμασία του δείγματος

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ AAS

Μέθοδος εσωτερικού προτύπου (internal standard):

Εφαρμόζεται μόνο στα πολυδιαυλικά όργανα!

Αν τα πρότυπα διαλύματα και τα δείγματα έχουν εντελώς διαφορετική σύσταση και είναι δύσκολη ή πολύπλοκη η μήτρα και η προσαρμογή τότε η επόμενη λύση είναι η χρήση εσωτερικού προτύπου.

Προσθήκη ενός κατάλληλου στοιχείου (εσωτερικό πρότυπο, IS) στα πρότυπα διαλύματα, λευκά και άγνωστα δείγματα, **στην ίδια συγκέντρωση**, αν είναι δυνατό από την αρχή της αναλυτικής πορείας

Αναλυτικό σήμα: λόγος σήματος αναλύτη προς σήμα IS

Γενικά απαιτείται πολλές φορές συνδυασμός τεχνικών για την επιτυχή άρση των φυσικών παρεμποδίσεων

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ AAS

Μέθοδος εσωτερικού προτύπου (internal standard):

Η επιτυχής χρήση του IS προϋποθέτει ότι εργαζόμαστε στη **γραμμική περιοχή**. Η συγκέντρωση του IS στα δείγματα και στα πρότυπα πρέπει να δίνει ιδανικά σήμα όσο η συγκέντρωση του αναλύτη στο κεντροειδές της καμπύλης

Επίσης η επιτυχής χρήση του IS προϋποθέτει ότι ο αναλύτης και το IS **μετρούνται** πραγματικά **ταυτόχρονα** (όπως συμβαίνει στα πολυδιαυλικά όργανα με SSDs)

• Αντιστάθμιση τυχαίων και συστηματικών σφαλμάτων:

- Ø Οργανολογική αστάθεια
- Ø Επίδραση μήτρας και της αναλυτικής πορείας

...αν γίνει σωστή επιλογή IS!

ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ

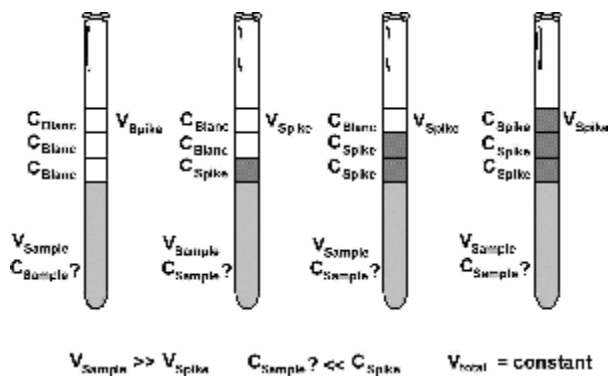
ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ IS:

- Απουσία από το δείγμα
- Διαλυτό τόσο στα δείγματα όσο και στα πρότυπα
- Υψηλής καθαρότητας
- Να μην εμφανίζει φασματικές παρεμβολές:
 - Το IS στις αναλυτικές γραμμές των στοιχείων
 - Οι αναλύτες στη γραμμή του IS
- Να προσομοιάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες του αναλύτη, δηλαδή να έχει παρόμοια θερμοκρασία και αποτελεσματικότητα ατομοποίησης
 - è Παρόμοια ευαισθησία

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ AAS

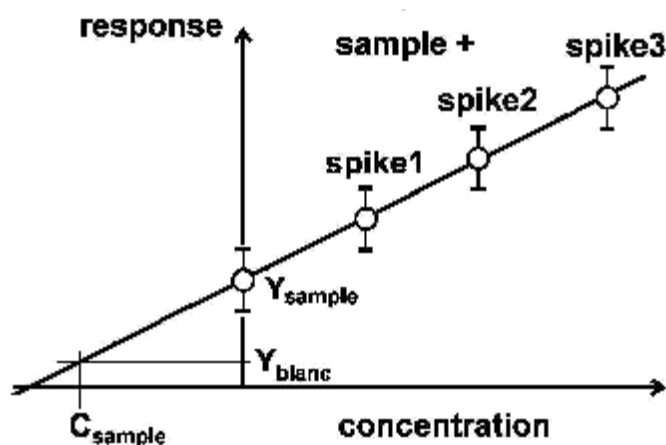
Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας
(standard addition method):

Προσθήκη αναλύτη κατ' αύξουσα ποσότητα σε σταθερό τελικό όγκο



ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ AAS

Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας
(standard addition method):



Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας

Η συγκέντρωση στο άγνωστο δείγμα προκύπτει από την προέκταση της καμπύλης σταθερών προσθηκών:

Αν $Y = A + BX$ και $Y=0$, τότε η άγνωστη $C_{\text{sample}} = |-A|/B$

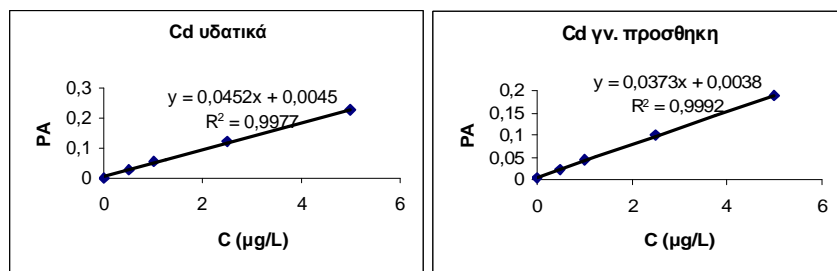
Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται όταν η μήτρα των δειγμάτων ποικίλει σημαντικά. Αυτή η τεχνική είναι επίσης χρήσιμη για την επιβεβαίωση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου εσωτερικού προτύπου (όταν εφαρμόζεται). Είναι σχετικά χρονοβόρος τεχνική. Ωστόσο για εντελώς άγνωστης μήτρας δείγμα, μπορεί να είναι και η πιο γρήγορη μέθοδος.

Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας

Πρέπει να προσέχουμε τα εξής:

- Να εργαζόμαστε στη γραμμική περιοχή
- Αρχικά πρέπει να εκτελέσουμε μια ημιποσοτική μέτρηση ώστε να γνωρίζουμε περίπου τη συγκέντρωση του αναλύτη στο άγνωστο δείγμα (C_x)
- Συνήθως προσθέτουμε 0,5x, 1x, 2x, 3x,... της C_x
- Να προσθέτουμε μικρούς όγκους εμβολιασμού (πχ 100 μ L)
- Η μέθοδος αυτή δε διορθώνει την πιθανή ολίσθηση του οργάνου. Απαιτεί ακριβή διόρθωση του υποβάθρου. Καλό είναι όταν εφαρμόζεται σε εντελώς άγνωστα δείγματα να εκτελείται σε δύο μήκη κύματος του αναλύτη (αν υπάρχουν) και να συγκρίνονται τα αποτελέσματα.

Καμπύλη αναφοράς Cd 228,8 nm



	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%
Intercept	0,004466	0,0032	1,39551	0,257218	-0,00572	0,014652
X Variable 1	0,045163	0,001255	35,97745	4,72E-05	0,041168	0,049158

	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%
Intercept	0,003806	0,001592	2,389909	0,096749	-0,00126	0,008873
X Variable 1	0,037297	0,000625	59,71687	1,03E-05	0,035309	0,039285

Εσωτερικός έλεγχος AAS:

- Καμπύλη αναφοράς – σταθερότητα κλίσης
- Λευκά δείγματα που έχουν υποστεί την αναλυτική πορεία
- Δείγματα ελέγχου ποιότητας (σε κάθε σειρά μετρήσεων)
- CRMs
- Εμβολιασμένα δείγματα
- Τεκμηρίωση

Συντήρηση AAS:

- Ευθυγράμμιση και καθαρισμό οπτικών – Ετήσια

FAAS:

- καθαρισμός καυστήρα και εκνεφωτή

ETAAS:

- Έλεγχος κατάστασης γραφίτη – καθαρισμός
- Έλεγχος κυλίνδρων επαφής – αντικατάσταση
- Έλεγχος ρύγχους αυτόματου δειγματολήπτη – επαναληψιμότητα και γραμμικότητα έκχυσης όγκου

Σύγκριση τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας

Flame AAS:

- Υψηλή εκλεκτικότητα
- Ευκολία χειρισμού
- Χαμηλού κόστους
- RSDs 0.3-1%
- Μόνο υγρά δ/τα

ICP OES:

- Υψηλή θερμοκρασία πλάσματος, προσδιορισμός «δύσκολων» στοιχείων
- Πολυστοιχειακή
- Μεγάλη δυναμική περιοχή
- RSDs 0.5-2%
- Ασφαλής, ταχεία και εύκολη ανάλυση
- Φασματικές παρεμποδίσεις

GF AAS:

- Υψηλή εκλεκτικότητα
- Χαμηλά όρια ανίχνευσης
- Στερεά δείγματα
- Χημικές παρεμποδίσεις
- Αργή τεχνική

ICP MS:

- Χαμηλότερα όρια ανίχνευσης
- Μεγάλη δυναμική περιοχή
- Πολυστοιχειακή
- Ταχεία ημιποσοτική ανάλυση
- Ισοτοπική ανάλυση
- Απλότητα φάσματος
- Ισοβαρικές παρεμποδίσεις
- Υψηλό κόστος