



Εργαστήριο Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης

ΑΣΚΗΣΗ 2

ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ

Σκοπός της άσκησης

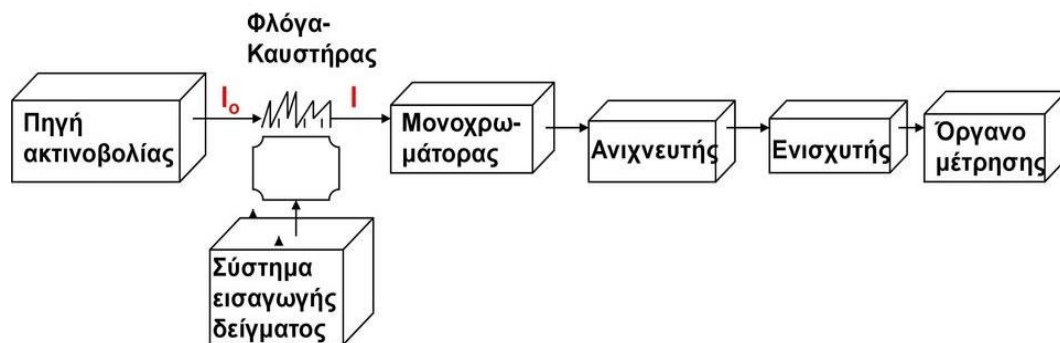
Σκοπός της άσκησης είναι να πραγματοποιηθούν μετρήσεις στο όργανο ατομικής απορρόφησης και να εξοικειωθούν οι φοιτητές με την λειτουργία του. Σε ένα δείγμα με γνωστή συγκέντρωση χαλκού μετριέται η απομάκρυνση αυτού με προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, με χρόνο επαφής την μισή ώρα.

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οργανολογία φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Atomic absorption Spectroscopy, AAS)

Στην φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης τα μόρια του δείγματος δίστανται σε άτομα και παρατηρούμε μόνο ατομικά φάσματα. Για την ατομοποίηση του δείγματος προσφέρεται άμεσα θερμότητα με τη βοήθεια φλόγας ή φούρνου γραφίτη. Τα άτομα βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση και απορροφούν την ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος, που προέρχεται από κατάλληλη, εξειδικευμένη για κάθε στοιχείο, πηγή φωτός. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης (νόμος Beer-Lambert) και με βάση αυτήν την αρχή παίρνουμε ποσοτικά αποτελέσματα.

Όπως φαίνεται και στο ακόλουθο σχήμα, ένα φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά στοιχεία:



1. Πηγή ακτινοβολίας.
2. Τμήμα ατομοποίησης του δείγματος (φλόγα ή φούρνο).
3. Μονοχρωμάτορα.
4. Ανιχνευτή.
5. Ενισχυτή.
6. Καταγραφικό.

Πηγή ακτινοβολίας

Στην AAS δεν χρησιμοποιείται η ίδια πηγή ακτινοβολίας για την ανάλυση όλων των στοιχείων, όπως στη φασματοφωτομετρία UV-Vis και IR, αλλά η πηγή ακτινοβολίας αλλάζει ανάλογα με το προσδιοριζόμενο στοιχείο. Οι πηγές ακτινοβολίας που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι οι ακόλουθες:

1. Καθοδικές λυχνίες ή λάμπες κοίλης καθόδου.
2. Λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια.

Διατάξεις ατομοποίησης του δείγματος

Για την ατομοποίηση του δείγματος χρησιμοποιείται είτε φλόγα, είτε φούρνος γραφίτη.

Φλόγα

Η επιλογή του καυσίμου και του οξειδωτικού για την παραγωγή φλόγας εξαρτάται από την απαιτούμενη θερμοκρασία για την ατομοποίηση του δείγματος. Ανάλογα με το στοιχείο που θέλουμε να προσδιορίσουμε βρίσκουμε την κατάλληλη θερμοκρασία που θα πρέπει να έχει η φλόγα κι επιλέγουμε τον κατάλληλο συνδυασμό για το καύσιμο και το οξειδωτικό. Ως καύσιμα χρησιμοποιούνται το προπάνιο, το ακετυλένιο και το υδρογόνο, ενώ ως οξειδωτικά χρησιμοποιούνται ο αέρας, το οξυγόνο και το υποξείδιο του αζώτου.

Φούρνος γραφίτη

Το βασικό μειονέκτημα της ατομοποίησης με φλόγα είναι ότι ατομοποιείται μόνο το 10% περίπου του δείγματος, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ευαισθησία της ανάλυσης. Για το λόγο αυτό, και ιδιαίτερα για την ανάλυση μικρών ποσοτήτων δειγμάτων (στερεών και υγρών) που περιέχουν ιχνοστοιχεία, αναπτύχθηκε η μέθοδος της ατομοποίησης με φούρνο γραφίτη. Το δείγμα εισάγεται σε ένα σωλήνα από γραφίτη, ο οποίος θερμαίνεται με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος. Η θερμοκρασία φτάνει μέχρι τους 3000 °C, οπότε το δείγμα υφίσταται σταδιακά ξήρανση (100 °C), αποτέφρωση (400-1000 °C) και τέλος ατομοποίηση (1400-3000 °C).

Μονοχρωμάτορας

Η θέση του μονοχρωμάτορα είναι απαραίτητη μετά την φλόγα και πριν τον ανιχνευτή. Οι φλόγες εκπέμπουν φως το οποίο πρέπει να αφαιρείται από το σήμα. Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από πρίσμα ή φράγμα, επιτρέποντας τη δίοδο μόνο της επιθυμητής ακτινοβολίας.

Ανιχνευτής

Ο Ανιχνευτής είναι ένας απλός φωτοπολλαπλασιαστής που μετατρέπει τη ροή φωτονίων σε ηλεκτρικούς παλμούς οι οποίοι στη συνέχεια ενισχύονται από ένα ηλεκτρικό πεδίο και προκαλούν εκπομπή άλλων ηλεκτρονίων καθώς προσκρούουν σε άλλη επιφάνεια.

Ενισχυτής

Ένα ηλεκτρικό κύκλωμα που ενισχύει το σήμα που δίνει ο ανιχνευτής, ώστε να είναι δυνατή η μέτρηση του.

Καταγραφικό

Μια συσκευή που καταγράφει το σήμα. Αυτή μπορεί να είναι μια απλή οθόνη πάνω στο όργανο, ένας εκτυπωτής ή ακόμα και ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής με το αντίστοιχο λογισμικό.

Παρεμβολές στην ατομική απορρόφηση

Η παρουσία και άλλων ουσιών στο δείγμα, εκτός από το στοιχείο που θέλουμε να μετρήσουμε, μπορεί να έχει ως συνέπεια παρεμβολές, οι οποίες, αν δε ληφθούν υπόψη, οδηγούν σε σφάλματα στις μετρήσεις. Οι παρεμβολές είναι:

1. Απορρόφηση υποστρώματος ή βασική απορρόφηση. Τα φάσματα εκπομπής από φλόγα υπόκεινται σε μια συνεχή ακτινοβολία υποστρώματος, που προέρχεται από την ίδια τη φλόγα ή από τα υπάρχοντα μοριακά είδη. Στη φασματοσκοπία εκπομπής πρέπει να λάβουμε υπόψη μας αυτό το υπόστρωμα, όταν η ένταση εκπομπής του στοιχείου που μας ενδιαφέρει είναι σχετικά χαμηλή. Η διόρθωση της παρεμβολής υποστρώματος στην AAS γίνεται με λάμπα υδρογόνου ή δευτερίου, που εκπέμπει συνεχές φάσμα στα 190 έως 320 nm.
2. Παρεμβολές μητρών. Οι παρεμβολές αυτές προκύπτουν όταν τα φυσικά χαρακτηριστικά του διαλύματος του δείγματος (π.χ. ιξώδες) διαφέρουν σημαντικά από αυτά των πρότυπων διαλυμάτων. Γι' αυτό θα πρέπει να χρησιμοποιούν οι ίδιοι διαλύτες για τα πρότυπα και το δείγμα.
3. Χημικές παρεμβολές. Οι παρεμβολές αυτές επηρεάζουν τις ισορροπίες εξάτμισης και διάστασης του δείγματος και συμβαίνουν όταν το προς προσδιορισμό στοιχείο ενώνεται με άλλο ιόν του διαλύματος και σχηματίζει μια ένωση που δύσκολα διίσταται ή ατομοποιείται.
4. Θερμοκρασία φλόγας. Κάθε μεταβολή θερμοκρασίας στη φλόγα επηρεάζει την ένταση της εκπομπής ή της απορρόφησης.

Προσρόφηση

Προσρόφηση είναι η ιδιότητα που παρουσιάζουν κάποιες χημικές ουσίες να δεσμεύουν στην επιφάνειά τους κάποια άλλη ουσία. Προσρόφηση είναι η προσκόλληση ατόμων, ιόντων ή μορίων ενός αερίου, υγρού, ή διαλυμένου στερεού σε μία επιφάνεια. Η διεργασία αυτή δημιουργεί έναν υμένα του προσροφόμενου υλικού στην επιφάνεια του μέσου που προσροφά.

Η διεργασία αυτή διαφέρει από την απορρόφηση, στην οποία ένα υγρό διαπερνά ένα υγρό ή ένα στερεό ή διαλύεται σε αυτό. Η προσρόφηση είναι μια διεργασία που επιτελείται στην επιφάνεια, ενώ η απορρόφηση αφορά σε στο σύνολο του όγκου του υλικού.

Προσροφητική ικανότητα

Η ικανότητα ενός προσροφητικού μέσου για την προσρόφηση μίας ουσίας μετριέται από την ποσότητα της ουσίας που προσροφάται (σε mg) ανά γραμμάριο προσροφητικού μέσου (ξηρού).

Θα πρέπει να γίνει η επισήμανση ότι η προσροφητική ικανότητα εξαρτάται από πλήθος παραγόντων, όπως η θερμοκρασία, το pH, η αρχική συγκέντρωση της ουσίας που προσροφάται, ο χρόνος επαφής, το μέγεθος των σωματιδίων του προσροφητικού μέσου κ.ά.

Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας είναι παρόμοιος με τον απλό άνθρακα, τον οποίο μπορούμε να παράγουμε από τύρφη, μπαμπού, κάρβουνο, ξύλο, πριονίδι, φλοιό καρύδας, πυρήνες ελιάς αλλά και από πετρέλαιο. Η βασική διαφορά τους είναι ότι ο ενεργός άνθρακας έχει διαφορετικό τρόπο επεξεργασίας καθώς για να παραχθεί πρέπει να θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον και σε κενό αέρα. Έτσι αποκτά μία εξαιρετικά πορώδη επιφάνεια και μπορεί να δεσμεύει διάφορες ουσίες που έρχονται σε επαφή με αυτόν, σε υγρή ή και αέρια μορφή και σε ποσότητες πολλαπλάσιες από το βάρος του.

Ο ενεργός άνθρακας είναι από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα προσροφητικά μέσα και βρίσκει πολλές περιβαλλοντικές εφαρμογές στην απομάκρυνση ρύπων από τον αέρα ή το νερό, τόσο στο πεδίο όσο και σε βιομηχανικές διεργασίες. Η πιο γνωστή από αυτές είναι η διήθηση του πόσιμου νερού σε φίλτρα ενεργού άνθρακα. Τα περισσότερα οικιακά φίλτρα νερού χρησιμοποιούν ενεργό άνθρακα.

Β.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Απαιτούμενα σκεύη/όργανα

- Πλαστικά βιδωτά φιαλίδια, τύπου Falcon, 50mL
- Πλαστικές σύριγγες, 10mL
- Σιφώνια, 10mL
- Ογκομετρικές φιάλες, 10mL
- Ποτήρια ζέσεως, 250mL
- Φίλτρα τύπου μεμβράνης, 0,45μm
- Πλαστικοί δοκιμαστικοί σωλήνες
- Βάση στήριξης δοκιμαστικών σωλήνων
- Τράπεζα ανάδευσης
- Όργανο ατομικής απορρόφησης

Σημείωση: Όλα τα γυάλινα και πλαστικά σκεύη που χρησιμοποιούνται έχουν πλυθεί με νιτρικό οξύ HNO_3 5% v/v (τα πλαστικά πρέπει να παραμείνουν στο νιτρικό οξύ για 24ώρες, ενώ τα γυάλινα για 1-2 ώρες). Κατόπιν ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και στεγνώνονται. Ο λόγος της έκπλυσης με νιτρικό οξύ είναι η απομάκρυνση ουσιών που μπορεί να υπάρχουν στα τοιχώματα των δοχείων μας και μπορεί να προκαλέσουν σφάλμα στην μέτρηση. Κατά τη χρήση του νιτρικού οξέος χρειάζεται προσοχή, είναι απαραίτητα τα γάντια και η χρήση απαγωγού εστίας.

Πειραματική διαδικασία

A. Προετοιμασία δείγματος

- Σε ένα πλαστικό βιδωτό φιαλίδιο (A) προσθέτουμε 20mL από το διάλυμα με συγκέντρωση Cu 10mg/L και κλείνουμε καλά το καπάκι.
- Ζυγίζουμε 0,5g ενεργού άνθρακα και τα τοποθετούμε σε ένα δεύτερο φιαλίδιο (B).
- Προσθέτουμε 20mL από το διάλυμα με συγκέντρωση Cu 10mg/L και κλείνουμε καλά το καπάκι.
- Τοποθετούμε και τα δύο φιαλίδια στην τράπεζα ανάδευσης για μισή ώρα σε συχνότητα ανάδευσης 320rpm.
- Ανοίγουμε το φιαλίδιο (A), παίρνουμε με σιφώνι 2,5mL και τα αραιώνουμε στα 10mL σε κατάλληλη ογκομετρική φιάλη. Η αραιώση γίνεται με νιτρικό οξύ 1% v/v.
- Τοποθετούμε το αραιωμένο διάλυμα σε δοκιμαστικό σωλήνα (A'), για να μετρηθεί στο όργανο ατομικής απορρόφησης. Από την μέτρηση αυτή,

λαμβάνοντας υπόψην και την αραίωση που έγινε, θα πάρουμε την αρχική συγκέντρωση, $C_{αρχ}$, του διαλύματος σε Cu.

- Ανοίγουμε προσεκτικά το φιαλίδιο (B) και με μια σύριγγα τραβάμε το υγρό.
- Τοποθετούμε έναν δοκιμαστικό σωλήνα στην βάση στήριξης και ένα φίλτρο τύπου μεμβράνης 0,45μm στην άκρη της σύριγγας και κάνουμε διήθηση του περιεχομένου της σύριγγας, ρίχνοντας το διήθημα στον δοκιμαστικό σωλήνα. Η διήθηση είναι απαραίτητη, καθώς τα δείγματα που μετράμε δεν πρέπει να περιέχουν αιωρούμενα στερεά. Τα τελευταία μπορεί να προκαλέσουν πρόβλημα στην μέτρηση φράζοντας το σωληνάκι αναρρόφησης του δείγματος.
- Από αυτό το διήθημα παίρνουμε 2,5mL και τα αραιώνουμε στα 10mL. Η αραίωση γίνεται με νιτρικό οξύ 1% v/v.
- Τοποθετούμε το αραιωμένο διάλυμα σε νέο δοκιμαστικό σωλήνα (B'), για να μετρηθεί στο όργανο ατομικής απορρόφησης. Από την μέτρηση αυτή, λαμβάνοντας υπόψην και την αραίωση που έγινε, θα πάρουμε την τελική συγκέντρωση, $C_{τελ}$, του διαλύματος σε Cu, μετά την προσρόφηση του Cu στον ενεργό άνθρακα.

B. Καμπύλη βαθμονόμησης

Για την πραγματοποίηση μετρήσεων στην ατομική απορρόφηση απαιτείται η δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης. Από αρχικό πρότυπο του εμπορίου με συγκέντρωση Cu 1000mg/L παρασκευάζεται αρχικά με αραίωση πρότυπο Cu 10mg/L κι έπειτα με κατάλληλες αραιώσεις 4 πρότυπα Cu με συγκεντρώσεις **0,5, 1, 2, 5 mg/L**. Σε όλες τις αραιώσεις χρησιμοποιείται ως διαλύτης νιτρικό οξύ συγκέντρωσης 1% v/v. Στην περιοχή των παραπάνω συγκεντρώσεων Cu η συσχέτιση μεταξύ συγκέντρωσης και απορρόφησης είναι γραμμική (ισχύει ο νόμος Beer-Lambert).

Γ. Μέτρηση δειγμάτων

Αφού κατασκευαστεί η καμπύλη βαθμονόμησης κάθε ομάδα μετράει τα δείγματα στους δύο δοκιμαστικούς σωλήνες (A') και (B'). Η κάθε μέτρηση επαναλαμβάνεται δύο φορές. Κάθε ομάδα σημειώνει και τα αποτελέσματα της άλλης ομάδας με την οποία εκτελούν μαζί το πείραμα. Σημειώνεται ότι ως τυφλό διάλυμα πρέπει να χρησιμοποιηθεί το διάλυμα με το οποίο έγιναν όλες οι αραιώσεις των δειγμάτων, δηλαδή νιτρικό οξύ συγκέντρωσης 1% v/v

Σημείωση: Στις μετρήσεις μετάλλων το pH πρέπει να είναι χαμηλό για να εξασφαλίζεται ότι αυτά θα είναι σε ελεύθερη μορφή στο διάλυμα. Σε υψηλό pH δημιουργούνται υδροξειδία των μετάλλων τα οποία κατακρημνίζονται. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος που όλα τα διαλύματα που χρησιμοποιούμε, τόσο τα πρότυπα όσο και τα δείγματα, έχουν παρασκευαστεί με νιτρικό οξύ.

Διαδικασία μετρήσεων

Το όργανο ατομικής απορρόφησης που χρησιμοποιείται είναι το AA-6800 της εταιρείας Shimadzu, με αυτόματο δειγματολήπτη ASC-6100, το οποίο διαθέτει τόσο σύστημα φλόγας όσο και φούρνου γραφίτη. Στις μετρήσεις που κάνουμε χρησιμοποιούμε φλόγα αέρα/ακετυλενίου.



Με το άνοιγμα του οργάνου πραγματοποιούνται από τον χρήστη κάποιοι έλεγχοι για την καλή λειτουργία του, ρυθμίζονται οι παροχές του καυσίμου (ακετυλένιο) και του οξειδωτικού (αέρας) και γίνεται από το όργανο έλεγχος διαρροών.

Θα πρέπει κατόπιν, ακολουθώντας τις οδηγίες που δίνονται στο εργαστήριο, να δημιουργηθεί, με την βοήθεια του λογισμικού του οργάνου, ένα πρόγραμμα για τις μετρήσεις που θα γίνουν. Γίνεται η επιλογή του στοιχείου που θα μετρηθεί (χαλκός), οπότε το όργανο θα χρησιμοποιήσει την αντίστοιχη καθοδική λυχνία που είναι τοποθετημένη σε αυτό, η οποία εκπέμπει ακτινοβολία μήκους κύματος 324,75 nm. Πρέπει επίσης να γίνει επιλογή της μεθόδου της φλόγας και της χρήσης αυτόματου δειγματολήπτη. Έπειτα, στο κατάλληλο μενού του προγράμματος, δηλώνουμε τα στοιχεία της καμπύλης βαθμονόμησης, δηλαδή των αριθμό των προτύπων και τις συγκεντρώσεις τους, καθώς και τη θέση κάθε προτύπου στον αυτόματο δειγματολήπτη. Επίσης δηλώνουμε ότι η καμπύλη βαθμονόμησης είναι 1^{ης} τάξης (γραμμική). Τέλος, στο μενού που αφορά τις μετρήσεις των άγνωστων δειγμάτων δηλώνουμε τον αριθμό και την ταυτότητα των δειγμάτων που θα μετρήσουμε, καθώς και την θέση του καθενός στον αυτόματο δειγματολήπτη.

Αφού γίνει σύνδεση με το όργανο και σταλούν σε αυτό οι παράμετροι που ρυθμίστηκαν, ανάβουμε την φλόγα πατώντας το κουμπί IGNITE. Ταυτόχρονα ανοίγουμε τον απορροφητήρα που υπάρχει πάνω από την φλόγα κι εξασφαλίζει απαγωγή των αερίων που δημιουργούνται κατά την διάρκεια των μετρήσεων. Έπειτα πατώντας στο πρόγραμμα το START, πραγματοποιούνται με την σειρά οι μετρήσεις και λαμβάνουμε πρώτα τις απορροφήσεις για τα πρότυπα διαλύματα με τα οποία βαθμονομούμε, καθώς και την καμπύλη βαθμονόμησης, κι έπειτα τις μετρήσεις των δειγμάτων μας.

ΑΝΑΦΟΡΑ

Βάρος ενεργού άνθρακα: $w = \text{_____g}$

Όγκος διαλύματος 10ppm $V = \text{_____mL}$

Καμπύλη βαθμονόμησης

Συγκέντρωση προτύπου διαλύματος Cu (mg/L)	Απορρόφηση
0,5	
1	
2	
5	

Μέτρησεις δειγμάτων

Ομάδα	Δείγμα	Συγκέντρωση Cu (mg/L) (αραίωση 1/4)	Συγκέντρωση Cu (mg/L) (πριν την αραίωση)
Ομάδα 1η	A'		
	A'		
	B'		
	B'		
Ομάδα 2η	A'		
	A'		
	B'		
	B'		

Υπολογισμοί

Μέσος όρος $C_{\text{αρχ}}$: _____mg/L

Μέσος όρος $C_{\text{τελ}}$: _____mg/L

Μάζα Cu στο αρχικό διάλυμα: $V \cdot C_{\text{αρχ}} = \text{_____mg}$

Μάζα Cu στο τελικό διάλυμα: $V \cdot C_{\text{τελ}} = \text{_____mg}$

Μάζα Cu που προσροφήθηκε στον ενεργό άνθρακα: _____mg

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Το αρχικό διάλυμα 10mg/L Cu που χρησιμοποιούμε παρασκευάστηκε με την διάλυση 0,038g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ένυδρος νιτρικός χαλκός) σε νιτρικό οξύ 1% v/v σε τελικό όγκο διαλύματος 1 L. Κάντε τους κατάλληλους υπολογισμούς για να επιβεβαιώσετε ότι είναι σωστή η συγκέντρωσή του.
2. Να κάνετε τους υπολογισμούς που χρειάζονται για να παρασκευάσουμε τα 4 πρότυπα για την καμπύλη βαθμονόμησης. Το αρχικό μας πρότυπο έχει συγκέντρωση 1000mg/L και φτιάχνουμε αρχικά πρότυπο 10mg/L κι έπειτα από αυτό τα 4 πρότυπα. Όλες οι ογκομετρικές φιάλες που χρησιμοποιούμε για τις αραιώσεις έχουν όγκο 100mL.
3. Από τις τιμές απορρόφησης των 4 προτύπων που χρησιμοποιήθηκαν κατασκευάστε την καμπύλη βαθμονόμησης στο excel και αξιολογήστε την γραμμικότητά της και το πόσο αξιόπιστη μπορεί να είναι για τις μετρήσεις μας.
4. Υπολογίστε την προσροφητική ικανότητα που έχει ο ενεργός άνθρακας για τις συνθήκες του πειράματος που πραγματοποιήθηκε.
5. Εξηγήστε για ποιον λόγο μας ενδιαφέρει η απομάκρυνση του χαλκού από κάποιο απόβλητο.
6. Στο φασματοφωτόμετρο UV-VIS, που χρησιμοποιήθηκε στην Άσκηση 1, ο μονοχρωμάτορας βρισκόταν πριν την κυψελίδα με το δείγμα, ενώ στην ατομική απορρόφηση ο μονοχρωμάτορας βρίσκεται μετά την φλόγα, πάνω στην οποία ψεκάζεται το δείγμα. Ποιος είναι ο λόγος για αυτήν την διαφορά; Θα είχε νόημα η ύπαρξη μονοχρωμάτορα πριν από την φλόγα;