

Κεφάλαιο 20: Φασματοφωτόμετρα

Ενόργανη Χημική Ανάλυση (ΜΠ 212)

Καθ. Έλια Ψυλλάκη

Εργαστήριο Υδατικής Χημείας
Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος
Πολυτεχνείο Κρήτης

Γραφείο διδάσκουσας: Κ1.102

Τηλ: 2821037810

email: epsillakis@tuc.gr

Φασματοφωτόμετρα

Κεφάλαιο 20

Περίγραμμα κεφαλαίου

- Section 20-1 Λυχνίες και λέιζερ: Πηγές φωτός
- Section 20-2 Μονοχρώματες
- Section 20-3 Ανιχνευτές
- ~~• Section 20-4 Οπτικοί αισθητήρες~~
- ~~• Section 20-5 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier~~
- ~~• Section 20-6 Αντιμετωπίζοντας τον θόρυβο~~

UV-VIS

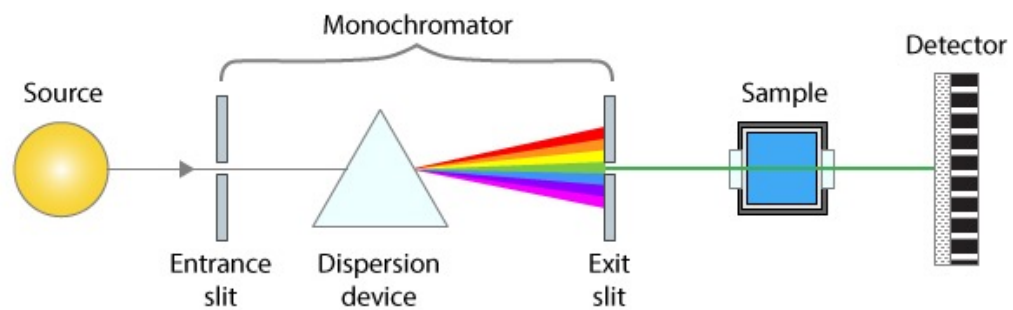


Figure 1: Conventional spectrophotometer.

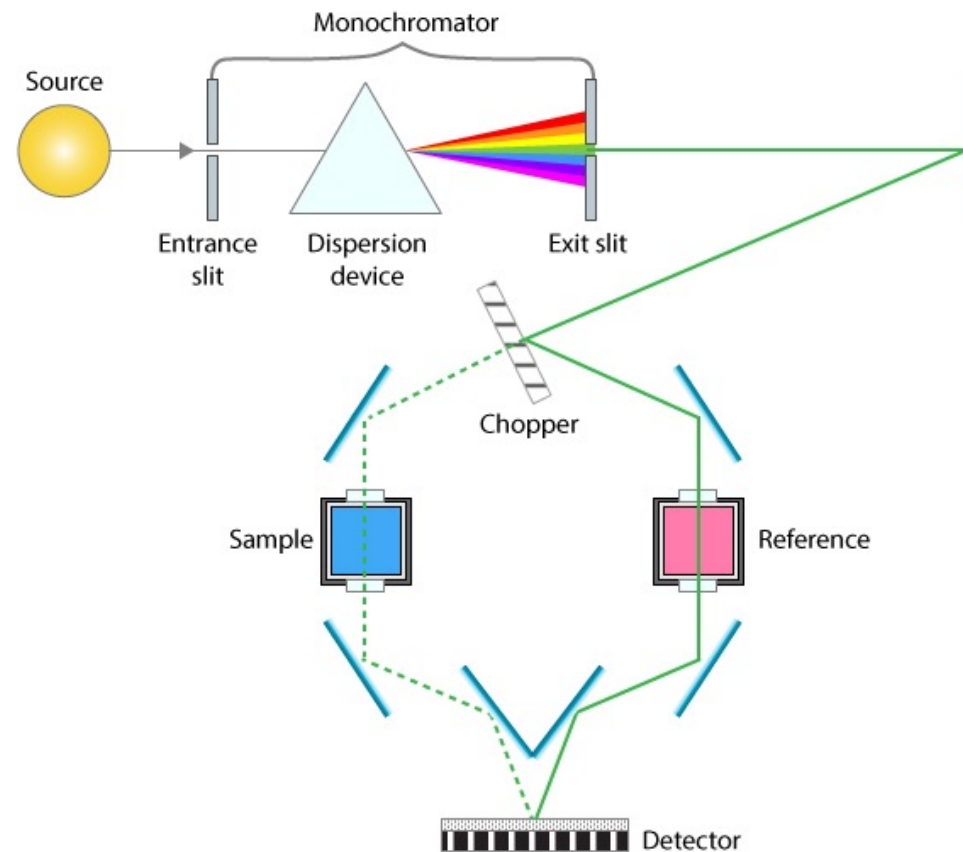
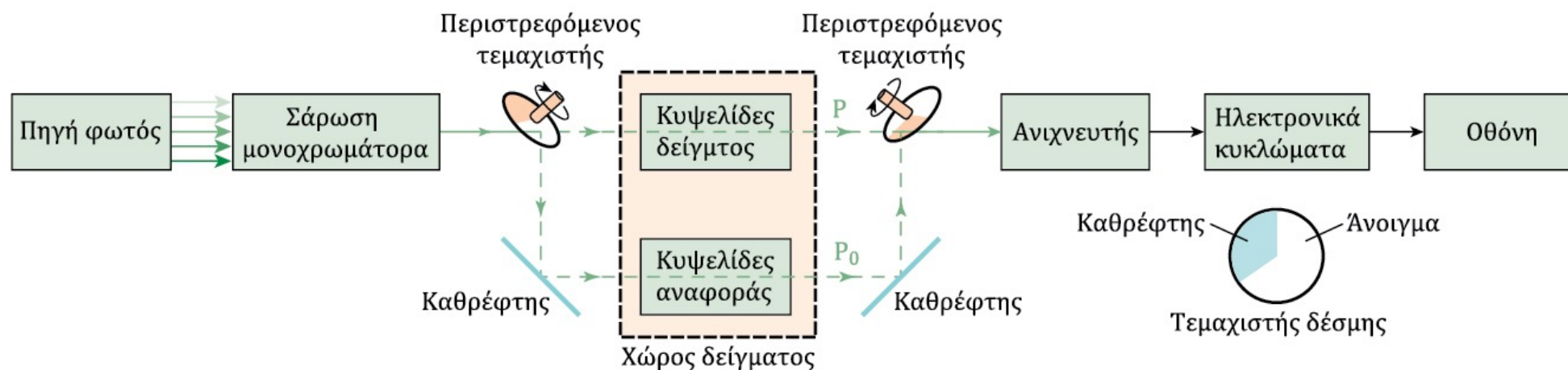


Figure 2: Dual beam spectrophotometer.

Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης



ΕΙΚΟΝΑ 20-1 Σχηματικό διάγραμμα ενός φασματοφωτομέτρου διπλής δέσμης. Η εισερχόμενη ακτίνα φωτός διέρχεται εναλλάξ μέσω της κυψελίδας του δείγματος και της κυψελίδας αναφοράς με τη βοήθεια του τεμαχιστή δέσμης.

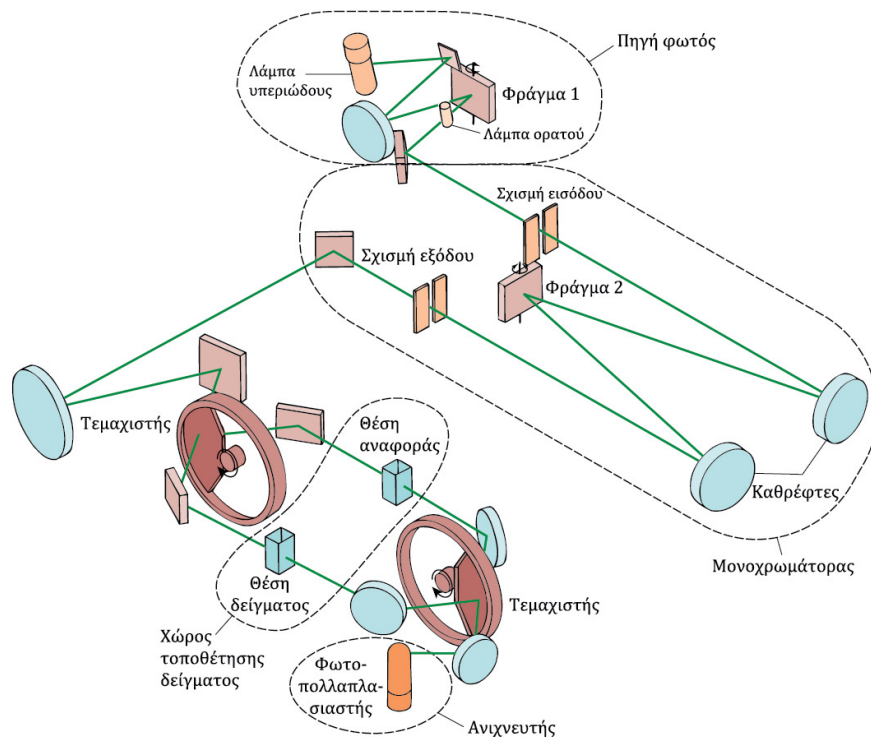
Ένα φασματοφωτόμετρο **διπλής δέσμης** επιτρέπει σχεδόν σύγχρονη μέτρηση του δείγματος και της αναφοράς.

Το φως χωρίζεται σε δύο δέσμες

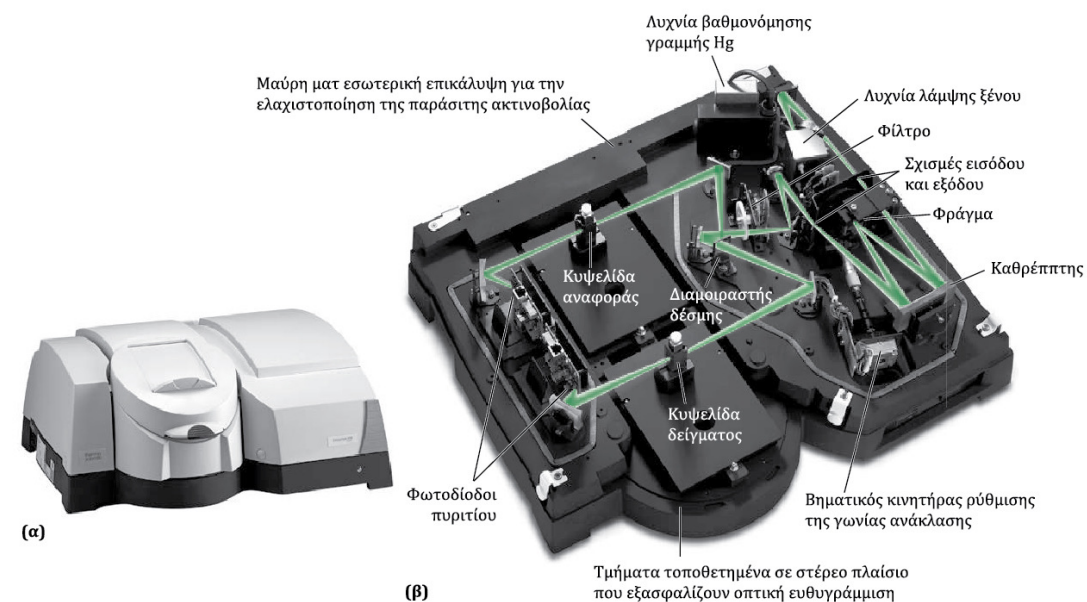
- Η δέσμη που διέρχεται από το δείγμα στον ανιχνευτή αντιπροσωπεύει την ένταση ακτινοβολίας P .
- Η δέσμη που περνά μέσω της κυψελίδας αναφοράς (λευκό) στον ανιχνευτή μετράει την P_0 .

Το όργανο μετρά και συγκρίνει αυτόματα τις τιμές P και P_0 και υπολογίζει τη διαπερατότητα και την απορρόφηση.

Το φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους διπλής δέσμης

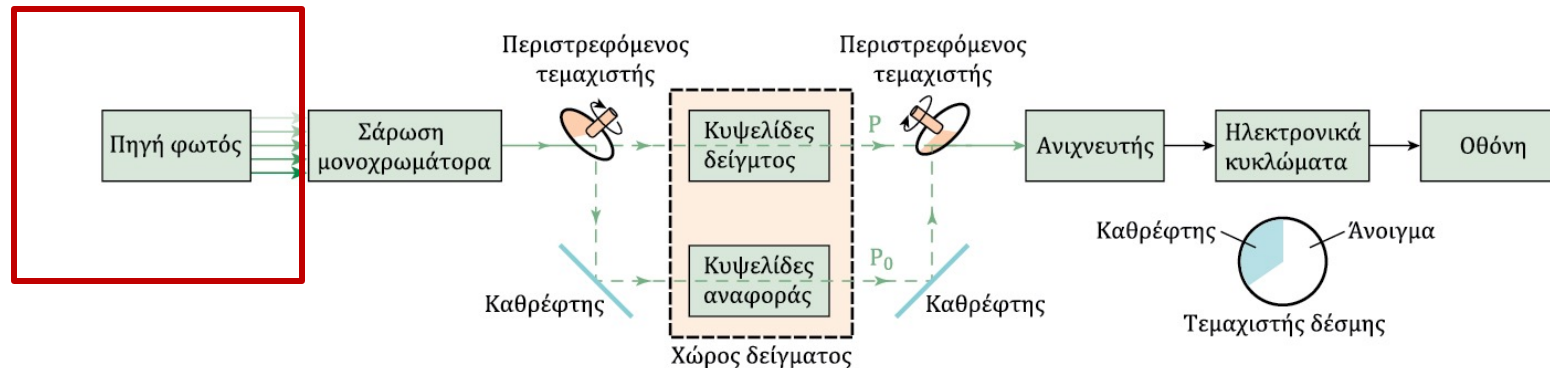


ΕΙΚΟΝΑ 20-2 Οπτική ακολουθία στο φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους διπλής δέσμης Agilent Cary 300. Ένας περιστρεφόμενος τεμαχιστής δέσμη περνά την προσπίπτουσα ακτίνα εναλλάξ μέσω της κυψελίδας δείγματος και της κυψελίδας αναφοράς. Ένας δεύτερος περιστρεφόμενος τεμαχιστής κατευθύνει εναλλάξ το φως που διαπερνά από κάθε κυψελίδα στον φωτοανιχνευτή. [Πληροφορία από Agilent Technologies Inc., Victoria, Australia].



ΕΙΚΟΝΑ 20-3 (α) Το φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους διπλής δέσμης Thermo Scientific Evolution 350. **(β)** Οπτική ακολουθία στο μοντέλο Evolution 350. Φαίνεται επίσης η διάταξη των επιμέρους τμημάτων του οργάνου, και η διαδρομή του φωτός επισημαίνεται με χρώμα. Ένας διαμοιραστής δέσμης οδηγεί ένα μέρος του προσπίπτοντος φωτός στις κυψέλιδες δείγματος και αναφοράς. [© Ευγενική παραχώρηση από Thermo Fisher Scientific, Madison, WI].

20-1 Λυχνίες και λέιζερ: Πηγές φωτός

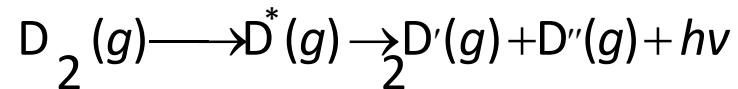


ΕΙΚΟΝΑ 20-1 Σχηματικό διάγραμμα ενός φασματοφωτομέτρου διπλής δέσμης. Η εισερχόμενη ακτίνα φωτός διέρχεται εναλλάξ μέσω της κυψελίδας του δείγματος και της κυψελίδας αναφοράς με τη βοήθεια του τεμαχιστή δέσμης.

Πηγές φωτός: Πηγές τόξου

Οι πηγές τόξου παρέχουν συνεχή εκπομπή —κυρίως υπεριώδη ακτινοβολία— από ηλεκτρική εκκένωση μέσω ενός ιοντισμένου αερίου

Στην υπεριώδη φασματοσκοπία χρησιμοποιείται, συνήθως, μια **λυχνία τόξου Δευτερίου** στην οποία μια ελεγχόμενη ηλεκτρική εκκένωση προκαλεί τη διάσπαση του D_2 και την εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας από **110 έως 400 nm**



Σε μια **λυχνία τόξου Ξένου**, μια ηλεκτρική εκκένωση σε **αέριο Xe** παρέχει έντονη συνεχή εκπομπή από **175 έως 1000 nm**.

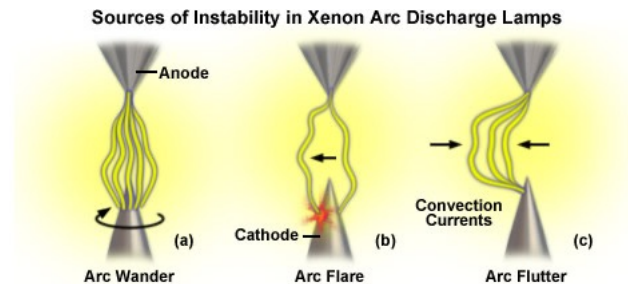
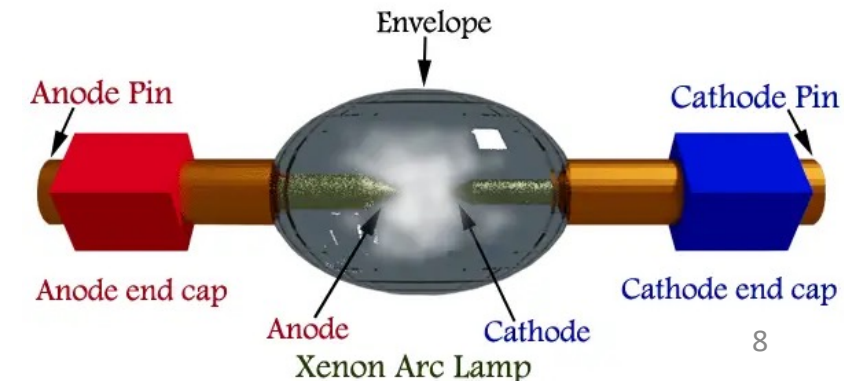


Figure 3
ΜΠ212-Ενόργανη Χημική Ανάλυση-Κεφάλαιο 20

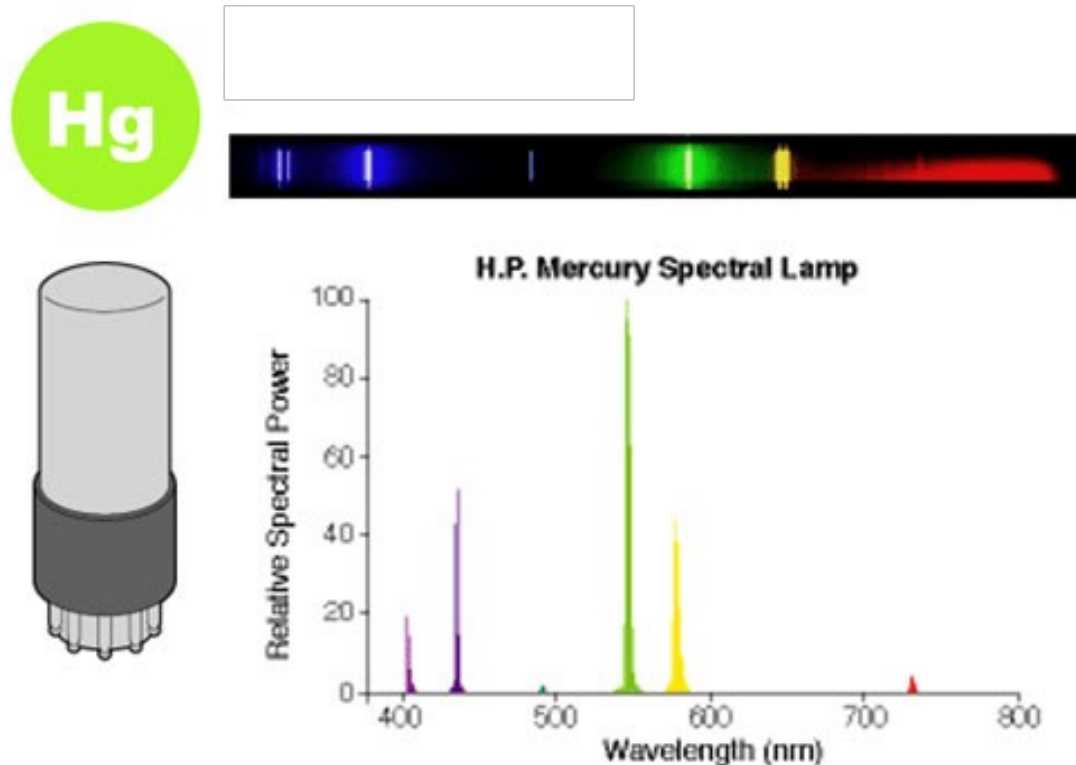


Deuterium lamp



Πηγές φωτός: Πηγές γραμμών

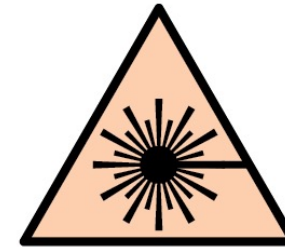
Οι λυχνίες τόξου ηλεκτρικής εκκένωσης υδραργύρου παρέχουν ισχυρή, στενή, ατομική ακτινοβολία σε λίγα μήκη κύματος στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους. Μια λυχνία φθορισμού αποτελείται από ένα γυάλινο σωλήνα που περιέχει ατμούς υδραργύρου.



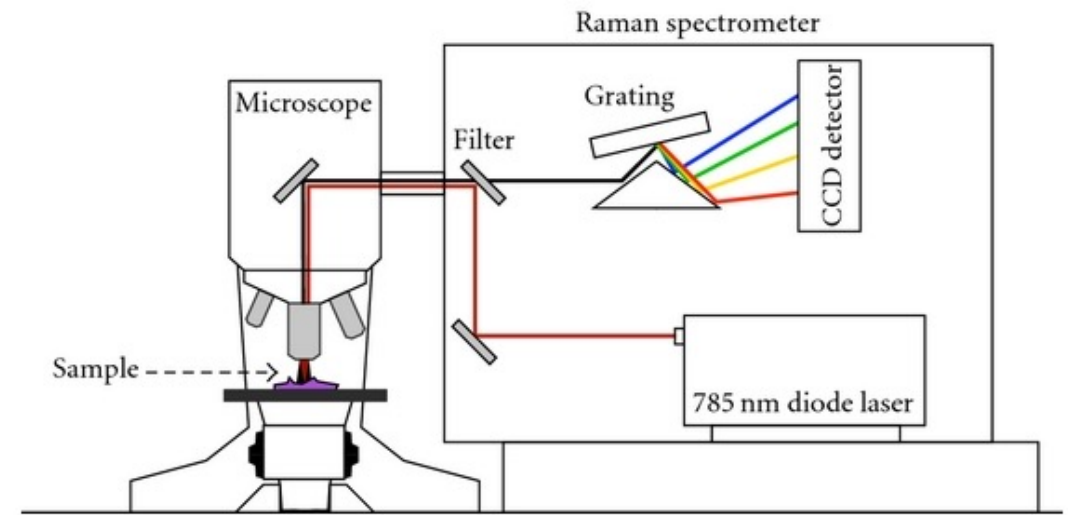
Πηγές φωτός: Λέιζερ

Ιδιότητες ακτινοβολίας λέιζερ

- Μονοχρωματική: ένα μήκος κύματος
- Πολύ έντονη: μεγάλη ισχύς σε ένα μήκος κύματος
- Ευθυγραμμισμένη: παράλληλες ακτίνες
- Πολωμένη: το ηλεκτρικό πεδίο πάλλεται σε επίπεδα
- Σύμφωνη: όλα τα μήκη κύματος πάλλονται στην ίδια φάση

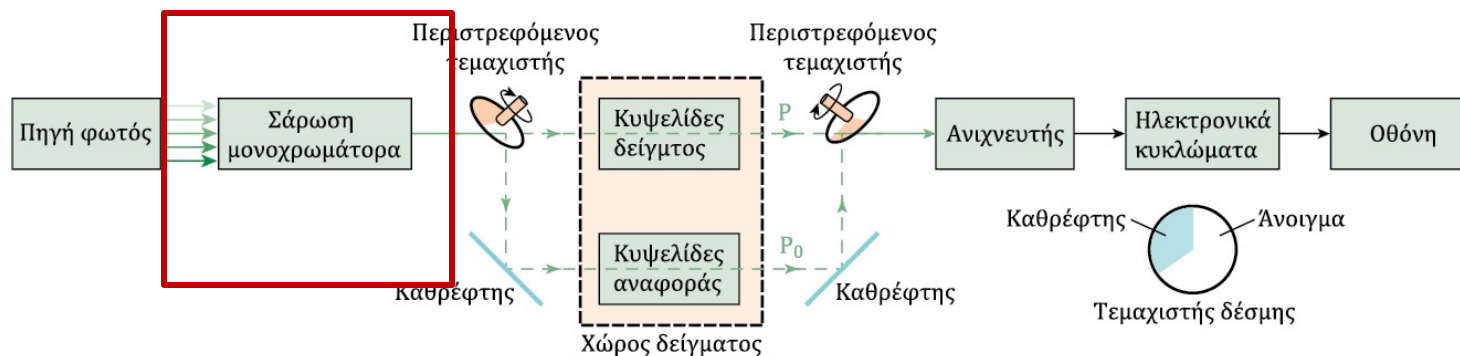


Το φως μιας πηγής λέιζερ μπορεί να προκαλέσει βλάβη στα μάτια. Διαβάστε προσεκτικά τις οδηγίες ασφαλείας του εργαστηρίου όταν δείτε αυτό το σήμα. [Yobidaba/Shutterstock]



RAMAN Φασματοφωτόμετρο

20-2 Μονοχρωμάτορες



ΕΙΚΟΝΑ 20-1 Σχηματικό διάγραμμα ενός φασματοφωτομέτρου διπλής δέσμης. Η εισερχόμενη ακτίνα φωτός διέρχεται εναλλάξ μέσω της κυψελίδας του δείγματος και της κυψελίδας αναφοράς με τη βοήθεια του τεμαχιστή δέσμης.

Μονοχρώματες

Πολυχρωματική: πολλά μήκη κύματος



Μονοχρωματική: ένα μήκος κύματος

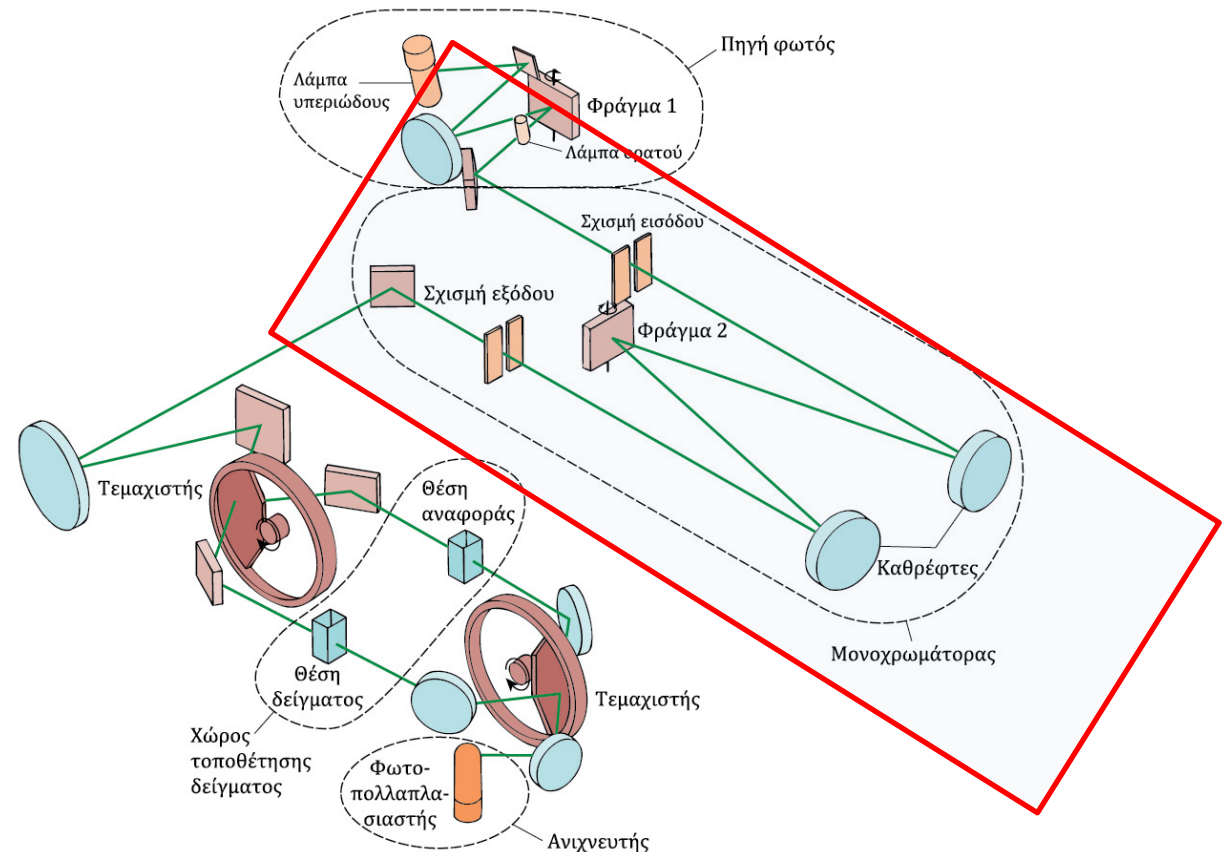
Ο μονοχρωμάτορας στην Εικόνα αποτελείται:

- Σχισμές εισόδου και εξόδου
- Κάτοπτρα
- Ένα φράγμα περίθλασης

Φράγμα: οπτικό εξάρτημα με χαραγές σε μικρή απόσταση μεταξύ τους.

Περίθλαση: εκτροπή του φωτός από ένα φράγμα.

Διάθλαση: εκτροπή του φωτός από φακό ή πρίσμα.



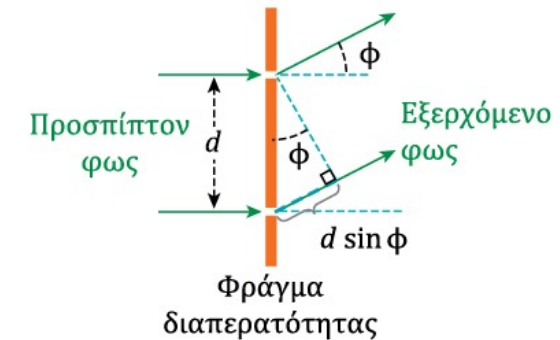
ΕΙΚΟΝΑ 20-2 Οπτική ακολουθία στο φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους διπλής δέσμης Agilent Cary 300. Ένας περιστρεφόμενος τεμαχιστής δέσμης περνά την προσπίπτουσα ακτίνα εναλλάξ μέσω της κυψελίδας δείγματος και της κυψελίδας αναφοράς. Ένας δεύτερος περιστρεφόμενος τεμαχιστής κατευθύνει εναλλάξ το φως που διαπερνά από κάθε κυψελίδα στον φωτοανιχνευτή. [Πληροφορία από Agilent Technologies Inc., Victoria, Australia].

Φράγματα περίθλασης

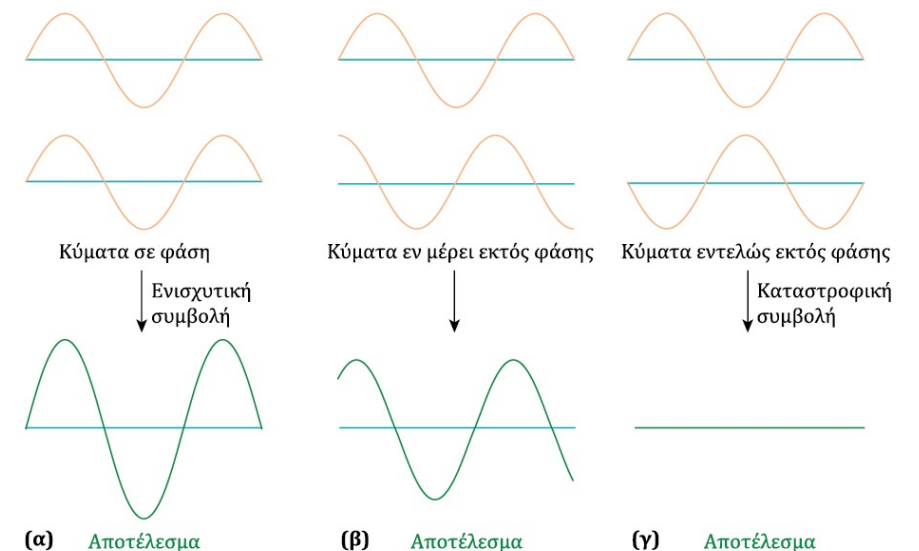
Φράγμα περίθλασης είναι ένα οπτικό εξάρτημα ανάκλασης ή διαπερατότητας με μια σειρά από παράλληλες χαραγές (σχισμές) που βρίσκονται πολύ κοντά ή μία στην άλλη (απόσταση d).

- Κάθε σχισμή λειτουργεί ως μια πηγή ακτινοβολίας από την οποία το διερχόμενο φως διαδίδεται σε όλες τις γωνίες.
- Όταν οι ακτίνες φωτός περιθλώνται σε γωνία ϕ , η κάτω ακτίνα διανύει μεγαλύτερη διαδρομή $d (\sin \phi)$
- Σε γωνίες ϕ όπου ένας ακέραιος αριθμός μηκών κύματος (n) ισούται με την αυξανόμενη οπτική διαδρομή, οι γειτονικές ακτίνες φωτός λέγεται ότι είναι σε φάση, και ενισχύουν η μία την άλλη.

$$n\lambda = d(\sin \phi)$$

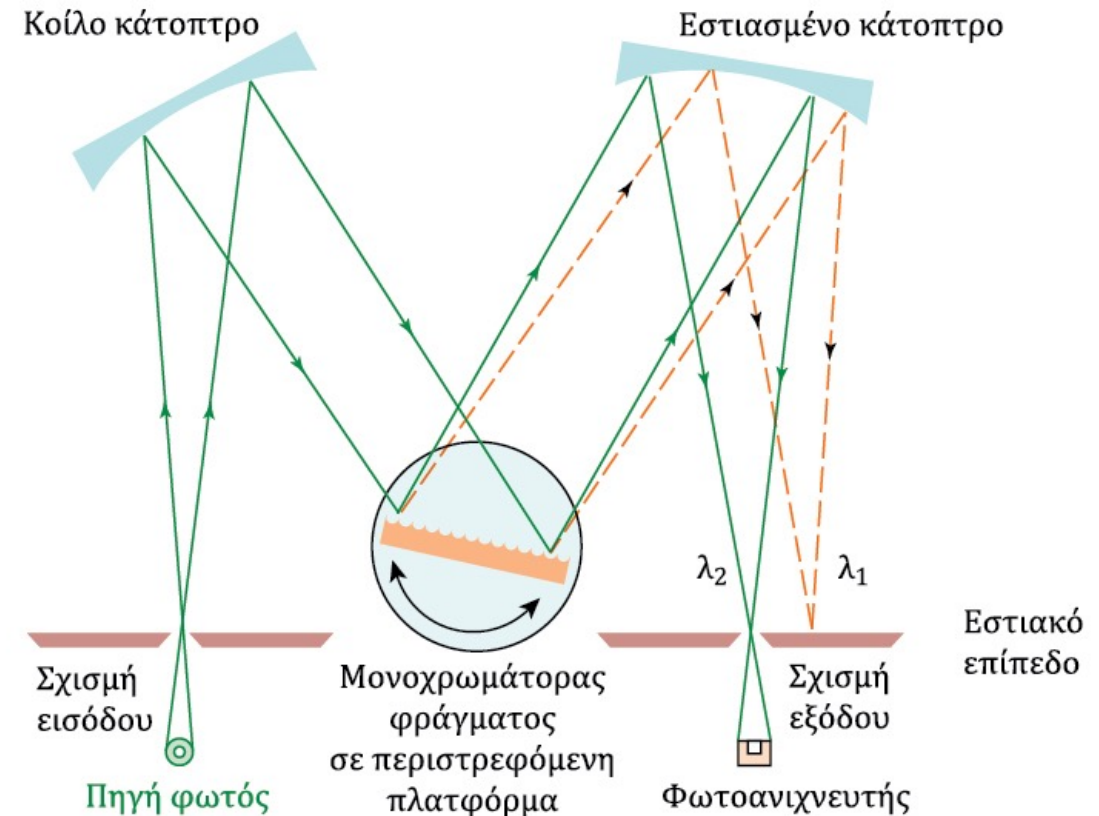


ΕΙΚΟΝΑ 20-7 Αρχή λειτουργίας του φράγματος διαπερατότητας με το προσπίπτον φως να χτυπά κάθετα στο φράγμα. [M. J. Samide, "Understanding Diffraction Using Paper and Protractor," *J. Chem. Ed.* **2013**, 90, 907].



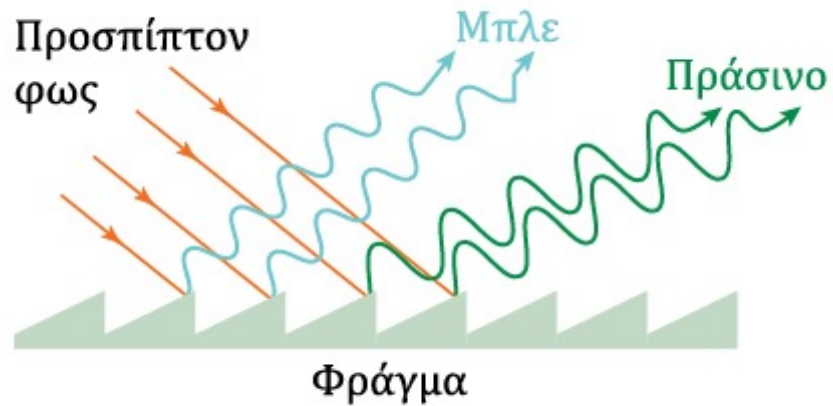
Μονοχρωμάτορας Φράγματος

- Η **πολυχρωματική ακτινοβολία** (φως από πολλά μήκη κύματος) από τη σχισμή εισόδου ευθυγραμμίζεται από ένα κοίλο κάτοπτρο
- Οι ακτίνες αυτές προσπίπτουν στο φράγμα ανάκλασης, όπου τα διαφορετικά μήκη κύματος αναλύονται υπό διαφορετικές γωνίες.
- Το φως προσπίπτει σε ένα δεύτερο κοίλο κάτοπτρο το οποίο εστιάζει κάθε μήκος κύματος σε διαφορετικό σημείο του εστιακού επιπέδου.
- Ο προσανατολισμός του φράγματος ανάκλασης οδηγεί μόνο ένα μικρό εύρος μηκών κύματος στη σχισμή εξόδου του μονοχρωμάτορα.
- Η περιστροφή του φράγματος επιτρέπει σε διαφορετικά μήκη κύματος να διέρχονται από τη σχισμή εξόδου κάθε φορά.

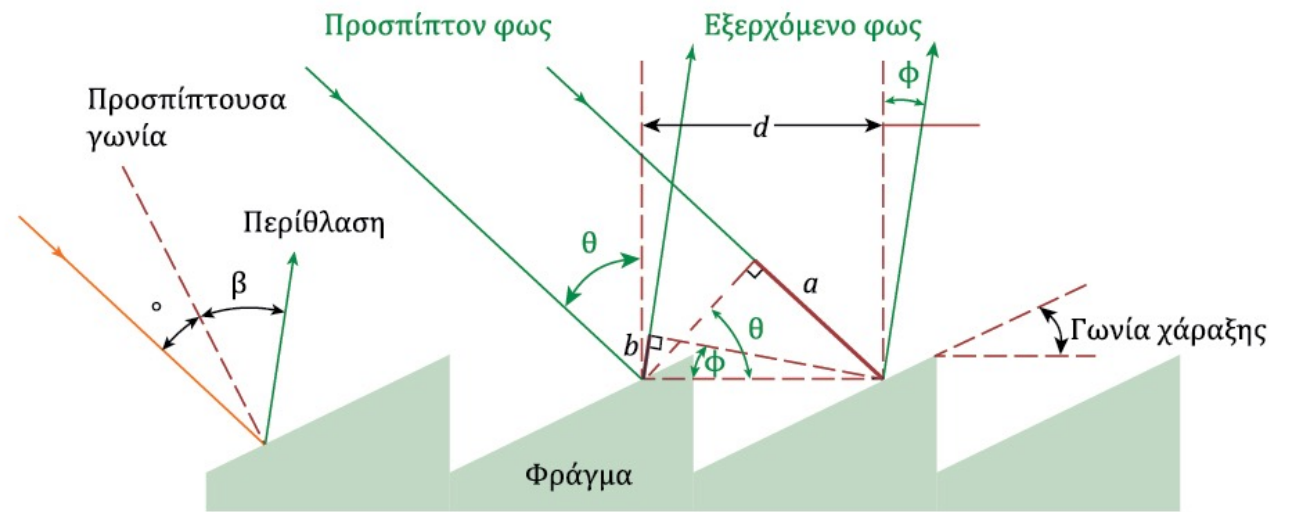


EIKONA 20-9 Μονοχρωμάτορας φράγματος
Czerny-Turner.

Μονοχρωμάτορας Φράγματος



Διαφορετικά μήκη κύματος του περιθλώμενου φωτός υφίστανται ενισχυτική συμβολή σε διαφορετικές γωνίες. [Από P. A. E. Piunno, "Principles of a Diffraction Grating Using a 3D-Printable Demonstration Kit", *J. Chem. Ed.* **2017**, 94, 615].

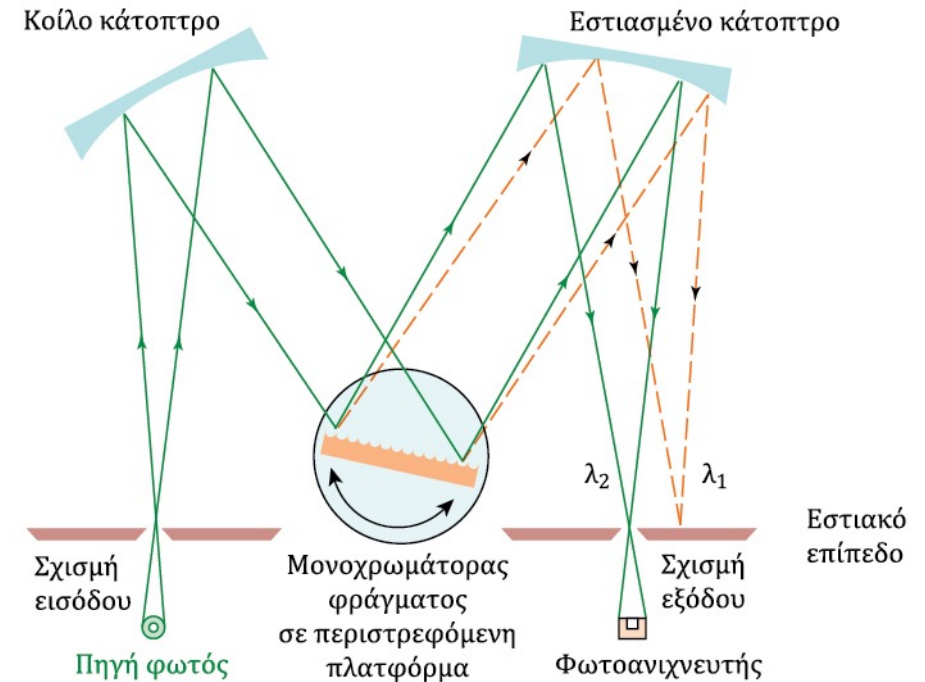


Μονοχρωμάτορας Φράγματος

Η σχετική απόδοση ενός φράγματος περίθλασης (η οποία κυμαίνεται μεταξύ 45-80%) ορίζεται ως:

$$\text{Σχετική απόδοση} = \frac{E_{\lambda}^n(\text{φράγματος})}{E_{\lambda}(\text{κατόπτρου})}$$

E_{λ}^n (φράγματος) είναι η ένταση σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, που περιθλάται σε συγκεκριμένη τάξη n ,
 E_{λ} (κατόπτρου) είναι η ένταση στο ίδιο μήκος κύματος που ανακλάται από ένα κάτοπτρο με επικάλυψη ίδια με εκείνη του φράγματος.



EIKONA 20-9 Μονοχρωμάτορας φράγματος Czerny-Turner.



Διαχωριστική ισχύς, διασπορά και απόδοση ενός φράγματος περίθλασης

Διακριτική ικανότητα είναι η ελάχιστη διαφορά μήκος κύματος ($\Delta\lambda$) μεταξύ δύο κορυφών οι οποίες μπορούν να διαχωριστούν η μία από την άλλη. Η διακριτική ικανότητα είναι καλύτερη όσο μικρότερη είναι η τιμή της.

Διαχωριστική ισχύς αναφέρεται στον λόγο $\lambda/\Delta\lambda$, όπου λ είναι το μήκος κύματος και $\Delta\lambda$ η διακριτική ικανότητα (ικανότητα διαχωρισμού δυο μηκών κύματος) και είναι ανάλογη το N , του αριθμού των χαραγών του φάσματος που ακτινοβολούνται. Η διαχωριστική ισχύς είναι καλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της.

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN$$

Διασπορά μετρά την ικανότητα διαχωρισμού μηκών κύματος που διαφέρουν κατά $\Delta\lambda$ μέσω της διαφοράς ως προς τη γωνία, $\Delta\phi$ (ακτίνια) (γωνιακός διαχωρισμός σε γειτονικά μήκη κύματος)

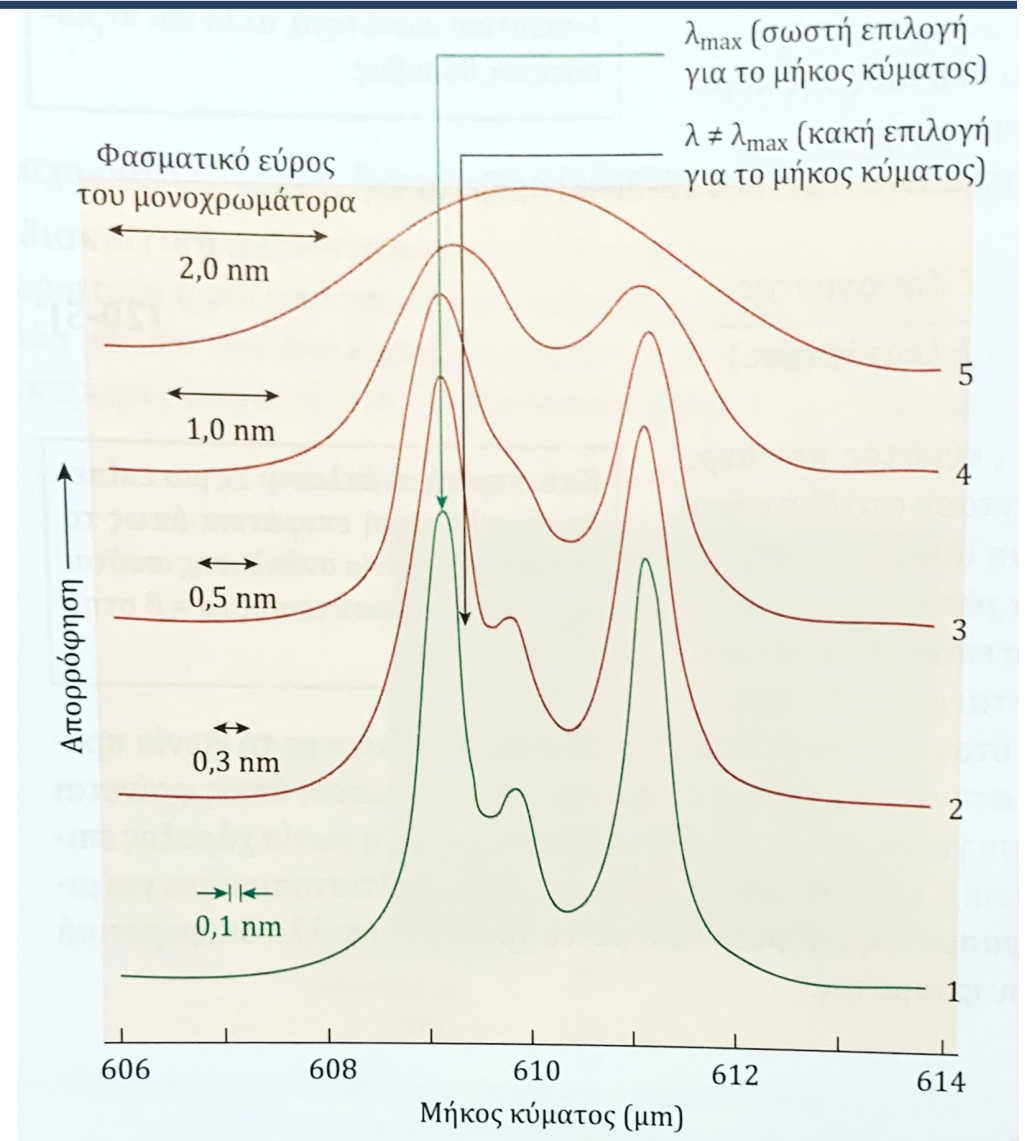
$$\frac{\Delta\phi}{\Delta\lambda} = \frac{n}{d \cos \phi}$$

Επιλέγοντας το φασματικό εύρος του μονοχρώματσα

Όταν το προσπίπτον φως είναι πολυχρωματικό (πολλά μήκη κύματος), η απορρόφηση σε κάθε μήκος κύματος μεταβάλλεται με τη γραμμομοριακή απορροφητικότητα σε κάθε μήκος κύματος

Σε μεγαλύτερες τιμές εύρους ζώνης του μονοχρώματσα, η κλίση των αντίστοιχων καμπυλών μειώνεται (καθώς μήκη κύματος με μικρότερη τιμή γραμμομοριακής απορροφητικότητας συνεισφέρουν στο σήμα) και οι υπολογισμένες τιμές απορρόφησης είναι μικρότερες.

Η πολυχρωματική απόκλιση από το νόμο του Beer αυξάνεται με την αύξηση του εύρους ζώνης και για μεγαλύτερες τιμές απορρόφησης

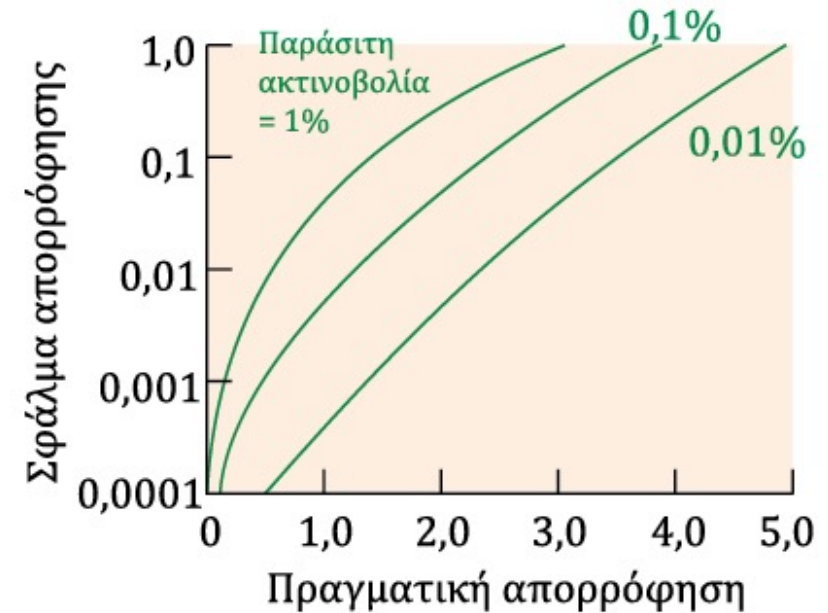


Παράσιτη ακτινοβολία

Σε κάθε όργανο, κάποια **παράσιτη ακτινοβολία** (μήκη κύματος εκτός του εύρους ζώνης του μονοχρωμάτορα) καταφέρνει να φθάσει στον ανιχνευτή

Παράσιτη ακτινοβολία

- Η παράσιτη ακτινοβολία από την πηγή φωτός που διέρχεται από τον μονοχρωμάτορα
- Παράσιτη ακτινοβολία μπορεί επίσης να προέλθει από εξωτερικές πηγές, εάν ο χώρος του δείγματος δεν είναι απόλυτα κλειστός.
- Αποκλίσεις από το Νόμο Beer



ΕΙΚΟΝΑ 20-13 Σφάλμα απορρόφησης που οφείλεται σε διαφορετικά επίπεδα παράσιτης ακτινοβολίας. Η παράσιτη ακτινοβολία εκφράζεται ως ποσοστό της έντασης της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα. [Από M. R. Sharp, "Stray Light in UV-VIS Spectrophotometers," *Anal. Chem.* **1984**, 53, 339A].

20-3 Ανιχνευτές

Ιδανικά χαρακτηριστικά ενός ανιχνευτή

- Υψηλή ευαισθησία σε ένα ευρύ φάσμα μήκους κύματος
- Χαμηλό φόντο
- Χαμηλός θόρυβος

Φωτοπολλαπλασιαστής

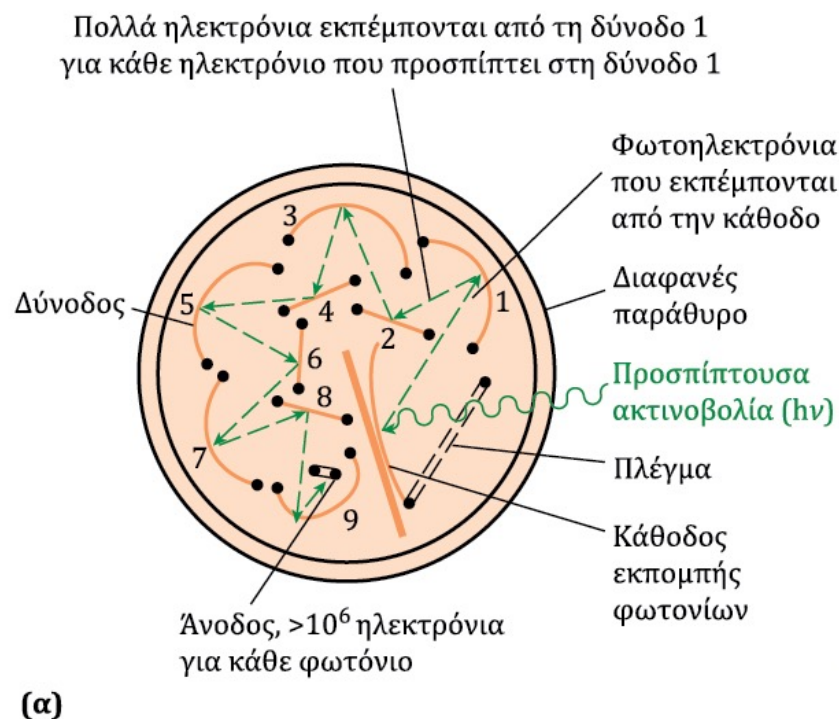
Ο **φωτοπολλαπλασιαστής** (Εικόνα 20-16) είναι μια πολύ ευαίσθητη συσκευή στην οποία τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από τη φωτοευαίσθητη επιφάνεια συναντούν μια δεύτερη επιφάνεια.

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται και πλήττουν τη δύνοδο με μεγαλύτερη κινητική ενέργεια από εκείνη που είχαν αρχικά.

Τα νέα ηλεκτρόνια επιταχύνονται προς μια δεύτερη δύνοδο, η οποία είναι περισσότερο θετική από την πρώτη.

διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται πολλές φορές, έτσι ώστε τουλάχιστον 10^6 ηλεκτρόνια να συλλέγονται τελικά για κάθε φωτόνιο που προσπίπτει στην αρχική επιφάνεια-κάθοδο.

Ατομικές δονήσεις μπορούν να παράξουν αρκετή ενέργεια και να προκαλέσουν την απελευθέρωση ενός ηλεκτρονίου από την κάθοδο



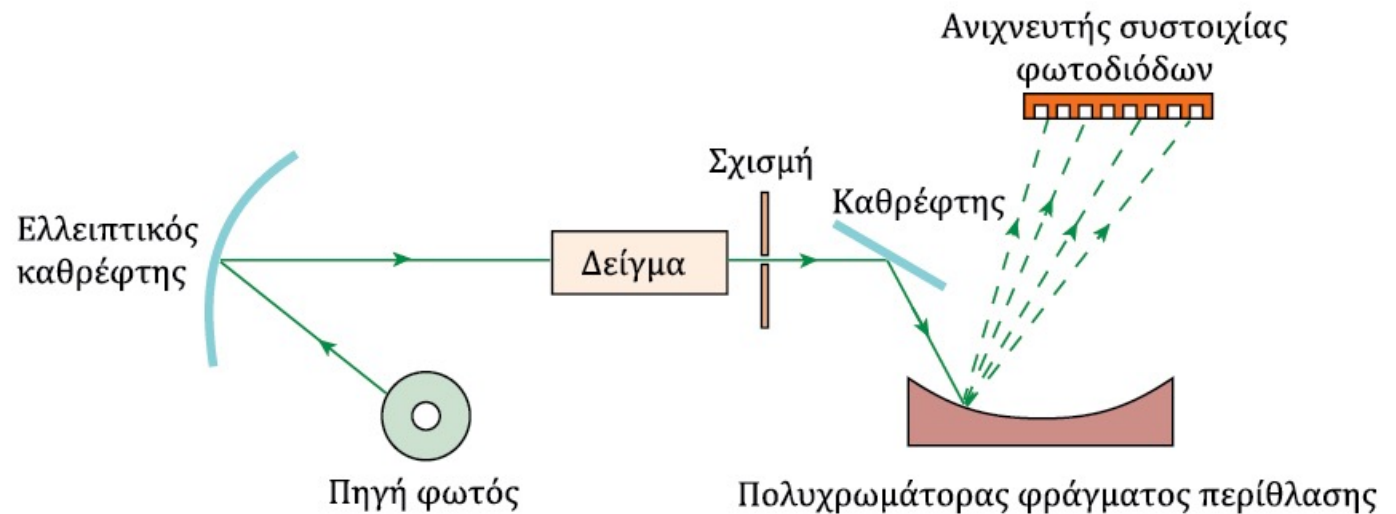
Φασματοφωτόμετρο συστοιχίας φωτοδιόδων

Σε ένα φασματοφωτόμετρο συστοιχίας φωτοδιόδων (Εικόνα 20-18) διαφορετικά μήκη κύματος φθάνουν σε διαφορετικά τμήματα της συστοιχίας. Όλα τα μήκη κύματος μετριοούνται ταυτόχρονα, επιτρέποντας έτσι τη γρήγορη συλλογή του φάσματος ή την αύξηση του λόγου σήμα προς-θόρυβο.

Σε ένα φασματοφωτόμετρο συστοιχίας φωτοδιόδων, λευκό φως (με όλα τα μήκη κύματος) διαπερνά το δείγμα.

Στη συνέχεια, το φως εισέρχεται σε έναν πολυχρωμάτορα, ο οποίος αναλύει το φως στα επιμέρους μήκη κύματος και το κατευθύνει στη συστοιχία φωτοδιόδων.

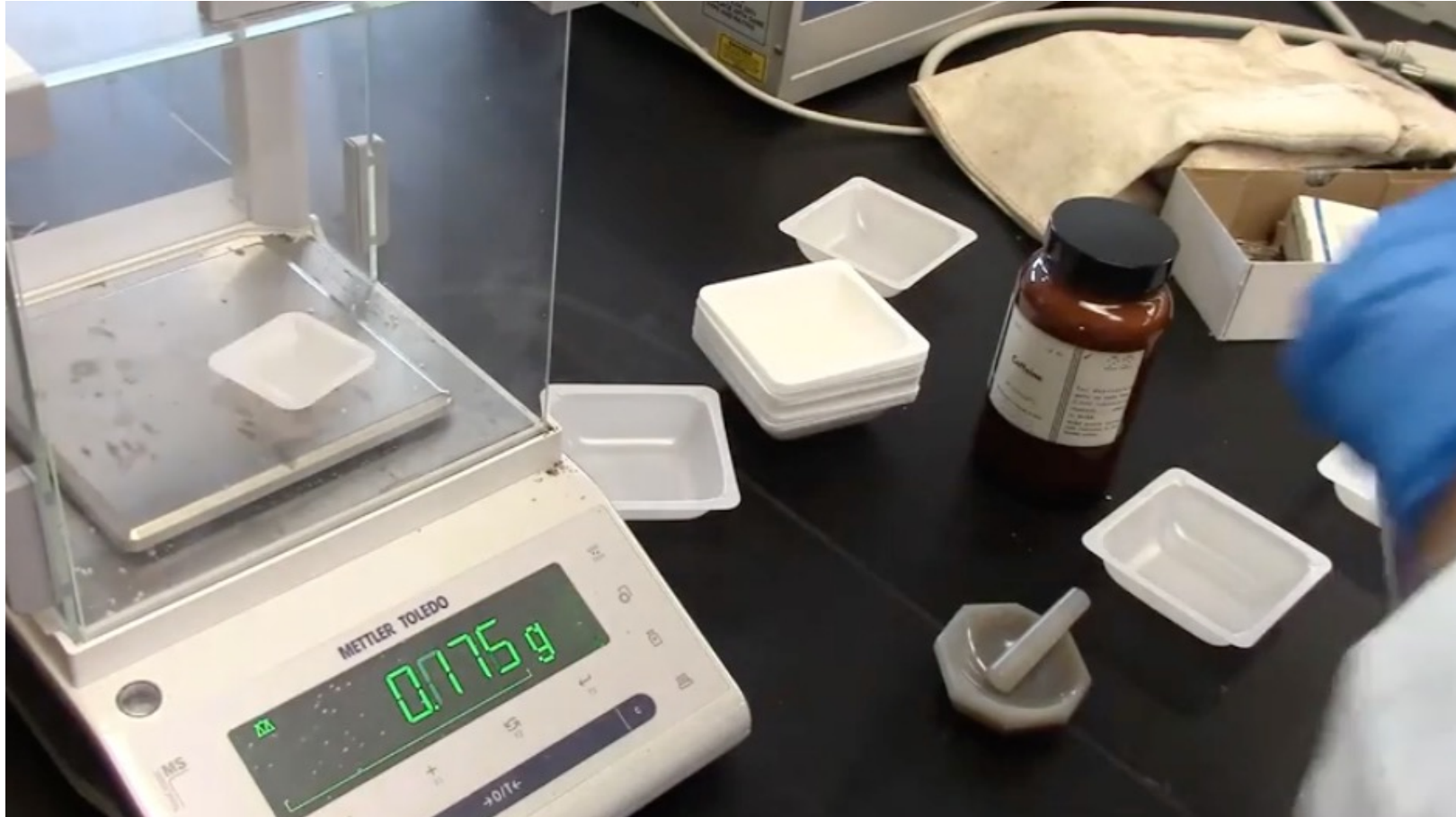
Κάθε δίοδος λαμβάνει διαφορετικό μήκος κύματος, και έτσι όλα τα μήκη κύματος μετριοούνται ταυτόχρονα.



ΕΙΚΟΝΑ 20-18 Σχέδιο φασματοφωτομέτρου με συστοιχία φωτοδιόδων.

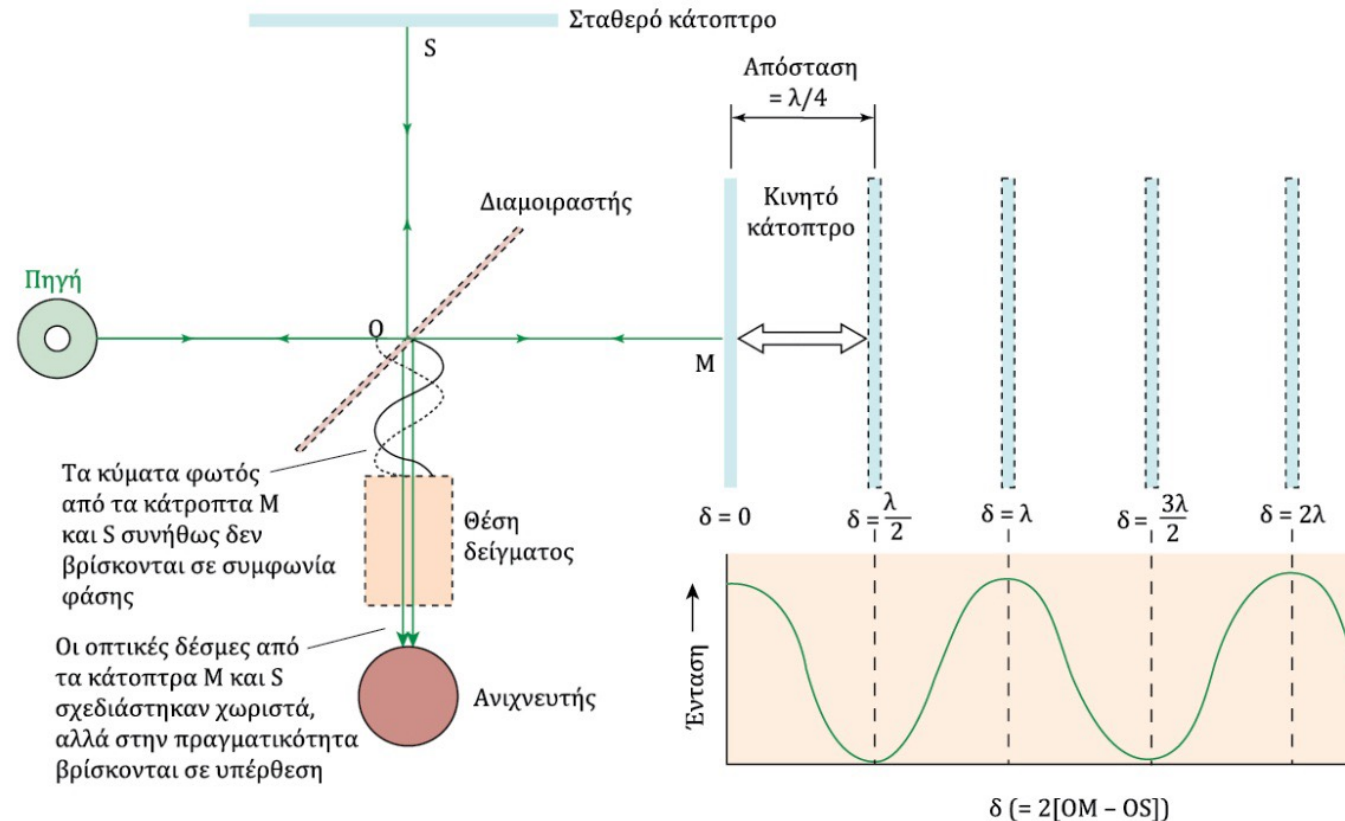


Φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

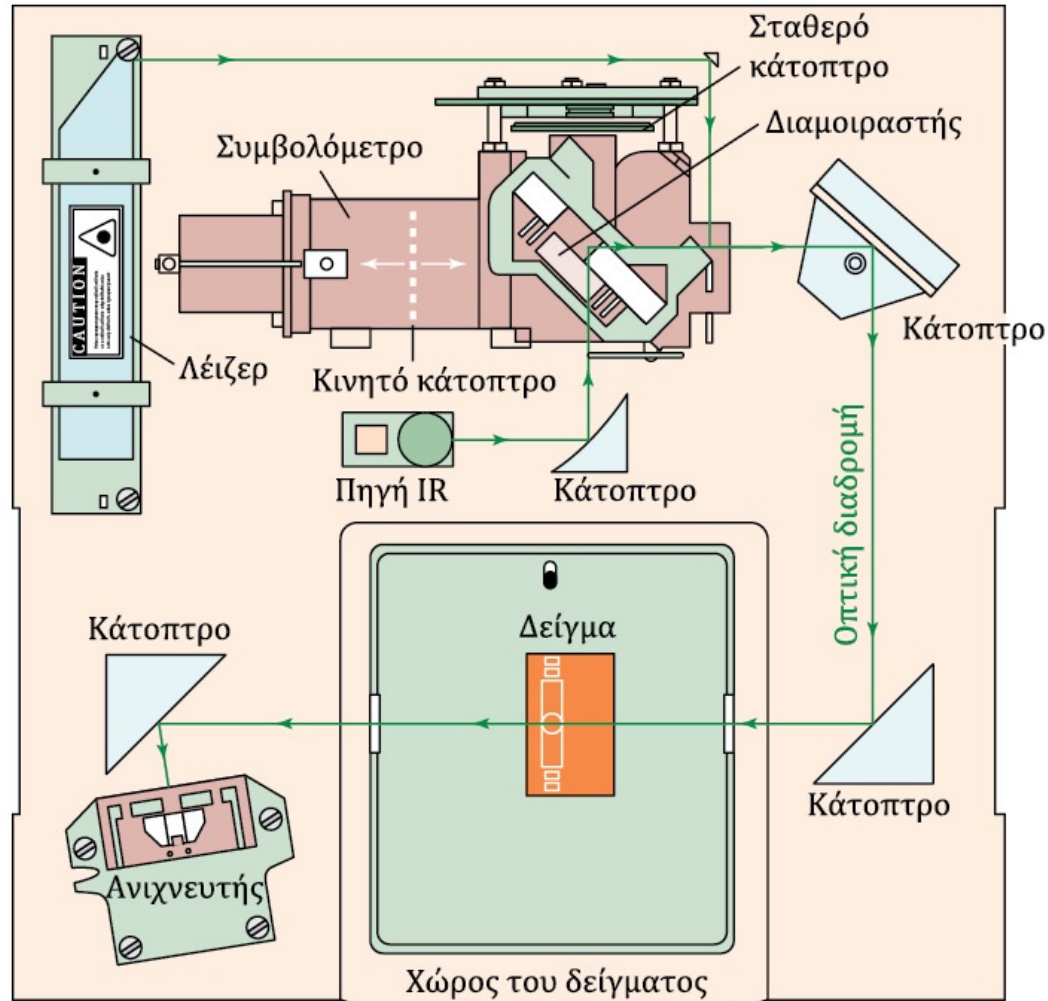


Εκτός ύλης

Η καρδιά ενός φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier είναι το συμβολόμετρο που φαίνεται στην Εικόνα 20-30.



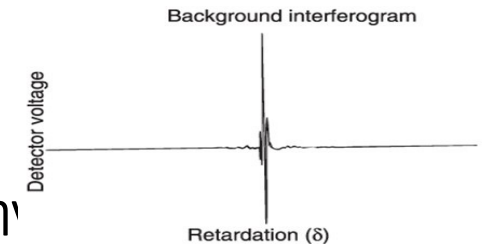
Συλλογή ενός φασματομέτρου μετασχηματισμού Fourier



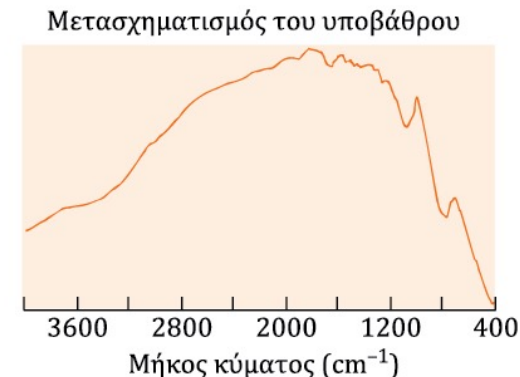
Εκτός ύλης

1α. Σε ένα φασματομέτρο μετασχηματισμού Fourier, το δείγμα τοποθετείται συνήθως μεταξύ του συμβολόμετρου και του ανιχνευτή.

1β. Αρχικά καταγράφεται το συμβολόγραμμα ενός δείγματος αναφοράς, το οποίο αποτελείται από τη κυψελίδα με τον διαλύτη και μετατρέπεται σε φάσμα



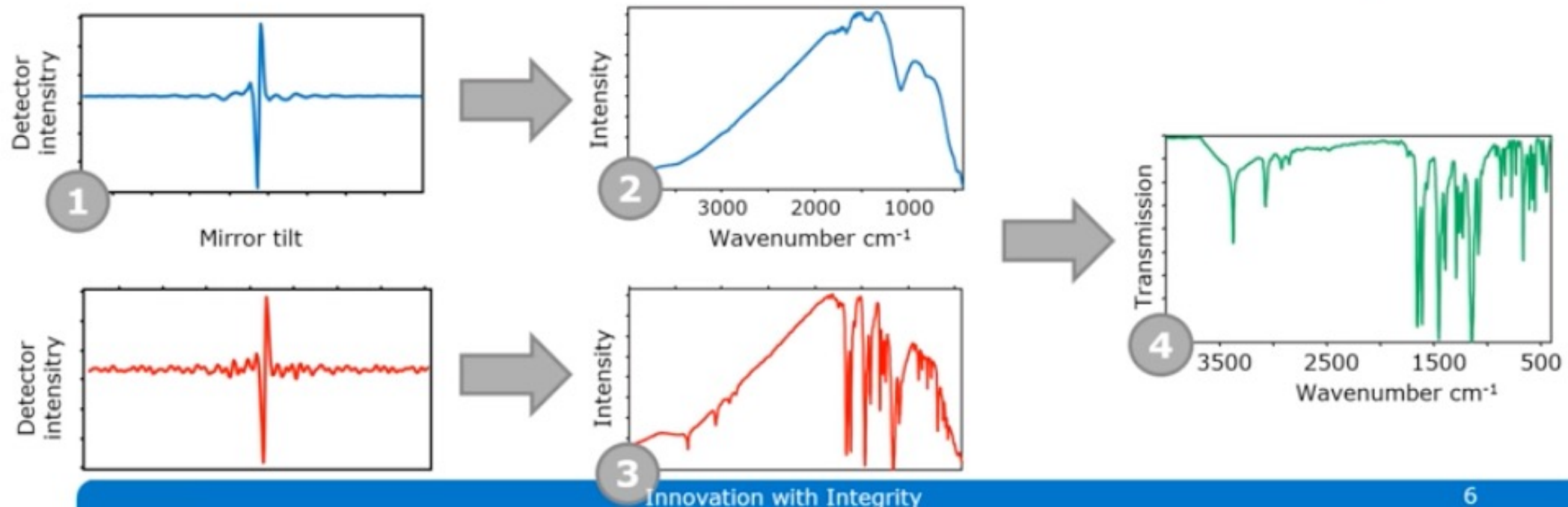
1γ. Στη συνέχεια καταγράφεται το συμβολόγραμμα του δείγματος στον ίδιο διαλύτη και μετατρέπεται σε φάσμα



EIKONA 20-32 Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier. [Από Thermo Fisher Scientific, Madison, WI].

How do we get a sample's IR spectrum?

- The sample spectrum is then divided by the reference spectrum to finally give the **transmission spectrum (4)**



Πλεονεκτήματα φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier

- Η ακριβής αναπαραγωγή του μήκους κύματος από το ένα φάσμα στο άλλο επιτρέπει στα όργανα μετασχηματισμού Fourier να χρησιμοποιούν τον μέσο όρο του σήματος πολλών σαρώσεων ώστε να βελτιώνουν ακόμα περισσότερο τον λόγο σήμα-προς-θόρυβο
- Τα φασματόμετρα μετασχηματισμού Fourier παρέχουν αυξημένο λόγο σήμα-προς θόρυβο σε συγκεκριμένη διακριτική ικανότητα, πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια στη συχνότητα, αυξημένη ταχύτητα και βελτιωμένη δυνατότητα χειρισμού των δεδομένων.