

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

ΦΛΟΓΟΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΕΩΣ

11-1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι φασματοσκοπικές τεχνικές που περιγράφονται στα κεφάλαια 8-10 (φασματοφωτομετρία απορροφήσεως υπεριώδους-ορατού και υπερύθρου, φθορισμομετρία) βασίζονται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μόρια της προσδιοριζόμενης ουσίας, γι' αυτό και χαρακτηρίζονται ως μοριακές φασματοφωτομετρικές τεχνικές και βρίσκουν εφαρμογή στη μοριακή ανάλυση. Με τον όρο ατομική φασματοφωτομετρία χαρακτηρίζεται μία ομάδα φασματοσκοπικών τεχνικών, οι οποίες βασίζονται στην αλληλεπίδραση ατόμων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και βρίσκουν εφαρμογή στη στοιχειακή ανάλυση. Ο προσδιορισμός ιχνοποσοτήτων μετάλλων και αμετάλλων, που πετυχαίνεται με τις διάφορες μεθόδους της ατομικής φασματοφωτομετρίας, είναι εξαιρετικής χρησιμότητας σε μία ευρεία περιοχή επιστημονικών ειδικοτήτων.

➤ Σε όλες τις τεχνικές της ατομικής φασματοφωτομετρίας, το δείγμα εκτίθεται σε ηλεκτρική ή θερμική ενέργεια ικανή να προκαλέσει πλήρη εξαέρωση και όσο το δυνατόν πληρέστερη διάσπαση των μορίων σε άτομα (ατομοποίηση). Τα άτομα αυτά μπορούν να διεγείρονται με επιπλέον ηλεκτρική ή θερμική ενέργεια και να εκπέμπουν χαρακτηριστική ακτινοβολία (φασματοφωτομετρία εκπομπής), να απορροφούν χαρακτηριστική μονοχρωματική ακτινοβολία (φασματοφωτομετρία ατομικής απορροφήσεως), ή να διεγείρονται με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και να εκπέμπουν ατομικό φθορισμό (ατομική φθορισμομετρία).

Ως πηγές ενέργειας για την εξαέρωση του δείγματος και την ατομοποίηση χρησιμοποιούνται: α) Ηλεκτρικό τόξο ή σπινθήρας εκκενώσεως συνεχούς ή εναλλασσόμενου ρεύματος, που θερμαίνουν ισχυρώς (4000-10000°C) το μεταξύ δύο ηλεκτροδίων χώρο και προκαλούν εξαέ-

ρωση του στερεού ή υγρού δείγματος, ατομοποίηση και διέγερση των ατόμων. β) Φλόγα ελεγχόμενης θερμοκρασίας, που πετυχαίνεται με την καύση διαφόρων αερίων, στην οποία εισάγεται το δείγμα υπό μορφή διαλύματος. γ) Ηλεκτρικά θερμαινόμενος κλίβανος με σωλήνα ή ράβδο ή λεμβίδιο από γραφίτη, σε κοιλότητα των οποίων τοποθετείται μικροποσότητα στερεού ή υγρού δείγματος. δ) Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma, ICP), από ιόντα αδρανούς αερίου αργού, τα οποία παράγονται με τη βοήθεια μαγνητικού πεδίου επαγωγικού πηνίου ραδιοκυμάτων. Στο πλάσμα, όπου αναπτύσσεται θερμοκρασία μεγαλύτερη των 6000°C, εισάγεται το υγρό δείγμα προς εξαέρωση, ατομοποίηση και διέγερση. Από τις παραπάνω πηγές, το ηλεκτρικό τόξο χρησιμοποιείται αποκλειστικά στην ποιοτική ανάλυση, ο σπινθήρας εκκενώσεως και το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα τόσο στην ποιοτική όσο και στην ποσοτική ανάλυση, ενώ η φλόγα και ο κλίβανος μόνο στην ποσοτική ανάλυση.

Θεωρία ατομικών φασμάτων. Κατά τη μετάπτωση ενός διεγερμένου ατόμου από στάθμη υψηλότερης ενέργειας, π.χ. E_1 , στη θεμελιώδη κατάσταση E_0 εκπέμπεται χαρακτηριστική ακτινοβολία συχνότητας ν ή μήκους κύματος λ , σύμφωνα με τη σχέση (σελ. 163)

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda \quad (11-1)$$

Όλες οι μεταπτώσεις μεταξύ των σταθμών ενέργειας ενός ατόμου δεν είναι δυνατές, επειδή ορισμένες απ' αυτές είναι "απαγορευμένες". Οι επιτρεπόμενες μεταπτώσεις καθορίζονται με βάση κβαντικούς κανόνες επιλογής. Ο αριθμός των εμφανιζόμενων φασματικών γραμμών αυξάνεται με τη θερμοκρασία του μέσου διεγέρσεως (φλόγας, πλάσματος, τόξου κλπ.), το δε φάσμα είναι δυνατόν να καταστεί πολύπλοκο, γιατί περιλαμβάνει όχι μόνο γραμμές που αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις ηλεκτρονίων από διεγερμένες καταστάσεις ($E_1, E_2 \dots E_n$) στη θεμελιώδη κατάσταση E_0 (γραμμές συντονισμού), αλλά και γραμμές που αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις ηλεκτρονίων μεταξύ διεγερμένων καταστάσεων (οι ισχείς (εντάσεις) των ακτινοβολιών, που αντιστοιχούν στις γραμμές συντονισμού, είναι πολύ μεγαλύτερες των ισχύων (εντάσεων) των υπόλοιπων ακτινοβολιών).

Σε θερμοκρασία του διεγείροντος μέσου T , ο λόγος των διεγερμένων ατόμων προς τα μη διεγερμένα άτομα δίνεται από τη γνωστή κατανομή Boltzmann

$$\frac{N_u}{N_0} = \frac{g_u}{g_0} e^{-(E_u - E_0)/kT} \quad (11-2)$$

όπου

N_0 = αριθμός των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση E_0

N_u = αριθμός των ατόμων στη διεγερμένη κατάσταση E_u

g_u, g_0 = στατιστικά βάρη της διεγερμένης και της θεμελιώδους καταστάσεως, αντίστοιχα, που καθορίζονται από τον αριθμό των καταστάσεων ίσης ενέργειας σε κάθε κβαντική στάθμη και μπορούν να υπολογισθούν κβαντομηχανικά (π.χ. $g_0 = 2$ για τη στάθμη $3s$, $g_u = 6$ για τη στάθμη $3p$, άρα $g_u/g_0 = 6/2 = 3$)

E_u, E_0 = ενέργεια της διεγερμένης και της θεμελιώδους καταστάσεως, αντίστοιχα

k = σταθερά Boltzmann ίση με $1,3806 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$

T = απόλυτη θερμοκρασία.

Από την εξίσωση (11-2) καταφαίνεται, ότι ο λόγος N_u/N_0 αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και μειώνεται εκθετικά με την αύξηση της ΔE ($\Delta E = E_u - E_0$) και επομένως (εξίσωση 11-1) με την ελάττωση του

μήκους κύματος της γραμμής συντονισμού. Ως εκ τούτου αναμένεται, διαπιστώνεται δε και πειραματικά, ότι η ευαισθησία των μεθόδων ατομικής εκπομπής, που βασίζονται στον αριθμό N_u , είναι μεγαλύτερη (το όριο ανιχνεύσεως (σελ. 9) είναι μικρότερο) για τα στοιχεία, των οποίων οι γραμμές συντονισμού βρίσκονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Π.χ. το όριο ανιχνεύσεως για τα στοιχεία Li (670,7 nm), Cu (324,8 nm) και Zn (213,9 nm) είναι 0,00002, 0,01 και 10 ppm, αντίστοιχα.

Στον πίνακα 11-1 δίνεται ο λόγος των διεγερμένων ατόμων προς τα μη διεγερμένα άτομα, για διάφορα στοιχεία και σε διάφορες θερμοκρασίες, που υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση (11-2). Από τον πίνακα συμπεραίνονται τα παρακάτω: 1) Ο αριθμός των διεγερμένων ατόμων είναι πολύ μικρός, σε σύγκριση με τον αριθμό των μη διεγερμένων ατόμων, ακόμη και υπό ευνοϊκές συνθήκες διεγέρσεως, δηλαδή ακόμη και όταν η ενέργεια διεγέρσεως είναι μικρή και η θερμοκρασία υψηλή. 2) Ο αριθμός των διεγερμένων ατόμων, επομένως και η ισχύς της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, ποικίλλει για τα διάφορα στοιχεία και εξαρτάται πάρα πολύ από τη θερμοκρασία. Ως εκ τούτου, μικρή μεταβολή της θερμοκρασίας του μέσου διεγέρσεως επηρεάζει σημαντικά την ισχύ της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, γι' αυτό και επιβάλλεται ρύθμιση και έλεγχος της θερμοκρασίας, που στη φλόγα, για παράδειγμα, επιτελείται με ρύθμιση της πίεσεως και της ταχύτητας ροής των αερίων.

Πίνακας 11-1. Τιμές του λόγου N_u/N_o για διάφορες γραμμές συντονισμού και για διάφορες θερμοκρασίες

Στοιχείο	Γραμμή συν/σμού (nm)	$\frac{g_u}{g_o}$	Ενέργεια διεγέρσεως (eV)	N_u/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	$7,29 \times 10^{-15}$	$5,38 \times 10^{-10}$	$1,48 \times 10^{-7}$

11-2. ΦΛΟΓΕΣ-ΚΑΥΣΤΗΡΕΣ-ΕΚΝΕΦΩΤΕΣ

Η χρησιμοποίηση της φλόγας στη φλογοφασματοφωτομετρία (εκπομπής ή απορροφήσεως) αποσκοπεί 1) στην εξαέρωση του δείγματος, 2) τη διάσπαση των μοριακών ενώσεων του εξεταζόμενου στοιχείου σε άτομα (κατά προτίμηση) ή σε απλούστερα μόρια και 3) στη διέγερση των ατόμων (και απλών μορίων) (στη φλογοφασματοφωτομετρία εκπομπής).

Στο σχήμα 11-1 δίνεται σχηματική παράσταση των σπουδαιότερων φαινομένων, που συμβαίνουν μέσα στη φλόγα, κατά τον ψευδοδιαλύματος της ενώσεως MA ενός μεταλλοϊόντος μέσα σε αυτή. Στην αρχή γίνονται ταχύτατα κατά σειρά, εξάτμιση του διαλύτη (αποδιαλύτωση), τήξη και εξαέρωση του άλατος (παράλληλα είναι δυνατόν να σχηματισθούν ενώσεις, που είναι δύστηκτες ή εξαερώνονται δύσκολα κλπ.). Στη συνέχεια συμβαίνουν συγχρόνως, διάσπαση των μορίων σε άτομα (ατομοποίηση), διέγερση και ιονισμός, με βαθμό συμμετοχής που εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες και κυρίως από τη θερμοκρασία της φλόγας. Π.χ. για ένα ορισμένο άλας, στις μεν χαμηλές θερμοκρασίες υπερτερεί η ατομοποίηση, ενώ στις υψηλότερες η διέγερση και ο ιονισμός (η ενέργεια της φλόγας είναι ανεπαρκής για τη διέγερση των ατόμων ορισμένων στοιχείων, όπως και ορισμένων μορίων). Τα διεγερόμενα άτομα και μόρια εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτινοβολίες. Οι δύο κυριότερες λειτουργικές απαιτήσεις από μία ικανοποιητική φλόγα είναι να έχει αυτή την κατάλληλη θερμοκρασία για την επίτευξη του επιδιωκόμενου σκοπού (ατομοποίηση ή και διέγερση), το δε δικό της φάσμα να μην παρεμποδίζει τις παρατηρήσεις που θα γίνουν.

Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες μορφές φλόγας είναι δύο, ή *στροβιλώδης* και η *στρωτή* (ήρεμη, laminar) με καυστήρες άμεσης εισαγωγής και καυστήρες προαναμείξεως, αντίστοιχα (σελ. 275). Το μέρος της φλόγας που συνήθως χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις είναι αυτό που βρίσκεται λίγα mm πάνω από το φωτεινό εσωτερικό κώνο και αντιστοιχεί στην *ενδιάμεση περιοχή* της φλόγας. Η μικρή αυτή ζώνη βρίσκεται μεταξύ της *ζώνης αρχικής καύσεως*, που είναι ακριβώς πάνω από την κορυφή του καυστήρα και όπου συμβαίνει η αντίδραση κασίμου-οξειδωτικού (παράγονται CO, CO₂, H₂, N₂, H₂O και ελεύθερες ρίζες), η ατομοποίηση και η διέγερση, και της *ζώνης δευτερεύουσας καύσεως ή διαχύσεως*, που περικλείει την πρώτη ζώνη, είναι ψυχρότερη και όπου τα αέρια της φλόγας (CO, H₂), αναμειγνύονται με τον ατμοσφαιρικό αέρα παράγοντας ισχυρό σήμα εκπομπής. Στην ενδιάμεση αυτή περιοχή πρακτικά δεν πραγματοποιείται αντίδραση, η κατανομή των ατόμων του στοιχείου στις διάφορες στάθμες διεγέρσεως υπα-

κούει στη σχέση 11-2, και το μετρούμενο σήμα είναι ανάλογο της ποσότητας του δείγματος στην περιοχή αυτή. Για καλύτερα αποτελέσματα, απαιτείται ρύθμιση (βελτιστοποίηση) της θέσεως του καυστήρα για κάθε προσδιοριζόμενο στοιχείο.

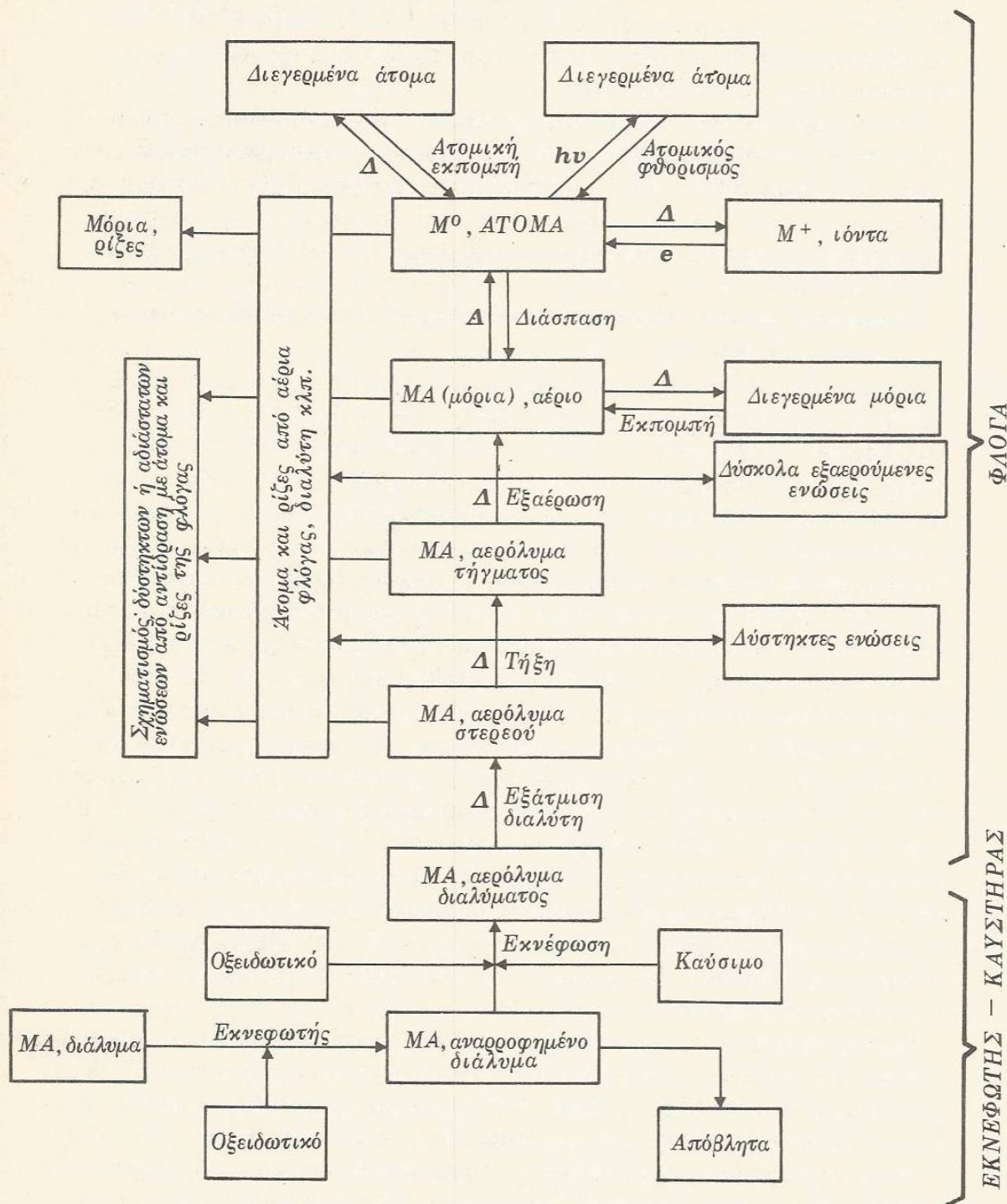
Για τη δημιουργία της φλόγας χρησιμοποιούνται διάφοροι συνδυασμοί καυσίμου-οξειδωτικού, από τους οποίους οι συνηθέστεροι δίνονται στον πίνακα 11-3, μαζί με τις μέγιστες θερμοκρασίες φλόγας και τις ταχύτητες καύσεως (η ταχύτητα καύσεως παριστάνει την ταχύτητα διαδόσεως της φλόγας στο μείγμα των αερίων). Ο κατ' εξοχήν χρησιμο-

Πίνακας 11-3. Μέγιστες θερμοκρασίες (και ταχύτητες καύσεως διαφόρων φλογών, °K (cm/s))

Καύσιμο	Αέρας	Οξείδιο του αζώτου (I), N ₂ O
Προπάνιο	2200 (45)	2900 (250)
Υδρογόνο	2300 (320)	2900 (380)
Ακετυλένιο	2450 (160)	3200 (220)

ποιούμενος συνδυασμός είναι ακετυλένιο-αέρας. Η φλόγα προπανίου-αέρα προτιμάται για τα αλκάλια, επειδή η χαμηλή θερμοκρασία της μειώνει το ποσοστό ιονισμού. Η φλόγα υδρογόνου-αέρα παρουσιάζει μικρότερη απορρόφηση στην περιοχή UV (κάτω από 200 nm) από τη φλόγα ακετυλενίου-αέρα, και γι' αυτό, σε συνδυασμό με τις αναγωγικές της ιδιότητες, είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό αρσενικού και σεληνίου με την τεχνική της φλογοφασματοφωτομετρίας ατομικής απορροφήσεως. Σε περιπτώσεις σχηματισμού δύστηκτων οξειδίων και αλάτων (αργίλιο, πυρίτιο, τιτάνιο και οι λανθανίδες) (σελ. 280), χρησιμοποιείται φλόγα C₂H₂-N₂O, η οποία έχει αναγωγικές ιδιότητες και δεν επιτρέπει το σχηματισμό οξειδίων. Κατά την επιλογή του καταλληλότερου μείγματος αερίων πρωτεύοντα ρόλο παίζει η θερμοκρασία της φλόγας, λαμβάνονται όμως υπόψη και το δικό της φάσμα, το επικίνδυνο του μείγματος, κλπ.

Η θερμοκρασία της φλόγας εξαρτάται από τη φύση και την αναλογία των αερίων, την ταχύτητα ροής τους, τον τύπο του καυστήρα (σελ. 275), την περιοχή της φλόγας κλπ. Με τη χρησιμοποίηση οργανικών διαλυτών αντί του ύδατος στην παρασκευή των διαλυμάτων, πετυχαίνονται υψηλότερες θερμοκρασίες, λόγω μείωσης της ψύξεως της φλόγας, την οποία προκαλεί η εισαγωγή υδατικού διαλύματος, ενώ συγχρόνως αυξάνεται και η ατομοποίηση (ιδιαίτερα σε δείγματα υψηλού ιξώδους), λόγω σχηματισμού μικρότερων σταγονιδίων, αύξησεως της ταχύτητας εκνεφώσεως και εξατμίσεως κλπ. Εάν μάλιστα η ουσία X



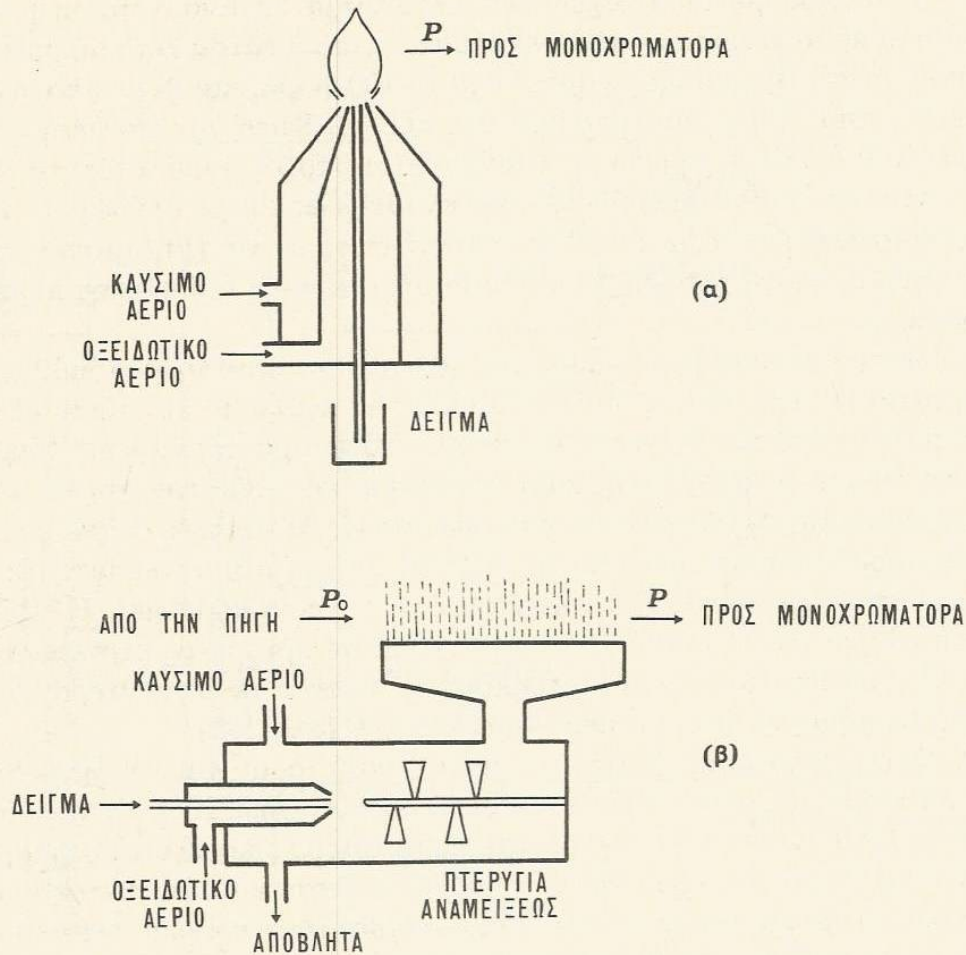
Σχήμα 11-1. Σχηματική παράσταση των σπουδαιότερων φαινομένων μέσα στη φλόγα κατά τον ψεκασμό διαλύματος της ενώσεως MA.

του προσδιοριζόμενου στοιχείου εκχυλίζεται με οργανικό διαλύτη, παράλληλα με τα παραπάνω πλεονεκτήματα είναι δυνατόν 1) να αυξηθεί η συγκέντρωσή της, πολλές φορές κατά 10-100 φορές και 2) να αποχωρισθεί η ουσία X από παρεμποδίζουσες ουσίες. Κατά την επιλογή ενός οργανικού διαλύτη, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη η διαλυτότητα του δείγματος στο διαλύτη, η δυνατότητα αναμείξεώς του με το ύδωρ, τα χαρακτηριστικά καύσεώς του κλπ., επιβάλλεται δε να χρησιμοποιείται οξειδωτική φλόγα (πτωχή σε καύσιμο αέριο), γιατί ο διαλύτης πρέπει να καεί.

Το φάσμα εκπομπής της ίδιας της φλόγας (ακτινοβολία υποβάθρου) εξαρτάται κυρίως από το συνδυασμό και την αναλογία καυσίμου-οξειδωτικού και από τον τύπο του καυστήρα. Το φάσμα αυτό πρέπει να καλύπτει όσο το δυνατόν μικρότερη περιοχή μηκών κύματος, για να ελαχιστοποιούνται οι φασματικές παρεμποδίσεις. Αυτό όμως συχνά αυξάνει το θόρυβο, με αποτέλεσμα την αύξηση του ορίου ανιχνεύσεως (σελ. 9) και τη μείωση της επαναληπτικότητας της αναλύσεως. Η οξυδρική φλόγα (H_2-O_2), που χρησιμοποιείται σε ορισμένες περιπτώσεις στη φλογοφασματοφωτομετρία εκπομπής, παρέχει το μεγαλύτερο λόγο μεγέθους σήματος προς μέγεθος θορύβου, S/N (σελ. 191).

Η φλόγα πλεονεκτεί έναντι του ηλεκτρικού τόξου και του ηλεκτρικού σπινθήρα, ως μέσων διεγέρσεως των ατόμων (σελ. 266), κατά το ότι με αυτή λαμβάνεται απλούστερο και περισσότερο επαναλήψιμο φάσμα (λόγω καλύτερου ελέγχου των συνθηκών διεγέρσεως), μειονεκτεί όμως ενεργειακά έναντι αυτών, με αποτέλεσμα ορισμένα στοιχεία να μη μπορούν να διεγερθούν στη θερμοκρασία της φλόγας και ο προσδιορισμός τους να είναι εφικτός μόνο με φασματοσκοπία εκπομπής τόξου ή σπινθήρα.

Καυστήρες και εκνεφωτές. Η ομοιόμορφη εισαγωγή του δείγματος στη φλόγα πετυχαίνεται με τη μετατροπή του διαλύματος σε μικρά σταγονίδια (αερόλυμα διαλύματος), με τη βοήθεια ενός εκνεφωτή. Ο εκνεφωτής και ο καυστήρας σχηματίζουν ενιαίο σύστημα, από την ορθή λειτουργία του οποίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό η επιτυχία των φλογοφωτομετρικών μεθόδων. Υπάρχουν δύο τύποι καυστήρα, α) άμεσης εισαγωγής (IUPAC, 1978), που είναι γνωστοί και ως καυστήρες ολικής καταναλώσεως, και β) προαναμείξεως. Ο καυστήρας άμεσης εισαγωγής (σχ. 11-2α), ο οποίος από την κατασκευή του δρα και ως εκνεφωτής (νόμος Bernoulli), αποτελείται από τριχοειδή σωλήνα εισαγωγής του δείγματος και δύο ομόκεντρους σωλήνες, μέσα από τους οποίους διαβιβάζονται τα αέρια. Ο χαρακτηρισμός του καυστήρα αυτού και ως "καυστήρα ολικής καταναλώσεως" αναφέρεται στην ποσοτική εισαγωγή του δείγματος και όχι στην ποσοτική ατομοποίησή του, γιατί σημα-



Σχήμα 11-2. Εκνεφωτής-καυστήρας α) άμεσης εισαγωγής και β) προαναμείξεως (η "πηγή" και το σύμβολο P₀ αφορά μόνο στη ΦΑΑ).

ντικό τμήμα του δείγματος διέρχεται αναλλοίωτο από τη φλόγα, λόγω του περιορισμένου χρόνου παραμονής του μέσα σε αυτή. Ο καυστήρας αυτός στερείται μνήμης, δηλαδή η σύσταση ενός δείγματος δεν επηρεάζει το αποτέλεσμα για το επόμενο δείγμα. Επειδή η φλόγα συγκεντρώνεται σε μικρή επιφάνεια (μικρή οπτική διαδρομή), ο τύπος αυτός του καυστήρα χρησιμοποιείται σε όργανα που προορίζονται αποκλειστικά για φλογοφασματοφωτομετρία εκπομπής.

Ο καυστήρας προαναμείξεως (σχ. 11-2β) διαθέτει ειδικό θάλαμο, μέσα στον οποίο εκνεφώνεται το δείγμα με τη βοήθεια του οξειδωτικού αερίου. Μέσα στο θάλαμο υπάρχουν πτερύγια για την παραπέρα κατάτμηση των σταγονιδίων. Από αυτά τα μεγάλα συλλέγονται στον πυθμένα του θαλάμου, ενώ τα μικρά παρασύρονται με τα αέρια προς τη

φλόγα. Το σύστημα προαναμείξεως επιτρέπει τη χρήση μακρόστενου καυστήρα, συνήθως υπό μορφή μιάς ή περισσότερων σχισμών, που δημιουργεί μεγάλη οπτική διαδρομή και γι' αυτό χρησιμοποιείται κυρίως σε όργανα για τη φλογοφασματοφωτομετρία ατομικής απορροφήσεως. Εάν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε μετρήσεις εκπομπής, ο καυστήρας στρέφεται κατάλληλα, ώστε να μειωθεί το μήκος του παρατηρούμενου τμήματος της φλόγας και έτσι να αποφευχθεί το φαινόμενο της αυτοαπορροφήσεως (σελ. 281). Στον πίνακα 11-4 παρέχονται τα κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των δύο τύπων καυστήρων.

Ποσοτικές μέθοδοι αναλύσεως με ΦΑΑ. Προετοιμασία του δείγματος και των προτύπων. Η επεξεργασία του δείγματος εξαρτάται από το στοιχείο που προσδιορίζεται, το μητρικό υλικό του δείγματος και την τεχνική ατομοποίησης. Στην ΑΦΑΑ τα περισσότερα δείγματα δε χρειάζονται προκατεργασία. Στη ΦΦΑΑ πολλά υγρά δείγματα ψεκάζονται κατευθεία στη φλόγα, αφού διαλυθούν σε κατάλληλο διαλύτη. Τα στερεά δείγματα διαλύονται συνήθως σε οξέα, πολλά όμως χρειάζονται ειδικές τεχνικές διαλυτοποίησης, όπως η καύση σε πυριαντήριο και η περαιτέρω διάλυση του υπολλείματος σε οξέα, η υγρή χώνευση, δηλαδή βρασμός του δείγματος με διάφορα οξέα ή συνδυασμούς οξέων και οξειδωτικών, η αλκαλική σύντηξη κλπ. Για την αποφυγή απώλειας πτητικών ενώσεων των στοιχείων, χρησιμοποιούνται ευρύτατα οι *οβίδες χώνευσεως* (digestion bombs), αποτελούμενες εσωτερικά από Teflon και εξωτερικά από ανθεκτικό μεταλλικό περίβλημα. Ποσότητα του δείγματος τοποθετείται στην οβίδα μαζί με τα κατάλληλα αντιδραστήρια (οξέα και οξειδωτικά), κλείνεται αεροστεγώς και τοποθετείται στο πυριαντήριο. Ο συνδυασμός της υψηλής θερμοκρασίας και της υψηλής πίεσεως που αναπτύσσεται (απαιτείται προσοχή στην ποσότητα του δείγματος, για να αποφευχθεί πιθανή έκρηξη) συντελεί στη διαλυτοποίηση του δείγματος χωρίς απώλεια οποιουδήποτε στοιχείου. Για ανόργανα δείγματα χρησιμοποιούνται συνήθως τα οξέα HCl , HNO_3 και H_2SO_4 (το HCl προτιμάται, γιατί οι χλωριούχες ενώσεις είναι πτητικές), ενώ για οργανικά δείγματα χρησιμοποιείται μείγμα HNO_3 , H_2SO_4 και HClO_4 (απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρησιμοποίηση HClO_4 με οργανική ύλη). Τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια στη ΦΑΑ πρέπει να είναι απαλλαγμένα προσμείξεων διαφόρων μετάλλων.

Λόγω των εξαιρετικά μικρών συγκεντρώσεων που προσδιορίζονται με τη ΦΑΑ, τα διαλύματα των προτύπων και των δειγμάτων πρέπει να παρασκευάζονται με δις απεσταγμένο ύδωρ, να διατηρούνται σε φιάλες πολυαιθυλενίου, γιατί μερικά μέταλλα προσροφούνται στην επιφάνεια των υάλινων φιαλών, τα διαλύματα συγκεντρώσεως μικρότερης από 1 ppm πρέπει να παρασκευάζονται αυθημερόν από πυκνά διαλύματα πα-

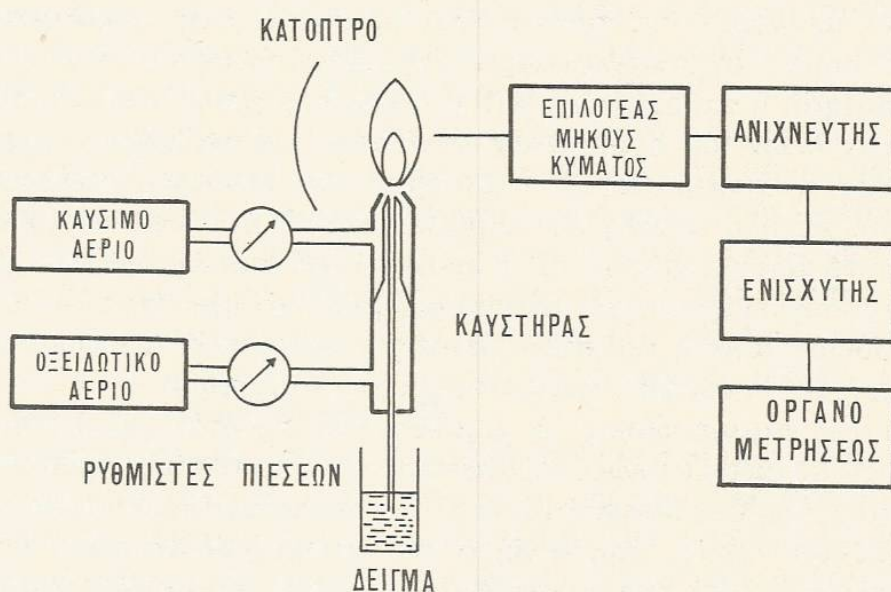
11-3. ΦΛΟΓΟΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

Η φλογοφασματοφωτομετρία εκπομπής (ΦΦΕ) ή απλώς φλογοφασματοφωτομετρία (ΦΦ) είναι (κυρίως) ποσοτική τεχνική αναλύσεως, που βασίζεται στη μέτρηση της ισχύος της ακτινοβολίας, που εκπέμπεται σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος (χρώματα) για κάθε στοιχείο από διεγερμένα από φλόγα άτομα των στοιχείων. Στη ΦΦΕ συνήθως επιζητείται η επίτευξη όσο το δυνατόν υψηλότερης θερμοκρασίας, γιατί, αφενός μεν αυξάνεται ο αριθμός των διεγερόμενων ατόμων, αφετέρου δε πετυχαίνεται η διέγερση περισσότερων στοιχείων. Υψηλές θερμοκρασίες συνεπάγονται όμως και αύξηση του βαθμού ιονισμού (σελ. 281), καθώς και του αριθμού των φασματικών γραμμών. Γι' αυτό, σε περιπτώσεις στοιχείων που διεγείρονται εύκολα, όπως π.χ. είναι τα αλκάλια, χρησιμοποιούνται φλόγες σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών, οπότε είναι δυνατή και η χρήση φίλτρων αντί μονοχρωματόρων (σελ. 279), λόγω της απλότητας του φάσματος. Για τον προσδιορισμό στοιχείων που διεγείρονται δύσκολα χρησιμοποιείται φλόγα κυανίου-οξυγόνου, οπότε πετυχαίνεται θερμοκρασία 4500°K. Στην περίπτωση αυτή απαιτείται ειδική εγκατάσταση απαγωγής των αερίων στο χώρο εργασίας, λόγω της μεγάλης τοξικότητας του κυανίου.

Οργανολογία ΦΦΕ. Για τη μέτρηση της ισχύος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη φλόγα χρησιμοποιούνται ειδικά όργανα, τα φλογοφασματοφωτόμετρα εκπομπής, τα οποία είναι στην ουσία φασματοφωτόμετρα απλής δέσμης (σελ. 188), στα οποία το σύστημα πηγή φωτός-κυψελίδα αντικαταστάθηκε με σύστημα εκνεφωτή-καυστήρα, του τύπου άμεσης εισαγωγής. Μετρήσεις εκπομπής μπορούν επίσης να γίνουν με τα φλογοφασματοφωτόμετρα ατομικής απορροφήσεως (σελ. 288), αφού διακοπεί η λειτουργία της πηγής μονοχρωματικής ακτινοβολίας και διευθετηθεί κατάλληλα η θέση του εκνεφωτή-καυστήρα προαναμείξεως (σελ. 289).

Στο σχήμα 11-3 παρέχεται σχηματικό διάγραμμα φλογοφασματοφωτομέτρου εκπομπής (ομοιότητα προς το σχήμα 8-5, σελ. 180). Το κάτοπτρο χρησιμοποιείται για την αύξηση της ισχύος της ακτινοβολίας. Το δείγμα υπό μορφή διαλύματος αναρροφάται στον εκνεφωτή, απ' όπου διαβιβάζεται στη φλόγα μαζί με το καύσιμο και το οξειδωτικό αέριο. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία μετά τη δίοδο από τον επιλογέα μήκους κύματος (μονοχρωμάτορας ή οπτικό φίλτρο) προσπίπτει στον ανιχνευτή (φωτοπολλαπλασιαστής, φωτολυχνία ή φωτοβολταϊκό κύτταρο). Το ηλεκτρικό σήμα στην έξοδο του ανιχνευτή ενισχύεται και η ανάγνωση του μετρητή καταγράφεται σε ποτενσιομετρικό καταγραφέα ή δείχνεται στο φλογοφασματοφωτόμετρο, ως αναλογική ή ψηφιακή ένδειξη

μιάς κλίμακας, ή μετατρέπεται σε μονάδες συγκεντρώσεως της προσδιοριζόμενης ουσίας. Για τον προσδιορισμό αλκαλίων και αλκαλικών γαιών χρησιμοποιούνται πολύ απλά φλογοφασματοφωτόμετρα, μικρού κόστους, που χρησιμοποιούν φίλτρα συμβολής ως επιλογή μήκους κύματος, γιατί οι φασματικές γραμμές διαχωρίζονται εύκολα, και φωτοβολταϊκό κύτταρο συνδεδεμένο απ' ευθείας με γαλβανόμετρο ή ψηφιακή διάταξη αναγνώσεως. Τα όργανα αυτά είναι γνωστά και ως φλογοφωτόμετρα.



Σχήμα 11-3. Σχηματικό διάγραμμα φλογοφασματοφωτομέτρου εκπομπής.

Παρεμποδίσεις. Παρεμπόδιση συμβαίνει οποτεδήποτε η σταθερά αναλογίας μεταξύ ισχύος εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και συγκεντρώσεως μεταβάλλεται μέσα σε μία περιοχή συγκεντρώσεων. Υπάρχουν πολλά είδη παρεμποδίσεων, τα κυριότερα των οποίων μελετώνται παρακάτω.

Φασματικές παρεμποδίσεις. Ως φασματική παρεμπόδιση ορίζεται οποιαδήποτε ακτινοβολία, η οποία προσπίπτει στον ανιχνευτή, χωρίς να προέρχεται από το προσδιοριζόμενο στοιχείο. Μία τέτοια παρεμπόδιση οφείλεται, είτε σε ταινιωτά φάσματα εκπομπής των μοριακών σωματιδίων, που υπάρχουν στη φλόγα, είτε σε αλληλεπικάλυψη ή σε μη ικανοποιητικό διαχωρισμό δύο φασματικών γραμμών (ιδιαίτερα στα φλογοφωτόμετρα). Μερικές από τις παρεμποδίσεις αυτές είναι δυνατόν να εξαλειφθούν με χρησιμοποίηση μονοχρωμάτορα αντί φίλτρου, σε άλλες όμως περιπτώσεις επιβάλλεται η χρησιμοποίηση άλλης φασμα-

τικής γραμμής του προσδιοριζόμενου στοιχείου (πιθανώς μειωμένης ευαισθησίας) ή η απομάκρυνση της παρεμποδίζουσας ουσίας ή η απομόνωση του προσδιοριζόμενου στοιχείου, με χημικά μέσα. Ως φασματική παρεμπόδιση μπορεί να θεωρηθεί και η ακτινοβολία υποβάθρου της φλόγας, πάνω στην οποία επικάθεται η φασματική γραμμή.

Φυσικές παρεμποδίσεις. Οι φυσικές παρεμποδίσεις (επίδραση μήτρας (φέρωντος υλικού), matrix effect) οφείλονται στην αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων του διαλύματος (ιξώδους, πυκνότητας, επιφανειακής τάσεως, τάσεως ατμών διαλύματος) από ηλεκτρολύτες ή οργανικές ουσίες. Οι αλλαγές αυτές συνεπάγονται μεταβολές στην αποδοτικότητα του ψεκασμού, της εκνεφώσεως, της ατομοποιήσεως κλπ. Για την ελαχιστοποίηση ή και εξάλειψη των φυσικών παρεμποδίσεων, οι φυσικές ιδιότητες όλων των διαλυμάτων (δειγμάτων και προτύπων) πρέπει να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο όμοιες και σταθερές (γενική παρατήρηση, για όλα τα είδη των παρεμποδίσεων). Σε ορισμένες περιπτώσεις, αυτό πετυχαίνεται με απλή αραίωση των διαλυμάτων (εάν το επιτρέπει η συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου στοιχείου), άλλοτε όμως προστίθεται μεγάλη περίσσεια άλατος ή οξέος σε όλα τα διαλύματα, όπως π.χ. LiCl (σελ. 281, φασματοχημικός ρυθμιστής).

Χημικές παρεμποδίσεις. Οι χημικές παρεμποδίσεις οφείλονται στο σχηματισμό (μέσα στη φλόγα) δύστηκτων ενώσεων του προσδιοριζόμενου στοιχείου X με συνυπάρχοντα ιόντα, οι οποίες εξαερώνονται ή ατομοποιούνται ατελώς. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η παρεμποδιστική δράση των φωσφορικών και των ιόντων Al^{3+} κατά τον προσδιορισμό του ασβεστίου, λόγω σχηματισμού δύστηκτων φωσφορικών και αργιλλικών αλάτων του ασβεστίου. Οι χημικές παρεμποδίσεις ελαχιστοποιούνται με αύξηση της θερμοκρασίας της φλόγας (π.χ. τα φωσφορικά δε δρουν παρεμποδιστικά επί του Ca σε φλόγα $C_2H_2-N_2O$) ή με προσθήκη ενός κατάλληλου αντιδραστήριου, το οποίο, είτε συναγωνίζεται με το προσδιοριζόμενο στοιχείο για την παρεμποδίζουσα ουσία (αποδεσμευτής, releaser), είτε το συμπλοκοποιεί προς ευαποσύνθετα σύμπλοκα (προστατευτικό αντιδραστήριο). Π.χ. με προσθήκη του αποδεσμευτή $SrCl_2$ ή $LaCl_3$ εξαλείφεται η παρεμποδιστική δράση των φωσφορικών επί του ασβεστίου, γιατί αυτά ενώνονται κατά προτίμηση με το Sr ή το La. Ανάλογα αποτελέσματα φέρει και το προστατευτικό αντιδραστήριο EDTA, λόγω σχηματισμού του ευαποσύνθετου συμπλόκου Ca-EDTA. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η μόνη λύση είναι η εκχύλιση της προσδιοριζόμενης ή της παρεμποδίζουσας ουσίας.

Παρεμποδίσεις ιονισμού. Στοιχεία που έχουν μικρή ενέργεια ιονισμού (αλκάλια, αλκαλικές γαίες) ιονίζονται σε σημαντικό βαθμό στις περισσότερες φλόγες, με συνέπεια το μετρούμενο σήμα να ελαττώνεται,

γιατί αυτό εξαρτάται από τον αριθμό των ουδέτερων ατόμων (αρνητικό σφάλμα, για ένα δείγμα, εάν δε συμβεί ιονισμός και στα πρότυπα, κατά το ίδιο ποσοστό). Ο ιονισμός συνήθως διαπιστώνεται από το ότι η καμπύλη αναφοράς (σελ. 10) παρουσιάζει θετική απόκλιση σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (καμπύλωση προς τα πάνω, δηλαδή προς τον άξονα των τεταγμένων, όπου αναγράφεται η ισχύς), επειδή ο βαθμός ιονισμού ελαττώνεται αυξανόμενης της συγκεντρώσεως. Η παρεμπόδιση ιονισμού συνήθως εξαλείφεται με προσθήκη μεγάλης ποσότητας (~1000 mg/L) ενός ρυθμιστή ιονισμού (ionization buffer), δηλαδή ενός στοιχείου που εύκολα ιονίζεται, π.χ. καλίου, σε όλα τα διαλύματα (δείγματα και πρότυπα). Με αυτόν τον τρόπο περιορίζεται ο ιονισμός του προσδιοριζόμενου στοιχείου X (η ισορροπία $X \rightleftharpoons X^+ + e$ μετατοπίζεται προς τα αριστερά), και ως εκ τούτου αυξάνεται η ευαισθησία.

Παρεμποδίσσεις από ουσίες που μεταβάλλουν τη θερμοκρασία της φλόγας. Η παρουσία ουσιών στο δείγμα που προκαλούν μεταβολή της θερμοκρασίας της φλόγας, επηρεάζει την ισχύ της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, εξαιτίας της αλλαγής του ποσοστού διεγέρσεως των ατόμων του προσδιοριζόμενου στοιχείου (εξίσωση 11-2 και πίνακας 11-1). Το σφάλμα αυτό αποφεύγεται με τη χρησιμοποίηση της μεθόδου προσθήκης γνωστής ποσότητας (σελ. 282).

Αυτοαπορρόφηση. Μέρος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το εσωτερικό της φλόγας είναι δυνατόν να απορροφηθεί από άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου X που βρίσκονται στη θεμελίωδη κατάσταση σε εξωτερικές περιοχές της φλόγας. Η αυτοαπορρόφηση αυξάνεται με τη συγκέντρωση του X (είναι αμελητέα σε μικρές συγκεντρώσεις), καθώς και όταν χρησιμοποιείται λύχνος μεγάλης οπτικής διαδρομής (προς την κατεύθυνση του ανιχνευτή, όπως στον καυστήρα προαναμείξεως (σελ. 277)), συνεπάγεται δε αρνητικό σφάλμα (καμπύλωση της καμπύλης αναφοράς προς τον άξονα των τεταγμένων, όπου αναγράφεται η συγκέντρωση).

Φασματοχημικός ρυθμιστής. Με τον όρο *φασματοχημικός ρυθμιστής* (spectrochemical buffer) ονομάζονται ουσίες, που προστίθενται τόσο στα δείγματα όσο και στα πρότυπα, με σκοπό να μειώσουν την επίδραση της μεταβολής της συγκεντρώσεως μίας παρεμποδίζουσας ουσίας στον προσδιορισμό ενός στοιχείου. Φασματοχημικοί ρυθμιστές μπορεί να είναι οι *αποδεσμευτές* (σελ. 280), τα *προστατευτικά αντιδραστήρια* (σελ. 280), οι *ρυθμιστές ιονισμού*, οι *εξαερωτές* (volatilizers) (αυξάνουν το ποσοστό εξαερώσεως του προσδιοριζόμενου στοιχείου, είτε σχηματίζοντας πτητικότερες ενώσεις, είτε αυξάνοντας την ολική επιφάνεια των σωματιδίων του προσδιοριζόμενου συστατικού) και οι *κορεστές* (saturators) (παρεμποδίζουσες ουσίες, που προ-

στίθενται σε μεγάλη συγκέντρωση, ώστε να φθάσουμε στον κορεσμό (πλατώ) της καμπύλης παρεμποδίσεως).

Ποσοτικές μέθοδοι αναλύσεως με ΦΦΕ. Κατ' αρχάς επιλέγονται η καταλληλότερη φασματική γραμμή (κατά κανόνα αυτή που αντιστοιχεί στη μέγιστη ισχύ, εκτός εάν υπάρχουν φασματικές παρεμποδίσεις κοντά της, σελ. 279) και οι άριστες πειραματικές συνθήκες. Οι κυριότερες από τις πειραματικές μεταβλητές, που επηρεάζουν την απόκριση του οργάνου, είναι το εύρος σχισμής του μονοχρώματα (σελ.184), η τάση του φωτοπολλαπλασιαστή, η ενίσχυση του ενισχυτή, ο τύπος του καυστήρα (σελ. 275), το είδος της φλόγας, η σύσταση του μείγματος αερίων και το κατακόρυφο τμήμα της φλόγας, το οποίο "βλέπει" ο ανιχνευτής. Η βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών, που συνήθως δίνεται στο βιβλίο χρήσεως του κάθε οργάνου, γίνεται όπως σε οποιαδήποτε ηλεκτρονική διάταξη μετρήσεως, δηλαδή με ρύθμισή τους, ώστε να μεγιστοποιηθεί ο λόγος S/N (σελ. 191). Για το σκοπό αυτό ψεκάζεται μέσα στη φλόγα διάλυμα του προσδιοριζόμενου στοιχείου και ταυτόχρονα μεταβάλλονται οι συνθήκες, μέχρις ότου επιτευχθεί το μέγιστο σήμα στο μετρητή του οργάνου. Οι πειραματικές συνθήκες που αντιστοιχούν στο μέγιστο σήμα χρησιμοποιούνται για όλα τα διαλύματα, πρέπει δε να παραμένουν σταθερές κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Όλες οι μέθοδοι ποσοτικής αναλύσεως με ΦΦΕ βασίζονται στη γραμμική σχέση μεταξύ της (σχετικής) ισχύος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας P και της συγκεντρώσεως C του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα, δηλαδή

$$P = \kappa C$$

(11-3)

11-4. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΕΩΣ

Η φασματοφωτομετρία ατομικής απορροφήσεως (ΦΑΑ) αναπτύχθηκε για πρώτη φορά από το Walsh (1955), βασίζεται δε στη μέτρηση της απορροφήσεως ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από ελεύθερα ουδέτερα άτομα ενός στοιχείου, που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση (σελ. 268) (διαφορά από τη μοριακή φασματοφωτομετρία, όπου ενδιαφέρει η απορρόφηση από μόρια, και από τις τεχνικές ατομικής φασματοφωτομετρίας εκπομπής (ΦΦΕ και ICP), όπου ενδιαφέρει η ισχύς της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από διεγερμένα άτομα). Η ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου γίνεται συνήθως

με φλόγα (φλογοφασματοφωτομετρία ατομικής απορροφήσεως, ΦΦΑΑ) ή με ηλεκτρικά θερμαινόμενο κλίβανο (άφλογος φασματοφωτομετρία ατομικής απορροφήσεως, ΑΦΑΑ). Η διέγερση των ατόμων επιτελείται με απορρόφηση ακτινοβολίας, η οποία παράγεται από μία εξωτερική πηγή και διαβιβάζεται μέσα από το νέφος των ατόμων, αντιστοιχεί δε στην ενέργεια που απαιτείται για μία ηλεκτρονική μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη κατάσταση (σελ. 268). Επειδή ενδιαφέρει ο αριθμός N_0 των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση, ο οποίος και αντιπροσωπεύει τη μεγάλη πλειονότητα των ατόμων μέσα στην φλόγα (πίνακας 11-1), και όχι ο αριθμός N_u των διεγερμένων ατόμων, η θερμοκρασία της φλόγας πρέπει να διατηρείται κατά το δυνατό χαμηλή, με την προϋπόθεση όμως ότι η ενέργεια της φλόγας επαρκεί για την ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου.

Στη ΦΑΑ ο νόμος του Beer (σελ. 168) διατυπώνεται με τη μορφή

$$A = \log(P_0/P) = 0,434k_v b = k' b N_0 = k'' C, \quad (11-7)$$

όπου

A = απορρόφηση

P_0 = ισχύς της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο νέφος των ατόμων

P = ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, μετά τη δίοδο από το νέφος

k_v = συντελεστής ατομικής απορροφήσεως, ανάλογος του αριθμού των ατόμων, που απορροφούν την ακτινοβολία συχνότητας ν , και επομένως και της συγκεντρώσεως του διαλύματος

k', k'' = σταθερές αναλογίας, που σχετίζονται με το συντελεστή ατομικής απορροφήσεως και εξαρτώνται από τις πειραματικές συνθήκες

b = μήκος διαδρομής που διανύθηκε μέσα στο νέφος των ατόμων, (στην περίπτωση της ΦΦΑΑ, η φλόγα επιτελεί και το ρόλο της κυψελίδας)

N_0 = συγκέντρωση απορροφούντων ατόμων μέσα στο νέφος (αριθμός ατόμων ανά mL)

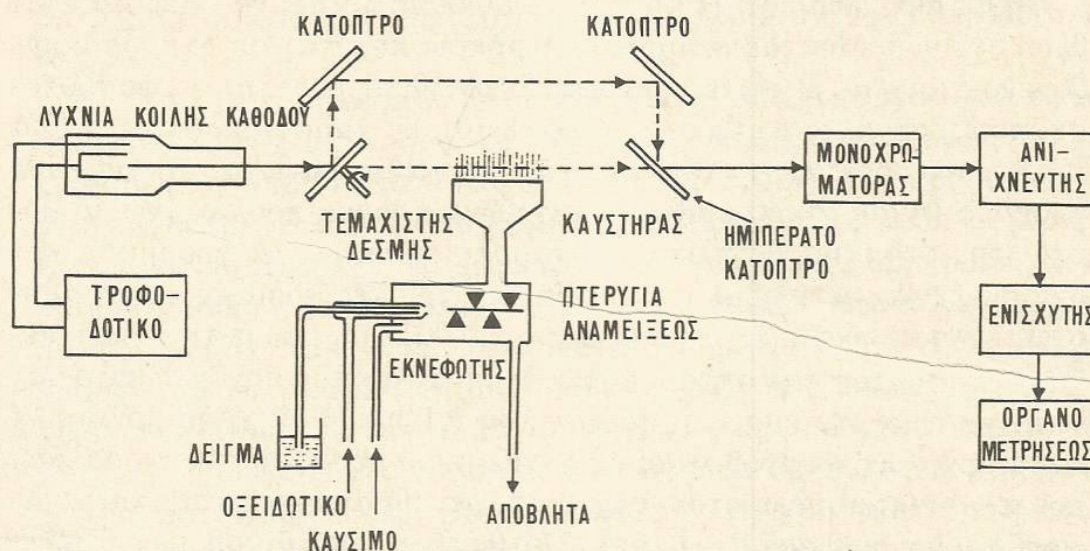
C = συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου στοιχείου στο εισαγόμενο διάλυμα.

Ο συντελεστής ατομικής απορροφήσεως εξαρτάται από το μήκος κύματος της απορροφούμενης ακτινοβολίας και από τις πειραματικές συνθήκες ατομοποίησης. Η φασματική γραμμή μέγιστης απορροφήσεως δεν είναι απαραίτητα και η γραμμή μέγιστης εκπομπής. Η ένταση ενός σήματος απορροφήσεως ή εκπομπής εξαρτάται από τον αριθμό των απορροφούντων (N_0) ή εκπεμπόντων (N_u) ατόμων και από την ισχύ

ταλαντωτού (oscillator strength), δηλαδή την πιθανότητα ένα άτομο να υποστεί μία ηλεκτρονική μετάπτωση στη μονάδα του χρόνου και να απορροφήσει ή να εκπέμψει ένα φωτόνιο. Στην πράξη, όταν η γραμμή μέγιστης απορροφήσεως δε συμπίπτει με τη γραμμή μέγιστης εκπομπής, η πρώτη έχει μήκος κύματος μικρότερο από τη δεύτερη. Για παράδειγμα, ο σίδηρος έχει γραμμή μέγιστης απορροφήσεως 248,3 και γραμμή μέγιστης εκπομπής 372,0 nm, σε αντίθεση με το ασβέστιο, που οι δύο γραμμές συμπίπτουν (422,7 nm). Η χρήση της εξισώσεως (11-7) στην ανάλυση γίνεται όχι με υπολογισμό του N_0 , αλλά με σχετικές μετρήσεις, με τη βοήθεια καμπύλης αναφοράς.

Οργανολογία ΦΑΑ. Οι βασικές μονάδες ενός φασματοφωτομέτρου ατομικής απορροφήσεως είναι οι ίδιες με τις μονάδες ενός φλογοφασματοφωτομέτρου εκπομπής, επιπροσθέτως όμως υπάρχουν, πηγή γραμμικής ακτινοβολίας του προσδιοριζόμενου στοιχείου και κάτοπτρο ή φακοί για το σχηματισμό ειδώλου της πηγής αυτής στο κέντρο του νέφους των ατόμων. Υπάρχουν φασματοφωτόμετρα ατομικής απορροφήσεως δύο τύπων, α) απλής δέσμης και β) διπλής δέσμης (σελ. 188).

Στο σχήμα 11-4 παρέχεται σχηματικό διάγραμμα (φλογο)φασματοφωτομέτρου ατομικής απορροφήσεως διπλής δέσμης. Με τη βοήθεια τεμαχιστή δέσμης (σελ. 289), η ακτινοβολία από την πηγή (λυχνία κοίλης καθόδου, σελ. 290) διέρχεται εκ περιτροπής μέσα από τη φλόγα ("κυψελίδα δείγματος") και έξω απ' αυτή, μέσα από τον αέρα ("κυψελίδα αναφοράς"). Μετά τη φλόγα, οι δύο ακτινοβολίες ακολουθούν την ίδια οπτική διαδρομή μέχρι τον ανιχνευτή. Εάν οι ισχείς των δύο ακτινοβολιών είναι ίσες, το σήμα στην έξοδο του ενισχυτή εναλλασσόμενου ρεύματος είναι μηδέν. Εάν όμως υπάρχει διαφορά στις δύο ισχείς, παράγεται εναλλασσόμενο σήμα, το οποίο στη συνέχεια ενισχύεται (σελ. 189). Ο τεμαχισμός της ακτινοβολίας σε σειρά διαδοχικών παλμών, αφενός μεν καθιστά ευκολότερη τη διάκριση, ηλεκτρονικά, των σημάτων, τα οποία προέρχονται από τις δύο δέσμες, αφετέρου δε επιτρέπει τη διάκριση του εναλλασσόμενου σήματος από το συνεχές σήμα, το οποίο οφείλεται στην ακτινοβολία της φλόγας, με τη χρησιμοποίηση ενισχυτή εναλλασσόμενου ρεύματος, ο οποίος αποκρίνεται μόνο σε σήματα διαμορφωμένα στη συχνότητα του τεμαχιστή. (Με παρόμοια διαμόρφωση της ακτινοβολίας της πηγής στα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορροφήσεως απλής δέσμης, μηχανικά με περιστρεφόμενο ή παλλόμενο τεμαχιστή ή ηλεκτρονικά με τροφοδοτικό εναλλασσόμενου ρεύματος, υπερνικούνται και σε αυτά οι δυσκολίες, οι οποίες οφείλονται στη συνεχή ακτινοβολία της φλόγας και στην "αρνητική απορρόφηση", η οποία οφείλεται στο ότι το προσδιοριζόμενο στοιχείο μερικές φορές εκπέμπει ακριβώς στο ίδιο μήκος κύματος, στο οποίο απορρο-



Σχήμα 11-4. Σχηματικό διάγραμμα (φλογο)φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης διπλής δέσμης.

φά). Το ενισχυμένο σήμα οδηγείται στο όργανο μετρήσεως.

Τα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης διπλής δέσμης πλεονεκτούν έναντι των φασματοφωτομέτρων απλής δέσμης στα εξής σημεία: 1) Με αυτά μπορούν να διορθωθούν σφάλματα που οφείλονται σε διακυμάνσεις της ισχύος της πηγής ακτινοβολίας και σε ολίσθηση και μεταβολές της ευαισθησίας του ανιχνευτή με την πάροδο του χρόνου (σελ. 290). Δεν μπορούν όμως να υπερπηδηθούν οι δυσκολίες που προκύπτουν από αστάθεια της φλόγας, γιατί η μία δέσμη δε διέρχεται μέσα απ' αυτή. 2) Μπορεί να εξοικονομηθεί χρόνος γιατί με αυτά είναι επιτρεπτή η έναρξη των μετρήσεων πριν από τη σταθεροποίηση της λυχνίας κοίλης καθόδου, που απαιτεί πολύ χρόνο (15-40 min). 3) Είναι δυνατή η ενσωμάτωση διορθωτή σήματος υποβάθρου (σελ. 296) (συνήθως λυχνία δευτερίου). Παράλληλα όμως με τα παραπάνω πλεονεκτήματα, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη το υψηλότερο κόστος και η πολυπλοκότητα των φασματοφωτομέτρων διπλής δέσμης. Πάντως, για την πλειονότητα των αναλύσεων, στις οποίες χρησιμοποιείται η ΦΑΑ, ένα φασματοφωτόμετρο απλής δέσμης είναι επαρκώς κατάλληλο.

Τα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως φλογοφασματοφωτόμετρα εκπομπής (σελ. 278), αφού απομονωθεί η λυχνία, ρυθμισθεί, εάν είναι αναγκαίο, η θέση του καυστήρα και επιλεγεί το κατάλληλο σύστημα ενισχύσεως του φωτορεύματος.

Παρακάτω περιγράφονται οι βασικές μονάδες των φασματοφωτομέτρων ατομικής απορρόφησης.

Πηγές ακτινοβολίας. Η πηγή ακτινοβολίας πρέπει να εκπέμπει σταθερή ακτινοβολία, χαρακτηριστικού μήκους κύματος για το προσδιοριζόμενο στοιχείο, με οξείες κορυφές. Σε αντίθεση με τις άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές αναλύσεως (κεφ. 8-10), δε χρησιμοποιείται η ίδια πηγή ακτινοβολίας για όλα τα στοιχεία, αλλά διαφορετική για κάθε στοιχείο (ή για μικρό αριθμό στοιχείων), πράγμα που αυξάνει το κόστος της τεχνικής. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται πηγές γραμμικής και όχι συνεχούς ακτινοβολίας, επειδή οι ατομικές γραμμές απορρόφησης είναι πολύ στενές, της τάξεως του 0,001 nm, ενώ η στενότερη περιδότη φάσματος, την οποία μπορεί να απομονώσει ο μονοχρωμάτορας, είναι πολύ πλατύτερη, της τάξεως του 0,1 nm. Εάν χρησιμοποιηθεί πηγή συνεχούς ακτινοβολίας, το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας, που προσπίπτει πάνω στον ανιχνευτή, δεν θα απορροφάται, και εξαιτίας αυτού η διαφορά $P_0 - P$ (σελ. 276) θα είναι πολύ μικρή, με αποτέλεσμα πολύ μικρή ευαισθησία και πολύ μικρή ακρίβεια. Αντίθετα, εάν χρησιμοποιηθεί πηγή γραμμικής ακτινοβολίας, οι φασματικές γραμμές της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι πολύ στενές, της τάξεως του 0,001 nm (κατά κανόνα στενότερες από τις αντίστοιχες γραμμές απορρόφησης, επειδή η θερμοκρασία στη λυχνία είναι μικρότερη από τη θερμοκρασία της φλόγας), και εξαιτίας αυτού η ισχύς της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας P_0 μειώνεται αισθητά με απορρόφηση από τα άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου, με αποτέλεσμα αυξημένη ευαισθησία και ακρίβεια (μέγιστη απορρόφηση ακτινοβολίας συντονισμού πετυχαίνεται, όταν οι κορυφές της γραμμής απορρόφησης των ατόμων και της γραμμής εκπομπής της λυχνίας βρίσκονται στο ίδιο μήκος κύματος).

Ως πηγές γραμμικής ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται η *λυχνία κοίλης καθόδου* (ΛΚΚ) (hollow-cathode lamp) και η *λυχνία εκκενώσεως άνευ ηλεκτροδίων* (ΛΕΑΗ) (electrodeless-discharge lamp). Η ΛΚΚ, που είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη, αποτελείται από υάλινο σωλήνα, γεμάτο με ένα φέρον αέριο (συνήθως ένα ευγενές αέριο, κατά προτίμηση Ag ή Xe), υπό χαμηλή πίεση (1-5 torr), που φέρει δύο ηλεκτρόδια, από τα οποία η κάθοδος υπό μορφή κυπέλλου είναι κατασκευασμένη από το προσδιοριζόμενο στοιχείο (στο εμπόριο κυκλοφορούν ΛΚΚ για 68 στοιχεία). Με εφαρμογή τάσεως περίπου 300 V μεταξύ των ηλεκτροδίων ιονίζεται το ευγενές αέριο, τα δε θετικά ιόντα του προσπίπτουν πάνω στην επιφάνεια της καθόδου και προκαλούν την εξαέρωση και ατομοποίηση μέρους αυτής. Τα άτομα του στοιχείου, που παράγονται μέσα στη κοίλη κάθοδο διεγείρονται, από την εκκένωση και εκπέμπουν την επιθυμητή χαρακτηριστική ακτινοβολία του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Το απέναντι από την κάθοδο παράθυρο της λυ-

χνίας αποτελείται από χαλαζία για τη δίοδο και της υπεριώδους ακτινοβολίας. Ο χρόνος ζωής των λυχνιών κοίλης καθόδου είναι περιορισμένος.

Εκτός από τις παραπάνω μονοστοιχειακές ΛΚΚ, υπάρχουν και πολυστοιχειακές λυχνίες κοίλης καθόδου, στις οποίες η κάθοδος περιέχει περισσότερα από ένα στοιχεία (2-6), αποτελούμενη από κράμα των αντίστοιχων μετάλλων ή από ξεχωριστούς δακτυλίους κάθε μέταλλου. Οι πολυστοιχειακές λυχνίες είναι ιδιαίτερα χρήσιμες, όταν πρόκειται να προσδιορισθούν πολλά στοιχεία στη σειρά ή όταν γίνονται ορισμένοι προσδιορισμοί κατ' αραία χρονικά διαστήματα, οπότε συμφέρει να υπάρχει ως παρακαταθήκη μία τέτοια λυχνία αντί πολλών μονοστοιχειακών λυχνιών. Το μεγαλύτερο όμως κόστος, ο μικρότερος χρόνος ζωής και η μικρότερη ευαισθησία των λυχνιών αυτών, σε σύγκριση με τις μονοστοιχειακές λυχνίες, περιορίζουν τη χρησιμοποίησή τους. Μειονέκτημα επίσης των πολυστοιχειακών λυχνιών είναι, ότι τα μέταλλα δεν εξαερώνονται στον ίδιο βαθμό. Με την πάροδο του χρόνου το πτητικότερο μέταλλο κατακάθεται και επικαλύπτει τα άλλα μέταλλα, με σχηματισμό τελικά, μονοστοιχειακής λυχνίας.

Με αύξηση της εντάσεως του ρεύματος της ΛΚΚ, η ισχύς της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας αυξάνεται, ο χρόνος ζωής της λυχνίας όμως μειώνεται. Από την ένταση του ρεύματος εξαρτάται και το εύρος των εκπεμπόμενων γραμμών. Συνήθως η ένταση του ρεύματος κυμαίνεται από 4 έως 50 mA. Η άριστη τιμή ποικίλλει από στοιχείο σε στοιχείο, εξαρτάται δε και από την κατασκευή της λυχνίας. Συνιστάται η διατήρηση της εντάσεως του ρεύματος σε όσο το δυνατόν χαμηλότερες τιμές, υπό την προϋπόθεση βέβαια, ότι η εκπεμπόμενη ακτινοβολία θα είναι αρκετά ισχυρή και η τιμή του λόγου S/N (σελ. 191) ικανοποιητική.

Οι λυχνίες εκκενώσεως άνευ ηλεκτροδίων διαφέρουν από τις ΛΚΚ στο ότι η εκκένωση πετυχαίνεται με μικροκύματα, τα οποία παράγονται από ειδική πηγή. Κυκλοφορούν ΛΕΑΗ μόνο για 11 στοιχεία, τα βασικά τους πλεονεκτήματα δε είναι ότι έχουν καθαρότερο φάσμα εκπομπής (δεν υπάρχουν οι φασματικές γραμμές του υλικού των ηλεκτροδίων), μεγαλύτερη ισχύ (μέχρι και 100πλάσια από την ισχύ σε ΛΚΚ) και μεγαλύτερο χρόνο ζωής.

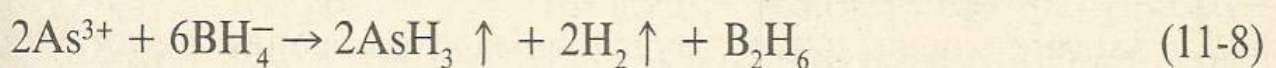
Εκνεφωτής - καυστήρας (σελ. 276). Χρησιμοποιείται αποκλειστικά καυστήρας προαναμείξεως σχ. 11-2,β). Ο συνηθέστερος συνδυασμός αερίων είναι μείγμα ακετυλενίου-αέρα. Το καθαρό οξυγόνο αποφεύγεται, αφενός μεν για λόγους ασφαλείας (λόγω της μεγάλης ταχύτητας καύσεως (σελ. 275), υπάρχει κίνδυνος μεταδόσεως της φλόγας στον προθάλαμο αναμείξεως του εκνεφωτή και εκρήξεως), αφετέρου δε για να αποφευχθούν ανεπιθύμητες υψηλές θερμοκρασίες (σελ. 287).

Τεχνική σχηματισμού υδριδίων. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται στον προσδιορισμό ορισμένων στοιχείων (As, Sb, Se, Te, Bi, Pb, Ge, Sn), που σχηματίζουν πτητικά υδρίδια. Συνήθως το δείγμα υφίσταται οξειδωτική προκατεργασία δι' υγράς οδού προς καταστροφή της οργανικής ύλης και στη συνέχεια κατεργάζεται με βοριοϋδρίδιο του νατρίου (NaBH₄) σε ειδική συσκευή αντιδράσεως. Το παραγόμενο υδρίδιο διαβι-

βάζεται με τη βοήθεια ρεύματος A_r σε ειδικό σωλήνα χαλαζία, που θερμαίνεται με τη βοήθεια φλόγας ακετυλενίου-αέρα στους 1000°C περίπου. Τα άτομα του στοιχείου, που σχηματίζονται από τη διάσπαση του υδριδίου, παραμένουν για αρκετό χρόνο στο σωλήνα και απορροφούν τη διερχόμενη ακτινοβολία, παρέχοντας ως σήμα μία κορυφή παρόμοια με αυτή που λαμβάνεται με ηλεκτροθερμική ατομοποίηση (ΑΦΑΑ). Με τον τρόπο αυτό αποφεύγονται οι παρεμποδίσεις από το δείγμα και πετυχαίνονται υψηλότερη ευαισθησία (10-100 φορές) και χαμηλότερα όρια ανιχνεύσεως. Επειδή πολλά από τα προσδιοριζόμενα στοιχεία είναι πολύ τοξικά, ο προσδιορισμός τους σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις με την τεχνική αυτή αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Με την ίδια τεχνική προσδιορίζεται ο υδράργυρος, χωρίς όμως να θερμαίνεται ο σωλήνας, γιατί η αναγωγή των ιόντων του υδραργύρου φθάνει μέχρι του ατομικού στοιχείου. Το όριο ανιχνεύσεως του Hg με την τεχνική αυτή είναι 0,00003 μg/mL έναντι 0,1 μg/mL με την κλασική τεχνική της φλόγας.

Τυπικό παράδειγμα αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται κατά τον προσδιορισμό του As με την τεχνική αυτή είναι:

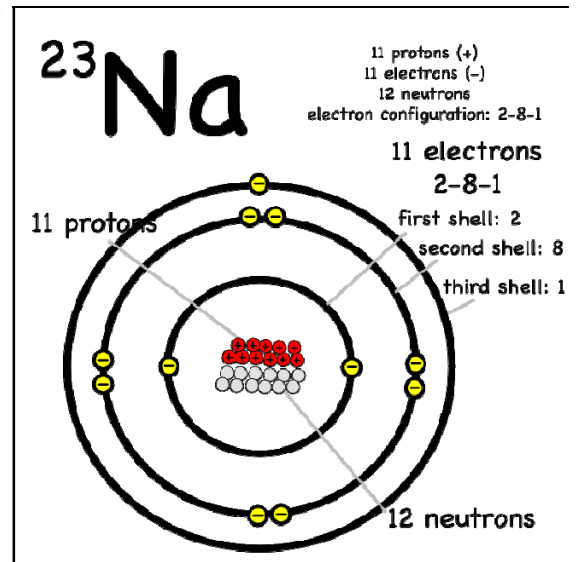
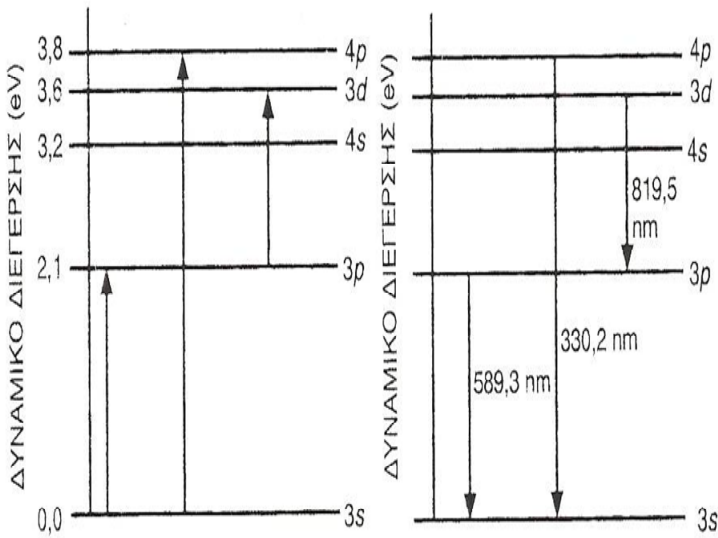


ΦΛΟΓΟΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΚΑΙ

ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ

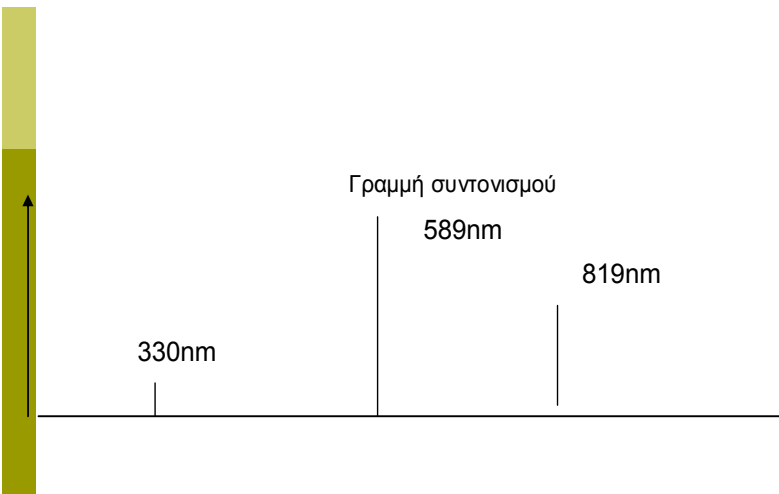
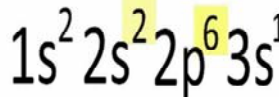
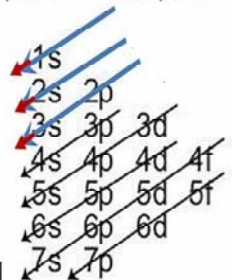
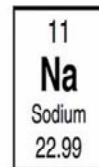
ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ / ΕΚΠΟΜΠΗΣ

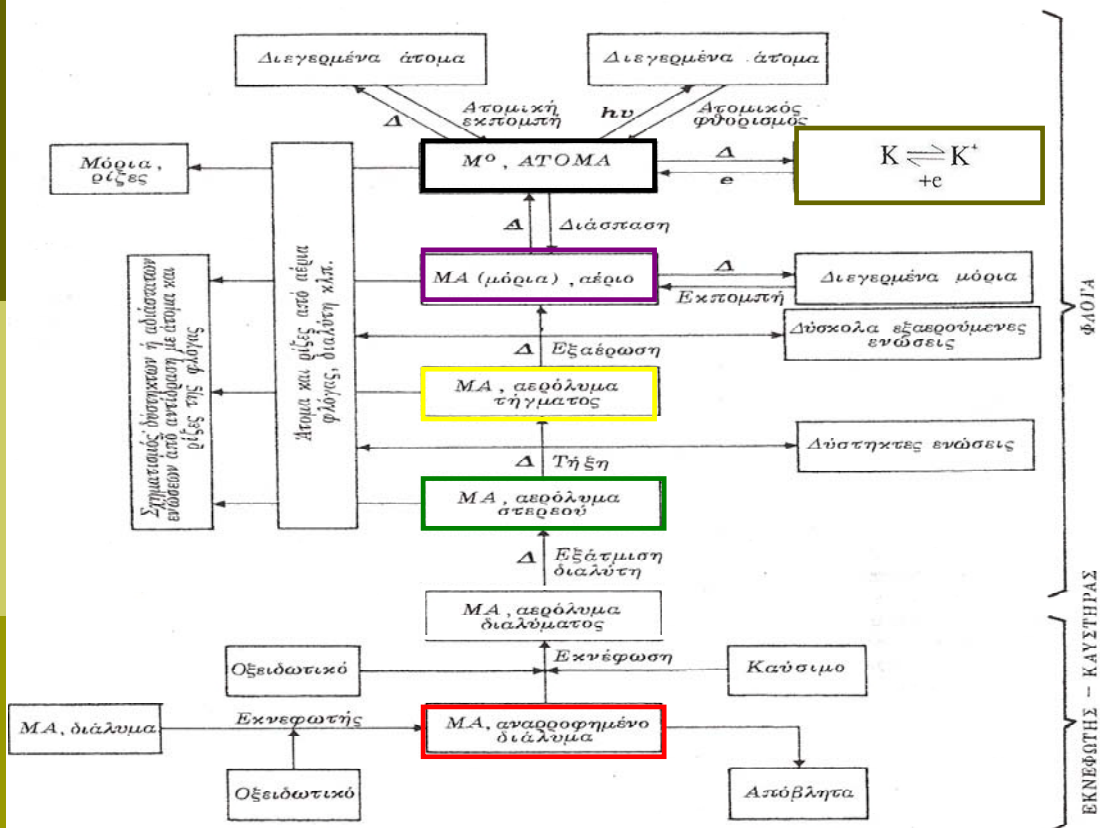
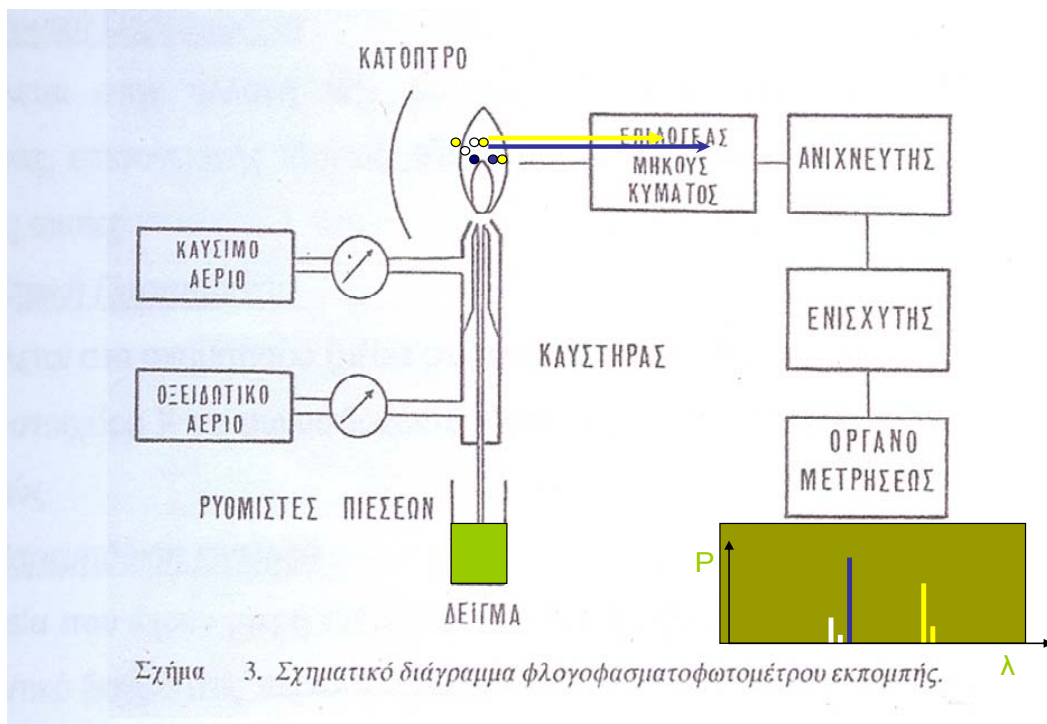
ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ



Electron Configuration Chart

s holds up to 2 p holds up to 6 d holds up to 10





$$\Delta E = E_u - E_o = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \cdot \eta$$

h = σταθερά του Planck

ν = συχνότητα ακτινοβολίας

c = ταχύτητα του φωτός στο κενό

η = δείκτης διάθλασης

λ = μήκος κύματος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

E_u, E_o = Ενέργεια διεγερμένης και θεμελιώδους κατάστασης

$$\frac{N_u}{N_o} = \frac{g_u}{g_o} e^{- (E_u - E_o) / K T}$$

N_o = αριθμός ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση

N_u = αριθμός ατόμων στη διεγερμένη κατάσταση

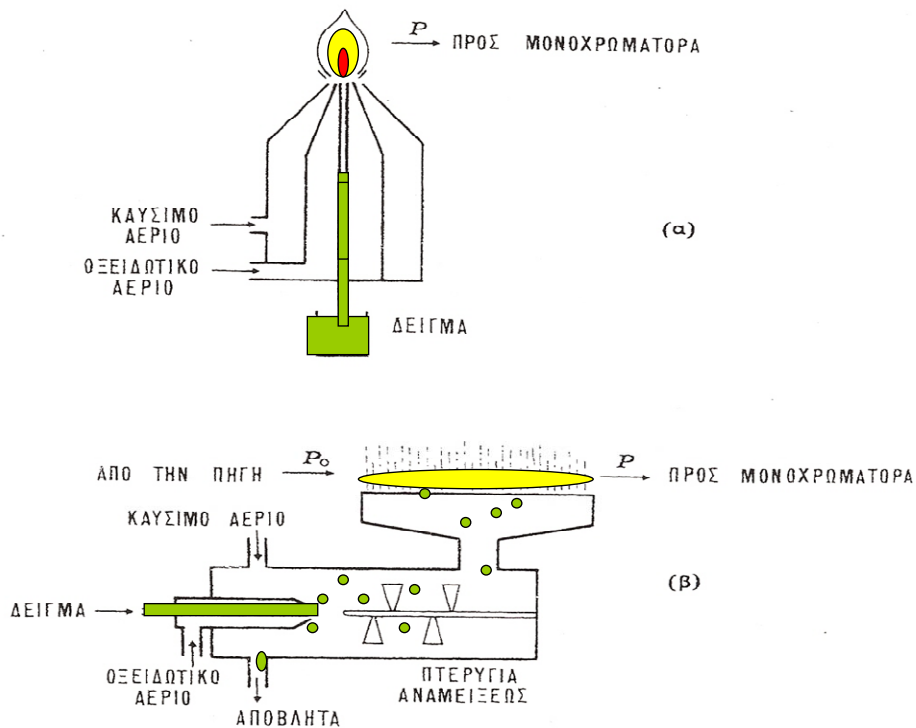
g_u, g_o = στατιστικά κβαντομηχανικά βάρη θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης

K = σταθερά Boltzman

T = Απόλυτη θερμοκρασία

Πίνακας 11-1. Τιμές του λόγου N_u/N_0 για διάφορες γραμμές συντονισμού και για διάφορες θερμοκρασίες

Στοιχείο	Γραμμή συν/σμού (nm)	$\frac{g_u}{g_0}$	Ενέργεια διεγέρσεως (eV)	N_u/N_0		
				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	$7,29 \times 10^{-15}$	$5,38 \times 10^{-10}$	$1,48 \times 10^{-7}$



Σχήμα 11-2. Εκνεφωτής-καυστήρας α) άμεσης εισαγωγής και β) προαναμείξεως (η "πηγή" και το σύμβολο P_0 αφορά μόνο στη ΦΑΑ).

ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΦΛΟΓΑΣ

ΦΛΟΓΕΣ- ΚΑΥΣΤΗΡΕΣ-ΕΚΝΕΦΩΤΕΣ

Πίνακας 11-3. Μέγιστες θερμοκρασίες (και ταχύτητες καύσεως διαφόρων φλογών, °K (cm/s))

Καύσιμο	Αέρας	Οξείδιο του αζώτου (I), N ₂ O
Προπάνιο	2200 (45)	2900 (250)
Υδρογόνο	2300 (320)	2900 (380)
Ακετυλένιο	2450 (160)	3200 (220)

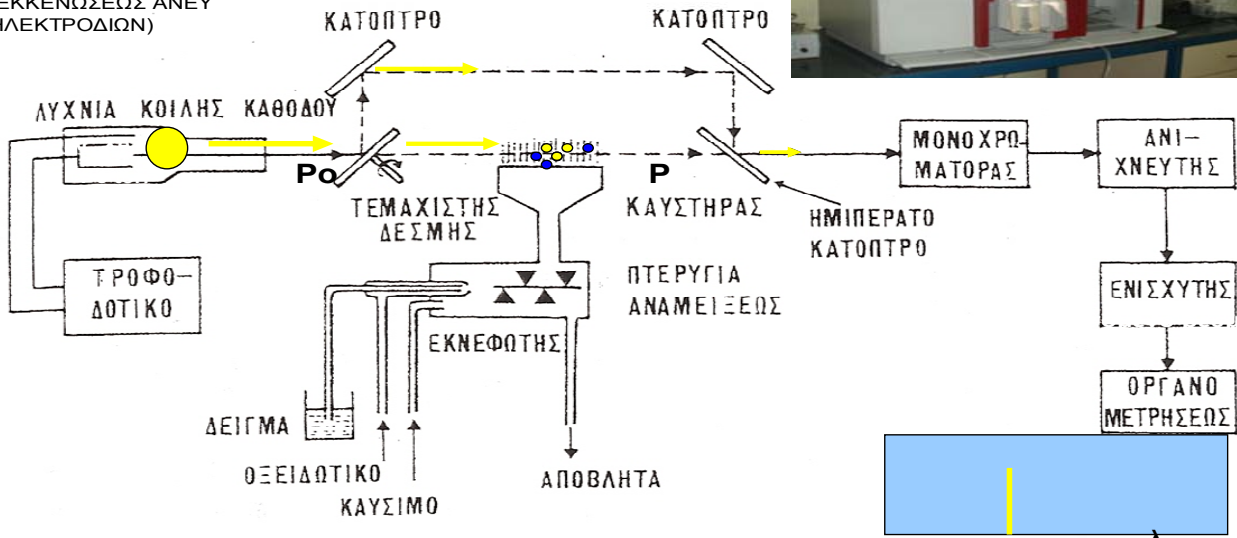
ΦΛΟΓΟΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ

- Φυσικές (επίδραση μήτρας)
Αντιμετώπιση: α) Αραίωση διαλυμάτων
β) Προσθήκη φασματοχημικού ρυθμιστή (LiCl)
- Φασματικές
Αντιμετώπιση: α) Αντικατάσταση μονοχρωμάτορα αντί φίλτρου
β) επιλογή κατάλληλης φασμ. Γραμμής
γ) απομάκρυνση παρεμποδίζουσας ουσίας
- Χημικές (Δημιουργία δύστηκτων ενώσεων π.χ προσδιορισμός Ca στο Ca₃(PO₄)₂)
Αντιμετώπιση: α) Αύξηση θερμοκρασίας φλόγας
β) Προσθήκη αποδεσμευτή (SrCl₂, LaCl₃)
γ) προστατευτικό αντιδραστήριο/ συμπλοκοποιητή (EDTA)
- Ιονισμού
Αντιμετώπιση: α) Προσθήκη ρυθμιστή ιονισμού (K)
$$X \rightleftharpoons X^+ + e$$
- Από ουσίες που μεταβάλλουν τη θερμοκρασία φλόγας
Αντιμετώπιση: α) Προσθετική μέθοδο

ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

(ΕΚΚΕΝΩΣΕΩΣ ΑΝΕΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ)



Σχήμα 11-4. Σχηματικό διάγραμμα (φλογο)φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης διπλής δέσμης.

□ Νόμος Beer

$$A = (\log P_0/P) = k' b N_0 = k'' C$$

k' , k'' = σταθερές που σχετίζονται με συντ. ατομικής Απορρόφησης και εξαρτώνται από πειραματικές συνθήκες

b = μήκος διαδρομής που διανύθηκε στο νέφος των ατόμων

N_0 = συγκέντρωση απορροφούντων ατόμων μέσα στο νέφος

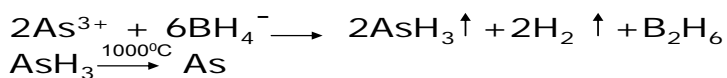
C = Συγκέντρωση προσδιοριζόμενου στοιχείου στο διάλυμα

P_0 = Ισχύς προσπίπτουσας ακτινοβολίας

P = Ισχύς εξερχόμενης ακτινοβολίας

□ Τεχνική σχηματισμού υδριδίων

(As, Se, Bi, Pb, Ge, Sn)

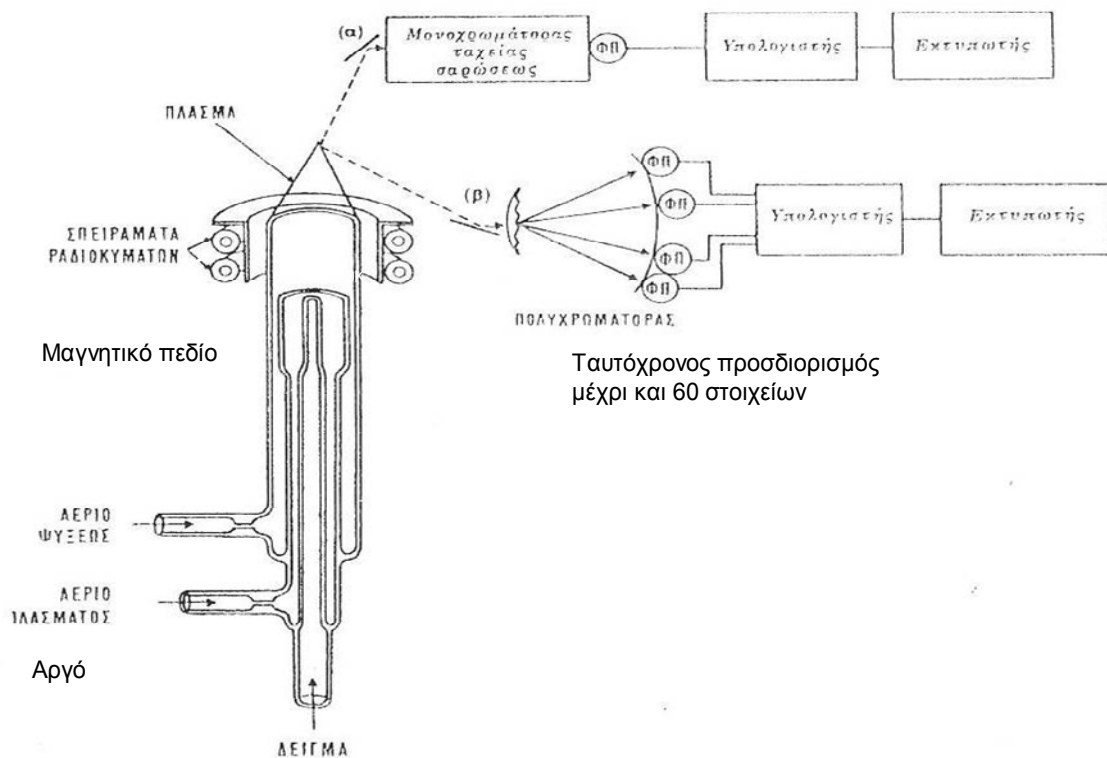


Προετοιμασία δείγματος

1. Διάλυση σε κατάλληλο διαλύτη (συνήθως οξύ)
2. Καύση (πυριαντήριο) και διάλυση σε οξύ
3. Υγρή χώνευση (οβίδες χωνεύσεως, *digestion bombs*) με α) οξέα και οξειδωτικά (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4)
β) υψηλή θερμοκρασία και
γ) πίεση
4. Χρήση δισς απιονισμένου νερού στα υδατικά διαλύματα
5. Αποθήκευση προτύπων σε φιάλες πολυαιθυλενίου



Εκτομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP)



□ Εφαρμογές ΦΦΕ και ΦΑΑ

- Με ΦΦΕ προσδιορίζονται περίπου 30 μέταλλα ενώ με ΦΑΑ 70 στοιχεία
- Έλεγχος σε πρώτες ύλες μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν σαν καταλύτες στην σύνθεση φαρμακευτικού μορίου, ή βαρέων μετάλλων (Pb, Sn, Si, Ni) καθώς και As, Hg
- Τα K, Na προσδιορίζονται στον έλεγχο παρεντερικών διαλυμάτων (διατήρηση ηλεκτρολυτικής ισορροπίας)
- Προσδιορισμός Li σε δισκία και ορό
- Τα Ca, Mg προσδιορίζονται στον έλεγχο παρεντερικών διαλυμάτων και μαζί με Al σε αντιόξινα
- Ο Zn προσδιορίζεται σε φαρμακευτικά σκευάσματα όπως ινσουλίνης, κρέμες, κόνεις και σαμπουάν
- Τα πολυβιταμινούχα σκευάσματα περιέχουν Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn
- Προσδιορισμός Ti σε αντιηλιακά και Pt σε αντικαρκινικά σκευάσματα
- Προσδιορισμός ιχνοποσοτήτων διαφόρων μετάλλων σε βιολογικά υγρά π.χ. Au στον ορό και τα ούρα, Cr στα ούρα, δέρμα και ήπαρ, Cu στα κόπρανα, As στα ούρα, Pb στο αίμα και τους ιστούς και Mn σε ιστούς.
- Έμμεσος προσδιορισμός οργανικών φαρμάκων μετά από αντίδραση με μεταλλοίοντα