

1.7.3 Προσδιορισμός Na^+ και K^+ .

Τα αλκάλια προσδιορίζονται με τη φλογοφωτομετρική μέθοδο (σχ. 1.7α).

Οι προσδιορισμοί των ιχνοστοιχείων ή ριζών, όπως NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , Fe^{++} , SiO_2 θα αναφερθούν παρακάτω στην παράγραφο περί φασματοφωτομετρικών μεθόδων.

Όταν κατά την ανάλυση (χημική) του νερού, βρεθούν NH_4^+ , NO_2^- και NO_3^- το δείγμα αυτό θεωρείται ύποπτο μολύνσεως (микροβιολογικής) και πρέπει να υποστεί μικροβιολογική εξέταση.

Γενικές πληροφορίες για τη φλογοφωτομετρική ανάλυση.

Με τη μέθοδο αυτή μετρούμε την ένταση της ακτινοβολίας, η οποία συσχετίζεται με τη συγκέντρωση του ιόντος του δείγματος που εξετάζουμε. Η συγκέντρωση του ιόντος προσδιορίζεται σε αναφορά με γνωστή συγκέντρωση διαλύματος του κατιόντος που εξετάζουμε, π.χ. K^+ ή Na^+ .

Το **φλογοφωτόμετρο** (σχ. 1.7α) είναι βασικό και μοναδικό όργανο για τον προσδιορισμό ειδικά των αλκάλων (Na και K). Σε γενικές γραμμές το όλο σύστημα του φλο-

γοφωτομέτρου αποτελείται από συνδυασμό γαλβανομέτρου-καυστήρα, όπου τοποθετείται το εξεταζόμενο διάλυμα, και παροχή μείγματος αερίου σχηματισμού φλόγας. Η φλόγα αυτή είναι ορισμένης εντάσεως και ρυθμίζεται από τα μανόμετρα της φιάλης του O_2 και του καυσίμου αερίου (προπανίου). Για κάθε είδος στοιχείου K, Na, Li, Ca το όργανο δέχεται σε ειδική θέση και το κατάλληλο οπτικό φίλτρο.

Για κάθε ένδειξη του οργάνου έχει σχεδιασθεί η καμπύλη αναφοράς (σχ. 1.7β) με τη βοήθεια standard διαλύματος του ιόντος που εξετάζεται. Οι καμπύλες αυτές δεν διαφέρουν ως προς τη σχεδίαση από τις καμπύλες αναφοράς του φασματοφωτομέτρου (σχ. 1.7γ).

Η συσκευή του φλογοφωτομέτρου έλυσε πολλά προβλήματα της Αναλυτικής Χημείας και συγκεκριμένα το πρόβλημα του προσδιορισμού των αλκαλίων, για τα οποία δεν υπάρχει άλλη ακριβής μέθοδος και μάλιστα τόσο ταχεία. Για να έχει σωστά αποτελέσματα, η μέθοδος προσδιορισμού των αναφερομένων κατιόντων, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη ορισμένοι παράγοντες, οι οποίοι διαφορετικά μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικά σφάλματα.

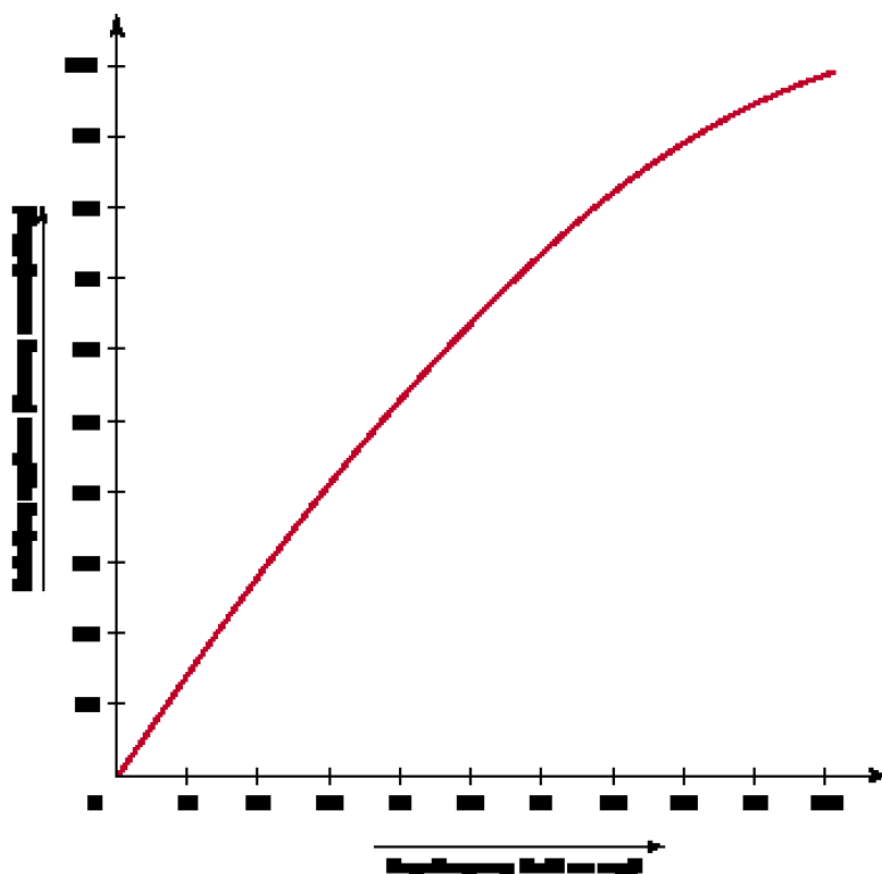
Στην περίπτωση λοιπόν της φλογοφωτομετρίας απαιτείται αυστηρός έλεγχος της θερμοκρασίας της φλόγας. Η αύξησή της προκαλεί αύξηση του αριθμού των διεγειρομένων σωματιδίων (ατόμων). Έτσι το πηλίκον του αριθμού των διεγειρομένων από τη φλόγα ατόμων (N^*) του στοιχείου Na προς τον αριθμό των ατόμων (N°) που παραμένουν στη βασική τους κατάσταση στους 2000°K είναι 1×10^{-5} , ενώ στους 3000°K είναι 6×10^{-4} . Η σταθερότητα της φλόγας συνεπώς εξαρτάται από τη σύσταση του καυσίμου αερίου (αέρας, O_2 , N_2O κ.λ.π.), του καυσίμου (προπάνιο, ακετυλένιο κ.λ.π.) και της σταθερότητας της πίεσέως τους.



Ένας απλός τύπος φλογοφωτομέτρου αποτελείται από:

1. Ένα γαλβανόμετρο κλίμακας 0–100.
2. Εισαγωγή, με ειδικούς μετρητές (μανόμετρα), της πίεσεως του καυσίμου και καυσιγόνου αερίου.
3. Θάλαμο εκνεφώσεως του διαλύματος (δείγματος).
4. Καυστήρα.
5. Σωλήνα αναρροφήσεως του διαλύματος.
6. Φωτοκύτταρο και
7. ειδικό φίλτρο (φωτοηθμός) για κάθε εξεταζόμενο ιόν.

Η ρύθμιση του οργάνου για το «0» της κλίμακας επιτυγχάνεται με απεσταγμένο νερό. Για τη ρύθμιση του «100» και για το Na^+ χρησιμοποιείται διάλυμα αναφοράς NaCl 100 ppm. Τέλος εισάγονται άλλα τέσσερα τουλάχιστον διαλύματα αναφοράς διαφορετικής συγκεντρώσεως, σημειώνονται οι αντίστοιχες μετρήσεις και σχηματίζεται η καμπύλη αναφοράς (σχ. 1.7β) (όπως στη φασματοφωτομετρία) από την οποία προσδιορίζεται η περιεκτικότητα του ζητούμενου ιόντος.



Σχ. 1.7β.
Καμπύλη αναφοράς Na^+ .

Γενικές πληροφορίες για τη φασματομετρική ανάλυση.

Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται η συγκέντρωση ενός στοιχείου ή ρίζας με μέτρηση της απορροφήσεως του φωτός, το οποίο περνά μέσα από το υπό εξέταση διάλυμα με αναφορά προς γνωστή συγκέντρωση (περιεκτικότητα) διαλύματος του στοιχείου που πρόκειται να προσδιορισθεί. Αν ως πηγή φωτός χρησιμοποιείται το φυσικό φως, η μέθοδος λέγεται **χρωματομετρία**· αν χρησιμοποιείται φως ορισμένου μήκους κύματος, η μέθοδος λέγεται **φασματομετρία**.

Η χρωματομετρική ανάλυση βασίζεται στο νόμο Lambert-Beer, σύμφωνα με τον

οποίο:

«Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία περνά μέσα από ομογενές διάλυμα, σταθερού πάχους στιβάδας, τότε η απορρόφηση από το διάλυμα είναι ευθέως ανάλογη προς τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας».

Η σχέση που αποδίδεται με βάση το νόμο είναι:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = K \cdot l \cdot C = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T = -\log \frac{\%T}{100} = -\log(\%T \cdot 10^{-2})$$

όπου: I_0 η ένταση του φωτός που προσπίπτει,

I η ένταση του φωτός που εξέρχεται από το διάλυμα που εξετάσθηκε,

K μια σταθερά που εξαρτάται από τη φύση του διηθήματος, το μήκος κύματος του φωτός και το μήκος (πάχος) της διαδρομής μέσω του διαλύματος,

l το μήκος διαδρομής του φωτός και

C η συγκέντρωση της χρωματισμένης ουσίας.

Η σχέση που συνδέει την απορρόφηση και τη διαπερατότητα (%T) είναι:

$$A = 2 - \log \% T$$

όπου A = απορρόφηση και T = διαπερατότητα.

Τα μήκη κύματος (nm) που αντιστοιχούν στο χρώμα της ακτινοβολίας κατά προσέγγιση είναι:

nm	χρώμα
<380	υπεριώδες
380-450	ιώδες
620-780	ερυθρό
>780	υπέρυθρο

Τα όργανα, τα οποία χρησιμοποιούνται τελευταία και τα οποία είναι μεγάλης ευαισθησίας και ακρίβειας για χρωματομετρικές αναλύσεις, είναι τα **φασματοφωτόμετρα** (σχ. 1.7γ).

Η λειτουργία αυτού του τύπου και ο χειρισμός του οργάνου θα εξετασθεί με κάθε λεπτομέρεια στο εργαστήριο. Εδώ αναφέρομε περιληπτικά ότι το όργανο έχει δύο κλίμακες. Η μία εκφράζει τη διαπερατότητα στα % της ακτινοβολίας, η οποία περνά μέσα από το χρωματισμένο διάλυμα που εξετάζεται. Η άλλη εκφράζει την οπτική πυκνότητα (απορρόφηση) του διαλύματος αυτού. Οι παραπάνω ενδείξεις αξιολογούνται με μία καμπύλη αναφοράς του οργάνου, η οποία είναι αποκλειστική για κάθε είδος στοιχείου.



Σχ. 1.7γ.
Τύπος φασματοφωτομέτρου Bausch.