

## ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ

### 1. Είσαγωγή.

Παρατηρήσεις επί της έντάσεως και της εκτάσεως ενός φασματογράμματος απορροφούντος συστήματος δύνανται υπό ώρισμένας περιπτώσεις νά αποτελέσουν μέθοδον αναλύσεως του συστήματος τούτου, τήν λεγομένην φωτομετρικήν ανάλυσιν. Είς ταύτην περιλαμβάνονται γενική χημική ανάλυσις, έλεγχος καθαρότητος ούσιας, μελέτη επί της ίσορροπίας ταυτομερών, κινητική αντιδράσεων κλπ. Είς τήν φωτομετρικήν ανάλυσιν ανήκουν ή φασματοφωτομετρία και ή χρωματομετρία.

Η φασματοφωτομετρία συνίσταται είς τήν λήψιν του διαγράμματος: έντάσεως απορροφήσεως-μήκους κύματος. Χρησιμοποιεί μονοχρωματικόν ώς έγγιστα φώς (έκ φασματογράφου ή μονοχρωμάτορος) και προβαίνει είς τήν εκτίμησιν τής έντάσεως απορροφήσεως είς στενάς περιοχάς μήκους κύματος των ταινιών απορροφήσεως τούτου. Η εκτίμησις γίνεται είτε υποκειμενικώς (οπτικώς), είτε αντικειμενικώς (φωτοκύτταρα, θερμοστοιχεία). Χρησιμοποιεί αυτή απορρόφησιν είς τήν υπεριώδη, όρατήν, ή υπέρερυθρον περιοχήν του φάσματος.

Η χρωματομετρία περιορίζεται είς τήν εκτίμησιν τής έντάσεως απορροφήσεως έγχρώμων ούσιων (απορρόφησις είς τήν όρατήν περιοχήν). Χρησιμοποιεί λευκόν φώς (φυσικόν ή τεχνητόν), εκ του οποίου τή βοηθεία οπτικών ήθμων (έγχρώμου υάλου, ταινιών ζελατίνης, διαλυμάτων κλπ.) αποχωρίζει δέσμη κατά τό δυνατλον περιωρισμένης φασματικής περιοχής.

Η απορρόφησις του φωτός κατά τήν δίοδον δι'ένός μέσου διέπεται από τούς νόμους των LAMBERT και BEER.

### 2. Νόμος του LAMBERT.

Δέσμη μονοχρωματικού φωτός ύφίσταται, έξασθένησιν τής έντάσεώς της κατά τήν δίοδόν της δι' όμοιογενούς ίσοτρόπου μέσου και δη κατά γεωμετρικήν πρόοδον, έφ' όσον τό πάχος τούτου αύξάνεται κατά αριθμητικήν πρόοδον. Δηλαδή ή έξασθένησις είναι εκθετική συνάρτησις του πάχους του υλικού μέσου. Εάν π.χ.  $I_0$  ή έντασις τής προσπιπτούσης μονοχρωματικής δέσμης και  $I$  ή έντασις ταύτης μετά τήν δίοδον δι' υλικού πάχους  $d$ , ίσχύει ότ:

$I = I_0 e^{-k d}$  (1) όπου  $k$  ο συντελεστής απορροφήσεως του μέσου εξαρτώμενος από το μήκος κύματος της δέσμης και την θερμοκρασίαν.

Διά λογαριθμώσεως της σχέσεως (1) εις δεκαδικούς λογαρίθμους έχομεν  $\log \frac{I_0}{I} = kd$  (2).  $K = \frac{k}{2,303}$  ο

λεγόμενος συντελεστής αποσβέσεως τό γινόμενον  $Kd$  ονομάζεται οπτική πυκνότης του μέσου  $D = Kd$ . Μέσον με οπτική πυκνότητα 1, διά δεδομένον μήκος κύματος, απορροφά τά 90 ο/ο της προσπιπτούσης ακτινοβολίας.

### 3. Νόμος του BEER.

Οί ως άνω συντελεσταί απορροφήσεως και αποσβέσεως αποτελούν χαρακτηριστικά μεγέθη δι' όμοιογενή καθαρά υγρά ή στερεά. Η σταθερότης των όμως παύει ισχύουσα εις διαλύματα ή αέρια, εξαρτωμένα κατά μονάδα πάχους του υλικού και από την συγκέντρωσιν τούτου. Εις τήν απλούστεραν περίπτωσιν καθ' ήν τά απορροφούντα μόρια έν διαλύσει ούσιας δέν αλληλοεπιδρουν, ή δέ επίδρασις του άχρόου διαλύτου είναι σταθερά ανεξάρτητος της συγκέντρωσεως, τό κλάσμα του διερχομένου φωτός διά δεδομένον πάχος ελαττούται έκθετικώς με αύξουσαν συγκέντρωσιν ή άλλως ή οπτική πυκνότης αύξάνει εύθυγράμμως με την συγκέντρωσιν. Τήν επίδρασιν του πάχους και της συγκέντρωσεως του μέσου επί της έντάσεως του διερχο-

μένου φωτός δίδει ο νόμος του BEER. Κατά τούτον  $I = I_0 e^{-k m c d}$

(3) όπου  $km$  ο μοριακός συντελεστής απορροφήσεως χαρακτηριστικόν μέγεθος της έν διαλύσει ούσιας ανεξάρτητος της συγκέντρωσεως, εξαρτώμενος όμως από τόν διαλύτην και την θερμοκρασίαν και  $c$  ή συγκέντρωσις εις γραμμομόρια ανά λίτρον. Τό πάχος  $d$  εκφράζεται εις cm. Συνήθως εις τά πειραματικά δεδομένα γίνεται χρῆσις του μοριακού συντελεστού αποσβέσεως  $\epsilon = \frac{km}{2,303}$

Η λογαριθμώσις της σχέσεως (3) ως πρός δεκαδικούς

λογαρίθμους έχει  $\log \frac{I_0}{I} = \epsilon c d$  (4). Κατ' αναλογίαν ή

οπτική πυκνότης διαλύματος  $D = \epsilon c d$  (5). Πρός έλεγχον της ισχύος του νόμου του BEER αί τιμαί της πυκνότητος  $D$  διαλύματος σταθεροῦ πάχους αναγράφονται έναν-

τι τῆς συγκεντρώσεως. Ἐφ' ὅσον ὁ νόμος ἰσχύει πρέπει νά προκύψῃ εὐθεῖα γραμμὴ τῆς ὁποίας ἡ κλίσις ἰσοῦται πρὸς τὸ γινόμενον  $ε d$ . Αποκλίσεις παρατηροῦνται εἰς περιπτώσεις μοριακῶν ἀλληλεπιδράσεων δηλ. εἰς περιπτώσεις συζεύξεως, διαστάσεως, σχηματισμοῦ συμπλόκων ἢ μεταβολῆς εἰς τὴν ἐφυδάτωσιν.

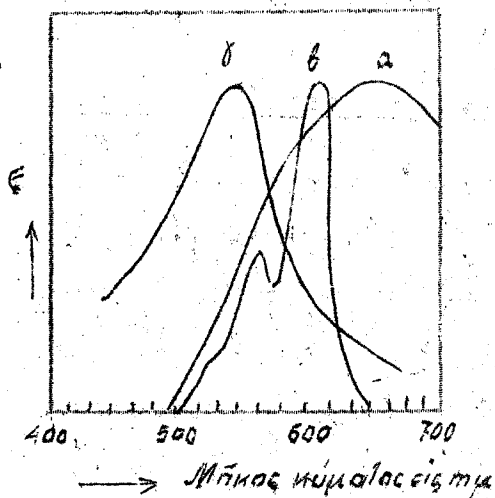
Εἰς τὰ διαγράμματα ἐντάσεως ἀπορροφήσεως-μῆκος κύματος χρησιμοποιεῖται ὁ μοριακὸς συντελεστὴς ἀποσβέσεως διὰ τὴν ἔκφρασιν τῆς ἐντάσεως ὡς ἀνεξάρτητος τῆς συγκεντρώσεως καὶ τοῦ πάχους, ἐνῶ τὸ σχῆμα τῆς καμπύλης: ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν ἔντασις διερχομένου φωτός-μῆκος κύματος ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν καὶ τὸ πάχος. Ἐάν αἱ μεταβολαὶ εἰς τὸν συντελεστὴν ἀποσβέσεως εἶναι πολὺ μεγάλαι, ὁ λογάριθμος τούτου ἀναγράφεται ἐναντι τοῦ μῆκους κύματος. Ἐάν ἡ συγκέντρωσις διαλύματος εἶναι ἀγνωστος, ὁ συντελεστὴς ἀπορροφήσεως δέν εἶναι δυνατὸν νά υπολογισθῇ ἐκ τῆς πυκνότητος  $D$  (5). Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἡ πυκνότης  $D$  (ἢ ὁ λογάριθμος ταύτης) ἀναγράφεται ἐναντι τοῦ μῆκους κύματος.

Αἱ λαμβανόμεναι καμπύλαι δέν θά διαφέρουν ὡς πρὸς τὸ σχῆμα ἀνεξαρτήτως τῆς συγκεντρώσεως καὶ τοῦ πάχους. Τυπικὰ παραδείγματα τῶν ὡς ἄνω καμπυλῶν διὰ τρεῖς διαφόρους οὐσίας  $\alpha, \beta, \gamma$  δίδονται εἰς τὸ σχῆμα 1. Αἱ ἐκ τοῦ νόμου τοῦ BEER σχέσεις ἰσχύουν καὶ επομένως ἀπαιτοῦν μονοχρωματικὸν φῶς.

Ἐν τούτοις εἰς περιπτώσεις καμπυλῶν μέ ἀμβλὺ μέγιστον ὡς ἡ (α) καὶ ἐφ' ὅσον εἰς τὴν περιοχὴν ταύτην αἱ μεταβολαὶ τοῦ  $\epsilon$  ὡς πρὸς τὸ μῆκος κύματος δέν εἶναι σημαντικαί, ὁ νόμος τοῦ BEER δύναται νά θεωρηθῇ ὡς ἰσχύων καὶ διὰ ἑτεροχρωματικὸν φῶς τῆς περιοχῆς τοῦ μεγίστου.

Ἡ ἰσχὺς του θά εἶναι μᾶλλον περιορισμένη εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς καμπύλης (β).

Εἰς τὰς περιπτώσεις μίγματος ἀνεξαρτήτως ἀπορροφουσῶν οὐσιῶν, ὁ συντελεστὴς ἀποσβέσεως τούτου ἀποτελεῖ τὸ ἄθροισμα τῶν συντε-



Σχ. 1

λεστών αποσβέσεως των συστατικών, εφ' όσον δέν υφίσταται αλληλεπίδρασις μεταξύ τούτων. Έχομεν δηλ.:

$$\log \frac{I_0}{I} = (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots) d$$

Επομένως εάν οι συντελεσταί απορροφήσεως των συστατικών είναι γνωστοί, αι συγκεντρώσεις τούτων προσδιορίζονται διά μετρήσεων απορροφήσεως εις δύο μήκη κύματος. Κατ' αναλογίαν διά η συστατικά απαιτούνται μετρήσεις εις η μήκη κύματος.

### 5. ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ.

Ως ήδη ελέχθη, ή χρωματομετρική ανάλυσις χρησιμοποιεῖται ἀντί μονοχρωματικοῦ φωτός δέσμην ἑτεροχρωματικήν κατὰ τό δυνατόν στενήν κειμένην εἰς τήν ὄρατὴν περιοχὴν ἀπορροφήσεως τῆς ὑπὸ ἐξέτασιν οὐσίας. Ἐξυπακούεται ὅτι διά τήν στενήν ταύτην περιοχὴν ὁ μοριακὸς συντελεστής ἀποσβέσεως πρέπει νά εἶναι ἀνεξάρτητος ἢ σχεδόν ἀνεξάρτητος τοῦ μήκους κύματος.

Βασική ἐξίσωσις διά τήν χρωματομετρίαν εἶναι ἡ σχέση (5). Κατὰ ταύτην  $c = \frac{D}{\epsilon d}$ . Διά τόν ὑπολογισμόν τῆς συγκεντρώσεως οὐσίας βάσει τῆς ὡς ἄνω σχέσεως δύο κατ' ἀρχὴν μέθοδοι χρησιμοποιοῦνται: ἡ συγκριτικὴ καὶ ἡ ἀπόλυτος.

### 6. Συγκριτικὴ Μέθοδος.

Κατὰ ταύτην ἡ ἄγνωστος συγκεντρωσις c ἐγχρώμου διαλύματος συγκρίνεται πρὸς γνωστὴν συγκεντρωσιν  $c_0$ .

Ἐάν σύγκρισις γίνῃ ὑπὸ τοιαύτας συνθήκας ὥστε ἀμφότερα τὰ διαλύματα νά ἔχουν τήν αὐτὴν ὀπτικήν πυκνότητα D (τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διά μεταβολῆς τοῦ πάχους d ὑπὸ τήν αὐτὴν ἔντασιν I προσπιπτούσης ἀκτινοβολίας) τότε ἐκ τῆς σχέσεως (5) προκύπτει  $C_0 d_0 = c d$ .

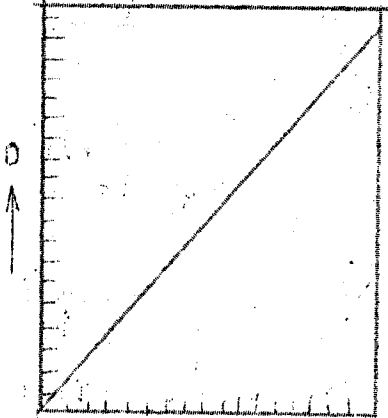
Ἐπομένως ἡ συγκεντρωσις c ὑπολογίζεται ἐκ τῶν d καὶ  $d_0$ . Ἐπίσης διά σταθερόν πάχος d ἡ συγκεντρωσις c θά εἶναι δυνατόν νά ὑπολογισθῇ ἐκ τῆς γνωστῆς συγκεντρώσεως  $c_0$  καὶ τοῦ λόγου  $\frac{D}{D_0}$  καθ' ὅσον  $c = c_0 \frac{D}{D_0}$

### 7. Ἀπόλυτος Μέθοδος.

Ἰπὸ τήν προϋπόθεσιν πάντοτε τῆς ἰσχύος τοῦ νόμου τοῦ BEEH ἔχομεν ὅτι  $c = \frac{D}{\epsilon} d$  καὶ διά δεδομένην

ουσίαν εις δοχείον δεδομένου πάχους θά ισχύη  $c = \frac{D}{K_1}$

Επομένως ο υπολογισμός της συγκεντρώσεως ανάγεται εις την γνώσιν της σταθεράς  $K_1$  και την μέτρησιν της πυκνότητος  $D$ . Ο υπολογισμός του  $K_1$  γίνεται γραφικώς εκ μετρήσεων του  $D$  διά διαφόρους γνωστάς συγκεντρώσεις, δι' αναγραφής των αποτελεσμάτων ως εις τό διάγραμμα του σχ.2. Η κλίσις της καμπύλης δίδει την σταθεράν  $K_1$ . Εκ ταύτης και εκ μετρήσεως της πυκνότητος  $D$  αγνώστου διαλύματος, εις την αὐτήν συσκευήν και τό αὐτό δοχείον υπολογίζεται η ἄγνωστος συγκεντρώσις.



→ c σχ.2

Εἶναι προφανές ὅτι διά λήψεως της καμπύλης του σχ.2 ἐπὶ τῆ βάσει υποδειγματικῶν διαλυμάτων εἶναι δυνατός ὁ ἀπ' εὐθείας υπολογισμός της συγκεντρώσεως ἄνευ υπολογισμοῦ της σταθεράς  $K_1$  δηλ. γραφικῶς. Ἐν ταύτῃ περιπτώσει δέν εἶναι ἀπαραίτητον νά εἶναι εὐθύγραμμος ἡ ἐξάρτησις μεταξύ  $c$  καί  $D$  ὑπό την προϋπόθεσιν ὅτι ἐργαζόμεθα πάντοτε ὑπὸ τὰς αὐτάς συνθήκας.

Ἡ ἀνωτέρω καμπύλη ἀποτελεῖ τὴν καμπύλην ρυθμίσεως τοῦ ὄργανου διά ωρισμένην οὐσίαν. Ἐφ' ὅσον δέν ἐπῆλθον βασικαί μεταβολαί εἰς τὴν συσκευήν, ὡς π.χ. ἀντικατάστασις τοῦ δοχείου, ἀλλαγὴ φωτοκυττάρων, φίλτρων ἢ φωτεινῆς πηγῆς κλπ., ἡ καμπύλη ρυθμίσεως παραμένει ἀμετάβλητος ἐπὶ διάστημα ἄνω των 6 μηνῶν. Μετά πάροδον τοῦ ὡς ἄνω χρονικοῦ διαστήματος ἐπιβάλλεται ἔλεγχος ταύτης δι' ἑνὸς ἑστῶ υποδειγματικοῦ διαλύματος.

Ἡ ἐκτίμησις της ἐντάσεως ἀπορροφήσεως, τῶσιν εἰς τὴν συγκριτικὴν, ὅσον καί εἰς τὴν ἀπόλυτον μέθοδον γίνεται διά δύο μεθόδων, της υποκειμενικῆς καί της ἀντικειμενικῆς. Εἰς τὴν υποκειμενικὴν μέθοδον ὑπάγονται τὰ ὀπτικά χρωματόμετρα (PULFRICH κλπ.) καί γενικῶς τὰ χρησιμοποιοῦντα τὸν ὀφθαλμὸν ὡς ὄργανον ἐκτιμήσεως. Εἰς τὴν ἀντικειμενικὴν μέθοδον ὑπάγονται τὰ διαφόρων τύπων φωτοηλεκτρικά χρωματόμετρα καί γενικῶς αἱ συσκευαί αἱ μετατρέπουσιν τὴν φωτεινὴν ἐνέργειαν της διερχομένης δέσμης εἰς ἠλεκτρικὴν, μετρομένην δι' ἠλεκτρικῶν ὀργάνων.

### 8. Φωτοηλεκτρική Χρωματομετρία.

Τρία διαφορετικά φαινόμενα έχουν αναγνωρισθῆ ὡς κατάλληλα πρὸς μέτρησιν τῆς ἐντάσεως φωτός ἐκ τῶν ἐκ τούτου προκαλουμένων ἠλεκτρικῶν μεταβολῶν.

α) Ἡ ἐκπομπὴ ἠλεκτρονίων ἐκ μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν ἐν κενῷ ἢ ὑπὸ χαμηλῆν πίεσιν, ἐκτεθειμένων εἰς φῶς ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν πεδίου (φωτοκύτταρα).

β) Ἡ δημιουργία ρεύματος, χωρὶς ἐφαρμογὴν πεδίου, κατὰ τὸν φωτισμὸν συστήματος ἀποτελουμένου ἐξ ἡμιαγωγῶν ἐν ἐπαφῇ πρὸς μεταλλικὴν ἐπιφάνειαν φωτοβολταϊκά κύτταρα, φωτοστοιχεῖα κλπ.)

γ) Ἡ μείωσις τῆς ἀντιστάσεως ὠρισμένων ἡμιαγωγῶν ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἀκτινοβολίας (Σελήνιον κλπ.).

Ἡ περίπτωσις γ σπανίως χρησιμοποιεῖται εἰς χρωματομέτρα λόγω ἐλλείψεως ἀναλογίας μεταξὺ ἐντάσεως φωτός καὶ ἠλεκτρικοῦ αποτελέσματος.

Τὰ φωτοβολταϊκά κύτταρα παρέχουν διὰ φῶς μετρί-ας ἐντάσεως ἔντασιν ρεύματος ἱκανὴν νά μετρηθῆ εἰς ἀπλοῦν κύκλωμα διὰ μικροαμπερομέτρου. Ἀντιθέτως ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας εἰς τὰ φωτοκύτταρα ἀπαιτεῖται εὐαίσθητον γαλβανόμετρον πρὸς ἐνδειξιν τοῦ ρεύματος. Εἰς τὰ τελευταῖα ὅμως εἶναι δυνατὴ ἐνίσχυσις καὶ επομένως πλεονεκτοῦν εἰς περιπτώσεις μικρᾶς ἐντάσεως ἀκτινοβολίας. Εἰς συνήθεις ἀναλυτικὰς μεθόδους διαχρωματομέτρου σπανίως εἶναι ἀπαραίτητον νά χρησιμοποιηθοῦν πολὺ ἀσθενεῖς ἐντάσεις ἀκτινοβολίας. Διὰ τοῦτο εἰς τὰ συνήθη φωτοηλεκτρικὰ χρωματομέτρα χρησιμοποιοῦνται φωτοβολταϊκά κύτταρα.

Τὸ φωτοβολταϊκὸν κύτταρον συνίσταται ἀπὸ λεπτόν ἀπόθεμα ἡμιαγωγῶν π.χ. ὀξειδίου τοῦ σεληνίου ἢ χαλκοῦ ἐπὶ μεταλλικῆς βάσεως ἐκ σιδήρου ἢ χαλκοῦ.

Ὁ ἡμιαγωγὸς καλύπτεται συνήθως ἀπὸ λεπτὴν διαφανῆ μεταλλικὴν ἐπέκδυσιν. Τὸ ὅλον προστατεύεται ἀπὸ ὑγροσίαν. Οἱ ἀκροδέκται τοῦ κυττάρου συνδέονται πρὸς τὰς δύο μεταλλικὰς ἐπιφανεῖας ἐκατέρωθεν τούτου.

ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἀκτινοβολίας καταλλήλου συχνότη-της ἠλεκτρόνια ἐκ τοῦ ἡμιαγωγῶν ὁδεύουν πρὸς τὸ ἐν τῶν δύο ἠλεκτροδίων τῶν ἐν ἐπαφῇ μὲ τὸν ἡμιαγωγὸν καὶ πιθανῶς εἰς ἀριθμὸν ἀνάλογον πρὸς τὴν ἔντασιν τῆς διεγερούσης ἀκτινοβολίας. Τὸ ἀντίστροφον συμβαίνει εἰς τὸ σκότος. Τὸ φωτοβολταϊκὸν κύτταρον ἐνεργεῖ ὡς πηγὴ ἠλεκτρεγερτικῆς δυνάμεως καὶ ὡς ἀντίστασις.

είς τό κύκλωμα είς ὃ μετέχει . Ἡ ἀντίστασις αὐτοῦ περίπου 7000 Ω km , είς τό σκότος μειοῦται· είς τό ἡμισυ διά μετρίας ἐντάσεις φωτισμοῦ καί δὴ κατὰ τρόπον μὴ εὐθύγραμμον . Ἐν τούτοις διά μικράς ἀντιστάσεις ἐξωτερικοῦ κυκλώματος π.χ. διά μικροαμπερόμετρα χαμηλῆς ἀντιστάσεως, καί διά μετρίας ἐντάσεις φωτισμοῦ ὑφίσταται σχεδόν εὐθύγραμμος ἐξάρτησις μέχρι τῶν 120 μΑ.

Τό μέγιστον τῆς εὐαισθησίας τοῦ κυττάρου ἐκ σεληνίου κεῖται είς τήν περιοχὴν τῶν 580 μμ μήκους κύματος πίπτει δέ ταχέως πρὸς τὰ μεγαλύτερα μήμη κύματος, ὀλιγώτερον ὅμως ταχέως πρὸς τὰ μικρότερα.

Τό ἐξ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ κύτταρον ἔχει μέγιστον εὐαισθησίας είς 800 μμ μήκους κύματος, ἐξαρτωμένης ὅμως ἐκ τῆς θερμοκρασίας.

Τά ὡς ἄνω κύτταρα μειώνουν τήν εὐαισθησίαν των ὑπὸ συνεχῆ ἔκθεσιν είς ἰσχυράν ἀκτινοβολίαν, ἐπανακτοῦν ὅμως ταύτην είς τό σκότος.

### 9. Ὀπτικοὶ ἠθμοὶ (φίλτρα).

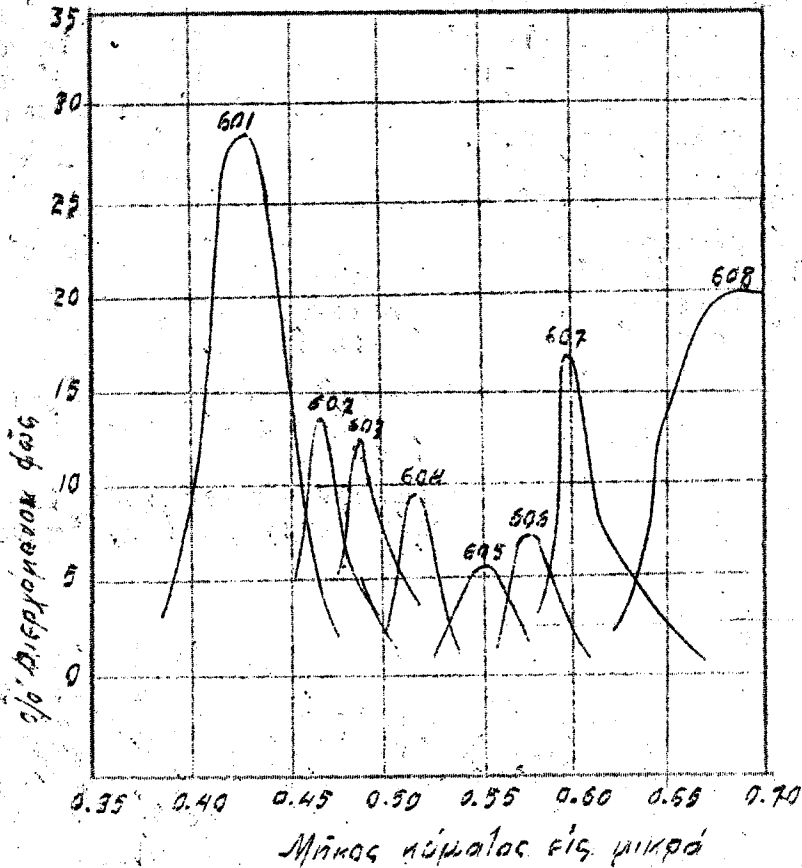
Ὡς ἤδη ἐλέχθη, ἡ χρωματογραφία ἀντὶ αὐστηρᾶς μονοχρωματικῶν φωτῶν χρησιμοποιεῖ ἑτεροχρωματικὸν κατὰ τό δυνατόν στενῆς φασματικῆς περιοχῆς διά τῆς χρησιμοποιήσεως καταλλήλων ἠθμῶν. Ἡ εὐαισθησία τῆς φωτομετρικῆς ἀναλύσεως αὐξάνεται δι' ἠθμῶν ἐπιτρεπόντων τήν δίοδον ἀκτινοβολίας τῆς περιοχῆς είς ἣν ἀπορροφᾷ ἡ οὐσία . Πρὸς τούτοις μόνον διά τῶν ἠθμῶν εἶναι δυνατόν νά ἀναμένεται εὐθύγραμμος ἐξάρτησις μεταξύ ὀπτικῆς πυκνότητος καί συγκεντρώσεως. Κατ' ἀρχὴν αἱ ταινίαι ἀπορροφῆσεως τῶν ἐν διαλύσει οὐσιῶν εἶναι μᾶλλον εὐρεῖται καί ἐπιτρέπουν τήν ἀνεύρεσιν καταλλήλου ἠθμοῦ μέ μέγιστον είς τήν ἐντάσιν τοῦ διερχομένου φωτῶς συμπίπτον μέ τό μέγιστον ἀπορροφῆσεως τῆς οὐσίας.

Συνήθως χρησιμοποιεῖται λευκὸν φῶς ἐκ λυχνίας βολφραμίου. Ἡ χρησιμοποίησις πηγῆς γραμμικοῦ φάσματος ὡς τό τόξον ὑδραργύρου, διευκολύνει τήν ἀπομόνωσιν δια ἠθμῶν στενωτέρων φασματικῶν περιοχῶν.

Τό σχ. 3 παρέχει τὰ διαγράμματα ἐντάσεως διερχομένου φωτῶς διά ἠθμοῦς Ilford χρησιμοποιουμένους είς τό χρωματόμετρον SPEKKER.

Εἰδικοὶ ἠθμοὶ διά τήν ἀπορροφήσιν τῆς θερμότητος παρεμβάλλονται είς τήν φωτεινὴν δέσμη.

Ἡ ἐκλογή τῶν φίλτρων γίνεται δοκιμαστικῶς. Τό δίδον τήν μᾶλλον ἀπότομον καμπύλην ρυθμίσεως (σχ.2) εἶ-



Σχ.3

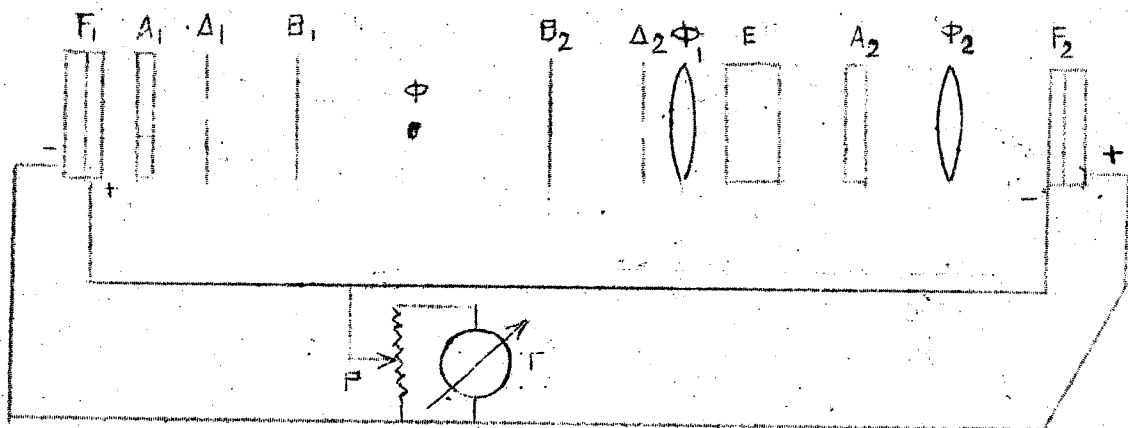
ναι τὸ καταλληλότερον. Προχείρως ἡ ἐκλογή γίνεται διὰ παρεμβολῆς μεταξύ ὀφθαλμοῦ καὶ διαλύματος ἄλλοδιαδόχως ὅλων τῶν ἡθμῶν. Κατάλληλος εἶναι ὁ ἡθμός ὁ ἐμφανίζων τὸ διάλυμα σκοτεινότερον.

10. Ὀπτικὸν καὶ ἠλεκτρικὸν σύστημα φωτοηλεκτρικοῦ χρωματομέτρου SPEKKER.

Ποικίλα συστήματα χρωματομέτρων εἶναι ἐν χρήσει, διακρίνονται δὲ εἰς τοιαῦτα ἐνός φωτοστοιχείου καὶ δύο. Τὰ τελευταῖα πλεονεκτοῦν εἰς τὸ γεγονός ὅτι αἱ ἀναγνώσεις εἶναι ἀνεξάρτητοι τῆς διακυμάνσεως τῆς φωτεινῆς πηγῆς. Ἐπίσης εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν κύκλωμα εἶναι ἐν χρήσει ποικίλαι διατάξεις ὡς ἡ διαφορική καὶ μηδενός.



Τό χρωματόμετρον SPEKKER χρησιμοποιεί δύο φωτοστοιχεία, άντισταθμίσεως και μετρήσεως, ως και τήν μέθοδον μηδενός. Σχηματικώς παρίσταται εἰς τό σχ, 4



Σχ.4

$\Phi$  φωτεινή πηγή (λυχνία βολφραμίου),  $F_1$  φωτοστοιχείον άντισταθμίσεως.  $F_2$  φωτοστοιχείον μετρήσεως.

$A_1$  και  $A_2$  θέσεις ήθμων.  $B_1$  και  $B_2$  ήθμοί θερμικής άπορροφήσεως.  $\Delta_1$  διάφραγμα ίριδος.

$\Delta_2$  ρυθμιζόμενον διάφραγμα.  $E$  θέσεις κυψελών διαλυμάτων. -  $\Gamma$  γαλβανόμετρον  $P$  ρυθμιστής εύαισθησίας γαλβανόμετρον.

Ως έμφαίνεται εκ της άνωτέρω σχηματικής παραστάσεως, τά δύο φωτοβολταϊκά ρεύματα έχουν διάταξιν άντισταθμίσεως. Τό γαλβανόμετρον (κατοπτρικόν) χρησιμοποιείται ως όργανον μηδενός. Η άντισταθμίσις ρυθμίζεται κατά διαφόρους τρόπους. Είς τήν προκρίμενην περίπτωσιν διά ρυθμίσεως, μέσω των διαφραγμάτων, τής έντάσεως τής ακτινοβολίας τής προσβαλλούσης τά φωτοστοιχεία.

Είς τήν άπεικόνισιν του όργάνου (Είχ.1) παρίσταται τό φωτοηλεκτρικόν χρωματόμετρον SPEKKER. Είς τουτο  $F_1$  και  $F_2$  αί θέσεις των φωτοστοιχείων άντισταθμίσεως και μετρήσεως.  $A_1$  και  $A_2$  ύποδοχαί φίλτρων (είς έκαστον ζεύγος φίλτρων άναγράφονται τά στοιχεΐα  $R$  και  $L$ . Τό ύπό στοιχείον  $R$  τοποθετείται πρό του φωτοστοι-

χείου μετρήσεως, τό δέ L πρό τοῦ φωτοστοιχείου ἀντι-  
σταθμίσεως).  $M_2$  μοχλός ἀκριβοῦς ρυθμίσεως διαφράγ-  
ματος ἱριδος (ἀντισταθμίσεως).  $M_1$  μοχλός κατά προσέγ-  
γισιν ρυθμίσεως τοῦ ἰδίου.  $B_1$  καί  $B_2$  ὑποδοχαί ἡθμῶν  
θερμικῆς ἀπορροφῆσεως.  $\Phi_1$  ψυγεῖον φωτεινῆς πηγῆς. T  
βαθμολογημένον τύμπανον ρυθμίσεως διαφράγματος μετρή-  
σεως. E ὑποδοχή κυψελῶν. K κοιλίας ρυθμίσεως τυμπάνου  
Λ λαβή θυρίδων φωτεινῆς πηγῆς. P ρυθμιστής εὐαισθη-  
σίας γαλβανόμετρου. Ὅπισθεν κάτω ἀριστερά τοῦ χρωμα-  
τομέτρου ὑπάρχει διακόπτης τῆς λυχνίας τούτου.

### 11. Τρόπος ἔργασίας.

Ἐντός δύο κυψελῶν τοῦ αὐτοῦ μήκους τοποθετοῦν-  
ται τό διάλυμα καί τό διαλυτικόν μέσον. Αὐταί εἰσά-  
γονται εἰς τὰς οἰκείας ὑποδοχάς E. Ἐν συνεχείᾳ ἀκο-  
λουθοῦν κατά σειράν αἱ ἐξῆς ἐργασίαι:

- A. 1. Φέρεται ἡ κυψέλη μέ τό διάλυμα εἰς τόν ἄξονα  
τῆς φωτεινῆς δέσμης.
2. Τοποθετοῦνται οἱ κατάλληλοι ἡθμοί ὡς καί οἱ ἡθ-  
μοί ἀπορροφῆσεως θερμότητος εἰς τὰς ὑποδοχάς  
τῶν.
3. Φέρεται τό τύμπανον εἰς τό μηδέν.
4. Κλείεται πλήρως τό διάφραγμα ἀντισταθμίσεως.
5. Ρυθμίζεται ἡ εὐαισθησία εἰς τό ἐλάχιστον.
- B.-1. Τίθεται ἐν λειτουργίᾳ ἡ λυχνία.
2. Ἀνοίγονται αἱ θυρίδες τῆς λυχνίας διά πίεσεως  
τῆς λαβῆς Λ, ἐνῶ συγχρόνως ρυθμίζεται ἡ εὐαι-  
σθησία ὥστε τό γαλβανόμετρον νά δείξη τήν με-  
γίστην του ἔνδειξιν (8).
3. Διά τῶν μοχλῶν  $M_1$  καί  $M_2$  ἀνοίγεται τό διάφραγ-  
μα ἕως ὅτου τό γαλβανόμετρον δείξη μηδέν.
4. Κλείονται αἱ θυρίδες.
5. Φέρεται εἰς τόν ἄξονα τῆς ὀπτικῆς δέσμης ἡ κυ-  
ψέλη μέ τό διαλυτικόν μέσον. Ἀνοίγονται αἱ  
θυρίδες καί ρυθμίζεται τό τύμπανον (κλείεται  
τό διάφραγμα) ἕως ὅτου τό γαλβανόμετρον λάβῃ  
τήν μηδενικήν του θέσιν (ἀντιστάθμισις φωτοβολ-

ταϊκῶν ρευμάτων).

Ἡ ἔνδειξις ἐπὶ τοῦ τυμπάνου εἶναι ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως. Ἐκ τῆς ἔνδειξεως ταύτης καὶ ἐκ τῆς ρυθμιστικῆς καμπύλης τῆς περὶ ἧς πρόκειται οὐσίας εὐρίσκεται ἡ συκέντρωσις ταύτης.

Εἰς περίπτωσιν, καθ' ἣν ἀπαιτεῖται σειρά μετρήσεων ὅπως π.χ. διὰ τὴν κατασκευὴν τῆς ρυθμιστικῆς καμπύλης καὶ πρὸς συντόμευσιν τούτων ὁ ἀκόλουθος τρόπος ἐνδεῖκνυται. Τοποθετεῖται τὸ τυμπανον εἰς τὴν ὑποδιαίρεσιν 1 καὶ μὲ τὸ διαλυτικὸν μέσον εἰς τὸν ἄξονα τῆς φωτεινῆς δέσειης ἀντισταθμίζονται ὡς καὶ προηγουμένως τὰ φωτορεύματα. Ἐν συνεχείᾳ τοποθετοῦνται τὰ διαλύματα κατὰ σειράν αὐξούσης συγκεντρώσεως καὶ λαμβάνονται αἱ ἀντίστοιχοι ἔνδειξεις ἐπὶ τοῦ τυμπάνου. Αἱ διαφοραὶ τούτων ἀπὸ τῆς μονάδος εἶναι ἀνάλογοι τῶν ἐκάστοτε συγκεντρώσεων. Ἐκ τῶν τιμῶν τούτων καὶ τῶν συγκεντρώσεων λαμβάνεται τὸ ρυθμιστικὸν διάγραμμα τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας (σχ.2). Ὁ λόγος, δι' ὃν λαμβάνεται διὰ τὸ διαλυτικὸν μέσον ἡ ἔνδειξις 1 καὶ ὄχι μεγαλύτερα, ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι αἱ ὑπὲρ τὸ 1 ἔνδειξεις ἔχουν μικροτέραν ἀκρίβειαν καὶ χαμηλοτέραν εὐαισθησίαν.

Ὁ ἀνωτέρω τρόπος ἐργασίας προκειμένου διὰ διαγράμματα μιᾶς καὶ μόνον καθαρᾶς οὐσίας εἶναι ἱκανοποιητικός. Προκειμένου ὅμως διὰ πολυπλόκους χημικὰς ἀναλύσεις, ἐπιβάλλονται ἐπιπροσθέτως ὠρισμένα: διορθώσεις ἀναλόγως τῆς ἐκάστοτε περιπτώσεως.

Ἔστω ὡς παράδειγμα ὅτι ζητεῖται χρωματομετρικὸς προσδιορισμὸς Μαγγανίου εἰς χάλυβα. Δείγμα ἐκ τούτου θὰ διαλυθῆ εἰς  $H_2SO_4$  ἔστω, καὶ θὰ ὀξειδωθοῦν τὰ μαγγανιόντα πρὸς ἔγχρωμα ὑπερμαγγανικά. Εἰς τὸ διάλυμα ἐπομένως ἐκτός τῶν ὑπερμαγγανικῶν θὰ παρίστανται καὶ ἄλλαι οὐσίαι κατὰ τὸ μᾶλλον καὶ ἦτον ἀπορροφούσαι. Πρὸς διόρθωσιν τὸ διάλυμα χρωματομετρεῖται ἀρχικῶς ὡς ἔχει, ἐν συνεχείᾳ δὲ ἀποχρωματίζεται διὰ γιτρωδῶν. Τὸ ἀποχρωματισθὲν διάλυμα χρωματομετρεῖται καὶ ἡ διαφορὰ μεταξύ τῶν δύο ἔνδειξεων ἀποτελεῖ τὸ μέτρον ἀπορροφήσεως δι' ὑπερμαγγανικά.

Ἀνάλογοι ἐκάστοτε προφυλάξεις λαμβάνονται καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ὑποδειγματικῶν διαλυμάτων πρὸς λήψιν τῆς ρυθμιστικῆς καμπύλης.

Ἡ ἀκρίβεια τῆς χρωματομετρικῆς μεθόδου κυμαίνεται περὶ τὰ 10/0. Πρὸς μείωσιν τῆς ἐπιδράσεως τοῦ

διαλυτικοῦ μέσου χρησιμοποιούνται κατ' ἀρχὴν ἀραιὰ διαλύματα.

Ἐκ διερευνήσεως τοῦ νόμου τοῦ BEER ἐξάγεται ὅτι ἔχομεν τὸ μικρότερον σφάλμα διὰ συγκεντρώσεως εἰς ας τὸ διερχόμενον φῶς εἶναι 38 ο/ο τῆς ἀρχικῆς του ἐντάσεως. Ἐκ τούτου ἐξάγεται ὅτι (cd)

$$\text{optimum} = \frac{D_{\text{optimum}}}{\epsilon} = \frac{0,434}{\epsilon} . \text{ Ἐκ τῆς σχέσεως}$$

ταύτης διὰ δεδομένον πάχος  $d$  δοχείου εἶναι δυνατόν νά υπολογισθῇ τὸ  $c_{\text{optimum}}$  ἐκ τῆς γνώσεως τοῦ συντελεστοῦ ἀποσβέσεως  $\epsilon$ .

Ὁ πίναξ 1 παρέχει τὸ  $c_{\text{opt}}$  ἐκ τοῦ  $\epsilon$  διὰ πάχος 1 cm ὡς καί τὴν χρωματογραφικῶς ἀνιχνεύσιμον συγκεντρωσιν  $c_a$ .

Π Ι Ν Α Ξ 1.

$\epsilon$	$c_{\text{opt.}}$ διὰ $d = 1$	$c_a$ διὰ $d = 1$
1	$4,34 \times 10^{-1}$	$10^{-3}$
10	$4,34 \times 10^{-2}$	$10^{-4}$
$10^2$	$4,34 \times 10^{-3}$	$10^{-5}$
$10^3$	$4,34 \times 10^{-4}$	$10^{-6}$
$10^4$	$4,34 \times 10^{-5}$	$10^{-7}$
$10^5$	$4,34 \times 10^{-6}$	$10^{-8}$

Ἡ χρωματομετρικὴ ἀνάλυσις δέν δύναται νά ἔχη ἐφαρμογὴν εἰς περιπτώσιν ὑπάρξεως ἰσορροπίας μεταξύ συστατικῶν ἐξ ἧν τὸ ἐν ἔγχρωμον. Αἰ τοῦτο διότι μέ μεταβολὴν τῆς συγκεντρώσεως θά ἔχωμεν μεταβολὴν τοῦ βαθμοῦ διαστάσεως εἰς τὴν ὡς ἄνω ἰσορροπίαν.