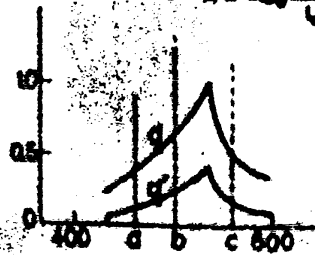
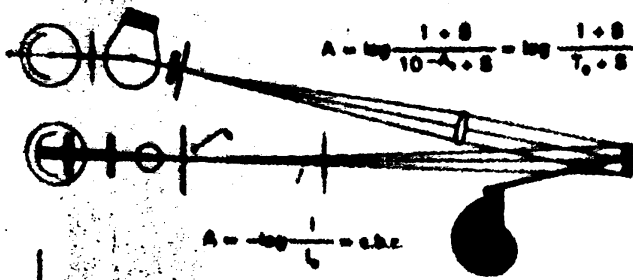
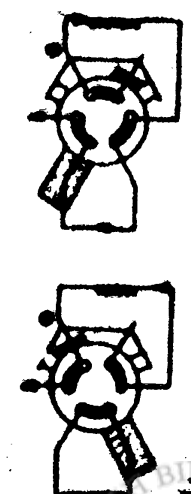
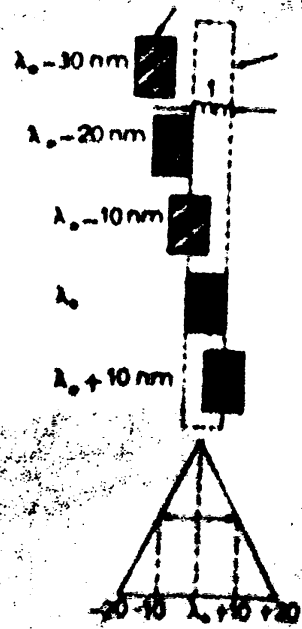
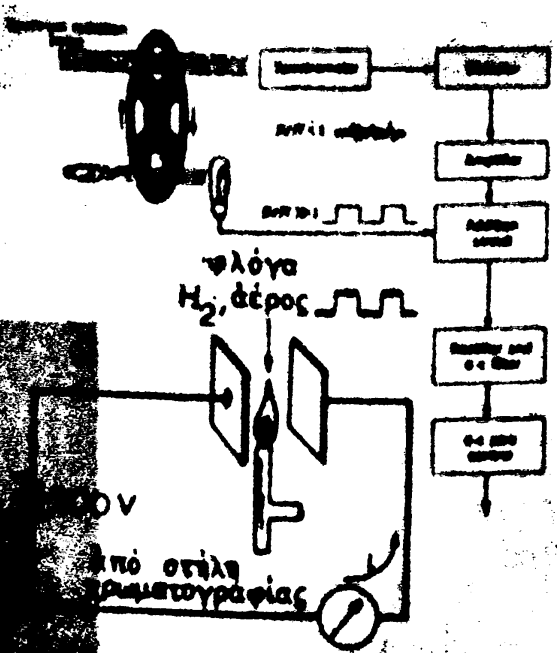


ΧΗΜΙΚΗ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

(Εισαγωγικά Μαθήματα)




- R = $\lambda_1 \cdot C$ (γραμμική)
- R = $\lambda_2 \cdot C^2 + \lambda_3 \cdot C$ (τετραγωνική)
- R = λ_4 / C (αντίστροφη)
- R = $\lambda_5 \cdot \log C$ (λογαριθμική)



ΦΑ

219/99

ΕΒΑ 09-K-
ΤΑΝΕ ΣΤΗΜ ΟΥ ΔΑΝΝΟΝ



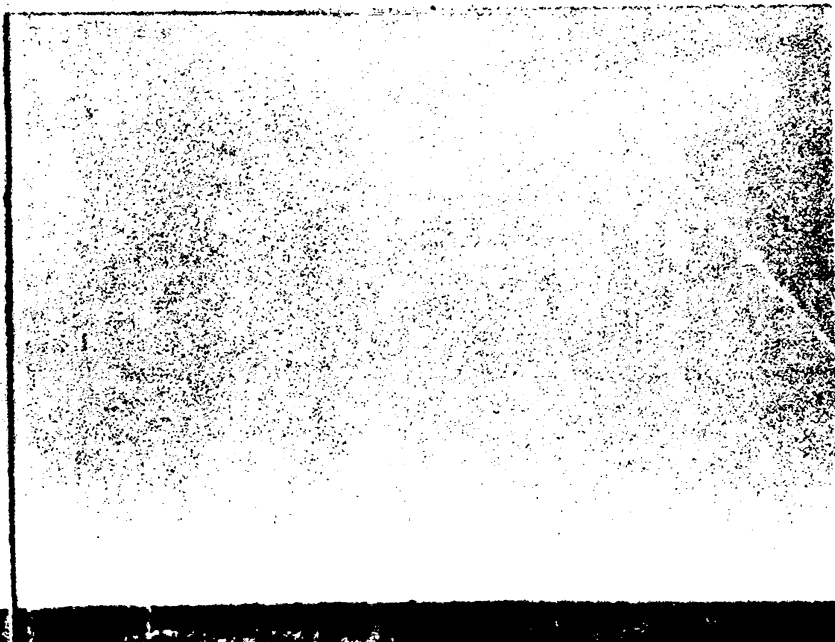
026000047311

543

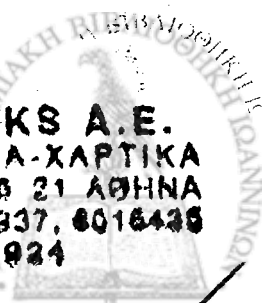
KAP



107 156



SENDEN BOOKS A.E.
ΒΙΒΛΙΑ-ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ-ΧΑΡΤΙΚΑ
Π. ΚΥΡΙΑΚΟΥ 17-118 21 ΑΘΗΝΑ
ΤΗΛ: 6452825, 3811837, 6016436
FAX: 6449924



Αρ. εισ. Ε 1717 1999

Μ.Ι. ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ
ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΧΗΜΙΚΗ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

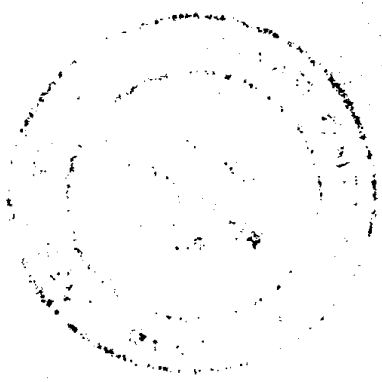
(Είσαγωγικά Μαθήματα)

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1992



Κάθε γνήσιο αντίγραφο φέρει την υπογραφή του συγγραφέα.

Μ. Καρμαγιάννη



**Άφιερώνεται στην μνήμη
των γονέων μου**

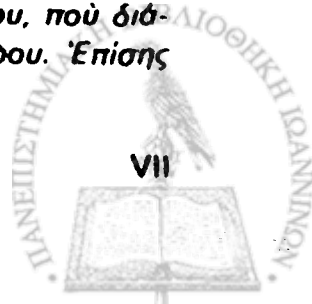


ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τό βιβλίο αυτό πού όνομάστηκε «ΧΗΜΙΚΗ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ - Είσαγωγικά Μαθήματα» έχει σαν βασικό περιεχόμενο τις πανεπιστημιακές διαλέξεις, πού έγιναν από τόν συγγραφέα κατά τό χρονικό διάστημα 1972-1979 στους φοιτητές του Χημικού Τμήματος στο πλαίσιο του μαθήματος «ΧΗΜΙΚΗ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ». Η ύλη έποικοδομήθηκε στο διάστημα αυτό προσεκτικά και συμπληρώθηκε με τό σεμινάριο, πού όργάνωσε τόν Νοέμβριο 1977 - Ιανουάριο 1978 ή Ένωση Έλλήνων Χημικών με τίτλο «Μαθήματα Χημικής Όργανολογίας και Ένοργάνου Χημικής Αναλύσεως». Στη διαμόρφωση του περιεχομένου συνέβαλαν τόσο οι φοιτητές, όσο και οι έπιστήμονες Χημικοί, Κλινικοί Χημικοί, Φαρμακοποιοί, Βιολόγοι, Ιατροί κ.λπ., πού παρακολούθησαν τό σεμινάριο αυτό, τους όποιους και εύχαριστώ από τη θέση αυτή.

Φιλοδοξία του συγγραφέα είναι να γίνει αυτό τό βιβλίο χρήσιμο βοήθημα στους φοιτητές, πού για πρώτη φορά γνωρίζονται με τό αντικείμενο αυτό, αλλά και σ' όποιονδήποτε έπιστήμονα άσχολείται με την έρευνα και δίνει πληροφορίες με χρήση όργάνων. Τό περιεχόμενο του βιβλίου καλύπτει την περιγραφή σημαντικού μέρους των βασικών όργάνων, πού χρησιμοποιούνται στην χημική έρευνα και δίνει την εύκαιρία στον άναγνώστη να έξοικειωθεί με την γενικότερη φιλοσοφία κατασκευής των όργάνων και να μελετήσει τό χαρακτηριστικά ποιότητας των σπουδαιότερων τους τμημάτων. Ακόμη βοηθά τόν άναγνώστη να έκτεθει σε μιá όνοματολογία, πού θα του είναι χρήσιμη άκόμη και σαν μιá γλώσσα έπικοινωνίας με τόν είδικό τεχνικό, πού τυχόν θα χρειασθεί να έπισκευάσει τό όργανο πού χρησιμοποιεί. Η γνώση των διαφόρων χαρακτηριστικών ποιότητας και των δυνατοτήτων ενός όργάνου είναι άποφασιστική έπίσης για την σωστή οικονομοτεχνική μελέτη και έπιλογή κατά την άγορά του όργάνου. Τέλος με την γνώση των παραμέτρων πού έπηρρεάζουν τό χαρακτηριστικά ποιότητας του όργάνου ό χειριστής του θα είναι σε θέση να προβαίνει στον σωστό έλεγχο και να έξασφαλίζει κατ' αυτόν τόν τρόπο παραγωγή αξιόπιστων και άκριβών πειραματικών δεδομένων.

Έκφράζω τις εύχαριστίες μου σ' όλους τους άλλοτε συνεργάτες μου του Έργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας του Πανίμιου Αθηνών, πού βοήθησαν με τις συζητήσεις και παρατηρήσεις τους στη διαμόρφωση του περιεχομένου αυτού του βιβλίου. Είδικότερα εύχαριστώ τόν καθηγητή Θ.Π. Χατζηϊωάννου, πού δέβασε με έπικοδομητική κριτική διάθεση μεγάλο τμήμα του χειρογράφου. Έπίσης



εὐχαριστῶ τοὺς ἐπιμελητὲς Δρες Δ. Παπασταθόπουλο, Κ. Εὐσταθίου, Μ. Κουμπάρη καὶ Ε. Διαμαντή, οἱ ὁποῖοι μὲ τὴν ἐνεργὸ συμμετοχὴ τους στὴν ἐργαστηριακὴ ἄσκηση τῶν φοιτητῶν στὸ μάθημα «Χημικὴ Ὀργανολογία» βοήθησαν στὴ διαμόρφωση τοῦ μαθήματος. Τοὺς παρασκευαστὲς Γ. Τσοῦτσουρα - Καμπύλη καὶ Παν. Κύρκο εὐχαριστῶ γιὰ τὴν βοήθειά τους στὴν προετοιμασία μέρους τῶν σχημάτων.

Ἐπιθυμῶ ἐπίσης νὰ εὐχαριστήσω τὴν ἐταιρεία ἐκδόσεων «ΕΠΤΑΛΟΦΟΝ Α.Β.Ε.Ε.» καὶ ἰδιαίτερα τὸν συνεργάτη της κ. Φ. Μακρυνίτη γιὰ τὴν ἐπιμελημένη ἐργασία ἐκδόσεως τοῦ βιβλίου.

Τέλος εὐχαριστῶ ἰδιαίτερα τὴν σύζυγό μου Στ. Τζουβάρα-Καραγιάννη, ἡ ὁποία μὲ μεγάλη ὑπομονὴ διάβασε πολλές φορές τὸ κείμενο κατὰ τὴν πορεία τῆς ἐκτυπώσεως τοῦ βιβλίου καὶ βοήθησε στὴν ἀρτιώτερη ἐμφάνισή του.

Ἰωάννινα, Μάϊος 1980

Μ.Ι. Καραγιάννης



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

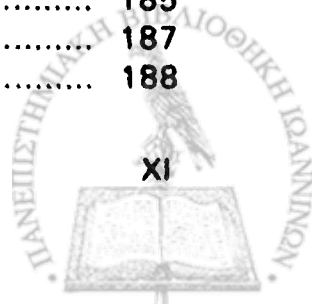
	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
I	ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΟΡΓΑΝΩΝ	
I.1	Άναλογικά και ψηφιακά όργανα	3
I.2	Παραδείγματα αναλογικών και ψηφιακών οργάνων	6
II	ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΑΙ (ΑΝΙΧΝΕΥΤΑΙ) ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΩΝ	
II.1	Περιοχές πληροφοριών (Data Domains) – Όρισμοί.....	12
II.1α	Περιοχή αναλογικού σήματος.....	12
II.1β	Περιοχή χρόνου.....	13
II.1γ	Ψηφιακή περιοχή.....	13
II.2	Είδη μεταλλακτών.....	17
II.2Α	Μεταλλάκται θερμοκρασίας	17
	α. Θερμοζεύγη ή θερμοστοιχεία	19
	β. Θερμοαντιστάσεις και θερμίστορ	21
	γ. Κρυσταλλικοί μεταλλάκται θερμοκρασίας.....	24
II.2Β	Όπτικοι Μεταλλάκται	25
	α. Είσαγωγή.....	25
	β. Φωτολυχνίες	26
	Συνδεσμολογία λειτουργίας φωτολυχνίας.....	27
	Χαρακτηριστικά ποιότητας φωτολυχνίας	29
	γ. Φωτολυχνίες αερίου	31
	δ. Φωτοπολλαπλασιασταί	32
	Εύαισθησία φωτοπολλαπλασιαστοῦ	32
	ε. Ειδικές συνδεσμολογίες οπτικών μεταλλακτών	37
II.2Γ	Ήλεκτροχημικοί Μεταλλάκται	45
	α. Είσαγωγή.....	45
	Έκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων	45
	Τύποι ηλεκτροδίων	49
	β. Ήλεκτρόδια ύαλου	49
	Σύσταση υαλίνων μεμβρανών	50
	Υγροσκοπικότητα τής μεμβράνης ύαλου.....	53
	γ. Άλλα ηλεκτρόδια στερεῆς καταστάσεως	55
	Τὸ ηλεκτρόδιο φθοριούχων	56
	Ήλεκτρόδια ἑτερογενοῦς μεμβράνης.....	58



δ.	Ήλεκτρόδια μεμβράνης υγρού Ιονταλλάκτου	59
ε.	Ήλεκτρόδια ένζύμων	62
στ.	Ήλεκτρόδια αερίων	63
ζ.	Ήλεκτρόδια αναφοράς	66
	Ήλεκτρόδιο καλομέλανος	66
	Ήλεκτρόδιο Ag-AgCl	68
η.	Τό ήλεκτρόδιο όξυγόνου	69
θ.	Χαρακτηριστικά ποιότητας τών έκλεκτικών ήλεκτροδίων	71
ι.	Μέτρηση του δυναμικού τών ήλεκτροδίων	74
κ.	Σταγονικό ήλεκτρόδιο ύδραργύρου	78
III	ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΜΕΘΟ-	
	ΔΩΝ	
III.1	Είσαγωγή και Συστηματική Κατάταξη τών Χρωματογραφικών	
	Μεθόδων	83
III.2	Ή Αέριος Χρωματογραφία	85
	α. Οργανολογία Αερίου Χρωματογραφίας	86
	β. Τμήμα Ένέσεως	87
	γ. Χρωματογραφική Στήλη	91
III.3	Μεταλλάκται (Ανιχνευταί) Αερίου Χρωματογραφίας	99
III.3A	Διαφορισταί Ανιχνευταί	101
III.3B	Όλοκληρωταί Ανιχνευταί	103
III.3Γ	Περιγραφή Χαρακτηριστικών Τύπων Ανιχνευτών Αερίου	
	Χρωματογραφίας	105
	α. Ανιχνευταί θερμικής άγωγιμότητας	106
	β. Απόκριση άνιχνευτοϋ θερμικής άγωγιμότητας	109
	γ. Ανιχνευταί Ιονισμού	110
	Ανιχνευταί Ιονισμού με φλόγα	112
	Ανιχνευταί Ιονισμού με άκτινοβολία	113
	Ανιχνευταί συλλήψεως ήλεκτροδίων	116
	δ. Ανιχνευταί ύπερήχων	117
III.4	Μεταλλάκται Ύγρās Χρωματογραφίας	118
	Ανιχνευταί Απορροφήσεως στο Όρατό και Ύπεριώδες	118
	Ανιχνευταί Δείκτου Διαθλάσεως	118
	Ανιχνευταί Θερμότητας Προσροφήσεως	119
	Ανιχνευταί Αγωγιμότητας	119
	Σύστημα Ανιχνεύσεως με Κινούμενο Σύρμα	120
IV	ΜΗΧΑΝΙΚΟΙ ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΑΙ	
IV.1	Είσαγωγή	121
IV.2	Ό Διαφορικός Μετασχηματιστής	121
IV.3	Ό Ήλεκτρομαγνητικός Μεταλλάκτης	121



IV.4	Ό Μηχανικός Μεταλλάκτης Μεταβολής Ήλεκτρικής Χωρητικότητας.....	123
IV.5	Μεταλλάκται Μεταβολής Ήλεκτρικής Αντιστάσεως διά θλίψεως ή Έλκυσμού ή Στρέψεως.....	124
IV.6	Πιεζοηλεκτρικοί Μεταλλάκται.....	125
V.	ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΟΙΟΤΗΤΟΣ ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΩΝ	
V.1	Είσαγωγή.....	127
V.2	Εύαισθησία Μεταλλάκτου.....	128
V.3	Χρόνος Άποκρίσεως.....	131
V.4	Γραμμικότητα.....	133
V.5	Θόρυβοι και Σταθερότητα Έπιπέδου Θορύβων.....	135
V.5A	Θόρυβοι Johnson ή Θερμικοί Θόρυβοι.....	137
V.5B	Θόρυβοι Shot.....	138
V.5Γ	Ό Λόγος Τιμής Σήματος πρὸς Τιμή Θορύβων (S/N).....	141
V.6	Έκλεκτικότητα-Έξειδίκευση.....	142
V.7	Καμπύλες Άποκρίσεως Συναρτήσεσι Μεταβλητῶν Παραμέτρων.....	143
V.8	Προσαρμογή Μεταλλακτῶν με Ένισχυτᾶς – Παραδείγματα.....	145
VI	ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΩΝ	
VI.1	Είσαγωγή.....	151
VI.2	Φασματομέτρα.....	152
VI.2A	Πηγές φωτός.....	153
	α. Πηγές εξέτάσεως δείγματος.....	155
	Πηγές φωτῶς γιὰ φασματομέτρα υπέρυθρου (IR).....	158
	Πηγές γραμμωτῶν φασμάτων.....	160
	β. Πηγές διεγέρσεως δείγματος.....	162
	Laser.....	163
	γ. Πηγές-Δείγματα.....	166
VI.2B	Σταθεροποίηση τῆς έντάσεως πηγῶν φωτῶς.....	166
	α. Τροφοδοτικά.....	167
	β. Σταθεροποιηταί.....	169
	γ. Όπτική επανατροφοδότηση.....	172
VI.2Γ	Τμήμα έπιλογῆς μήκους κύματος και έλέγχου έντάσεως μονοχρωματικῆς ακτινοβολίας.....	175
	α. Είσαγωγή.....	175
	β. Όπτικά φίλτρα.....	177
	Έγχρωμα όπτικά φίλτρα.....	177
	Φίλτρα συμβολῆς.....	178
	Σφηνοειδή φίλτρα.....	184
	Χαρακτηριστικά ποιότητος φίλτρων.....	185
	γ. Μονοχρωμάτορες.....	187
	Όπτικά πρίσματα.....	188



Όπτικά φράγματα.....	190
Διάταξη Czerny - Turner	196
Διάταξη Ebert	199
Σχισμές εισόδου και έξόδου.....	200
Χαρακτηριστικά ποιότητας μονοχρωμάτων	207
δ. Βαθμονομήσεις Μονοχρωμάτων	214
ε. Συμβολόμετρο Fabry-Perot	216
VI.2Δ Διαμέρισμα κυψελίδων	219
α. Γενικότητες.....	219
β. Κυψελίδες.....	220
γ. Σφάλματα στο διαμέρισμα κυψελίδων	223
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	227
ΑΛΦΑΒΗΤΙΚΟ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ	233

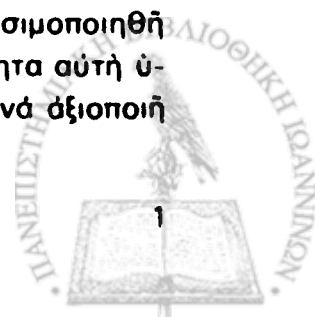


ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τὰ ὄργανα καὶ γενικῶς οἱ μετρητικὲς διατάξεις παρά τὸ συχνὰ πολὺπλοκο τῆς κατασκευῆς τους καὶ τὸ ὑψηλὸ κόστος ἀποκτίσεως καὶ συντηρήσεώς τους, συμπληρῶνουν τὶς γνωστὲς κλασσικὲς μεθόδους. Ἐκτὸς ἀπὸ τὰ προβλήματα ποὺ σχετίζονται μὲ τὴν ἀναγνώριση, ἀνίχνευση καὶ τὸν ποσοτικὸ προσδιορισμὸ διαφόρων οὐσιῶν, τὸν Χημικὸ ἐνδιαφέρουν καὶ προβλήματα, ποὺ ἔχουν σχέση μὲ τὸ σχῆμα καὶ τὴν δομὴ διαφόρων χημικῶν συστημάτων ἐπὶ μοριακῶν ἢ μεγαλύτερων διαστάσεων. Κανεὶς Χημικὸς δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἀνταποκριθῆ σήμερα μὲ ἐπιτυχία στὴν ἐργασία του χωρὶς τὴ γνώση χρησιμοποίησεως ὀργάνων, τὴ γνώση τῶν βασικῶν ἀρχῶν λειτουργίας τους καὶ τὴν γνώση τῆς ἐπιδράσεως τῶν διαφόρων παραμέτρων στὴν λειτουργία τους. Ἡ γνώση τῆς ἀρχῆς λειτουργίας τῶν ὀργάνων καὶ τῶν φυσικοτεχνικῶν παραμέτρων ποὺ ἐπηρεάζουν τὴν λειτουργία τους ἐξασφαλίζει καὶ τὴν ἱκανότητα ἐπέκτασεως τῶν δυνατοτήτων τῶν ὀργάνων.

Ὁ ἐρευνητὴς ἐπιστήμων κατὰ τὴν διεξαγωγή τῆς ἐρεῦνης του βασίζεται πάντοτε ἐπὶ μιᾶς ἢ περισσοτέρων ὑποθέσεων. Γιὰ τὴν ἀνάπτυξη τῶν θεωριῶν του συγκεντρῶνει πληροφορίες, ποὺ προέρχονται ἀπὸ τὴν χρῆση ὀργάνων. Κατὰ τὴν συλλογὴ αὐτῆ τῶν πληροφοριῶν, ἰδιαίτερα ὁ Χημικὸς, βρίσκεται πολλές φορές ὑποχρεωμένος νὰ ἐκτεθῆ σὲ προβλήματα ἢ θέματα μὴ σχετιζόμενα στενά μὲ τὸ ἀντικείμενο τῆς ἐρεῦνης του, ὅπως εἶναι ἡ φυσικὴ, ἡ μηχανολογία καὶ τὰ ἠλεκτρονικά. Γιὰ ὠρισμένες καλὰ ἀνεπτυγμένες μεθόδους ἀναλύσεως ἢ ἐφαρμογῆς εἶναι ἀρκετὴ γιὰ τὸν ἐρευνητὴ ἡ γνώση τοῦ πῶς νὰ χρησιμοποιῆ ἓνα ὄργανο. Ὑπάρχουν ὅμως προβλήματα ποὺ τοποθετοῦνται ἐκτὸς τῆς περιοχῆς τῶν δυνατοτήτων προσιτῶν εἰς τὸ ἐμπόριον ὀργάνων καὶ ἡ λύση τους ἀπαιτεῖ τὴν ἀνάπτυξη νέων τεχνικῶν καὶ ἐφαρμογῆς νέων προσεγγίσεων στὸ πρόβλημα.

Κατὰ τὸν σχεδιασμὸ ἐνὸς ὀργάνου πρέπει νὰ λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν, ὅτι κατὰ τὴν χρησιμοποίησή του εἶναι δυνατὸν νὰ ἀπαιτηθῆ ἡ ποιοτικὴ ἢ ποσοτικὴ ἀλλαγὴ μερικῶν παραμέτρων του, ὥστε νὰ μπορῆ νὰ χρησιμοποιηθῆ γιὰ τὸν ἐλεγχὸ περισσοτέρων τῆς μιᾶς ὑποθέσεων. Ἡ δυνατότητα αὐτὴ ὑπάρχει τὶς περισσότερες φορές. Γιὰ νὰ μπορῆ ὅμως ὁ Χημικὸς νὰ ἀξιοποιῆ



ὅλες τὶς δυνατότητες ἐνὸς ὄργάνου, πρέπει νὰ γνωρίζη καλὰ τὸ ὄργανο. Καλὸ πλαίσιο γνώσεων γιὰ τὴν κατανόηση τῶν ἀρχῶν τῆς σχεδίασεως κατασκευῆς καὶ δυνατοτήτων ἐνὸς ὄργάνου, ἀποκτᾶται μὲ τὴν μελέτη τῆς φυσικῆς, ὀπτικῆς, ἠλεκτρισμοῦ, μαγνητισμοῦ καὶ ἠλεκτρονικῶν.

Ἡ ἠλεκτρονικὴ ἐπιστῆμη εἶναι ὁ κλάδος ποὺ βρίσκεται πλησιέστερα πρὸς τὴν ὀργανολογία, γι' αὐτὸ καὶ ἡ ἐπεξεργασία τῶν προβλημάτων ποὺ ἐκτίθενται εἰς τὸ βιβλίον αὐτὸ γίνεται πολλὰς φορὰς μὲ τὴν χρῆση ἠλεκτρονικῶν ἐννοιῶν καὶ κυκλωμάτων ἐπεξεργασίας διαφόρων σημάτων. Ἡ διάκριση μεταξὺ Χημικῆς Ὀργανολογίας καὶ ἠλεκτρονικῶν εἶναι, ὅτι κατὰ τὴν παρουσίαση τῆς πρώτης δίνεται ἐμφαση στὴν ροὴ σημάτων ἀπὸ μονάδα σὲ μονάδα καὶ τὴν ἀνάλυση τῆς χημικῆς πληροφορίας ποὺ αὐτὰ περιέχουν, ἐνῶ ἡ ἠλεκτρονικὴ ἀσχολεῖται μὲ τὴν βελτίωση ποιότητος τῶν ἠλεκτρονικῶν σημάτων καὶ τὴν ἀνάπτυξη καὶ τελειοποίηση τεχνικῶν μετασχηματισμοῦ καὶ διαμορφώσεώς τους σὲ ἄλλα περισσότερο προσιτὰ μεγέθη.

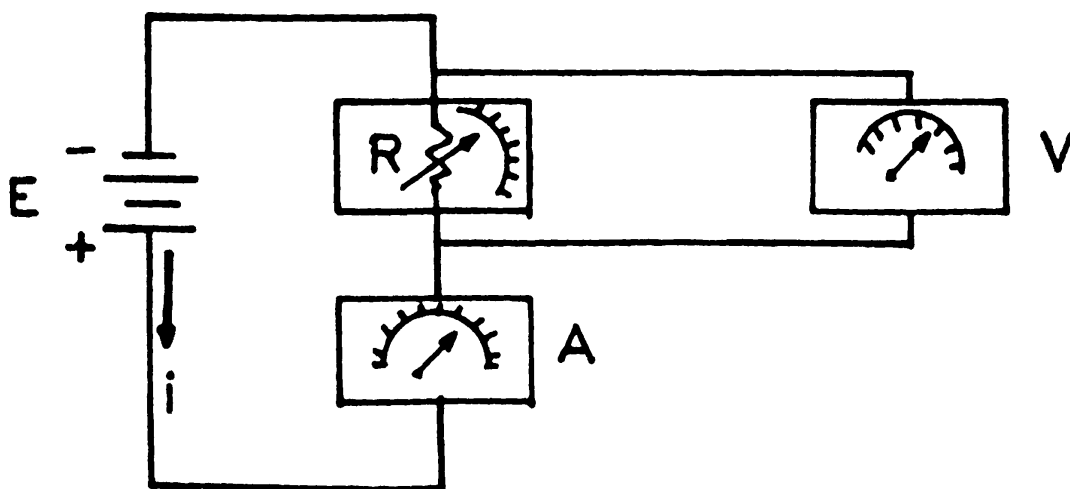
Μερικὰ ἀπὸ τὰ ὄργανα λειτουργοῦν ὡς ὄργανα, ποὺ ἐξοικονομοῦν ἐργασία μὲ τὴν παροχὴ τῆς δυνατότητος αὐτοματοποιήσεως ὠρισμένων διεργασιῶν, οἱ ὁποῖες προηγουμένως γινόταν μόνο μὲ τὴν παρεμβολὴ τοῦ ὑποκειμένου. Κατὰ τὸν τρόπο αὐτὸ ἐξοικονομεῖται τεράστιον ποσὸν χρόνου. Σὲ πολλὰς περιπτώσεις τὸ κέρδος εἶναι 10^{-3} ἢ καὶ 10^{-6} τοῦ ἀρχικὰ ἀπαιτουμένου χρόνου (π.χ. καταγραφῆς, αὐτόματος ὀγκομετρητῆς, αὐτόματο φασματοφωτόμετρο, αὐτόματος ἀναλυτῆς κ.λπ.). Ἄλλα χημικὰ ὄργανα παρέχουν δεδομένα ἢ ἐκτελοῦν λειτουργίες, ποὺ δὲν θὰ μπορούσαν νὰ ἐκτελεσθοῦν διαφορετικὰ ὅσοι κόπος κι ἂν κατεβάλετο ἢ ὅσοι χρόνος κι ἂν διετίθετο. Αὐτὸ εἶναι ἰδιαίτερα σωστὸ γιὰ ἐργασία μὲ χημικὰ συστήματα, ποὺ μεταβάλλονται χρονικὰ πολὺ γρήγορα ἢ ποὺ προτίθενται νὰ μεταβληθοῦν. Γνωρίζουμε, ὅτι ἡ ταχύτερη ἀνταπόκριση τοῦ ἀνθρώπου σὲ μεταβολὰς εἶναι περίπου 1/10 sec. Ὁργανα μελέτης ταχειῶν ἀντιδράσεων ἢ μελέτης ἐνεργειακῶν μεταβολῶν μοριακῶν συστημάτων ἢ ἄλλα ποὺ ἐλέγχουν καὶ ρυθμίζουν ὠρισμένες διεργασίες πρέπει νὰ εἶναι σὲ θέση νὰ ἀνιχνεύουν ἢ νὰ διορθώνουν μεταβολὰς, ποὺ συμβαίνουν σὲ χρόνους χιλιοστῶν ἢ ἑκατομμυριοστῶν τοῦ δευτερολέπτου ἢ καὶ ἀκόμη μικρότερους. Ἐπίσης εἶναι γνωστὸν, ὅτι ὁ ἄνθρωπος μπορεῖ νὰ ἀντιδρᾷ καὶ νὰ ἀνταποκρίνεται συγχρόνως σὲ περιορισμένο ἀριθμὸ μεταβλητῶν παραμέτρων ἐνὸς συστήματος. Γιὰ ἐργασίες αὐτοῦ τοῦ τύπου ἔχουν σχεδιασθῆ καὶ κατασκευασθῆ χημικὰ ὄργανα, ποὺ μποροῦν νὰ παρατηροῦν καὶ νὰ ἐλέγχουν ὅσες μεταβλητὲς ἐπιθυμοῦμε ἢ νὰ συντονίζουν τὶς παρατηρήσεις καὶ ἐνέργειες σὲ μερικὰ χιλιοστὰ ἢ ἑκατομμυριοστὰ τοῦ δευτερολέπτου.



I ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΟΡΓΑΝΩΝ

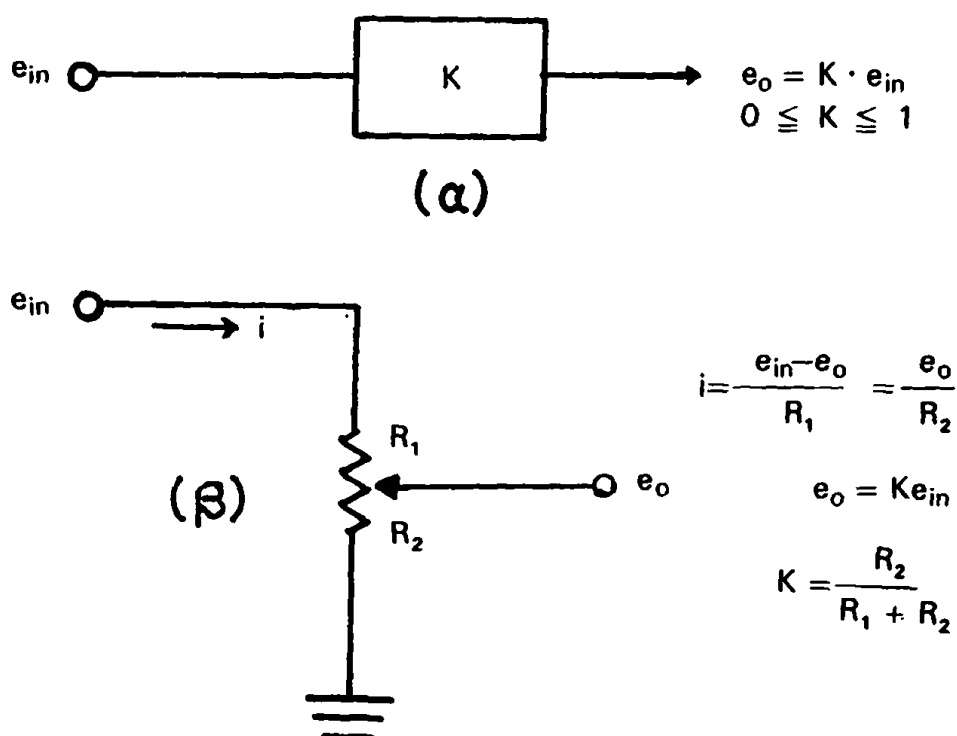
I.1 Αναλογικά και Ψηφιακά όργανα

Η λειτουργία των αναλογικών οργάνων στηρίζεται στην παρακολούθηση μιάς παραμέτρου, που μεταβάλλεται συνεχώς ως προς το μετρούμενο φυσικό μέγεθος. Η συνάρτηση που συνδέει την παράμετρο με το μετρούμενο φυσικό μέγεθος μπορεί να είναι γραμμική, έκθετική ή οποιαδήποτε συνεχής μαθηματική συνάρτηση. Το σημείο διακοπής της ισχύος της μαθηματικής αυτής σχέσεως μεταξύ παραμέτρου και φυσικού μεγέθους καθορίζει και τα όρια των δυνατοτήτων του αναλογικού οργάνου. Ένα αναλογικό όργανο πρέπει πάντοτε να βαθμολογείται. Π.χ. ένα συνηθισμένο ηλεκτρικό πολύμετρο (βολτόμετρο, άμπερόμετρο, ωμόμετρο), ένα δυναμόμετρο ή ένα υγρόμετρο τριχός αποτελούν αναλογικά όργανα. Τα αναλογικά όργανα μπορεί να είναι ηλεκτρικά, μηχανικά, ηλεκτρομηχανικά, óπτικά κ.λ.π. Πάνω στην ίδια αρχή της αναλογικής μεταβολής μιάς παραμέτρου στηρίζονται και οι αναλογικοί υπολογισταί. Σάν απλά παραδείγματα αναλογικών υπολογιστών αναφέρουμε υπολογιστική διάταξη, που βασίζεται στον νόμο του Ohm, όπως φαίνεται στο Σχ. 1. Το ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει την αντίσταση R είναι ίσο προς την πτώση δυναμικού κατά μήκος αυτής, διά της τιμής της αντίστασεως.



Σχ. 1 Απλή διάταξη αναλογικού υπολογιστού, που βασίζεται στον νόμο του Ohm.

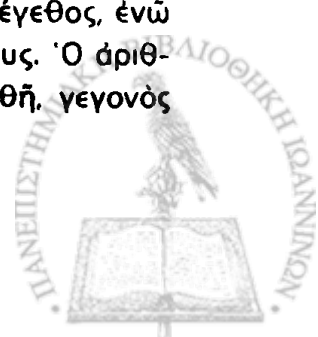
Μιά πηγή σταθερᾶς (γνωστῆς) τάσεως, ἓνα ἀμπερόμετρο, ἓνα βολτόμετρο καὶ μία βαθμονομημένη ἀντίσταση μᾶς δίνουν τὴν δυνατότητα ἐκτελέσεως διαιρέσεων μὲ ἀκρίβεια, ποὺ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἀκρίβεια ἀναγνώσεως τῶν τιμῶν τοῦ ρεύματος καὶ τῆς ἀντιστάσεως. Τὸ Σχ. 2α παριστάνει ἀναλογικὴ μονάδα πολλαπλασιασμοῦ ἀριθμοῦ, ἐπὶ σταθερὰ K μικρότερα τοῦ ἓνα. Ἡλεκτρικῶς ἡ μονάδα πολλαπλασιασμοῦ πραγματοποιεῖται μὲ ἓνα ποτενσιόμετρο, ὅπως δείχνει τὸ Σχ. 2β. Τὸ μέγεθος ποὺ πολλαπλασιάζεται εἶναι τὸ e_{in} καὶ ἀποτέλεσμα τὸ e_o . Ἡ διάταξη τοῦ Σχ. 2β λέγεται καὶ διαιρέτης τάσεως.



Σχ. 2 Ἀναλογικὴ μονάδα πολλαπλασιασμοῦ ἀριθμοῦ ἐπὶ σταθερὰ K . (α) ἀρχή (β) ἠλεκτρικὴ συνδεσμολογία.

Πρέπει νὰ σημειωθῆ, ὅτι στὸ ἀναλογικὸ ὄργανο ἡ παρακολούθηση τῆς παραμέτρου γίνεται συνεχῶς καὶ χωρὶς διακοπὴ, ἀκολουθεῖ δὲ κάποια μαθηματικὴ συνάρτηση (εἰς τὰ ἀνωτέρω παραδείγματα γραμμικὴ).

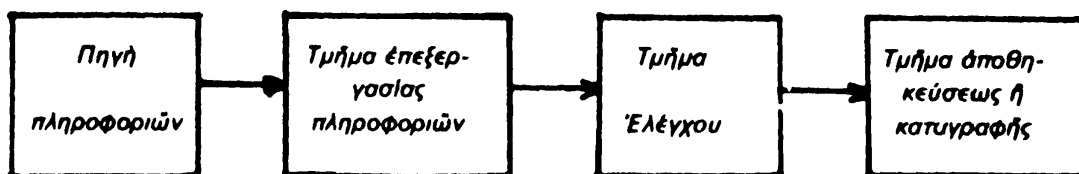
Ἀντίθετα τὰ ψηφιακὰ ὄργανα ἀποτελοῦνται ἀπὸ λογικὰ κυκλώματα, ποὺ στηρίζονται στὴν παρακολούθηση φυσικῶν παραμέτρων, ποὺ οἱ τιμές τους κβαντίζονται καὶ ἀκολουθῶς ἀπαριθμοῦνται τὰ κβάντα. Γενικὰ μποροῦμε νὰ ποῦμε, ὅτι μὲ τὰ ἀναλογικὰ ὄργανα μ ε τ ρ ο ὦ μ ε ἓνα φυσικὸ μέγεθος, ἐνῶ μὲ τὰ ψηφιακὰ ἀ π α ρ ι θ μ ο ὦ μ ε κβάντα τοῦ φυσικοῦ μεγέθους. Ὁ ἀριθμὸς τῶν κβάντα τῆς παραμέτρου μπορεῖ νὰ αὐξηθῆ ἢ ἐλαττωθῆ, γεγονός



πού είναι σημαντικό για την ακρίβεια των ψηφιακών οργάνων. Πράγματι τα ψηφιακά όργανα είναι περισσότερο ακριβή των αναλογικών. Τα ψηφιακά πειραματικά δεδομένα είναι αποφασιστικά (decisive). Το τελευταίο σημαντικό ψηφίο είναι μηδέν ή ένα, όποτε η ακρίβειά τους μπορεί να αυξηθεί με την αύξηση του αριθμού των ψηφίων (κβάντα). Δεύτερο πλεονέκτημα των ψηφιακών οργάνων είναι, ότι τα ψηφιακά σήματα μπορούν να ενισχυθούν απεριόριστα και να αποθηκευθούν με ακρίβεια. Τέλος λόγω του χαρακτήρος του «υπάρχει», «δέν υπάρχει» στα ψηφιακά κυκλώματα, προβλήματα σταθερότητος και μεταβλητότητος αυτών, δέν είναι δύσκολο να αντιμετωπισθούν.

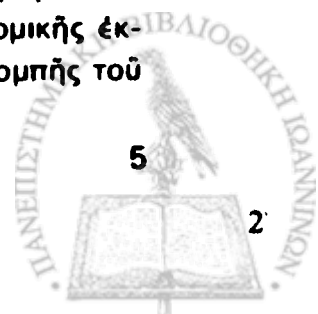
Μειονεκτήματα των ψηφιακών οργάνων είναι το πολύπλοκο της κατασκευής τους και επομένως και το ύψηλό κόστος τους. Βασικές μονάδες των ψηφιακών οργάνων είναι τα λογικά κυκλώματα, ενώ τα αναλογικά περιέχουν χαρακτηριστικά RC κυκλώματα.

Πριν προχωρήσουμε στην έκθεση παραδειγμάτων αναλογικών και ψηφιακών οργάνων, θα δώσουμε τον γενικό τύπο ενός οργάνου, δηλαδή τα κατά κανόνα βασικά τμήματα αυτού. Αυτό είναι αναγκαίο για την διευκόλυνση του αναγνώστου, ο οποίος μπορεί να αναφέρεται ή να μελετά τα όργανα, τα οποία θα περιγραφούν στη συνέχεια, με βάση το πρότυπο αυτό. Τα τέσσερα βασικά τμήματα, τα οποία περιλαμβάνει ένα όργανο, είναι: 1) Η πηγή πληροφοριών 2) Το τμήμα επεξεργασίας πληροφοριών 3) Το τμήμα έλεγχου και 4) Το τμήμα αποθήκευσης ή καταγραφής των χρησίμων πληροφοριών. Τα τέσσερα αυτά τμήματα δίνονται διαγραμματικά στο Σχ. 3.



Σχ. 3 Τα βασικά τμήματα ενός οργάνου.

Η πηγή της χημικής πληροφορίας παράγει μία σειρά σημάτων, τα οποία περιέχουν τουλάχιστον τρεις πληροφορίες, δσες είναι απαραίτητες για την μέτρηση του φυσικού μεγέθους. Οι πληροφορίες δέν δίνονται όμως οπωσδήποτε υπό μορφήν άμεσα χρήσιμη. Κατά την ανάλυση κράματος Άργιλίου π.χ. με φασματοφωτόμετρο ατομικής έκπομπής, εκτός των χαρακτηριστικών γραμμών του φάσματος έκπομπής του



ἀργιλίου, ὑπάρχουν στὸ φάσμα τοῦ τόξου καὶ οἱ χαρακτηριστικὲς γραμμὲς ἄλλων στοιχείων. Τὸ τόξον ἀποτελεῖ μία πηγὴ πού περιέχει τὴν χημικὴ πληροφορία πού μᾶς ἐνδιαφέρει, ὄχι ὅμως μόνο αὐτή.

Τὸ τμήμα ἐπεξεργασίας συνδυάζει τὶς πληροφορίες τὶς προερχόμενες ἀπὸ μία ἢ περισσότερες πηγές, ἀπορρίπτει τὶς μὴ χρήσιμες ἢ μὴ ἀπαραίτητες πληροφορίες καὶ διαμορφώνει αὐτὲς πού τελικὰ θὰ ἀποθηκευθοῦν ἢ θὰ χρησιμοποιηθοῦν γιὰ τὸν ἔλεγχο μερικῶν ἐπομένων τμημάτων. Στὸ παράδειγμα τῆς ἀναλύσεως τοῦ κράματος ἀργιλίου, ἓνα φίλτρο φωτὸς ἢ ἓνα στοιχεῖο ἀναλύσεως τοῦ φωτὸς (φράγμα ἢ πρίσμα) σὲ συνδυασμὸ μὲ τὴν σχισμὴ ἐξόδου ἀποτελοῦν ἓνα ἀπλὸ σύστημα ἐπεξεργασίας τῶν χημικῶν πληροφοριῶν τῆς πηγῆς. Τὸ τμήμα ἐπεξεργασίας τῶν πληροφοριῶν μπορεῖ νὰ περιλαμβάνη καὶ τὴν μετατροπὴ τους ἀπὸ τὴν περιοχὴ ἑνὸς φυσικοῦ μεγέθους σὲ περιοχὴ ἠλεκτρικῶν σημάτων. Ἐνίσχυση, διαμόρφωση ἢ διάφορες τελέσεις τῶν ἠλεκτρικῶν σημάτων γίνονται ἐπίσης στὸ τμήμα τῆς ἐπεξεργασίας τῶν πληροφοριῶν.

Τὸ τμήμα ἐλέγχου ἐξασφαλίζει τὶς συνθηκὲς βελτιστοποιήσεως τῆς μετρήσεως. Στὸ ἀνωτέρω παράδειγμα μπορεῖ π.χ. νὰ εἶναι ἓνα σύστημα σταθεροποίησεως δυναμικοῦ τροφοδοσίας τοῦ τόξου ἢ ἐλέγχου τῆς θερμοκρασίας του. Ἀκόμα μπορεῖ νὰ εἶναι ἓνα σύστημα ρυθμίσεως τοῦ ἀνοίγματος τῆς σχισμῆς ἐξόδου τοῦ μονοχρωμάτορος ἢ ἓνα σύστημα αὐτομάτου σαρώσεως τοῦ φάσματος.

Τὸ τμήμα ἀναγνώσεως ἢ καταγραφῆς ἢ ἀποθηκεύσεως τῶν πληροφοριῶν μπορεῖ νὰ εἶναι ἓνας καταγραφέας, ἓνα ὄργανο ἀναγνώσεως ἠλεκτρικῶν μεγεθῶν, ἓνας ἐκτυπωτής, μία ἠλεκτρονικὴ μνήμη, μία μαγνητικὴ ταινία κ.λ.π. Τὸ φωτογραφικὸ φιλμ, ὅπου ἡ ἀμαύρωσή του συνδέεται μὲ τὴν ἔνταση μιᾶς ἀκτινοβολίας, μπορεῖ νὰ θεωρηθῆ σὰν τμήμα καταγραφῆς πληροφοριῶν ἑνὸς φασματογράφου.

1.2 Παραδείγματα ἀναλογικῶν καὶ ψηφιακῶν ὀργάνων.

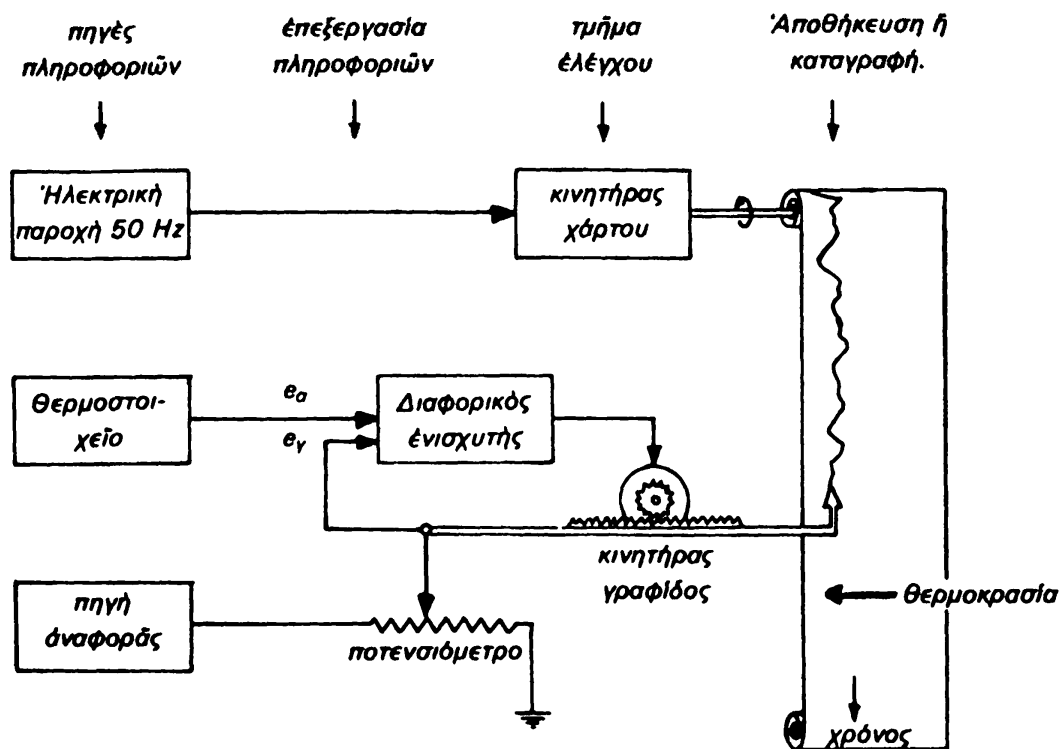
Μέσα στὸ γενικὸ σχῆμα, πού δόθηκε πρὶ πάντων γιὰ τὴν περιγραφὴ ὁποιοῦδήποτε ὀργάνου, θὰ προσπαθήσουμε νὰ περιγράψουμε μερικὰ ἀναλογικὰ ἢ ψηφιακὰ ὄργανα.

1.2α Ποτενσιομετρικὸς καταγραφέας. Σὰν πρῶτο παράδειγμα ὀργάνου ἀναλογικοῦ θὰ δώσουμε τὸν καταγραφέα, ἓνα ὄργανο χρησιμοποιούμενο μὲ μεγάλη ἔκταση, σὲ πολλὰ συστήματα ὀργάνων χημικῆς ἀναλύσεως ἢ γενικώτερα χημικῆς ἐρεύνης. Τὸ σχ. 4 δίνει σὲ γενικὲς γραμμὲς τὴν ἀρχὴ λειτουργίας ἑνὸς ποτενσιομετρικοῦ καταγραφέα. Σχήματα, ὅπως τὸ σχ. 4, λέγονται συνοπτικὰ διαγράμματα (block diagram) καὶ ἔ-



χουν σκοπό να παρουσιάσουν την γενική άρχη λειτουργίας ενός ὀργάνου και δίνουν σέ γενικές γραμμές τή ροή τῶν ἠλεκτρικῶν σημάτων μέσα σ' αυτό. Στό σχῆμα διακρίνονται τρεῖς πηγές πληροφοριῶν:

1) μία πηγή δυναμικοῦ ἀναφορᾶς 2) ἓνας ἀνιχνευτῆς καί 3) μία πηγή τροφοδοτήσεως 50 Hz, πού χρησιμοποιεῖται σάν τροφοδοτικό τοῦ κινητήρος ξετυλίγματος τοῦ καταγραφικοῦ χάρτου.

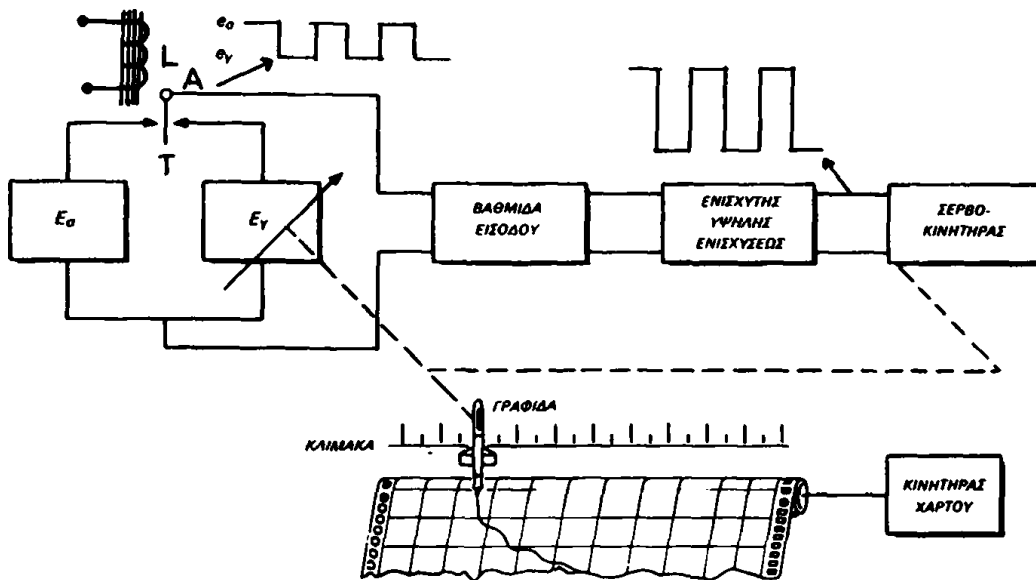


Σχ. 4 Συνοπτικό διάγραμμα ποτενσιομετρικῆς καταγραφῆς

Ὁ διαφορικός ἐνισχυτῆς εἶναι μία μονάδα, ἡ ὁποία ἐνισχύει τή διαφορά τῶν σημάτων e_a καί $e_γ$. Ἐφ' ὅσον ὑπάρχει διαφορά, αὐτή ἐνισχύεται καί ἡ ἐξοδος τοῦ διαφορικοῦ ἐνισχυτοῦ (σερβοενισχυτοῦ) τροφοδοτεῖ τόν κινητήρα μετακινήσεως τῆς γραφίδος, ὁ ὁποῖος περιστρέφεται πάντοτε πρὸς ἐκείνη τήν κατεύθυνση, πού ἐξασφαλίζει ἐξίσωση τῶν σημάτων e_a καί $e_γ$. Ὅπως παρατηροῦμε στό σχ. 4, τήν κίνηση τοῦ κινητήρος τῆς γραφίδος παρακολουθοῦν κατὰ τήν ἴδια ἔννοια ἡ γραφίδα καί ὁ κεντρικός ἀκροδέκτης τοῦ ποτενσιομέτρου. Κίνηση τῆς ράβδου πρὸς τὰ δεξιὰ σημαίνει ἐλάττωση τοῦ σήματος $e_γ$ καί ἐφ' ὅσον τὸ σῆμα e_a εἶναι ἀνάλογο μέ τήν θερμοκρασία, αὐτὸ σημαίνει ἐλάττωση τῆς θερμοκρασίας. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπο ἐπιτυγχάνεται ἡ καταγραφή (συνεχῆς) τῆς θερμοκρασίας συναρτήσεως τοῦ χρόνου σ' ἓνα χῶρο, πού μᾶς ἐνδιαφέρει καί ἔτσι καταγράφεται ἡ θερ-

μοκρασία σε κάθε χρονική στιγμή.

Το σχήμα 4 είναι ένα πάρα πολύ απλοποιημένο σχήμα λειτουργίας του καταγραφέα. Στο σχήμα 5 δίδεται ένα ηλεκτρονικό διάγραμμα ενός καταγραφέα. Η πηγή e_a και e_y παριστάνει το άγνωστο σήμα, που θέλουμε να καταγράψουμε και που μπορεί να προέρχεται από όποιοδήποτε άνιχνευτή (μεταλλάκτη) και το σήμα άναφορας αντίστοιχως.



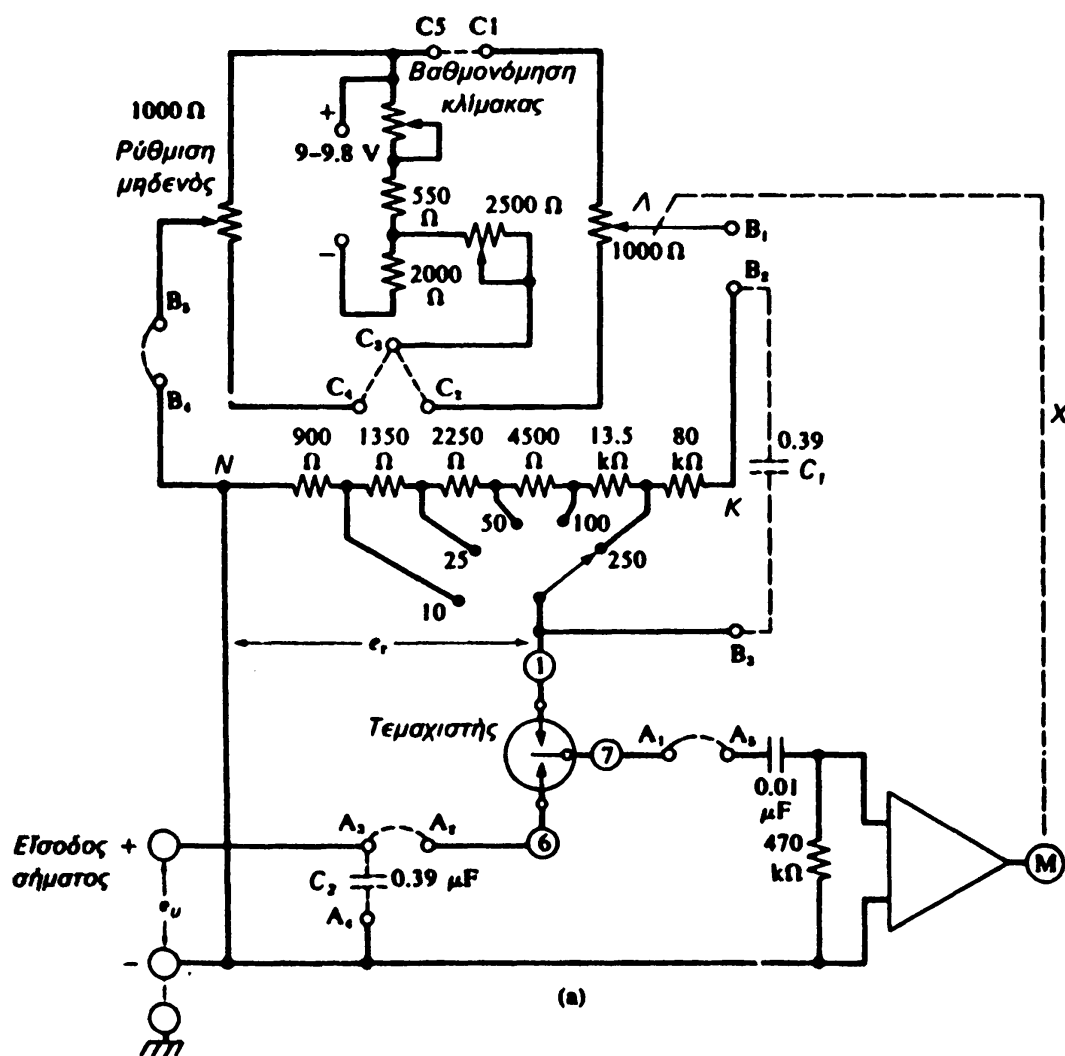
Σχ. 5 Συνοπτική παράσταση λειτουργίας ενός καταγραφέα.

Ο τεμαχιστής T κάνει δειγματοληψία των δύο σημάτων με συχνότητα 50 Hz, που εξασφαλίζεται με τον ηλεκτρομαγνήτη L. Έφ' όσον υπάρχει διαφορά μεταξύ των δύο σημάτων, στο σημείο A έχουμε ένα ορθογώνιο έναλλασσόμενο σήμα με συχνότητα 50 Hz, του οποίου το ύψος είναι ίσον με την διαφορά $e_a - e_y$. Το έναλλασσόμενο σήμα ενισχύεται με τον σερβοενισχυτή και τροφοδοτεί τον κινητήρα κινήσεως της γραφίδας του καταγραφέα. Στο ίδιο σημείο με την γραφίδα είναι συνδεδεμένο και το ποτενσιόμετρο, ώστε με την κίνηση της γραφίδας μεταβάλλεται και η τιμή της e_y προς την κατεύθυνση, που εξασφαλίζεται ισότητα των σημάτων e_y και e_a . Όταν $e_y = e_a$, η τιμή του έναλλασσομένου σήματος γίνεται μηδέν και ο σερβοκινητήρας σταματά να περιστρέφεται.

Για να μπορούμε να γνωρίζουμε ακριβώς την τιμή του δυναμικού του σήματος e_a , πρέπει η κλίμακα του καταγραφικού χάρτη να βαθμολογηθεί με πρότυπες πηγές δυναμικού ή με πρότυπες θερμοκρασίες, όταν θέλουμε να αναγνώσουμε κατ' ευθείαν θερμοκρασία.



Στο σχήμα 6 παραθέτουμε ένα λεπτομερέστερο ηλεκτρικό κύκλωμα καταγραφέα της εταιρείας Heath (Τύπος EU - 20A), όπου εκτός των βασικών τμημάτων, που δείχνουν την αρχή λειτουργίας του, υπάρχει και το σύστημα έλεγχου της ευαισθησίας του, καθώς και το σύστημα ρυθμίσεως του μηδενός και της Ισοσταθμίσεως του άγνωστου σήματος.



Σχ. 6 Ηλεκτρικό κύκλωμα ενός καταγραφέα (Heath Co, EU - 20A)

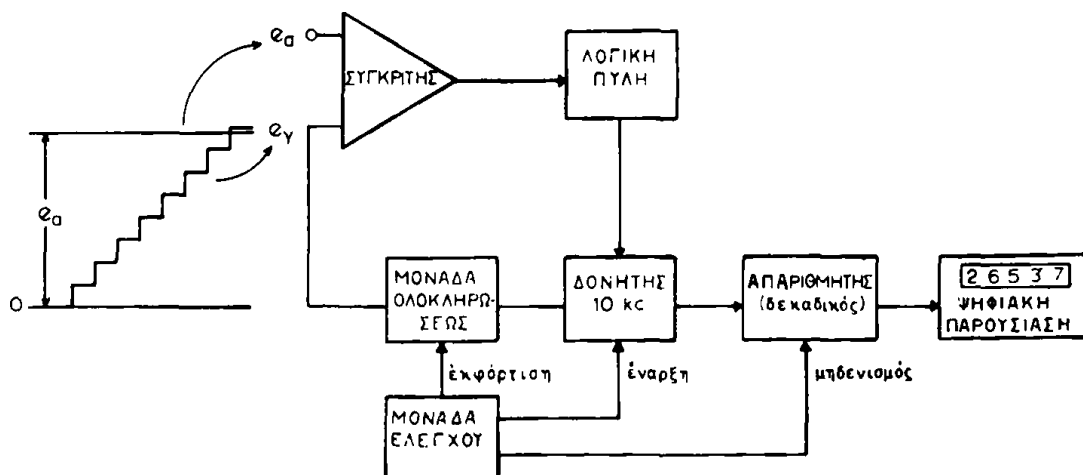
Μεταξύ των σημείων + και - της εισόδου (σχήμα 6) εφαρμόζεται το άγνωστο σήμα, το οποίο καταλήγει στη μία από τις δύο γλωσσίδες του τεμαχιστή. Στην άλλη γλωσσίδα του τεμαχιστή (σημείο 1) φτάνει το σήμα αναφοράς e_r . Όταν η είσοδος είναι βραχυκυκλωμένη, στρέφουμε το ποτενσιόμετρο ρυθμίσεως του μηδενός έτσι, ώστε η τάση e_r που φθάνει



στη θέση 1 να είναι μηδέν. Η επιλογή της εύαισθησίας του καταγραφέα γίνεται με τον διαιρέτη τάσεως, όπου με σειρά αντιστάσεων παίρνουμε ένα κλάσμα της όλικης τάσεως που εμφανίζεται μεταξύ των σημείων K και N. Οι πυκνωτές 0,39 μF που βρίσκονται μεταξύ των σημείων A_3 και A_4 άφ' ενός και $B_2 - B_3$ άφ' άλλου είναι για να καθαρίζουν το άγνωστο σήμα και το σήμα αναφοράς αντίστοιχως, από ύψισυχνους θορύβους. Όταν τα δύο σήματα e_u και e_r δεν είναι ίσα, τότε στο σημείο 7 εμφανίζεται ένα εναλλασσόμενο ορθογώνιο σήμα, το οποίο ενισχυόμενο κινεί τον κινητήρα έτσι ώστε με τον βραχίονα X να μεταβάλλει τη θέση του ποτενσιόμετρου Λ (1000 Ω) και κατά συνέπεια και την τάση e_r στο σημείο 1. Ο κινητήρας M παύει να περιστρέφεται μόνο όταν οι τιμές των δύο σημάτων e_r και e_u γίνουν ίσες.

Η ταχύτητα ανταποκρίσεως του καταγραφέα εξαρτάται εκτός από τις μηχανικές τριβές και από τη σταθερά χρόνου RC, που είναι το γινόμενο της χωρητικότητας C_1 ($C_1 = 0,39 \mu\text{F}$) και της αντίστασης R που η τιμή της εξαρτάται από την εύαισθησία που έχουμε επιλέξει. Αυτός είναι ο λόγος που η ταχύτητα ανταποκρίσεως σ' ένα τέτοιο καταγραφέα μεταβάλλεται με την εύαισθησία.

1. 2b Ψηφιακό μιλιβολτόμετρο. Είς το σχήμα 7 δίνεται η σχηματική παράσταση των τμημάτων ενός ψηφιακού μιλιβολτομέτρου. Η βασική φιλοσοφία της κατασκευής των ψηφιακών οργάνων είναι η μετατροπή των σημάτων δυναμικού σε ψηφιακά δεδομένα. Για την μετατροπή αυτή έχουν αναπτυχθή συστήματα, που λέγονται μετατροπείς αναλογικού - ψηφιακού (analog - digital converters). Το άγνωστο σήμα e_a συγκρίνεται με ένα κλιμακωτά αύξανόμενο σήμα, που παράγεται από



Σχ. 7 Σχηματική παράσταση βασικών μονάδων ψηφιακού μιλιβολτομέτρου



Ένα δονητή συχνότητας 10 Kc σε συνδυασμό με ένα σύστημα ολοκληρώσεως των παλμών, που παράγονται από τον δονητή. Έφ' όσον ή τιμή δυναμικού των δύο σημάτων e_a και e_v είναι διαφορετική, υπάρχει σήμα στην έξοδο του συγκριτού, το οποίο ενεργοποιεί την λογική πύλη, ώστε να κρατά τον δονητή άνοικτό. Οι παλμοί του δονητού σ' όλο αυτό το διάστημα άριθμούνται από τον ά πα ρ ι θ μ η τ ή και το άποτέλεσμα έκτίθεται σε ψηφιακή μορφή στη μονάδα έκθέσεως άποτελεσμάτων.

Όταν τά σήματα e_a και e_v γίνουν ίσα, μηδενίζεται ή έξοδος του συγκριτού και ή λογική πύλη διακόπτει την διαβίβαση των παλμών προς τον άπαριθμητή. Με τον τρόπο αυτό το δυναμικό του άγνωστου σήματος μετατρέπεται σε παλμούς, ό συνολικός άριθμός των οποίων είναι άνάλογος προς την τιμή του σήματος. Έάν οι παράμετροι του συστήματος ολοκληρώσεως έπιλεγούν έτσι, ώστε το ύψος κάθε βαθμίδος στο κλιμακωτό σήμα να άντιστοιχίη π.χ. με ένα μιλλιβόλτ, τότε κάθε παλμός που άπαριθμείται θα άντιστοιχίη με ένα μιλλιβόλτ και το άποτέλεσμα θα δίδεται σε μιλλιβόλτ. Πρέπει να σημειωθίη, ότι ή άκρίβεια ενός τέτοιου όργάνου θα έξαρτάται από τό ύψος τής βαθμίδος, το όποιο είναι δυνατό να μεταβάλλεται κατά βούληση. Το σφάλμα τής μετρήσεως θα είναι ό τελευταίος παλμός. Το σύστημα έλέγχου έκφορτίζει τον πυκνωτή του συστήματος ολοκληρώσεως, μηδενίζει τον άπαριθμητή και ενεργοποιεί τον δονητή συγχρόνως, όταν πρόκειται να άρχιση νέα μέτρηση.

Σάν γενικά χαρακτηριστικά όποιασδήποτε μετρητικής διατάξεως θα πρέπει να άναφέρουμε και τά έξής:

- 1) Όλα τά όργανα μετρήσεως φυσικων μεγεθων περιέχουν ένα άνιχνευτή διαφορων και μία πρότυπη πηγί, άναφορās.
- 2) Ό άνιχνευτής διαφορων και ή πηγί άναφορās μπορεί να έπηρεάζουν την άκρίβεια τής μετρήσεως.
- 3) Ό πηγί άναφορās περιέχει την πληροφορία με την ίδια ιδιότητα (μορφή) ή χαρακτηριστικό γνώρισμα, όπως και ή άγνωστη πηγί.

II ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΑΙ (ΑΝΙΧΝΕΥΤΑΙ) ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΩΝ

II.1 Περιοχές πληροφοριών (data domains) – Όρισμοί

Κάθε ηλεκτρικό όργανο δέχεται την χημική πληροφορία σε μορφή φυσικού ή χημικού μεγέθους, όπως π.χ. θερμοκρασία, συγκέντρωση, πίεση, pH κ.λ.π. και άφοῦ αρχικά τήν μετατρέψει σε ένα ηλεκτρικό σήμα με τήν βοήθεια ενός ανιχνευτοῦ, τήν παρουσιάζει σε αναλογική ή ψηφιακή μορφή. Μεγέθη όπως ή θερμοκρασία, χρώμα, συγκέντρωση, πίεση pH, θέση λέμε, ὅτι ἀνήκουν στήν φυσική περιοχή.

Ἐκτὸς ἀπὸ τήν περιοχή τῶν φυσικῶν μεγεθῶν ὑπάρχουν καί οἱ περιοχές τῶν ηλεκτρικῶν σημάτων.

Ἡλεκτρικό σήμα ὀνομάζεται μία ηλεκτρική ποσότητα ή μία μεταβολή σε μιὰ ηλεκτρική ποσότητα, ή ὁποία ἀντιπροσωπεύει μία πληροφορία. Ἡ μετατροπή μιᾶς πληροφορίας, ή ὁποία δίνεται σάν μέγεθος πού ἀνήκει στήν φυσική περιοχή, σε μιὰ πληροφορία πού δίνεται σάν μέγεθος, πού ἀνήκει στήν περιοχή τῶν ηλεκτρικῶν σημάτων, γίνεται με τήν βοήθεια τῶν μεταλλακτῶν εἰσόδου (input transducers).

Μεταλλάκτης εἰσόδου εἶναι μία διάταξη, ή ὁποία μετατρέπει ποσότητες ή ἐρμηνεύει πληροφορίες ἀπὸ τήν φυσική ή χημική περιοχή στήν ηλεκτρική περιοχή.

Ἡ περιοχή τῶν ηλεκτρικῶν σημάτων περιλαμβάνει τρεῖς μεγάλες κατηγορίες: 1) Περιοχή ἀναλογικοῦ σήματος (A) 2) Περιοχή χρόνου (T) καί 3) Περιοχή ψηφιακοῦ σήματος (D)

II. 1a Περιοχή ἀναλογικοῦ σήματος. Στήν περιοχή αὐτή ή πληροφορία περιγράφεται με τὸ μέγεθος μιᾶς ἀπὸ τίς βασικές ηλεκτρικές ποσότητες ήλεκτρικό φορτίο (Q), ήλεκτρικό ρεῦμα (i), δυναμικό (V) καί ήλεκτρική ἰσχύς (W). Τὸ μέγεθος τῶν ηλεκτρικῶν ποσοτήτων σχετίζεται με κάποια συνεχή μαθηματική σχέση με τὸ μέγεθος τῆς πληροφορίας, πού ἀνήκει στήν φυσική περιοχή.

Οἱ περισσότεροι μεταλλάκται πού χρησιμοποιοῦνται σήμερα στά διάφορα χημικά ὄργανα μετατρέπουν πληροφορία ἀπὸ τήν φυσική περιοχή (P) σε μιὰ ἀπὸ τίς πληροφορίες, πού ἀνήκουν στήν περιοχή ἀναλογικοῦ σήματος (A). Οἱ φωτοανιχνευταί π.χ. μετατρέπουν ἔνταση φωτὸς σε ήλεκτρι-



κό φορτίο ή ρεύμα, ο θερμίστορ και το θερμοστοιχείο μετατρέπει διαφορά θερμοκρασίας σε ηλεκτρική τάση και ο άνιχνευτής ιονισμού με φλόγα μετατρέπει συγκέντρωση ιονιζομένων μορίων σε ηλεκτρικό ρεύμα κλπ. Όλες οι παραπάνω μετατροπές λέγονται P/A μετατροπές ($P \rightarrow A$).

Τα ηλεκτρικά σήματα της αναλογικής περιοχής περικλείουν συνήθως διάφορα παράσιτα σήματα, τα όποια λέγονται ή λ ε κ τ ρ ι κ ο ί θ ό ρ υ β ο ι και οι όποιοι είτε προϋπάρχουν στην άρχική πηγή πληροφοριών της φυσικής περιοχής είτε έπάρχονται στις συνδέσεις του μεταλλάκτου και του όργάνου ή παράγονται κατά την διαμόρφωση του ηλεκτρικού σήματος μέσα στα ηλεκτρονικά κυκλώματα του όργάνου. Τα ηλεκτρικά σήματα της περιοχής χρόνου και της ψηφιακής περιοχής είναι καθαρότερα από άποψης ηλεκτρικών θορύβων.

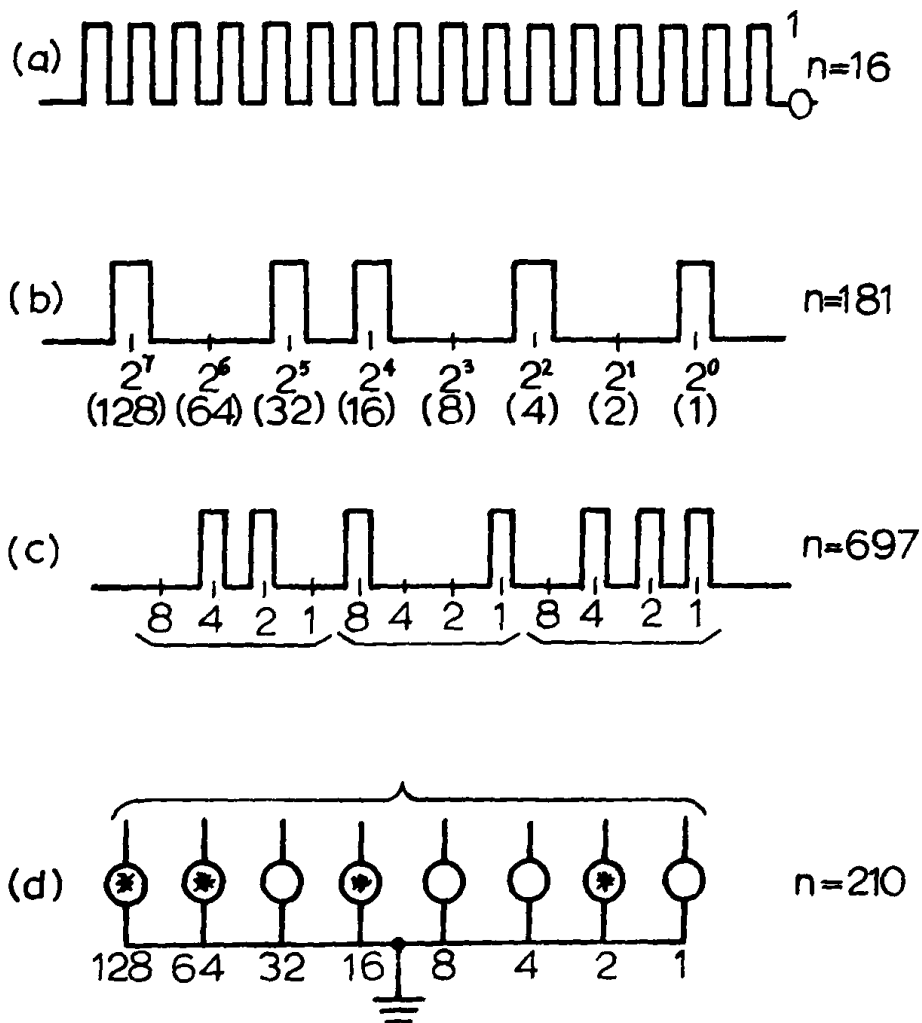
II. 1β Περιοχή χρόνου. Έλεκτρικά σήματα της περιοχής αυτής είναι: ή συχνότης, τó πλάτος παλμοϋ και ó στιγμιαίος ή μέσος ρυθμός έμφανίσεως τών παλμών. Έ μετατροπή πληροφορίας, που βρίσκεται στην φυσική περιοχή, σε πληροφορία, που άνήκει στην περιοχή χρόνου, λέγεται P/T - μετατροπή ($P \rightarrow T$). Παραδείγματα μεταλλακτών, που κάνουν τέτοιες μετατροπές, είναι τά έξής: 1) Οι κρυσταλλικοί δονηταί χαλαζίου, τών όποιων ή συχνότητα δονήσεως έξαρτάται από την θερμοκρασία. Έ συχνότητα ένός τέτοιου δονητοϋ είναι μέτρον της θερμοκρασίας, στην όποία βρίσκεται ó κρύσταλλος. 2) Οι άνιχνευταί ραδιενεργείας του τύπου Geiger ή του τών φθοριστών που μετατρέπουν συγκέντρωση ραδιενεργοϋ συστατικοϋ ένός δείγματος σε ρυθμό έπαναλήψεως παλμών.

Τά ηλεκτρικά σήματα της περιοχής χρόνου (T) μεταβάλλονται συνεχώς ως προς τó μέγεθος της φυσικής περιοχής. Έ συχνότης π.χ. ένός κρυσταλλικοϋ δονητοϋ μπορεί νά μεταβάλλεται έπ' άπειρον και νά άκολουθή την θερμοκρασία συνεχώς.

II. 1γ Ψηφιακή περιοχή. Στα ψηφιακά όργανα κατά την ροή της πληροφορίας από τμήμα σε τμήμα του όργάνου ύπάρχει ένα σημείο, όπου γίνεται μιá μετατροπή του αναλογικοϋ σήματος σε ψηφιακό ($A \rightarrow D$). Τó σχήμα 8 δίνει κατηγορίες σημάτων, που άνήκουν στην ψηφιακή περιοχή. Έ πληροφορία στην περιοχή αυτή μπορεί νά ύπάρχη σαν σήμα 2 έπιπέδων (ύψηλό / χαμηλό ή 1/0), τó όποιο κωδικοποιείται, ώστε νά παριστάνει έναν άκέραιο άριθμό. Τó σχήμα 8α παριστάνει μιá σειρά παλμών, ή όποία καθορίζεται από μιá άρχή και ένα τέλος. Έ άριθμός που άντιπροσωπεύεται από την σειρά τών παλμών, είναι ó άριθμός τών παλμών δηλ. 16. Έ σειρά αυτή τών παλμών μπορεί νά είναι π.χ. ó άριθμός τών φωτονίων, που άνιχ-



νεύονται κατά την διέγερση ατόμων με ένα στιγμιαίο ηλεκτρικό τόξο. Το σχήμα 8b παριστάνει ένα συνεχόμενο ψηφιακό σήμα κωδικοποιημένο στο δυαδικό σύστημα. Στο σήμα αυτό η ύπαρξη παλμού σημαίνει 1, ενώ η απουσία παλμού σημαίνει 0.



Σχ.8 Ψηφιακά σήματα

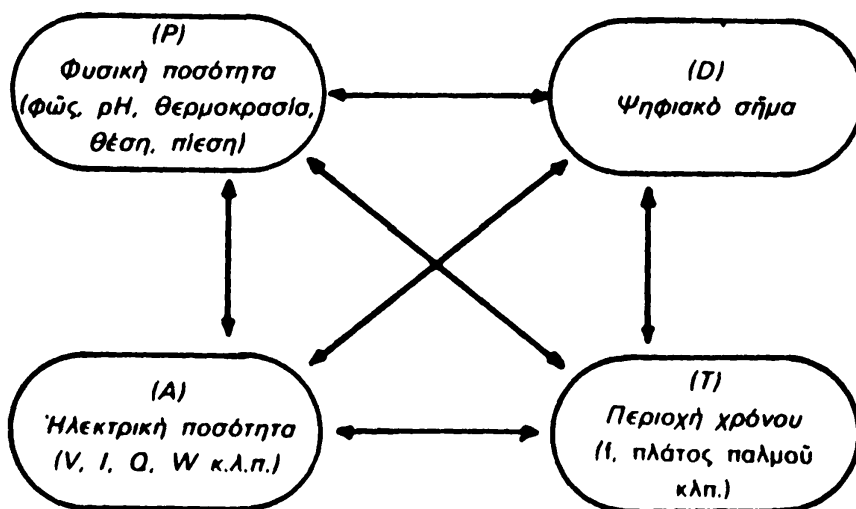
Ο δυαδικός αριθμός, που παριστάνει το σήμα του σχήματος 8b, είναι 10110101, που στο δεκαδικό σύστημα είναι ο αριθμός 181. Το δυαδικό σύστημα ουσιαστικά δεν διαφέρει από το δεκαδικό. Οι αριθμοί στο δυαδικό σύστημα εκφράζονται σαν δυνάμεις του 2. Η αντίστοιχία των δύο συστημάτων φαίνεται στα παρακάτω παραδείγματα:



$$\begin{aligned}
363 &= (3 \times 10^2) + (6 \times 10^1) + (3 \times 10^0) \text{ (Δεκαδικό)} \\
101101011 &= (1 \times 2^8) + (0 \times 2^7) + (1 \times 2^6) + (1 \times 2^5) + (0 \times 2^4) + \\
&\quad + (1 \times 2^3) + (0 \times 2^2) + (1 \times 2^1) + (1 \times 2^0) \\
&= 256 + 0 + 64 + 32 + 0 + 8 + 0 + 2 + 1 \\
&= 363 \text{ (δυναδικό)}
\end{aligned}$$

Τὸ ψηφιακὸ σήμα τοῦ σχήματος 8c παριστάνει ἕναν ἀριθμὸ τοῦ δεκαδικοῦ συστήματος κωδικοποιημένο στὸ δυναδικὸ σύστημα. Κάθε ὀμάδα τῶν τεσσάρων δυναδικῶν ψηφιακῶν (bit) ἀντιπροσωπεύει ἕνα δεκαδικὸ ψηφίο τοῦ ἀριθμοῦ. Κατὰ τὸν τρόπο αὐτὸ 12 bits ἀντιπροσωπεύουν 3 δεκαδικὰ ψηφία, ἐνῶ 16 bits ἀντιπροσωπεύουν 4 δεκαδικὰ ψηφία. Τὸ σχῆμα 8d δείχνει τὴν πηγὴ πληροφορίας, ποὺ συνδέεται μὲ ἐνδεικτικὲς λυχνίες, ποὺ κάθε μία ἀντιπροσωπεύει ἕνα ψηφίο στὸ δυναδικὸ σύστημα. Φωτισμένη λυχνία ἀντιστοιχεῖ μὲ 1, ἐνῶ σκοτεινὴ λυχνία ἀντιστοιχεῖ μὲ 0 στὸ δυναδικὸ σύστημα. Ὁ δυναδικὸς ἀριθμὸς, ποὺ δείχνει τὸ ψηφιακὸ σήμα τοῦ σχήματος 8d, εἶναι 11010010 δηλ. $(1 \times 2^7) + (1 \times 2^6) + (0 \times 2^5) + (1 \times 2^4) + (0 \times 2^3) + (0 \times 2^2) + (1 \times 2^1) + (0 \times 2^0) = 128 + 64 + 0 + 16 + 0 + 0 + 2 + 0 = 210$

Ἡ φυσικὴ περιοχὴ μεγεθῶν καὶ οἱ τρεῖς περιοχὲς ἠλεκτρικῶν σημάτων (A), (T) καὶ (D) δείχνονται διαγραμματικὰ στὸ σχῆμα 9. Ὅλες οἱ μετατροπὲς τῶν φυσικῶν πληροφοριῶν σὲ πληροφορίες ἠλεκτρικῶν σημάτων γίνονται μὲ τοὺς διαφόρους μεταλλάκτες εἰσόδου καὶ λέγονται **διαπεριοχικὲς μεταβολές**.

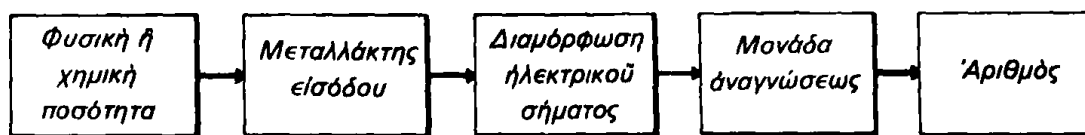


Σχ. 9 Ἡ φυσικὴ περιοχὴ καὶ οἱ περιοχὲς τῶν ἠλεκτρικῶν σημάτων

Εἶναι δυνατόν νὰ μετατραπῇ πληροφορία μιᾶς περιοχῆς, ποὺ περιγράφεται ἀπὸ μία ποσότητα, σὲ μία ἄλλη ποσότητα ποὺ ἀνήκει καὶ αὐτὴ στὴν ἴδια περιοχὴ. Οἱ μετατροπὲς αὐτὲς λέγονται **ἐνδοπεριοχικὲς**. Μετατρο-

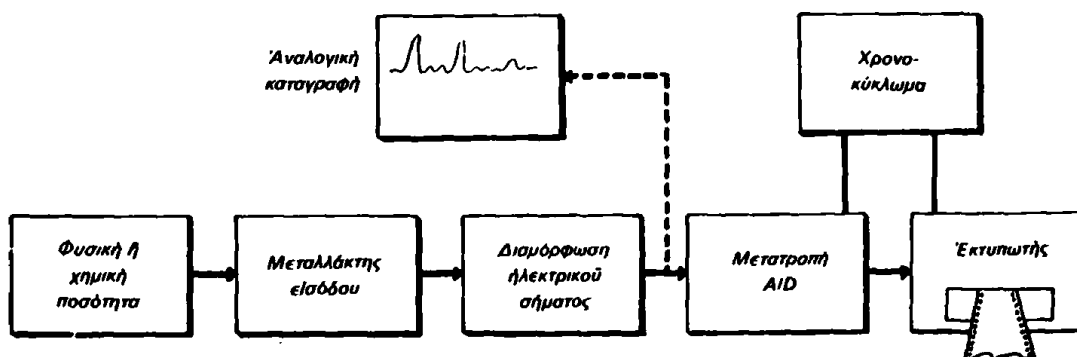
πές ποσότητας από μία περιοχή ηλεκτρικού σήματος στην φυσική περιοχή γίνονται με τούς μεταλλάκτες έξόδου.

Ἡ ιδέα τῶν διαφόρων περιοχῶν πληροφοριῶν, πού ἀναφέραμε παραπάνω, μᾶς ἐπιτρέπει νά περιγράψουμε ἕνα ἀναλογικό ὄργανο μετρήσεως ἀπό διαφορετική ἄποψη. Σύμφωνα μέ τὸ σχῆμα 10, ἡ μετρουμένη πληροφορία ὑπάρχει ἀρχικά σάν φυσική ἢ χημική ποσότητα. Στὴν ἔξοδο τοῦ μεταλλάκτου εἰσόδου ἡ πληροφορία περιγράφεται μέ κάποιο ηλεκτρικό σῆμα, πού ἀνήκει στὴν ἀναλογική περιοχή ηλεκτρικῶν σημάτων (Α)



Σχ. 10 Ἀναλογικό ὄργανο ὅπου δείχνονται μετατροπές πληροφοριῶν.

Ὁ διαμορφωτὴς τοῦ ηλεκτρικοῦ σήματος κάνει μία ἔνδοπεριοχική μεταβολή, ὅπως π.χ. ἐνίσχυση, ὀλοκλήρωση ἢ διαφόριση τοῦ σήματος. Ἡ μονάδα ἀναγνώσεως μπορεῖ νά εἶναι ἕνα ὄργανο μετρήσεως δυναμικοῦ ἢ ρεύματος ἢ ἀκόμη ἕνας καταγραφέας ἢ ἕνας ηλεκτρονικός παλμογράφος. Ἡ μονάδα ἀναγνώσεως μπορεῖ νά θεωρηθῆ σάν μεταλλάκτης ἔξόδου, διότι μετατρέπει ηλεκτρικό σῆμα σέ θέση γραφίδος ἢ θέση βελόνας ἢ θέση ηλεκτρονικῆς δέσμης στὸν παλμογράφο. Τὸ τελικό ἀποτέλεσμα δίνεται σάν ἀριθμός, πού παίρνουμε ἀπὸ τὴν ἀνάγνωση στὴν κλίμακα τῆς μονάδας ἀναγνώσεως.



Σχ. 11 Ψηφιακή μετρητική διάταξη με ἀναλογική καταγραφή

Στὸ σχῆμα 11 δίνεται ἐπίσης μιά ψηφιακή μετρητική διάταξη με δυνατότητα καὶ ἀναλογικῆς καταγραφῆς.



II.2 Είδη Μεταλλακτών

Οι μεταλλάκται εισόδου κατατάσσονται σε όπτικούς, μηχανικούς, θερμικούς, συγκεντρώσεως κ.λ.π. ανάλογα με την χαρακτηριστική ιδιότητα ή πληροφορία της φυσικής περιοχής την οποία μετατρέπουν στην περιοχή ηλεκτρικών σημάτων. Για κάθε μεταλλάκτη μπορεί να γραφεί μια «έξισωση μεταλλάκτου», ή οποία συνδέει την μη ηλεκτρική ποσότητα με το μέγεθος του ηλεκτρικού σήματος. Π.χ. για ένα ηλεκτρόδιο ύαλου ή γενικά έκλεκτικό ηλεκτρόδιο μονοσθενούς ιόντος που ακολουθεί συμπεριφορά Nernst, ή σχέση μεταξύ του δυναμικού E και της συγκεντρώσεως των μετρούμενων ιόντων δίνεται από την σχέση:

$$E = E' + 0,059 (pa) \quad (1)$$

όπου E' = σταθερά και a = η ενεργότητα των ιόντων.

Επίσης για την μετατροπή διαφοράς θερμοκρασίας ($T_1 - T_2$) σε δυναμικό (V), που γίνεται με ένα θερμοστοιχείο, ισχύει η σχέση:

$$V = A (T_1 - T_2) + \frac{1}{2} B (T_1 - T_2)^2 + \frac{1}{3} C (T_1 - T_2)^3 \quad (2)$$

όπου A , B , C είναι σταθερές.

Οι εξισώσεις συμπεριφοράς των μεταλλακτών εξάγονται από θεωρητικές αρχές ή, όταν η θεωρία λειτουργίας δεν είναι άκριβως γνωστή, καταstrώνονται με βάση την έπεξεργασία πειραματικών δεδομένων (έμπειρική). Σε κάθε περίπτωση ο έλεγχος της σωστής λειτουργίας των μεταλλακτών γίνεται με πρότυπα μεγέθη. Η διεργασία αυτή λέγεται βαθμολογία του μεταλλάκτου (calibration). Τα γενικά χαρακτηριστικά ποιότητας των μεταλλακτών θα εξετασθούν σε άλλη θέση.

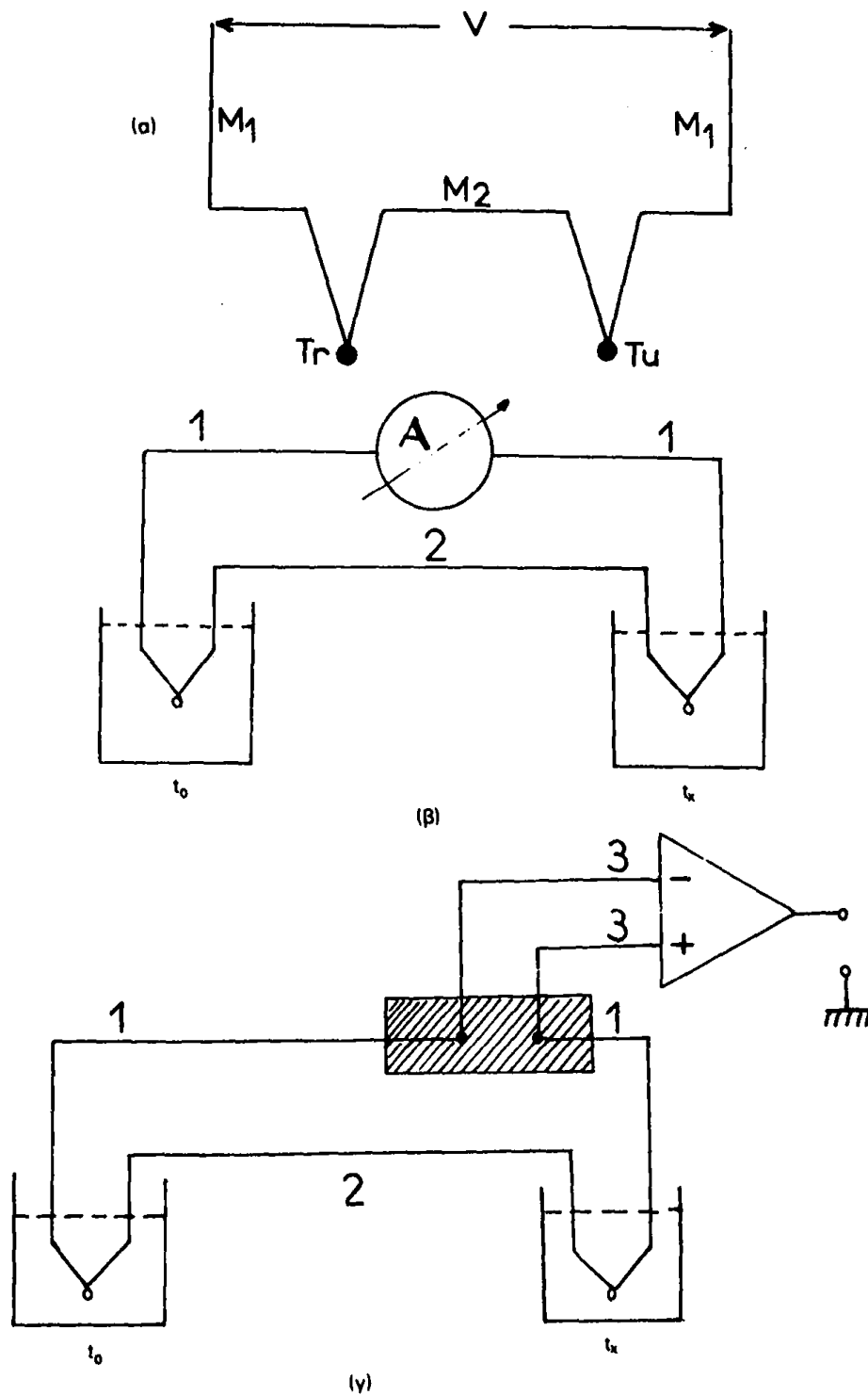
II. 2A Μεταλλάκται Θερμοκρασίας

Κάθε φυσική ιδιότητα σώματος της οποίας το μέγεθος εξαρτάται από τη θερμοκρασία και της οποίας ο συντελεστής θερμοκρασίας έχει μεγάλες τιμές, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μεταλλάκτης θερμοκρασίας. Από τις σπουδαιότερες ιδιότητες αναφέρουμε 1) Το δυναμικό έπαφής δύο μετάλλων 2) Την ηλεκτρική αντίσταση σώματος 3) Τις μηχανικές διαστάσεις σώματος.

Εάν Q_0 είναι η τιμή της μεταβλητής ιδιότητας στην θερμοκρασία t_0 και Q_t στην θερμοκρασία t , τότε ισχύει γενικά η σχέση:

$$Q_t = Q_0 [1 + A (t - t_0) + B (t - t_0)^2 + \dots] \quad (3)$$





Σχ. 12 α) Κατασκευή θερμοστοιχείου. M_1 και M_2 παριστάνουν τὰ δύο διαφορετικά μέταλλα. β) ανάγνωση ρεύματος. γ) ανάγνωση δυναμικοῦ μετὰ τὴν ἐνίσχυση. Οἱ ἀριθμοὶ 1,2 συμβολίζουν δύο διαφορετικά μέταλλα. Ὁ ἀριθμὸς 3 παριστάνει ἀγωγούς συνδέσεως μετὰ τὸν ἐνισχυτή.



Ο θερμικός συντελεστής για την ιδιότητα Q θα είναι:

$$A = \frac{1}{Q_0} \cdot \frac{dQ}{dt} \quad (4)$$

α. Θερμοζεύγη ή Θερμοστοιχεία

Η λειτουργία των θερμοζευγών (thermocouples) στηρίζεται στο φαινόμενο Peltier κατά το οποίο μεταξύ δύο σημείων συνδέσεως δύο διαφορετικών μετάλλων ή ημιαγωγών, που βρίσκονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό δυναμικό. Ο τρόπος κατασκευής και συνδεσμολογίας ενός τέτοιου θερμοζεύγους δείχνεται στο σχήμα 12α

Σύμφωνα με την πιο πάνω θεώρηση το θερμοζεύγος είναι ένας μεταλλάκτης που μετατρέπει θερμοκρασία σε δυναμικό (μετατρέπει μέγεθος της φυσικής περιοχής στην αναλογική περιοχή ηλεκτρικών σημάτων P/A – μετατροπή).

Η μαθηματική σχέση που συνδέει το αναπτυσσόμενο δυναμικό και τη διαφορά της θερμοκρασίας ($T_r - T_u$) είναι:

$$V = A (T_r - T_u) + B (T_r - T_u)^2 + C (T_r - T_u)^3 \quad (5)$$

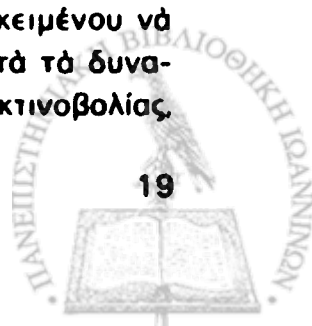
Για ένα θερμοζεύγος Χρωμίου – Άλουμινίου οι συντελεστές B και C είναι πολύ μικροί και για μικρές διαφορές θερμοκρασίας η σχέση (5) μπορεί να γραφεί

$$V = A (T_r - T_u) \quad (6)$$

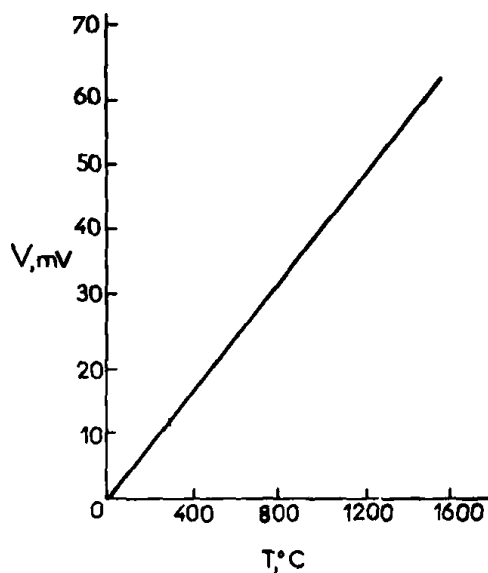
Η τιμή του συντελεστού A για το πιο πάνω ζεύγος είναι $4 \times 10^{-5} \text{ V}^\circ\text{C}$. Η σχέση (6) δίνει γραμμική σχέση μεταξύ του αναπτυσσόμενου δυναμικού και της διαφοράς θερμοκρασίας ($T_r - T_u$). Το σχήμα 13 δίνει τη γραφική παράσταση της σχέσεως (6) για $T_r = 0^\circ\text{C}$ δηλ. όταν η μία σύνδεση των μετάλλων βρίσκεται στη θερμοκρασία των 0°C . Τη συνδεσμολογία ενός θερμοζεύγους δείχνουν τα σχήματα 12β και 12γ.

Ένα συχνά χρησιμοποιούμενο ζεύγος μετάλλων κατάλληλο για τη μέτρηση θερμοκρασιών στην περιοχή -200 και $+350^\circ\text{C}$ είναι το ζεύγος χαλκού και κράματος Constantan.

Εκτός από τη μέτρηση θερμοκρασιών διαφόρων χώρων τα θερμοζεύγη χρησιμοποιούνται και σαν άνιχνευτές στα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου. Στην περίπτωση αυτή τα θερμοζεύγη πρέπει να δείχνουν πολύ υψηλή ευαισθησία στην έρυθρά ακτινοβολία και γι' αυτό πρέπει να διατηρηθούν ώρισμένες προδιαγραφές κατά την κατασκευή τους. Προκειμένου να μειώσουμε την θερμοχωρητικότητά τους και να πετύχουμε κατά τα δυνατόν μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας για ώρισμένη ένταση ακτινοβολίας,



τὸ βάρος τῶν θερμοζευγῶν μειώνεται δραστικά. Τὰ θερμοζεύγη στὴ περίπτωση αὐτὴ ἀναπτύσσονται σὰν μονοκρυστάλλοι τῶν δύο μετάλλων μέσα σὲ γυάλινους τριχοειδεῖς σωλῆνες διαμέτρου γύρω στὸ ἓνα μικρὸ (10^{-4} cm) καὶ ἀκολούθως τὰ τοιχώματα τῶν σωλῆνων καταστρέφονται μὲ ὑδροφθορικό ὄξύ. Ἡ σύνδεση τῶν δύο μονοκρυστάλλων γίνεται μὲ προσεκτικὴ συγκόλληση, μὲ τὴ βοήθεια ἑνὸς μικροσκοπίου. Ἡ σύνδεση τῶν δύο κρυστάλλων ἐπικαλύπτεται μὲ ἓνα λεπτὸ φύλλο χρυσοῦ καὶ ἐπιστρώνεται μὲ μαῦρο ἄνθρακα, ὁ ὁποῖος προσροφᾷ τὴν ἀκτινοβολία. Τὸ ὅλο σύστημα τοποθετεῖται σὲ κενὸ μέσα σ' ἓνα γυάλινο φάκελλο μὲ κατάλληλο παράθυρο.

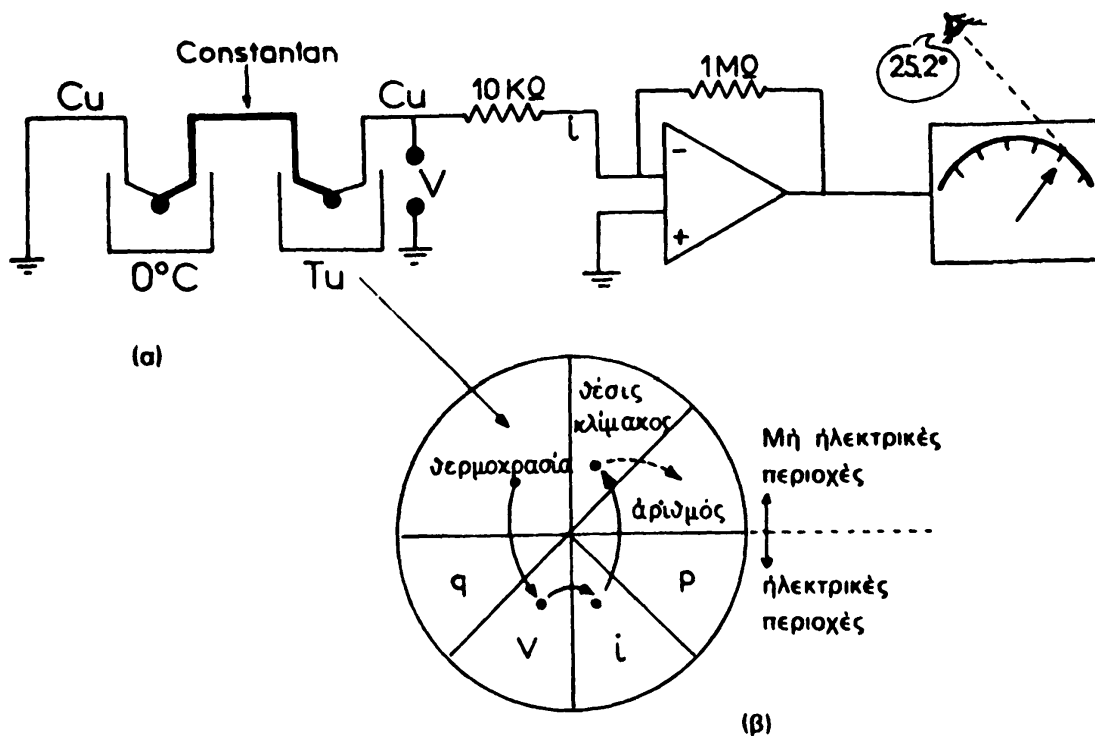


Σχ. 13 Γραφικὴ παράσταση τῆς ἐξίσωσης (6)

Κατὰ τὴν σύνδεση τῶν θερμοζευγῶν μὲ ἄλλα τμήματα ἑνὸς ὄργανου (ἐνισχυτές, διαμορφωτὲς σημάτων κ.λ.π.) πρέπει νὰ ἔχουμε ὑπ' ὄψιν μας, ὅτι τὰ θερμοηλεκτρικὰ ζεύγη εἶναι μεταλλάκτες σχετικὰ χαμηλοῦ δυναμικοῦ ἐξόδου καὶ μικρῆς ἀντιστάσεως ἐξόδου. Ἡ ἐξόδος ἑνὸς θερμοζεύγους μπορεῖ νὰ μετρηθεῖ εἴτε σὰν ἔνταση ρεύματος εἴτε σὰν δυναμικὸ.

Τὸ σχῆμα 14α δείχνει μιὰ διάταξη μετρήσεως θερμοκρασίας μὲ ἓνα θερμοζεύγος. Τὸ σχῆμα 14β δείχνει ἓναν πίνακα περιοχῶν πληροφοριῶν καὶ τὴν πορεία μεταλλαγῆς ἀπὸ τὴν φυσικὴ στὴν ἠλεκτρικὴ καὶ τελικὰ πάλι στὴν φυσικὴ περιοχὴ.





Σχ. 14 Διάταξη μετρήσεως θερμοκρασίας με θερμοζεύγος

Τά θερμοζεύγη σαν άνιχνευτές έχουν μικρή ταχύτητα ανταποκρίσεως, ή όποια είναι περίπου 60 msec.

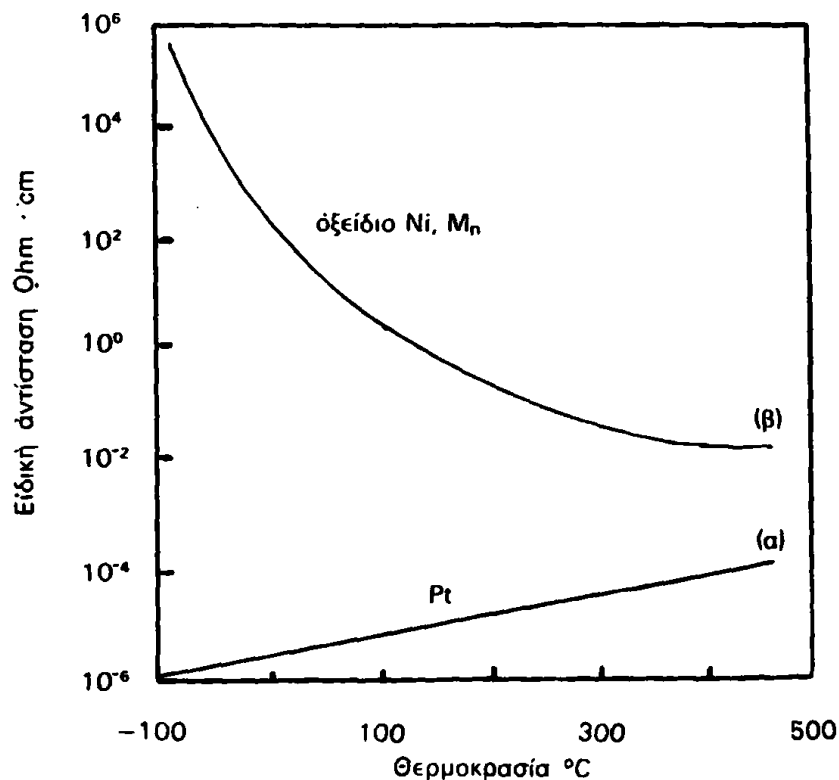
β. Θερμοαντιστάσεις και Θερμίστορ

Ένας μεγάλος αριθμός μετάλλων μεταβάλλει την ηλεκτρική αντίστασή του με την θερμοκρασία. Συνήθως ο θερμικός συντελεστής της αντίστασεως των μετάλλων είναι θετικός. Μέταλλα με μεγάλο συντελεστή θερμικής αντίστασεως χρησιμοποιούνται για μέτρηση θερμοκρασίας και λέγονται **θερμόμετρα αντίστασεως**. Τυπικά μέταλλα ή κράματα που χρησιμοποιούνται γι' αυτόν τον σκοπό είναι ο καθαρός λευκόχρυσος, του οποίου ή αντίσταση χρησιμοποιείται σαν πρότυπο θερμοκρασίας για την περιοχή -183° με $+630^{\circ}$ C και το Nichrome (κράμα Ni και Cr), που χρησιμοποιείται υπό μορφήν σύρματος για την κατασκευή άνιχνευτών αερίου χρωματογραφίας του τύπου θερμικής αγωγιμότητας. Ο μέσος θερμικός συντελεστής αντίστασεως των μετάλλων είναι $\pm 0,003 \text{ Ohm} \cdot \text{Ohm}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$. Η χρησιμοποίηση του λευκοχρύσου για την κατασκευή θερμομέτρων οφείλεται στο ότι είναι χημικώς άδρανής και γι' αυτό δίνει επαναλήψιμα αποτελέσματα. Το νικέλιο παρά τον μεγαλύτερο θερμικό συντελεστή αντίστασεως δεν χρησιμοποιείται, γιατί δεν είναι χημικώς άδρανές.

Αντίθετα πρὸς τὰ μέταλλα, ὁ θερμικὸς συντελεστὴς ἀντιστάσεως τῶν ἡμιαγωγῶν τοῦ πυριτίου, γερμανίου καὶ μερικῶν μίγμάτων ὀξειδίων μετάλλων εἶναι ἀρνητικὸς. Εἰδικὴ κατηγορία τέτοιων ἡμιαγωγῶν μὲ ἐξαιρετικὰ ὑψηλὸ συντελεστὴ θερμικῆς ἀντιστάσεως λέγονται **θερμίστορες**. Ἡ ἀντίσταση ἑνὸς θερμίστορος δίνεται ἀπὸ τὴν σχέση:

$$R_t = R_0 e^{\left(\frac{B}{T} - \frac{B}{T_0} \right)} \quad (7)$$

ὅπου B εἶναι μία σταθερὰ τῆς τάξεως τῶν 4.000 καὶ T εἶναι ἡ θερμοκρασία σὲ βαθμοὺς Κελσίου. Ἡ συνάρτησις (7) γιὰ μικρὲς μεταβολὲς θερμοκρασίας εἶναι γραμμικὴ μὲ συντελεστὴ δέκα φορές περίπου μεγαλύτερο τοῦ θερμικοῦ συντελεστοῦ τῶν μεταλλικῶν ἀντιστάσεων. Ἡμιαγωγοὶ πυριτίου καὶ γερμανίου δὲν χρησιμοποιοῦνται συχνὰ ὡς **θερμίστορες** λόγω τῆς μεγάλης ἐξαρτήσεως τῆς ἀντιστάσεως ἀπὸ τὴν καθαρότητά τους. Συνηθέστεροι τύποι θερμίστορος εἶναι μίγματα ὀξειδίων μαγγανίου, νικελίου, χαλκοῦ καὶ οὐρανίου. Τὸ σχῆμα 15 δίνει γραφικὲς παραστάσεις τῶν ἐξισώσεων (3) καὶ (7) γιὰ δύο μεταλλάκτες θερμοκρασίας (α) **Μεταλλικῶν ἀντιστάσεων** καὶ (β) **θερμίστορος**.



Σχ. 15 Σύγκριση θερμικῶν συντελεστῶν: (α) μεταλλικῆς ἀντιστάσεως καὶ (β) θερμίστορος.

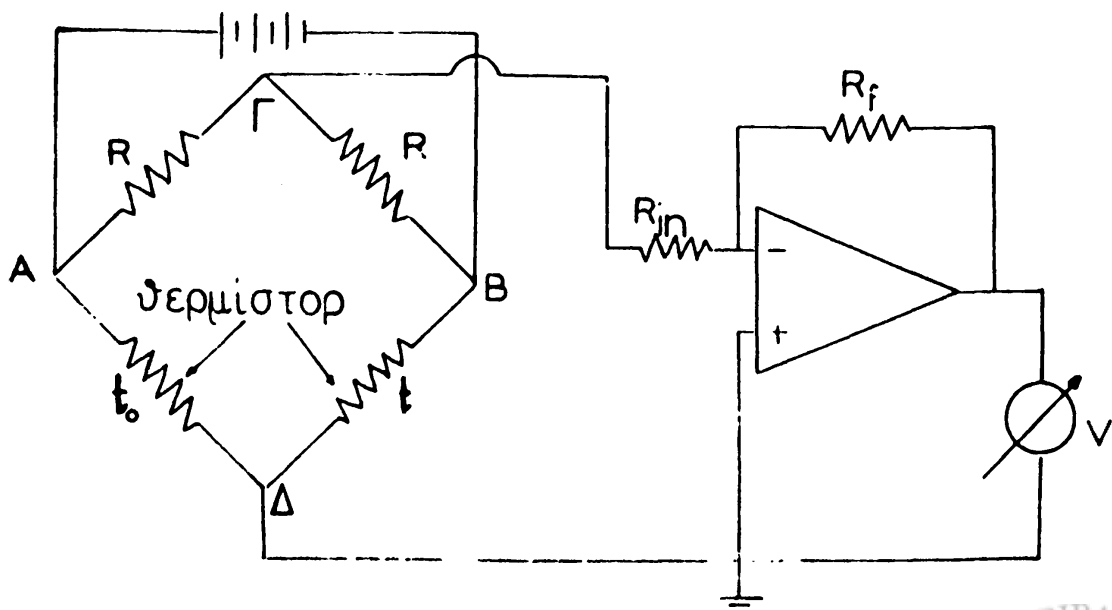


Τὰ χαρακτηριστικά ποιότητας τῶν μεταλλακτῶν θερμικῶν ἀντιστάσεων εἶναι: 1) Ὁ θερμικὸς συντελεστὴς ἀντιστάσεως, 2) ἡ μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας, 3) ἡ ἀντίσταση θερμοκρασίας ὡματίου, 4) ἡ θερμικὴ σταθερὰ χρόνου (τ) καὶ 5) ἡ σταθερὰ καταναλώσεως ἐνεργείας (W).

Ἡ θερμικὴ σταθερὰ χρόνου τ ἔχει σχέση μετὴν ταχύτητα ἀποκρίσεως τοῦ μεταλλάκτου στὶς μεταβολές τῆς θερμοκρασίας καὶ παριστάνει τὴν ταχύτητα ἐξισορροπήσεως τοῦ μεταλλάκτου μετὴν θερμοκρασία τοῦ περιβάλλοντος. Ἡ σταθερὰ χρόνου τ εἶναι ἀριθμητικὰ ἴση μετὸν χρόνο, ποὺ περνᾷ γιὰ νὰ μεταβληθῇ ἡ θερμοκρασία τοῦ μεταλλάκτου κατὰ 63% τῆς διαφορᾶς τῆς ἀρχικῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς νέας θερμοκρασίας τοῦ περιβάλλοντος. Ὡς σταθερὰ καταναλώσεως ὀρίζεται ἡ ἐνέργεια, ποὺ χρειάζεται γιὰ νὰ ἀνεβάσῃ τὴν θερμοκρασία τοῦ μεταλλάκτου κατὰ ἓνα θαθμὸ πάνω ἀπὸ τὴν θερμοκρασία τοῦ περιβάλλοντος.

Τυπικὰ χαρακτηριστικά ποιότητας γιὰ ἓνα τυπικὸ θερμίστορ εἶναι π.χ. $R=1000 \text{ Ohm}$ στοὺς $0 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 Ohm στοὺς $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{max} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 3 \text{ sec}$ καὶ $W=3 \text{ mW } ^\circ\text{C}^{-1}$

Ἀπὸ τὴν μέση τιμὴ τοῦ θερμικοῦ συντελεστοῦ ἀντιστάσεως $0,003 \text{ Ohm} \cdot \text{Ohm}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ γίνεται φανερό, ὅτι θὰ πρέπει νὰ χρησιμοποιηθῇ μία κατάλληλη διάταξη γιὰ τὴν παρατήρηση μικρῶν μεταβολῶν ἀντιστάσεων. Τέτοια διάταξη εἶναι ἡ γέφυρα Wheatstone. Γι' αὐτὸ ἡ συνδεσμολογία τῶν θερμικῶν ἀντιστάσεων ἢ θερμίστορ γίνεται συχνὰ μετὴ γέφυρες Wheatstone. Τὸ σχῆμα 16 δίνει μιά τέτοια συνδεσμολογία σὲ σχέση μετὴν ὅλην διάταξη μετρήσεως θερμοκρασίας.



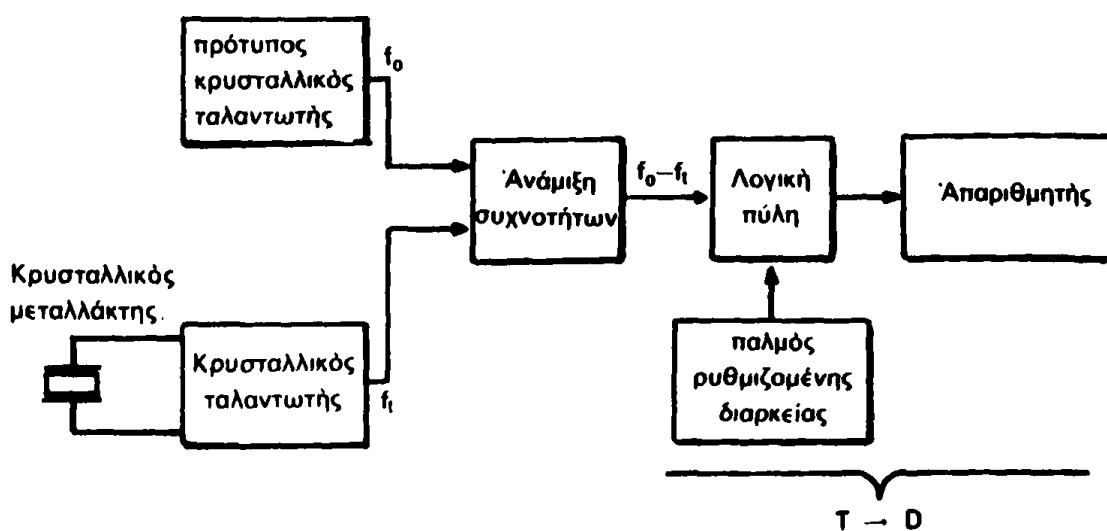
Σχ. 16 Ἀναλογικὴ μέτρηση τῆς θερμοκρασίας μετὴ θερμίστορ ἢ θερμοαντίσταση.

Έφ' ὅσον ἡ γέφυρα εἶναι ἰσοσταθμισμένη (δηλ. τὰ θερμοῖστορ εἶναι στὴν ἴδια θερμοκρασία) τὸ δυναμικὸ εἶναι μηδέν. Ἐὰν τὸ ἓνα θερμοῖστορ T τοποθετηθῆ σὲ ἄλλη θερμοκρασία, τότε ἐμφανίζεται δυναμικὸν V , πού ἡ τιμὴ του μεταβάλλεται κατὰ γνωστὴ σχέση μετὰ τὴν θερμοκρασία.

Μεταλλάκτες θερμοκρασίας τοῦ τύπου τῶν θερμο-ἀντιστάσεων εἶναι τὰ βολόμετρα. Τὰ βολόμετρα κατασκευάζονται ἀπὸ μέταλλα ἢ ἡμιαγωγούς, τὰ ὁποῖα ἔχουν μεγάλο συντελεστὴ θερμοκῆς ἀντιστάσεως καὶ χρησιμοποιοῦνται σὰν ἀνιχνευτὲς στὰ φασματοφωτόμετρα ὑπερύθρου. Τὰ βολόμετρα συνήθως κατασκευάζονται ἀπὸ λεπτὸ φιλμ λευκοχρύσου, τὸ ὁποῖο ἐπιστρώνεται δι' ἐξατμίσεως καὶ συμπυκνώσεως πάνω σ' ἓνα μὴ ἀγωγὸ ὑλικό. Ἡ μέτρηση τῆς ἀντιστάσεως γίνεται μετὰ γέφυρα Wheatstone. Ἡ ταχύτητα ἀποκρίσεως ἑνὸς βολομέτρου εἶναι τῆς τάξεως τῶν 5 msec. Τὰ βολόμετρα δηλ. εἶναι ταχύτεροι μεταλλάκται ἀπ' τὰ θερμοζεύγη.

γ. Κρυσταλλικοὶ μεταλλάκται θερμοκρασίας

Εἶναι γνωστὸ, ὅτι ἡ συχνότης ταλαντώσεως ἑνὸς κρυστάλλου χαλαζίου, εἶναι γραμμικὴ συνάρτηση τῆς θερμοκρασίας. Ἐνας τέτοιος κρύσταλλος μετὰ κατάλληλη περιοχὴ συχνότητος συντονισμοῦ μπορεῖ νὰ χρησιμοποιηθῆ σὰν μεταλλάκτης μετρήσεως θερμοκρασίας. Ἡ μετατροπὴ τὴν ὁποία κάνει ἓνας τέτοιος κρύσταλλος εἶναι $P \rightarrow T$, δηλ. ἡ θερμοκρασία μετατρέπεται σὲ ἠλεκτρικὸ σῆμα τῆς περιοχῆς χρόνου δηλ. συχνότητα. Ἡ συνδεσμολογία τοῦ κρυστάλλου χαλαζίου γιὰ τὴν μέτρηση θερμοκρασίας δειχνεται στὸ σχῆμα 17



Σχ. 17 Ψηφιακὴ μέτρηση τῆς θερμοκρασίας μετὰ κρύσταλλο χαλαζίου.

Τὸ συνοπτικὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 17 παριστάνει ἕνα ψηφιακὸ θερμομέτρο.

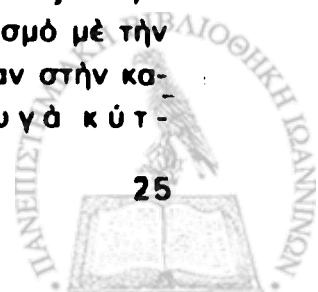
Πρέπει νὰ τονισθῇ, ὅτι ἐκτὸς ἀπὸ τὶς ἐφαρμογές ποὺ ἀναφέραμε πρὶν πάνω, οἱ μεταλλάκται θερμοκρασίας χρησιμοποιοῦνται καὶ στὴ θερμοστάτηση συστημάτων καὶ χώρων.

II. 2B Ὀπτικοὶ Μεταλλάκται

α. Εἰσαγωγή: Παρὰ τὸ γεγονὸς ὅτι ὁ ἀνθρώπινος ὀφθαλμὸς εἶναι ἕνας πολὺ εὐαίσθητος ἀνιχνευτὴς φωτεινῆς ἀκτινοβολίας στὴν ὄρατὴ περιοχῇ, δὲν εἶναι κατάλληλος γιὰ ποσοτικὲς μετρήσεις. Κατὰ τὴν ἀνάπτυξη τῆς φασματοφωτομετρίας καὶ τῶν φασματοσκοπικῶν τεχνικῶν χρησιμοποιήθηκαν ἀρχικὰ φωτογραφικὲς πλάκες γιὰ ἀνίχνευση καὶ μέτρηση ἐντάσεως διαφόρων φασματικῶν γραμμῶν, ἀλλὰ ἡ χρῆση τους περιορίσθηκε μόνον σὲ ἀργὰ φαινόμενα λόγῳ τῆς μικρῆς ταχύτητος ἀποκρίσεώς τους. Ἐπίσης οἱ φωτογραφικὲς πλάκες εἶναι δύσχρηστες. Ἀργότερα χρησιμοποιήθηκαν οἱ φωτολυχνίες κενοῦ ἢ ἀερίου καὶ οἱ φωτοπολλαπλασιασταὶ δηλ. ἀνιχνευταὶ ποὺ διαθέτουν εἰδικὰ κατεργασμένη ἐπιφάνεια, ποὺ ἐκπέμπει ἠλεκτρόνια, ὅταν ἐκτίθεται σὲ δέσμη φωτονίων. Οἱ ἀνιχνευταὶ αὗτοι χαρακτηρίζονται ἀπὸ μεγάλη εὐαισθησία καὶ ταχύτητα ἀποκρίσεως. Τέλος μεταλλάκται φωτὸς οἱ ὁποῖοι φέρονται μὲ τὸ γενικὸ ὄνομα φωτοκύτταρα, χρησιμοποιοῦνται σὲ μεγάλη ἔκταση γιὰ φωτοηλεκτρικὸ ἔλεγχο στὴ βιομηχανία καὶ χαρακτηρίζονται ἀπὸ ἀπλότητα, χαμηλὸ κόστος καὶ μεγάλη εὐαισθησία.

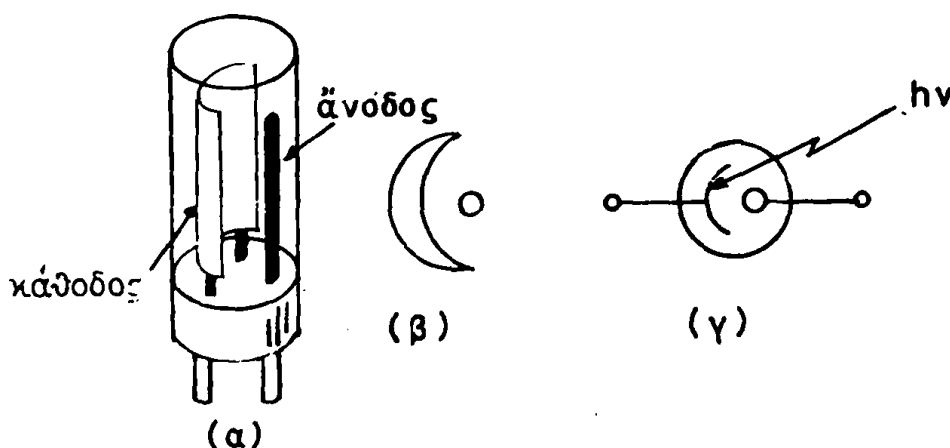
Ὅποιοσδήποτε ὀπτικὸς μεταλλάκτης πρέπει νὰ δίνῃ σῆμα ἀνάλογο μὲ τὴν φωτεινὴ ἔνταση ποὺ τὸν διαγεῖρει, γιὰ νὰ μπορεῖ νὰ χρησιμοποιηθῇ γιὰ ποσοτικὲς μετρήσεις. Μερικὰ ἀπὸ τὰ ἀπαραίτητα χαρακτηριστικὰ ποιότητος ἐνὸς τέτοιου μεταλλάκτη εἶναι: 1) ἡ ὑψηλὴ εὐαισθησία 2) ἡ καλὴ ἀπόκριση τοῦ μεταλλάκτη γιὰ τὴν περιοχῇ συχνότητος ποὺ χρησιμοποιεῖται 3) ἡ μεγάλη ταχύτητα ἀποκρίσεως 4) ἡ μεγάλη περιοχὴ γραμμικότητος 5) ἡ καλὴ δυνατότητα προσαρμογῆς τοῦ μεταλλάκτη μὲ σύστημα ἐνισχύσεως 6) τὸ μικρὸ σῆμα θορύβου καθὼς καὶ ἡ σταθερότητα τοῦ σήματος θορύβου.

Ἡ ἀρχὴ λειτουργίας ὄλων τῶν ὀπτικῶν μεταλλακτῶν στηρίζεται στὴν φωτοηλεκτρικὴ θεωρίαν, κατὰ τὴν ὁποία εἴτε ἐκπέμπονται ἠλεκτρόνια ἀπὸ φωτοευαίσθητες ἐπιφάνειες εἴτε δημιουργοῦνται φορεῖς ἠλεκτρισμοῦ ἐντὸς τῆς μάζης ἐνὸς καταλλήλου ὑλικοῦ, ὅταν αὐτὸ φωτίζεται μὲ φωτόνια καταλλήλου ἐνεργείας. Τὰ φαινόμενα αὐτὰ σὲ συνδυασμὸ μὲ τὴν παράλληλη ἀνάπτυξη τῆς τεχνολογίας τῶν ἡμιαγωγῶν ὠδήγησαν στὴν κατασκευὴ φωτοευαίσθητων διατάξεων, ὅπως εἶναι τὰ φωτοαγωγά κύτ-



ταρα, τὰ φωτοτρανζίστορες, τὰ φωτοβολταϊκά κύτταρα πυριτίου κλπ. Τὰ τελευταία χρησιμοποιοῦνται σὰν μετατροπείς ἡλιακῆς σὲ ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια.

β. Φωτολυχνίες. Εἶναι ὁ ἀπλούστερος φωτομεταλλάκτης. Ἀποτελεῖται ἀπὸ μία φωτοκάθοδο καὶ μία ἀνόδο σ' ἓνα ὑάλινο περίβλημα, τὸ ὁποῖο καταλήγει σὲ μία βάση, ὅπου στηρίζονται οἱ ἀκροδέκται τῶν δύο ἀνωτέρω ἠλεκτροδίων. Ὁ χῶρος μέσα στὸ ὑάλινο περίβλημα μπορεῖ νὰ εἶναι κενὸς ἀερίου, ὁπότε ἔχουμε τὶς φωτολυχνίες κενοῦ ἢ νὰ περιέχει ἀδρανὲς ἀέριο ὑπὸ πίεση (0,1 mm Hg), ὁπότε οἱ φωτολυχνίες λέγονται φωτολυχνίες ἀερίου. Τὸ σχῆμα 18 δίνει (α) τὴν διάταξη καὶ τὰ γεωμετρικὰ σχήματα τῆς καθόδου καὶ ἀνόδου (β) μία κάθετο τομὴ τῆς φωτολυχνίας, καθέτου πρὸς τὸν ἄξονά της καὶ (γ) τὸ σύμβολο μιᾶς φωτολυχνίας.



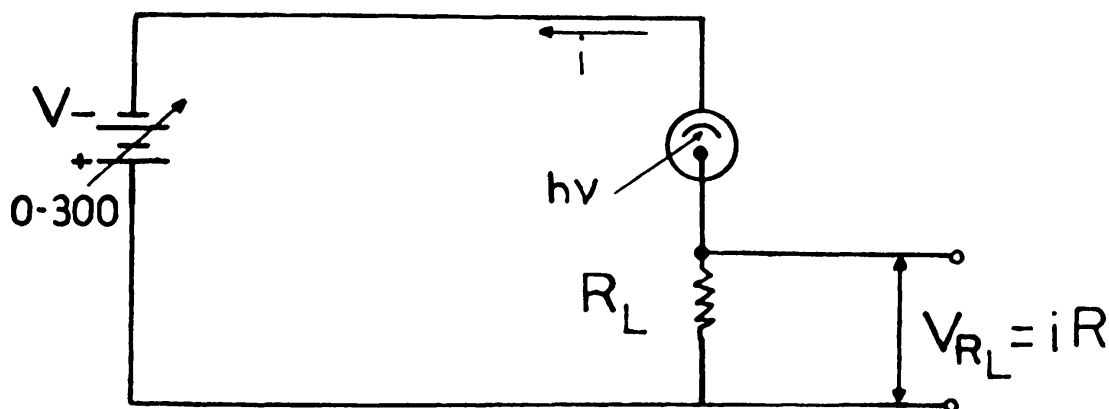
Σχ. 18 (α) Φωτολυχνία (β) κάθετος τομὴ (γ) συμβολικὴ παράσταση φωτολυχνίας

Ἡ ἐσωτερικὴ ἐπιφάνεια τοῦ ἡμικυλίνδρου τῆς καθόδου εἶναι καλυμμένη με φωτοευαίσθητη οὐσία. Μίγματα διαφόρων μετάλλων καὶ ὀξειδίων αὐτῶν χρησιμοποιοῦνται σὰν φωτοευαίσθητες οὐσίες. Τὰ σπουδαιότερα ἀπὸ τὰ μέταλλα αὐτὰ εἶναι τὰ Λίθιο, Νάτριο, Ρουβίδιο, Καίσιο, Ἄργυρος, Ἀντιμόνιο καὶ Κάλιο. Ἀπὸ τὴν σύσταση τῶν μιγμάτων τῶν ἀνωτέρω μετάλλων καὶ τῶν ὀξειδίων τους ἐξαρτᾶται ἡ εὐαισθησία καθὼς καὶ ἡ φασματικὴ περιοχὴ, στὴν ὁποία ἀποκρίνεται ἡ φωτολυχνία. Τὸ ὑάλινο περίβλημα στὶς περισσότερες ἀπὸ τὶς φωτολυχνίες κατασκευάζεται ἀπὸ συνηθισμένη ὑἄλο, πού ἐπιτρέπει νὰ περάσῃ ὄρατὸ καὶ ὑπεριώδες φῶς, μέχρι 300nm. Φωτολυχνίες με ἀπόκρση S-5 (κάθοδος με στρῶμα καισίου - ἀντιμονίου) ἔχουν ὑάλινο περίβλημα, πού ἀφήνει νὰ διέρχεται φῶς στὴν περιοχὴ τοῦ ὑπεριώδους (ὑἄλος Corning τύπου 9741). Τέλος σὲ εἰδικὲς περιπτώσεις μετρήσεων, στὴν ὑπεριώδη περιοχὴ, οἱ φωτολυχνίες ἔχουν παράθυρο ἀπὸ χαλαζία στὸ σημεῖο εἰσόδου τῆς φωτεινῆς ἀκτινοβολίας ἢ παράθυρα ἀπὸ LiF.



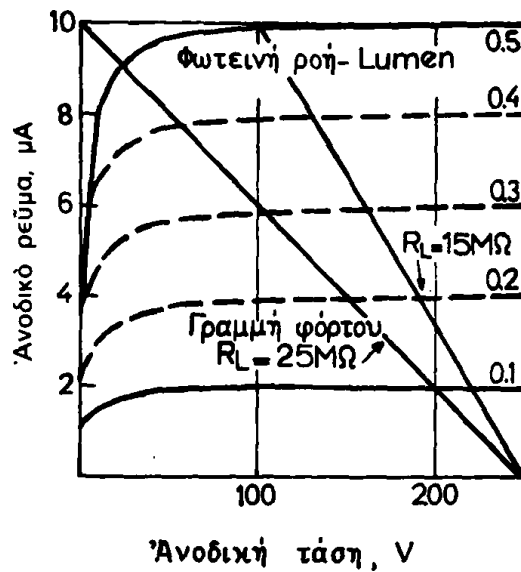
Συνδεσμολογία λειτουργίας φωτολυχνίας

Το σχήμα 19 δείχνει τυπική συνδεσμολογία φωτολυχνίας. Το ηλεκτρικό κύκλωμα αποτελείται από μία πηγή δυναμικού (π.χ. μία μπαταρία), τη φωτολυχνία και ένα ευαίσθητο μικροαμπερόμετρο. Έφ' όσον έν σειρά προς την φωτολυχνία συνδεθῆ αντίσταση R_L , ἡ μέτρηση τοῦ ρεύματος μπορεῖ νά γίνη ἔμμεσα μέ ἕνα βολτόμετρο, μετρῶντας τήν πτώση τάσεως κατὰ μήκος τῆς ἀντιστάσεως R_L . Ὄταν ἡ φωτολυχνία βρίσκεται στό σκότος, ἡ ἐκπομπή φωτοηλεκτρονίων ἀπό τήν κάθοδο εἶναι σχεδόν μηδέν καί ἐπομένως τό ρεῦμα πού διαρρέει τήν φωτολυχνία εἶναι ἐπίσης μηδέν.



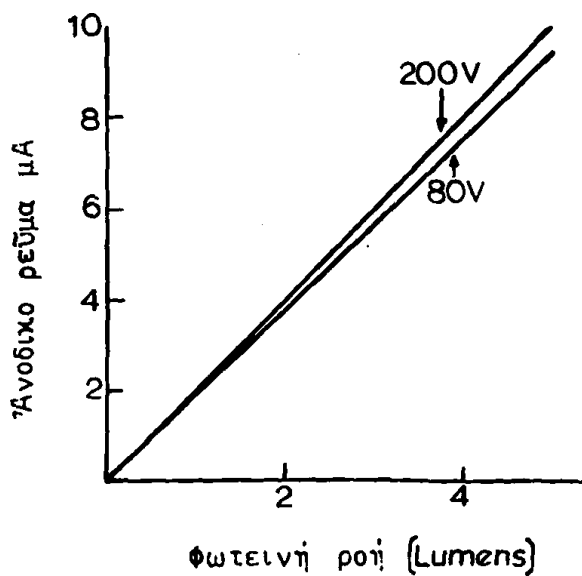
Σχ. 19 Ἡλεκτρική συνδεσμολογία φωτολυχνίας.

Έφ' όσον στην φωτοκάθοδο προσπίπτουν φωτόνια, ἐκπέμπονται ἀπ' αὐτήν ἠλεκτρόνια, τά ὁποῖα ἔλκονται ἀπό τήν θετική ἀνοδο καί δημιουργοῦν τό ρεῦμα. Ἐάν ἡ τάση μεταξύ ἀνόδου καθόδου εἶναι μικρή, τά φωτοηλεκτρόνια δέν συγκεντρώνονται ποσοτικά στην ἀνοδο. Ἐνῶ αὐξάνουμε τό δυναμικό V , τό ρεῦμα αὐξάνει λόγω τοῦ ὅτι διαρκῶς καί περισσότερα ἀπό τά φωτοηλεκτρόνια φτάνουν στην ἀνοδο. Μέ συνεχῆ αὐξηση τοῦ δυναμικοῦ παίρνουμε τελικά ἕνα ρεῦμα κορεσμοῦ, πού ἀντιστοιχεῖ σ' ὅλα τά ἀρχικῶς δημιουργηθέντα ἠλεκτρόνια. Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος δυναμικοῦ (καμπύλες $i-V$) γιά μιά φωτολυχνία δείχνονται στό διάγραμμα τοῦ σχήματος 20.



Σχ. 20 Χαρακτηριστικές καμπύλες i - v φωτολυχνίας για διάφορες φωτεινές εντάσεις και ή θέση τής γραμμής φόρτου R_L , για δύο τιμές της.

Οι διαφορετικές καμπύλες αντιστοιχούν σε διαφορετικές ροές φωτονίων, που πέφτουν στην φωτοκάθοδο. Έπειδή το όριακό ρεύμα είναι αυτό που αντιστοιχεί σε όλα τα παραγόμενα αρχικά φωτοηλεκτρόνια, θα είναι

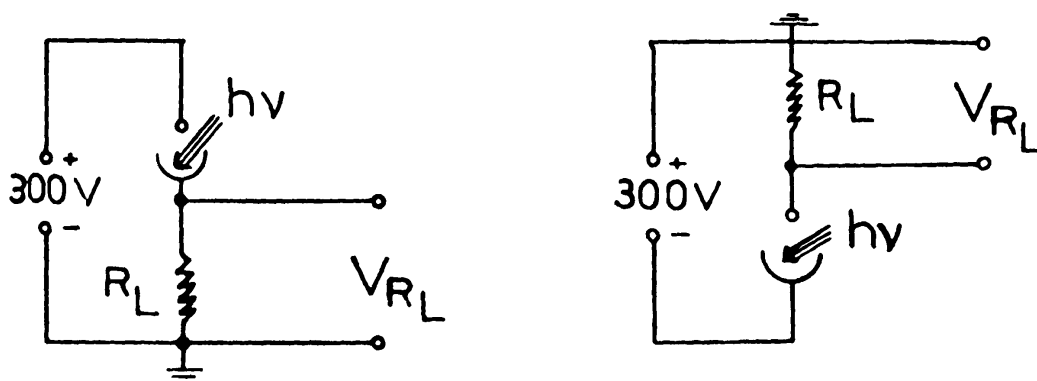


Σχ. 21 Άνοδικό ρεύμα φωτολυχνίας ως συνάρτηση τής φωτεινής ροής για δύο δυναμικά.

και ανάλογο με την ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας. Παρατηρούμε λοιπόν, ότι υπάρχει μία τιμή δυναμικού, την οποία πρέπει να φθάσουμε για να πετύχουμε γραμμικότητα μεταξύ φωτεινής ροής και ρεύματος ανόδου. Κάτω από την τιμή αυτή δεν υπάρχει γραμμικότητα. Το σχήμα 21 δείχνει την εξάρτηση του ρεύματος ανόδου από την φωτεινή ροή για δύο δυναμικά λειτουργίας της φωτολυχνίας.

Το δυναμικό των 200V εξασφαλίζει αφ' ενός μὲν γραμμικότητα, αφ' ετέρου δὲ κλίση τῆς εὐθείας ανεξάρτητη ἀπὸ τὸ δυναμικὸ (σταθερὴ εὐαισθησία). Τὸ σῆμα ἐξόδου τῆς φωτολυχνίας ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν τιμὴ τῆς ἀντιστάσεως φόρτου R_L καὶ αὐξάνεται μ' αὐτή. Ἀπεριόριστη αὐξηση τῆς R_L δὲν εἶναι ὁμως δυνατὴ λόγω τῆς ἐμφανίσεως θορύβων εἰς τὸ σῆμα. Ἐπομένως τὸ κέρδος στὴν αὐξηση τοῦ σήματος ἀντισταθμίζεται ἀπὸ τὴν μείωση τῆς ποιότητός του.

Ἀνάλογα μετὰ τὴν συνδεσμολογία τοῦ σχήματος 22α ἢ 22β μποροῦμε νὰ πάρουμε σῆμα ἐξόδου θετικὸ ἢ ἀρνητικὸ ἀντιστοίχως. Αὐτὸ εἶναι ἀπαραίτητο, ὅταν ἡ φωτολυχνία πρόκειται νὰ συνδυσασθῇ μετὰ ἐνισχυτᾶς, πού δέχονται θετικὰ ἢ ἀρνητικὰ σήματα.

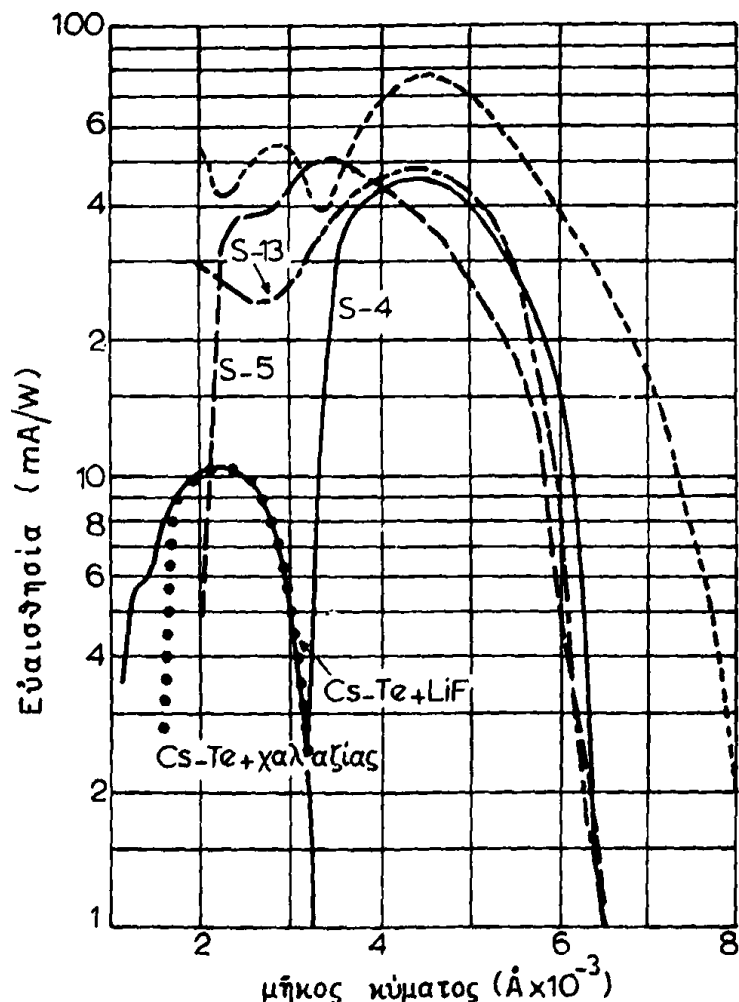


Σχ. 22 Συνδεσμολογία φωτολυχνίας για θετικὸ ἢ ἀρνητικὸ σῆμα.

Χαρακτηριστικὰ ποιότητος φωτολυχνίας.

Φασματικὴ ἀπόκριση: Ἡ φασματικὴ ἀπόκριση ἐκφράζεται μετὰ μιὰ καμπύλη, ἡ ὁποία παριστάνει τὴν εὐαισθησία ἐνὸς ὀπτικοῦ μεταλλάκτου ὡς συνάρτηση τοῦ μήκους κύματος. Ἡ θέση τῆς καμπύλης αὐτῆς στὸ ὀπτικὸ φάσμα ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ ὑλικὸ τῆς φωτοκαθόδου καὶ συμβολίζεται μετὰ τὸ γράμμα τοῦ λατινικοῦ ἀλφαβήτου S ἀκολουθούμενο ἀπὸ ἕναν ἀραβικὸ ἀριθμὸ. Ἡ πρώτη φωτοευαίσθητὴ ἐπιφάνεια πού χρησιμοποιήθηκε σὲ φωτολυχνία ἦταν στρώμα καλίου εὐαίσθητοποιημένο μετὰ προσρόφηση ὑδρο-

γόνου, τὸ ὁποῖο σχηματίζει τὸ ὑδρίδιο ΚΗ. Ἡ ἐπιφάνεια πού προκύπτει ἐπι-
καλύπτεται πάλι μὲ λεπτὸ στρώμα Κ. Ἡ συνολικὴ ἐπιφάνεια πού προκύπτει
πάνω στὴν μεταλλικὴ ἐπιφάνεια τῆς καθόδου συμβολίζεται ὡς Κ-Η-Κ. Τὸ
σύστημα αὐτὸ ἔχει μέγιστο εὐαισθησίας στὰ 440 nm μὲ τιμὴ εὐαισθησίας
0,023 ampere ἀνά Watt, (δηλ. 7% κβαντικὴ ἀπόδοση). Ἡ ἐπιφάνεια φα-
σματικῆς ἀποκρίσεως S-1 ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸ χημικὸ σύστημα Ἄργυρος -
Ὁξυγόνο - Καίσιο καὶ ἔχει μέγιστο στὰ 800 nm. Ὁ τύπος αὐτὸς καλύπτει
εὐρεῖα φασματικὴ περιοχὴ. Ἀντικατάσταση τοῦ Καϊσίου μὲ Ρουβίδιο δίνει
τὸν τύπο S-3. Ἐνας ἀπὸ τοὺς περισσότερο χρησιμοποιημένους τύπους ἐπι-
φανειῶν εἶναι ὁ S-4. Ἡ ἐπιφάνεια αὐτὴ ἀποτελεῖται ἀπὸ στρώμα τοῦ ἡμια-
γωγοῦ Cs_3Sb . Ἡ κβαντικὴ ἀπόδοση ἀνέρχεται στὰ 31% στὰ 400 nm, πού
εἶναι τὸ μῆκος κύματος μεγίστης εὐαισθησίας. Τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος
23 δίνει καμπύλες φασματικῆς ἀποκρίσεως γιὰ μερικοὺς τύπους ἐπιφα-
νειῶν.



Σχ. 23 Φασματικὴ ἀπόκριση φωτοευαίσθητῶν ἐπιφανειῶν διαφόρων τύπων.



Ἡ φασματική ἀπόκριση φωτολυχνιῶν μπορεῖ νά βελτιωθῆ πρὸς τὴν περιοχὴ τοῦ ὑπεριώδους μὲ τὴν χρησιμοποίησιν καταλλήλου ποιότητος παραθύρου εἰς τὸ ὑάλινο περίβλημα.

Γ ρ α μ μ ι κ ὄ τ η ς. Οἱ συνθῆκες γραμμικῆς λειτουργίας τῆς φωτολυχνίας ἐξετάσθησαν ἤδη στὴν σελίδα 29. Δύο παράγοντες μπορεῖ νά περιορίσουν τὴν γραμμικὴ λειτουργία μιᾶς φωτολυχνίας ἰδιαίτερα σὲ ὑψηλὰ ἐπίπεδα φωτεινῆς ροῆς: 1) Ἡ δημιουργία φορτίων χώρου μεταξύ καθόδου καὶ ἀνόδου 2) τὸ φαινόμενο κοπώσεως (fatigue) φωτολυχνίας.

Τ α χ ὑ τ η ς ἀ π ο κ ρ ῖ σ ε ω ς. Ἐὰν λάβουμε ὑπὲρ ὄψιν μόνον τὸν χρόνον μεταφορᾶς τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπὸ τὴν φωτοκάθοδο στὴν ἀνοδο (περίπου 4 nsec), συμπεραίνουμε ὅτι μία φωτολυχνία μπορεῖ νά χρησιμοποιηθῆ γιὰ νά παρακολουθήσῃ ὀπτικές μεταβολές, πού ἀντιστοιχοῦν σὲ συχνότητα 10^9 Hz. Τεχνικοὶ ὁμως λόγοι ἀποκλείουν τὴν πραγματοποίησιν αὐτῆς τῆς ταχύτητος ἀποκρίσεως: Ἡ συνολικὴ χωρητικότης τῆς φωτολυχνίας ἀνέρχεται στὰ 10 pF (πικοφαράντ). Γιὰ νά ἐξασφαλισθῆ σταθερὰ χρόνου τοῦ ὄλου κυκλώματος τῆς τάξεως τοῦ 10^{-9} sec, ἡ ἀντίστασις φόρτου R_L πρέπει νά εἶναι τῆς τάξεως μερικῶν δεκάδων Ohm. Μετρήσιμο σῆμα μὲ τόσο χαμηλὴ ἀντίστασις φόρτου ἔχουμε ὁμως μόνον γιὰ πάρα πολὺ ὑψηλές ροές φωτονίων. Πράγματι μιὰ φωτολυχνία κενοῦ μπορεῖ νά χρησιμοποιηθῆ σὲ παλμικὴ φωτομετρία, ὅταν ἔχουμε παλμούς ὑψηλῆς φωτεινῆς ἐντάσεως καὶ μικρῆς διάρκειας.

Θ ὀ ρ υ β ο ἰ. Οἱ θόρυβοι μιᾶς φωτολυχνίας (γενικῶς ἐνὸς ὀπτικοῦ μεταλλάκτου) φέρονται μὲ τὸ γενικὸ ὄνομα σκοτεινὸ ρεῦμα (dark current). Πηγές τοῦ σκοτεινοῦ ρεύματος εἶναι: 1) Ἡ ἠλεκτρικὴ διαρροή μεταξύ ἀνόδου καὶ καθόδου κατὰ μῆκος τῶν σημείων ἐπαφῆς τους μὲ τὴν βάση τῆς λυχνίας. 2) Ἡ ἐκπομπὴ θερμικῶν ἠλεκτρονίων ἀπὸ τὴν ἐπιφάνεια τῆς φωτοκαθόδου 3) οἱ θερμικοὶ θόρυβοι τῆς ἀντιστάσεως R_L (θόρυβοι Johnson).

γ. Φωτολυχνίες ἀερίου. Γενικῶς οἱ φωτολυχνίες ἀερίου ἔχουν τὴν ἴδια κατασκευή, ὅπως οἱ φωτολυχνίες κενοῦ. Περιέχουν ἀδρανὲς ἀέριον μὲ μικρὴ πίεσιν περίπου 0,1 mmHg. Τὰ ἠλεκτρόνια κατὰ τὴν πορεία τους πρὸς τὴν ἀνοδο ἰονίζουσι τὰ μόρια τοῦ ἀερίου καὶ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπο ἔχουμε μίαν ἐσωτερικὴν ἐνίσχυσιν τοῦ πρωτογενοῦς φωτοηλεκτρικοῦ φαινομένου. Ἡ ἐνίσχυσις αὕτη ὀφείλεται σὲ τρεῖς κυρίως λόγους: α) Στὴν ἐλευθέρωσιν ἠλεκτρονίων ἀπὸ ἄτομα ἢ μόρια τοῦ ἀερίου λόγω κρούσεώς τους μὲ φωτοηλεκτρόνια β) Στὸ ἐπιπρόσθετον ρεῦμα λόγω τῆς κινήσεως τῶν θετικῶν φορτίων, πού δημιουργοῦνται στὸν ἄνῳρον τῆς λυχνίας ἀπ' τὸν ἰονισμὸν καὶ γ) Στὰ δευτερογενῆ ἠλεκτρόνια πού δημιουργοῦνται ἀπὸ τὴν πρόσκρουσιν τῶν θετικῶν ἰόντων πάνῳ στὴν κάθοδο. Οἱ φωτολυχνίες τοῦ τύπου αὐτοῦ πλεονεκτοῦν ἐναντι τῶν φωτολυχνιῶν κενοῦ στίς περιπτώσεις, πού ἔχουμε ἀφ' ἐνὸς μὲν μικρὰ φωτορεύματα, ἀφ' ἑτέρου ἐπιθυμοῦμε νά ἀποφύγουμε



μεγάλες έξωτερικές ενισχύσεις. Ἡ έσωτερική ενίσχυση στis φωτολυχνίες αέριου ανέρχεται σε 5 έως 10 και εξαρτάται από τo δυναμικό μεταξύ ανόδου-καθόδου.

δ. **Φωτοπολλαπλασιασταί.** Είς τήν φωτολυχνία αέριου γίνεται μία έσωτερική ενίσχυση του σήματος με τήν δημιουργία δευτερογενών ηλεκτρονίων, που παράγονται από ίονισμό των μορίων του αέριου, ενώ τα ηλεκτρόνια τα συναντοῦν κατά τήν κίνησή τους προς τήν άνοδο. Έάν τα αρχικά φωτοηλεκτρόνια έπιταχυνθοῦν σε ηλεκτρικό πεδίο, μπορούν να άποκτήσουν άρκετή ενέργεια, ώστε όταν προσκρούσουν σε είδική μεταλλική έπιφάνεια να έλευθερώσουν άριθμό ηλεκτρονίων άπ' αυτήν. Τα νέα αυτά (δευτερογενή) ηλεκτρόνια έπιταχυνόμενα κατά τόν ίδιο τρόπο παράγουν νέα ηλεκτρόνια κ.ο.κ. Με τόν περιγραφέντα μηχανισμό παραγωγής δευτερογενών ηλεκτρονίων έπιτυγχάνουμε και πάλι μία έσωτερική ενίσχυση του φωτοηλεκτρικού σήματος πολύ μεγαλυτέρα τής φωτολυχνίας αέριου. Ένας φωτοπολλαπλασιαστής άποτελείται, όπως και ή φωτολυχνία, από μία φωτοκάθοδο, μία άνοδο και έπί πλέον έναν άριθμό ένδιαμέσων μεταλλικών ηλεκτροδίων (έπιφανειών), που λέγονται $\delta \nu \omicron \delta \omicron \iota$ και βρίσκονται σ' ένα ύάλινο περίβλημα κενό αέριου. Το σχήμα 24α δείχνει τήν διάταξη των στοιχείων ένός φωτοπολλαπλασιαστοῦ και τo βασικό κύκλωμα συνδεσμολογίας του με τήν πηγή τροφοδοτήσεως. Κάθε δύνοδος από τήν κάθοδο προς τήν άνοδο βρίσκεται σε θετικότερο δυναμικό από τήν προηγούμενη της κατά 100V. Αυτό έπιτυγχάνεται μ' ένα διαιρέτη τάσεως μεταξύ τής καθόδου και ανόδου του φωτοπολλαπλασιαστοῦ. Κατ' αυτόν τόν τρόπο δημιουργείται σταθερό ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ όποιωνδήποτε δυο συνεχόμενων δυνόδων.

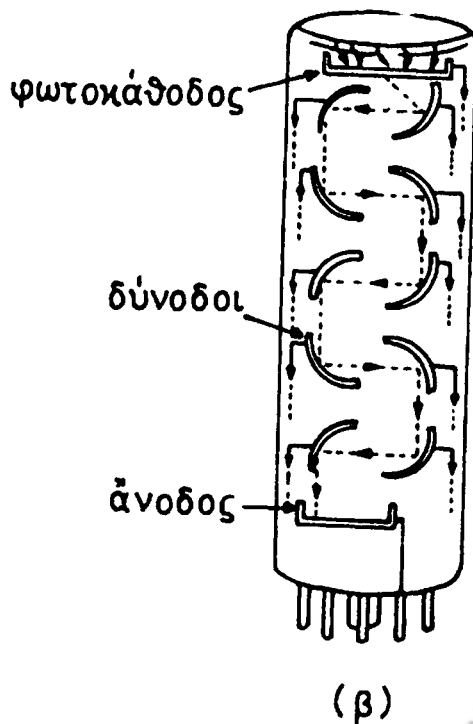
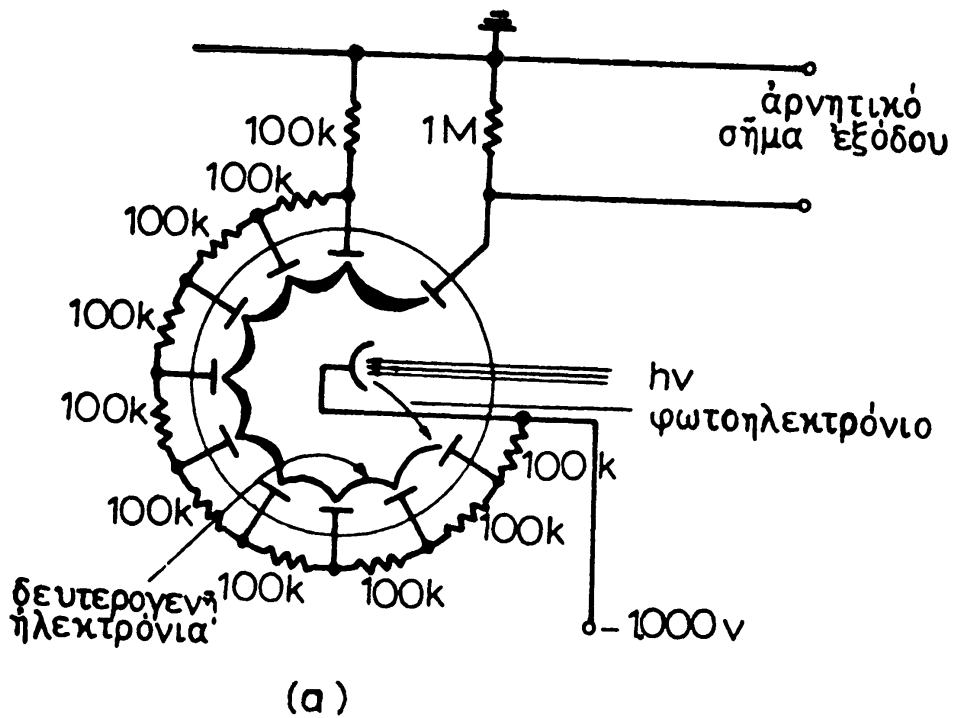
Το σχήμα 24β δείχνει τήν διάταξη των στοιχείων του φωτοπολλαπλασιαστοῦ, όπως βρίσκονται στο χώρο του ύάλινου περιβλήματος. Ο άριθμός των δυνόδων μπορεί να είναι από 9 έως 16. Ἡ συνολική έσωτερική ενίσχυση σ' ένα φωτοπολλαπλασιαστή γενικά ανέρχεται σε 10^5 έως 10^7 και εξαρτάται από τήν τάση τροφοδοτήσεώς του.

Ἡ ενίσχυση αυτή υπολογίζεται από τήν σχέση $G=\delta^n$, όπου δ είναι ο άριθμός των δευτερογενών ηλεκτρονίων, που παράγονται σε κάθε δύνοδο ανά ηλεκτρόνιο τής προηγούμενης δυνόδου και n ο άριθμός των δυνόδων.

Εύαισθησία φωτοπολλαπλασιαστοῦ

Άς υπολογίσουμε τo μέγεθος του ηλεκτρικού σήματος, που έμφανίζεται στην άνοδο ως ηλεκτρικό φορτίο ή ως ηλεκτρικό ρεύμα, που διαρρέει





Σχ. 24 (α) Ηλεκτρικό κύκλωμα συνδεσμολογίας ενός φωτοπολλαπλασιαστή
 (β) Σχηματική παράσταση ενός φωτοπολλαπλασιαστή.

τήν αντίσταση φόρτου του φωτοπολλαπλασιαστοῦ. Ὅριζουμε τὰ ἀκόλουθα μεγέθη:

$b_\lambda =$ ὁ ἀριθμὸς φωτοηλεκτρονίων, ποὺ παράγονται ἀπὸ ἓνα φωτόνιο ἐνεργείας $h \cdot \nu$. Λέγεται κβαντικὴ ἀπόδοση.

$b_c =$ Τὸ κλάσμα τῶν φωτοηλεκτρονίων ποὺ συλλέγεται ἀπὸ τὴν πρώτη δύνοδο. Τυπικὴ τιμὴ τοῦ b_c εἶναι 0,75.

$b_t =$ Τὸ ποσοστὸ τῶν μεταφερομένων σημενῶν ἠλεκτρονίων μεταξὺ τῶν δυνόδων. Ἡ τιμὴ τοῦ b_t εἶναι περίπου 1, δηλ. ὁ ἀριθμὸς παλμῶν ποὺ φθάνει στὴν ἄνοδο εἶναι ἴσος μὲ τὸν ἀριθμὸ τῶν φωτοηλεκτρονίων, ποὺ φθάνουν στὴν πρώτη δύνοδο.

$P_k =$ Ὁ ἀριθμὸς τῶν φωτονίων ποὺ συναντοῦν τὴν φωτοκάθοδο στὴν μονάδα χρόνου.

Λαμβάνοντας ὑπ' ὄψη τοὺς ἀνωτέρω ὀρισμοὺς, ὁ ἀριθμὸς τῶν σημενῶν ἠλεκτρονίων ποὺ φθάνουν στὴν ἄνοδο στὴ μονάδα τοῦ χρόνου θὰ εἶναι:

$$N = b_t \cdot b_c \cdot b_\lambda \cdot P_k \quad (8)$$

Ἐὰν ὁ ἀριθμὸς N πολλαπλασιασθῇ μὲ τὸν μέσο συντελεστὴ ἐσωτερικῆς ἐνισχύσεως \bar{G} καὶ τὸ φορτίο Q_e (σὲ Coulomb) ἑνὸς ἠλεκτρονίου, θὰ ἔχουμε

$$\bar{Q} = N \cdot \bar{G} \cdot Q_e \quad (9)$$

ὅπου \bar{Q} εἶναι τὸ μέσο φορτίο σὲ Coulomb, ποὺ συγκεντρώνεται στὴν ἄνοδο στὴ μονάδα τοῦ χρόνου. Συνδυασμὸς τῶν ἐξισώσεων (8) καὶ (9) δίνει

$$\begin{aligned} \bar{Q} &= b_t \cdot b_c \cdot b_\lambda \cdot \bar{G} \cdot Q_e \cdot P_k \\ &= b \cdot \bar{G} \cdot Q_e \cdot P_k \end{aligned} \quad (10)$$

ὅπου $b = b_t \cdot b_c \cdot b_\lambda$

Ἐὰν ὅλες οἱ σταθερὲς τῆς ἐξισώσεως (10) συμπεριληφθοῦν σὲ μία συνολικὴ σταθερὰ K_λ , θὰ ἔχουμε

$$\bar{Q} = K_\lambda \cdot P_k \quad (11)$$

Ἡ γραμμικὴ σχέση μεταξὺ \bar{Q} καὶ P_k , ποὺ ἐκφράζεται μὲ τὴν ἐξίσωση (11), εἶναι ἡ ἐξίσωση λειτουργίας τοῦ φωτοπολλαπλασιαστοῦ σὰν μεταλλάκτου, ποὺ συσχετίζει τὸ μέγεθος τῆς μετρουμένης πληροφορίας P_k τῆς φυσικῆς περιοχῆς μὲ τὸ μέγεθος τῆς πληροφορίας τῆς ἠλεκτρικῆς περιοχῆς \bar{Q} . Ἡ σταθερὰ K_λ ὀνομάζεται εὐαίσθησις τοῦ φωτοπολλαπλασιαστοῦ καὶ ἀναφέρεται σὲ συγκεκριμένο μῆκος κύματος λ , ὠρισμένο δυναμικὸ τροφοδοτήσεώς του, ὠρισμένη ἐπιφάνεια φωτοκαθόδου κ.λ.π.

Τὸ φορτίο \bar{Q} διαρρέει μέσα ἀπὸ τὴν αντίσταση φόρτου R πρὸς τὴν γῆ καὶ δημιουργεῖ τὸ ρεῦμα \bar{i} , ποὺ μετροῦμε. Τυπικὲς τιμές τῶν συντελεστῶν b καὶ \bar{G} εἶναι 0,1 καὶ 10^6 ἀντιστοίχως. Ἐὰν ἔχουμε φωτεινὴ ροὴ $P_k = 10^7$



φωτόνια/sec και αντικαταστήσουμε την τιμή του $Q_e = 1,6 \times 10^{19}$ Coulomb/ήλεκτρόνιο, ή εξίσωση (10) δίνει

$$i = \bar{Q} = 0,1 \times 1,6 \times 10^{19} \times 10^6 \times 10^7 \quad (12)$$

$$= 1,6 \times 10^{-7} \text{ A} = 0,16 \mu\text{A}$$

Φωτοκύτταρα. Φωτο-εύαισθητες διατάξεις, στις οποίες γίνεται ροή ηλεκτρονίων μέσα σε μία φωταγωγό στερεά ουσία και χρησιμοποιούνται σαν όπτικοι μεταλλάκται, λέγονται **φωτοκύτταρα**. Μία φωταγωγός ουσία έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα, ή οποία είναι συνάρτηση της έντασης της εισερχομένης φωτεινής ακτινοβολίας. Οι σπουδαιότερες φωταγώγιμες ουσίες είναι το CdS (επίσης το CdTe, CdSe), το Γερμάνιο (Ge) και το πυρίτιο (Si).

Η αρχή λειτουργίας των φωταγωγών στοιχείων στηρίζεται στο γεγονός, ότι ηλεκτρόνια σθένους σ' ένα όμοιοπολικό κρύσταλλο παίρνουν ενέργεια από φωτόνια, που πέφτουν στον κρύσταλλο και ανυψώνονται σε ενεργειακή στάθμη, που τὰ επιτρέπει να κινούνται ελεύθερα και να καθιστούν τον κρύσταλλο άγωγο.

Ο μηχανισμός της αύξησης της αγωγιμότητας για την περίπτωση του CdS είναι ο εξής: Τα φωτόνια που πέφτουν επάνω στην επιφάνεια του CdS διεγείρουν ηλεκτρόνια και τὰ μεταφέρουν από ενεργειακές στάθμες συμπληρωμένων στιβάδων στην στάθμη της ταινίας αγωγιμότητας. Επίσης με τον ίδιο περίπου μηχανισμό αυξάνεται ή αγωγιμότητα σε ήμιαγωγούς n-τύπου ή p-τύπου, μετά από διέγερση ηλεκτρονίων, που βρίσκονται σε άτομα προσμείξεων και χρειάζονται μικρότερη ενέργεια για να ανυψωθούν στην ταινία αγωγιμότητας.

Το σχ. 25 δείχνει την αγωγιμότητα ενός φωτοκυττάρου CdS συναρτήσει της φωτεινής ροής. Η εξίσωση του CdS ως φωτομεταλλάκτου είναι:

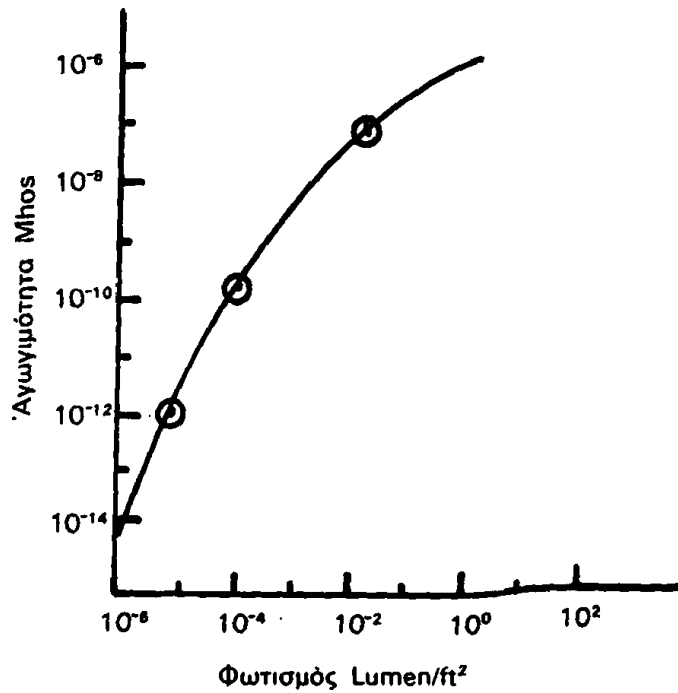
$$G = G_1 \cdot LY \quad (13)$$

όπου G_1 είναι ή αγωγιμότητα για την μονάδα φωτισμού, L ο φωτισμός σε Lumens ανά μονάδα επιφανείας και γ ή κλίση της χαρακτηριστικής (συνήθως 1 για χαμηλές τιμές του L).

Η αντίσταση R_ϕ μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με την φωτεινή ροή. Η τιμή της R_ϕ είναι της τάξεως τών $M\Omega$ στο σκότος, ενώ, όταν φωτίζεται, παίρνει τιμές της τάξεως μερικών εκατοντάδων $K\Omega$. Το σύστημα τών αντιστάσεων R και R_ϕ αποτελεί ένα διαιρέτη τάσεως και ή πτώση τάσεως e_0 στα άκρα της R_ϕ δίνεται από την σχέση:

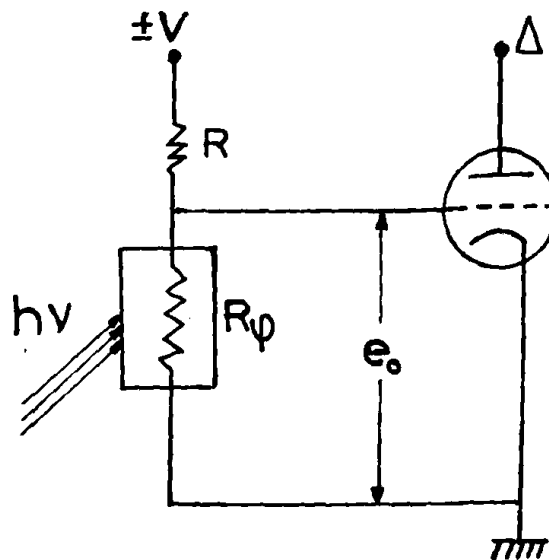
$$e_0 = V \frac{R_\phi}{R_\phi + R} \quad (14)$$





Σχ. 25 Αγωγιμότητα CdS ως συνάρτηση τής φωτεινής ροής

Τή συνδεσμολογία ενός φωτοκυττάρου δείχνει τὸ σχῆμα 26.



Σχ. 26 Συνδεσμολογία φωτοαντιστάσεως με σύστημα ένισχύσεως.

Ἡ αντίσταση R πρέπει νά ἔχη τιμές, πού προσαρμόζονται με τίς τιμές R_{ϕ} . Τυπικές τιμές τής αντίστασεως R εἶναι τής τάξεως μερικῶν ἑκατοντάδων ΚΩ. Γιά $V = \pm 10V$, $R = 200 \text{ ΚΩ}$ καί τιμές R_{ϕ} , 100 ΚΩ καί 1 ΜΩ γιά τήν

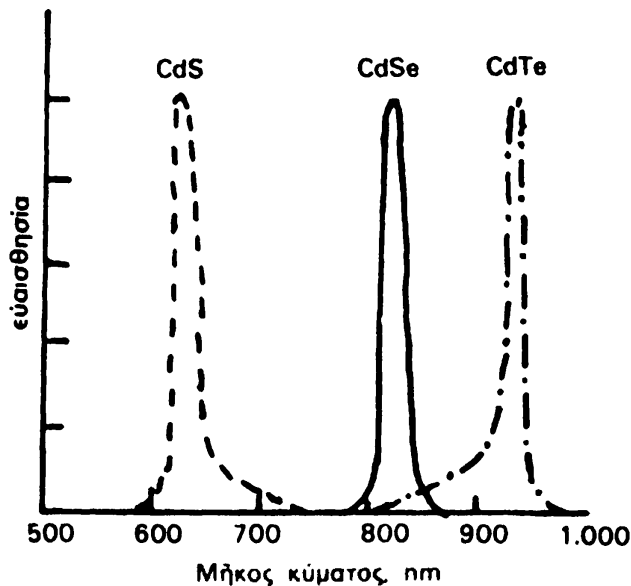


κατάσταση φωτισμού και σκότους αντίστοιχως, ή εξίσωση (14) δίνει,

$$e_0 = 10 \cdot \frac{100 \times 10^3}{(100 \times 10^3) + (200 \times 10^3)} = 3,3 \text{ V (φωτισμός)}$$

$$\text{και } e_0 = 10 \cdot \frac{1 \times 10^6}{(1 \times 10^6) + (200 \times 10^3)} = 8,3 \text{ V (σκότος)}$$

Σε σύγκριση με τις φωτολυχνίες τα φωτοκύτταρα έχουν σχετικώς μεγάλα «σκοτεινά ρεύματα». Επίσης τα φωτοκύτταρα είναι ευαίσθητα σε μεταβολές της θερμοκρασίας. Τα δύο παραπάνω μειονεκτήματα αντιμετωπίζουμε κάνοντας το σήμα που μετρούμε διακοπτόμενο με ένα περιστρεφόμενο δίσκο και μετρώντας το έναλασσόμενο μόνο μέρος του σήματος. Κάθε φωτοαντίσταση χαρακτηρίζεται από την λεγόμενη καμπύλη φασματικής απόκρισης. Για τις συχνά χρησιμοποιούμενες φωτοαντιστάσεις CdS, CdSe και CdTe οι συνήθειες καμπύλες φασματικής απόκρισης δίνονται στο σχήμα 27.



Σχ. 27 Φασματική απόκριση φωτοκυττάρων CdS, CdSe και CdTe συνάρτησι του μήκους κύματος της φωτεινής ακτινοβολίας.

ε. Είδικες συνδεσμολογίες Όπτικων μεταλλακτων

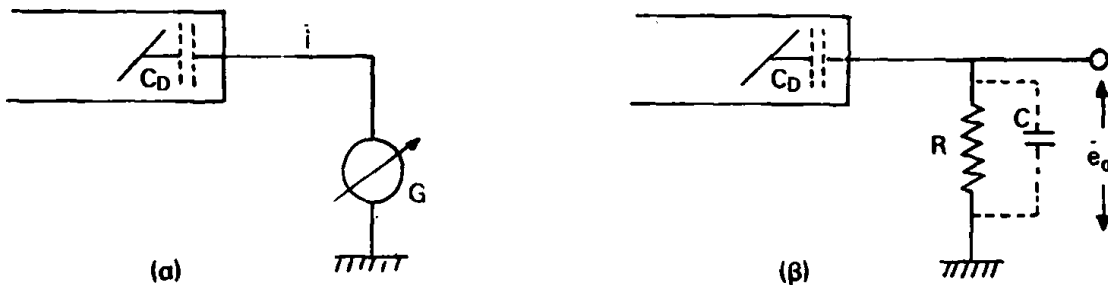
Όπως αναφέραμε προηγουμένως, κάθε μεταλλάκτης δίνει στην έξοδο του ένα ηλεκτρικό σήμα. Στην περίπτωση των φωτολυχνιών και φωτοπολ-



λαπλασιαστών κάθε φωτόνιο, τὸ ὁποῖο ἀποδίδει τὴν ἐνέργειά του στὴν φωτοκάθοδο, ἀντιστοιχεῖ μὲ μία ἠλεκτρικὴ ὠθηση στὴν ἐξοδο τοῦ φωτομεταλλάκτου. Ἀνάλογα μὲ τὸν ἐπιδιωκόμενον σκοπὸ τῆς μετρήσεως οἱ ὠθήσεις ἐπεξεργάζονται σὲ ἐπόμενα τμήματα τοῦ ὄργανου. Γιὰ τὴν μέτρηση τῆς φωτεινῆς ἐντάσεως μπορεῖ νὰ ἀπαριθμηθοῦν οἱ ἠλεκτρικὲς ὠθήσεις μία μία χωριστὰ καὶ νὰ συσχετισθῇ ὁ ἀριθμὸς τους μὲ τὸν ἀριθμὸ τῶν φωτονίων. Ἐπίσης μπορεῖ νὰ μετρηθῇ ἓνα μέσο ρεῦμα \bar{i} ἢ μία μέση e_0 , πού καὶ πάλι θὰ εἶναι ἀνάλογη πρὸς τὸν ἀριθμὸ τῶν φωτονίων, ἐφ' ὅσον ὁ φωτομεταλλάκτης λειτουργεῖ γραμμικά.

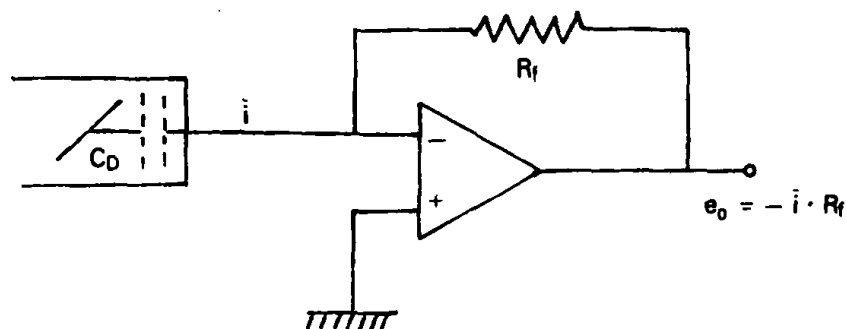
Σὲ κάθε περίπτωση ἡ συνδεσμολογία στὴν ἐξοδο τοῦ μεταλλάκτη καὶ τὰ τμήματα τοῦ ὄργανου πού τὸν ἀκολουθοῦν εἶναι διαφορετικὰ.

α) **Μέτρηση ρεύματος.** Ἡ ἄμεση μέτρηση τοῦ ρεύματος γίνεται μὲ τὴν συνδεσμολογία τοῦ σχήματος 28α, ὅπου τὸ ὄργανο μετρήσεως εἶναι ἓνα εὐαίσθητο γαλβανόμετρο ἢ μικροαμπερόμετρο.



Σχ. 28 α) Μέτρηση φωτορεύματος β) Μέτρηση τάσεως.

Μεγαλύτερη εὐαισθησία δίνει ἡ χρῆση ἑνὸς τελεστικοῦ ἐνισχυτοῦ μὲ συνδεσμολογία, πού δείχνει τὸ σχῆμα 29, ὅποτε ἡ μέτρηση τοῦ ρεύματος εἶναι ἔμμεση.



Σχ. 29 Συνδεσμολογία φωτοπλασιαστοῦ μὲ τελεστικὸ ἐνισχυτὴ.



Τὸ ρεῦμα σὲ ampères ἰσοῦται μὲ τὸ φορτίο σὲ Coulombs, ποῦ συγκεντρώνεται σὲ ἓνα δευτερόλεπτο στὸν πυκνωτὴ C_D τοῦ ἀνιχνευτοῦ καὶ δίδεται ἀπὸ τὴν σχέση (9). Λόγω τῆς σχετικὰ μικρῆς εὐαισθησίας τῶν συνήθων ἐργαστηριακῶν μικροαμπερομέτρων ἢ συνδεσμολογία τοῦ σχήματος 28α χρησιμοποιεῖται γιὰ ἰσχυρὲς φωτεινὲς ροές, ποῦ δίνουν ρεύματα $i > 10^{-8}$ A.

β) Μέτρηση τάσεως.

Ὅταν τὸ φωτορεύμα παίρνει τιμὲς μικρότερες τοῦ 10^{-8} A, ἀντ' αὐτοῦ μετρεῖται ἡ πώση τάσεως κατὰ μῆκος μιᾶς ἀντιστάσεως R, ὅπως δείχνει τὸ σχῆμα 28 β. Στὴν περίπτωση αὐτὴ ἡ μετρομένη μέση τιμὴ τῆς τάσεως δίνεται ἀπὸ τὴν σχέση

$$\bar{e}_0 = \bar{i} \cdot R \quad (15)$$

Ἡ ἀντίσταση R λέγεται ἀντίσταση ἀπαγωγῆς φορτίου ἢ ἀντίσταση φόρτου καὶ ἡ χρησιμοποιουμένη τιμὴ τῆς καθορίζεται ἀπὸ τὴν ἐσωτερικὴ ἀντίσταση τοῦ ἴδιου τοῦ μεταλλάκτη R_D . Στὴν πράξη, στὶς συνδεσμολογίες τῶν φωτομεταλλακτῶν, δύο περιπτώσεις ἐμφανίζουν ἐνδιαφέρον:

1) Ἐὰν ἡ ἐσωτερικὴ ἀντίσταση R_D εἶναι μεγάλη, ὅπως π.χ. στὶς φωτολυχνίες κενοῦ, ἡ τιμὴ R παίρνει τιμὲς $10^8 - 10^{12}$ Ω ὁπότε ἡ τάση \bar{e}_0 μπορεῖ νὰ μετρηθῆ μόνον μὲ ὄργανα ἐξαιρετικὰ ὑψηλῆς ἀντιστάσεως εἰσόδου ἢ μὲ παρεμβολὴ ἐνισχυτῶν μεγάλης ἀντιστάσεως εἰσόδου, ποῦ συνδέονται ὡς ἀκολουθηταὶ ἐνισχυταί.

2) Ἐὰν ἡ ἐσωτερικὴ ἀντίσταση R_D τοῦ μεταλλάκτη εἶναι σχετικὰ μικρὴ (ὅπως π.χ. στὰ φωτοκύτταρα CdS, Si, Ge), ἡ ἀντίσταση R μπορεῖ νὰ πάρῃ σχετικὰ χαμηλὲς τιμὲς.

γ) Ἀπαρίθμηση φωτονίων (Photon counting)

Ἐστω ὅτι ἔχουμε μία σειρὰ φωτονίων, τὰ ὁποῖα σὲ ἓνα φωτοπολλαπλασιαστὴ μὲ ἀντίσταση $R = \infty$ (ἀνοικτὸ κύκλωμα) θὰ φόρτιζαν τὴν χωρητικότητα C_D (χωρητικότητα τοῦ ἠλεκτροδίου τῆς ἀνόδου) κάθε φορὰ μὲ ἓνα στοιχειῶδες φορτίο q. Ἀναφερόμενοι στὸ σχῆμα 30α, ἡ τάση $e_{0(i)}$ σὲ κάθε χρονικὴ στιγμή μεταξὺ τοῦ χρονικοῦ διαστήματος $t=0$ καὶ $t=T_s$ ($T_s =$ ὁ χρόνος συλλογῆς ὁλοκλήρου τοῦ φορτίου q στὴν ἀνοδο) θὰ δίνεται ἀπὸ τὴν σχέση

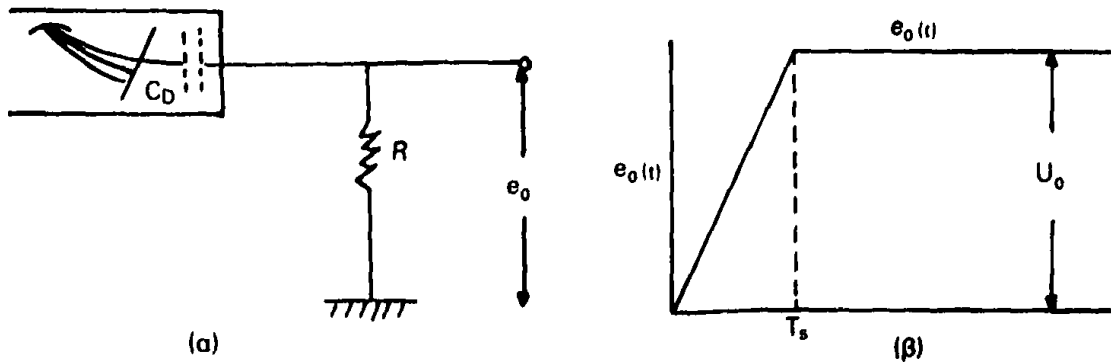
$$e_{0(i)} = U_0 \frac{t}{T_s} \quad (16)$$

ἐνῶ κατὰ τὸ χρονικὸ διάστημα μεταξὺ $t = T_s$ καὶ $t = \infty$ θὰ δίδεται ἀπὸ τὴν σχέση,



$$e_0(t) = U_0 \quad (17)$$

δηλ. η τάση στον πυκνωτή παραμένει σταθερά (έφ' ὅσον ὁ πυκνωτής δὲν ἐκφορτίζεται). Σχηματικά ἡ χρονικὴ μεταβολὴ τῆς e_0 δίνεται στὸ σχῆμα 30β



Σχ. 30 (α) συνδεσμολογία φωτοπολλαπλασιαστοῦ γιὰ μέτρηση τάσεως (β) χρονικὴ μεταβολὴ τῆς τάσεως e_0 γιὰ τιμὴ τῆς $R = \infty$

Γιὰ τὴν τιμὴ U_0 ἰσχύει καὶ ἡ σχέση

$$U_0 = \frac{q}{C_D} = \frac{I_0 T_s}{C_D} \quad (18)$$

Π.χ. ἐὰν τὸ φορτίο q ἀντιστοιχεῖ σὲ 10^6 ἠλεκτρόνια καὶ $C_D = 20\text{pf}$, ἡ τιμὴ τοῦ δυναμικοῦ θὰ εἶναι

$$U_0 = \frac{10^6 \times 1,6 \times 10^{-19}}{20 \times 10^{-12}} = 8 \text{ mV}$$

Ὁ χρόνος T_s λέγεται χρόνος ἀνόδου τῆς ὠθῆσεως.

Γιὰ πεπερασμένες τιμές τῆς ἀντιστάσεως R οἱ ἐξισώσεις, ποὺ δίνουν τὶς τιμές τοῦ $e_0(t)$ γιὰ τὰ διαστήματα $0-T_s$ καὶ $T_s - \infty$, θὰ εἶναι:

$$e_0 = U_0 \frac{T_d}{T_s} (1 - e^{-t/T_d}) \quad (19)$$

$$\text{καὶ} \quad e_0 = U_0 \frac{T_d}{T_s} (e^{-(t-T_s)/T_d} - e^{-t/T_d}) \quad (20)$$

ἀντιστοίχως. Τὸ μέγεθος $\tau_d = RC_D$ ἔχει διαστάσεις χρόνου καὶ λέγεται σταθερὰ χρόνου τοῦ RC - κυκλώματος. Τὴν μεγίστη τιμὴ τάσεως, U_m ,



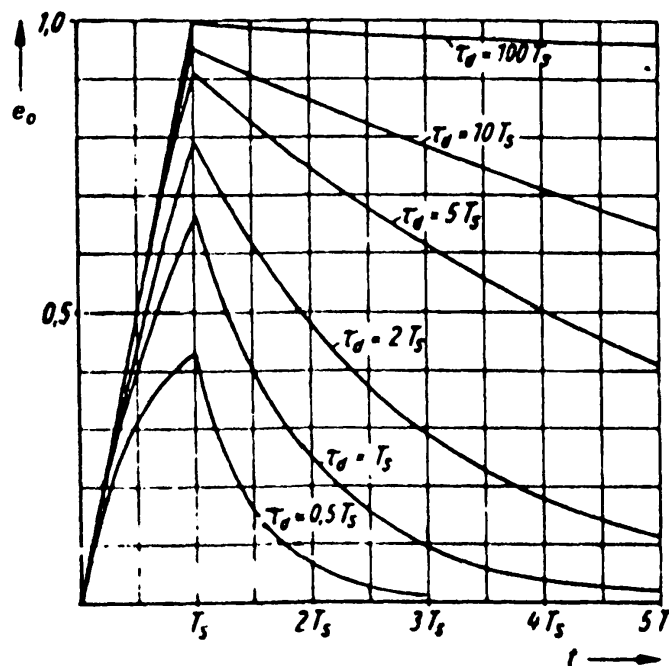
παίρνει το ηλεκτρικό σήμα σε χρόνο $t=T_s$ και η τιμή αυτή υπολογίζεται από τον τύπο

$$U_m = U_0 \frac{\tau_d}{T_s} (1 - e^{-\tau_d/T_s}) \quad (21)$$

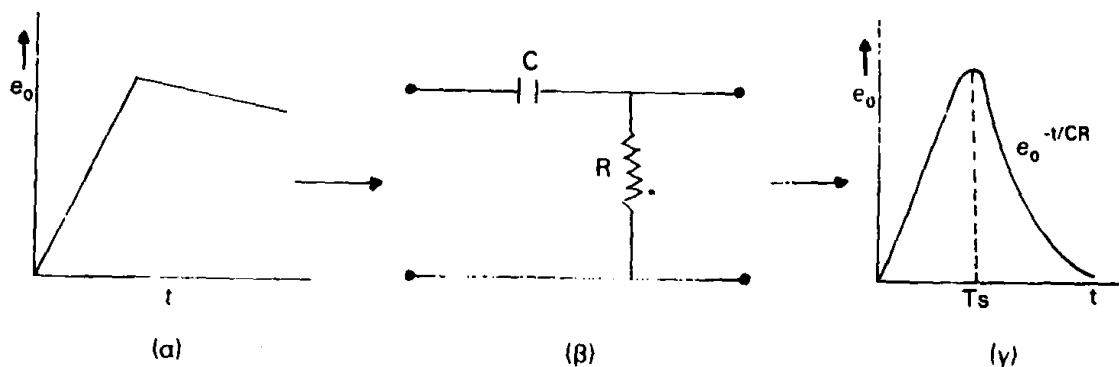
Το σχ. 31 δίνει την χρονική μεταβολή της τάσεως e_0 σύμφωνα με τις εξισώσεις (19) και (20) για διάφορες τιμές του λόγου τ_d/T_s . α) Για να πάρουμε σήμα υψηλής τάσεως πρέπει ο λόγος τ_d/T_s να κρατηθῆ ὑψηλός δηλ. για σταθερό χρόνο συλλογῆς τῶν φορτίων T_s ἢ σταθερά χρόνου τ_d πρέπει νὰ εἶναι μεγάλη.

β) Ἐὰν θέλουμε νὰ παρακολουθήσωμε καὶ νὰ ἀπαριθμήσωμε μεμονωμένα φωτόνια, πρέπει νὰ κρατήσωμε τὴ σταθερὰ χρόνου τ_d , μικρὴ, εἰς βάρους φυσικὰ τῆς μεγίστης τιμῆς U_m τοῦ σήματος.

Στὴν τελευταία περίπτωση γίνεται φανερό, ὅτι οἱ ηλεκτρικὲς ῥοές, ποὺ ἐμφανίζονται στὴν ἄνοδο μιᾶς φωτολυχνίας ἢ ἑνὸς φωτοπολλαπλασιαστοῦ, πρέπει νὰ διαμορφωθοῦν προκειμένου νὰ γίνῃ δυνατὴ ἡ ἀπαρίθμησή τους. Ἡ διαμόρφωση αὐτὴ γίνεται μὲ ἕνα δραστικὸ RC-κύκλωμα, τὸ ὁποῖο συνδέεται ἀμέσως μετὰ τὴν ἄνοδο τοῦ μεταλλάκτου καὶ ἀντιστοιχεῖ μὲ μίαν ἀμόρφωση τοῦ σήματος. Τὸ σήμα 32 δείχνει αὐτὴ τὴν διεργασία στὸ σήμα.



Σχ. 31 Ἐξάρτηση τῆς τάσεως ἐξόδου e_0 τοῦ φωτοπολλαπλασιαστοῦ συναρτήσει τοῦ χρόνου t , γιὰ διάφορους λόγους τ_d/T_s .



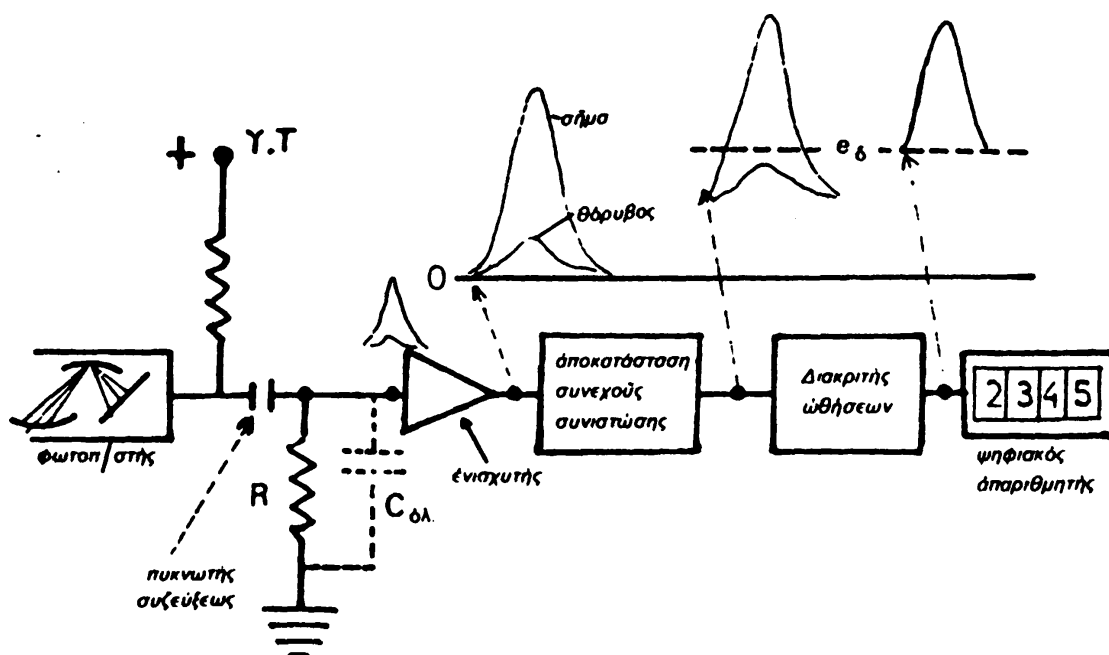
Σχ. 32 Διαφόριση ηλεκτρικής ώθησεως στην έξοδο άνιχνευτοῦ (α) Ὁθση στην έξοδο τοῦ μεταλλάκτου (β) Δραστικό κύκλωμα RC για τὴν διαφορίση (γ) Σχῆμα ηλεκτρικής ώθησεως μετὰ τὴν διαφορίση.

Ἡ τεχνικὴ τῆς ἀπαριθμήσεως φωτονίων εἶναι ἡ πιὸ εὐαίσθητη μέθοδος μετρήσεως φωτεινῆς ἀκτινοβολίας καὶ ἐπιτυγχάνει τὸν μεγαλύτερο λόγο S/N (λόγος μεγέθους σήματος πρὸς μέγεθος θορύβου). Ἡ μετρητικὴ διάταξη γιὰ τὴν ἐφαρμογὴ τῆς τεχνικῆς δείχνεται στὸ σχ. 33 καὶ περιλαμβάνει:

- 1) Τὸν φωτοπολλαπλασιαστή μετὰ τὸ τροφοδοτικὸ ὑψηλῆς τάσεως.
- 2) Τὸ RC κύκλωμα φόρτου στὸ ὁποῖο διαμορφώνονται οἱ ηλεκτρικὲς ώθησεις κατὰ τὸν τρόπο, ποὺ ἀναπτύχθηκε προηγουμένως.
- 3) τὸν ἐνισχυτὴ ἐναλλασσομένων σημάτων.
- 4) Τὴν διάταξη ἀποκαταστάσεως ἐπιπέδου τῆς συνεχοῦς συνιστώσεως τοῦ σήματος.
- 5) Τὸν διακριτὴ ώθησεων ὁ ὁποῖος ἐπιτρέπει τὸν ἀποκλεισμὸ τῶν μικρῶν παρασίτων θορύβων, ποὺ εἶναι μικρότερα ἀπὸ ἓνα ὕψος e_{δ} , ποὺ μπορεῖ νὰ καθορισθῆ ἐκ τῶν προτέρων.
- 6) Τὸν ψηφιακὸ ἀπαριθμητὴ. Ὅλες οἱ ώθησεις, ποὺ ξεπερνοῦν σὲ μέγεθος τὸ προκαθορισμένο ἐπίπεδο e_{δ} , ἀπαριθμοῦνται καὶ τὸ ἀποτέλεσμα δίνεται ὡς ρυθμὸς κρούσεων.

Στὴν έξοδο κάθε τμήματος τῆς ἀνωτέρω διατάξεως δίνεται ἡ μορφή τοῦ σήματος. Πρέπει νὰ σημειωθῆ, ὅτι ἡ χωρητικότης $C_{ολ}$ στὸ σχ. 33 κατὰ μῆκος τῆς ἀντιστάσεως R εἶναι τὸ ἄθροισμα τῆς χωρητικότητος εἰσόδου τοῦ ἐνισχυτοῦ C_{in} , τῆς χωρητικότητος ἐξόδου τοῦ φωτοπολλαπλασιαστοῦ C_d καὶ τῆς διαχύτου χωρητικότητος, ποὺ ὀφείλεται στὶς διάφορες συνδέσεις. Τὸ ἄθροισμα αὐτῶν τῶν χωρητικότητων εἶναι τῆς τάξεως τῶν 20-30 pF. Ἡ ἐκλογὴ τῆς ἀντιστάσεως R γίνεται μετὰ τὰ ἐξῆς δύο κριτήρια: 1) τὴν ταχύτητα ἀποκρίσεως ποὺ ἐπιθυμοῦμε καὶ 2) τὸν παράγοντα ἐνισχύσεως τοῦ ἐνισχυτοῦ. Ἐπειδὴ ἡ τιμὴ τῆς R ἐπιδρᾷ ἀντίθετα ἂν τὰ δύο παραπάνω κριτήρια, χρειάζεται ἡ ἐκλογὴ μιᾶς τιμῆς, ποὺ νὰ ἱκανοποιῆ καὶ τὰ δύο χαρακτηριστικὰ τῆς διατάξεως μετρήσεως φωτονίων.





Σχ. 33 Διαγραμματική παράσταση διάταξης άπαριθμήσεως φωτονίων.

Παράδειγμα έπιλογής R: Έπιθυμούμε ταχύτητα άποκρίσεως 10^{-4} sec και maximum ώθήσεως έξόδου φωτοπολλαπλασιαστού 10mV, πρὸς άποφυγή κορεσμού του ένισχυτού που άκολουθεί. Ποιά πρέπει να είναι ή τιμή τής R, ώστε να ίκανοποιή και τις δύο συνθήκες; Η χωρητικότητα $C_{ολ} = 30\text{pF}$

Λύση:

Πρέπει $RC < 10^{-4}$ sec, άρα

$$R < \frac{10^{-4}}{C} = \frac{10^{-4}\text{s}}{30 \times 10^{-12}\text{F}} = 3,3 \times 10^6 \Omega$$

Έπειδή ή ένταση του φωτορεύματος είναι περίπου $i = 10^{-7}$ A, ή αντίσταση των 3,3 MΩ θα έδινε σήμα $V = iR = 10^{-7} \times 3,3 \times 10^6 = 330$ mV. Το σήμα αυτό είναι πολύ μεγαλύτερο άπό τὸ μέγιστο σήμα (10mV), που μπορεί να ένισχυθῆ γραμμικά άπό τὸν ένισχυτή. Αυτό σημαίνει, ότι ή έπιλογή τής R θα γίνη με βάση τήν σχέση

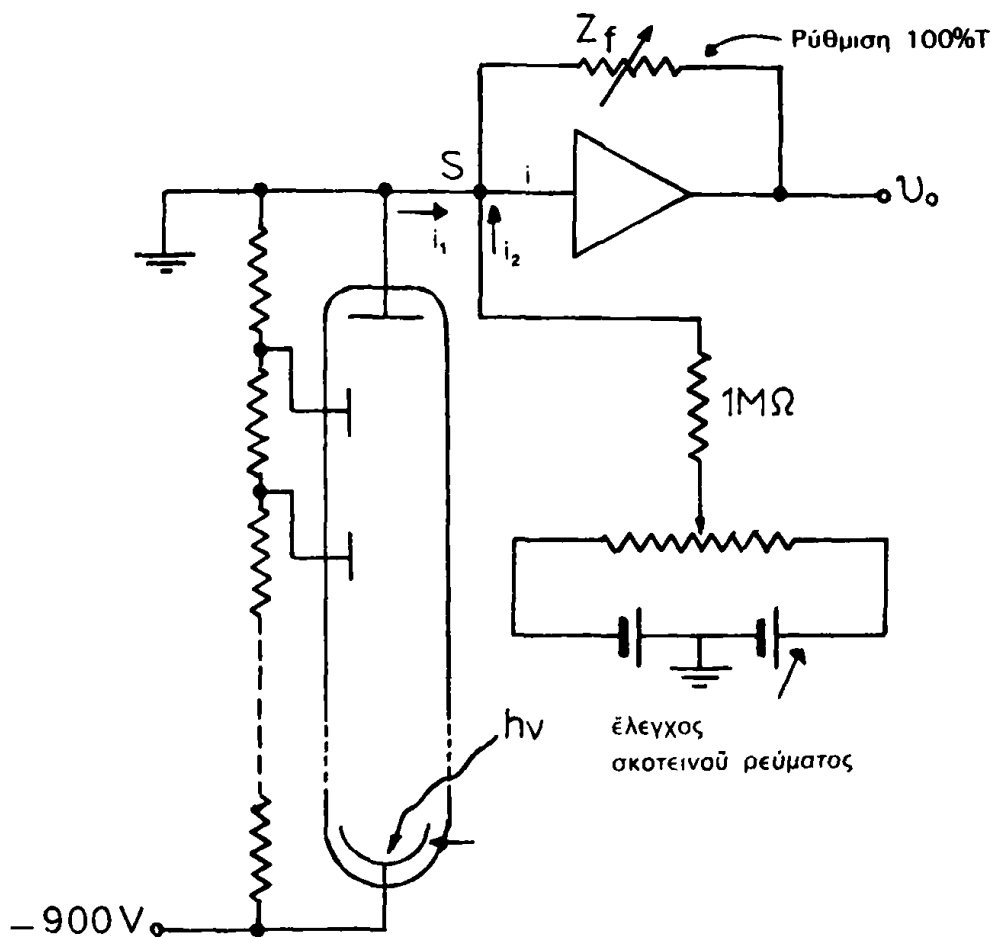
$$R < \frac{10 \times 10^{-3}\text{V}}{1 \times 10^{-7}\text{A}} = 1 \times 10^5 \Omega = 100\text{K}\Omega$$

Η άπαρίθμηση φωτονίων έφαρμόζεται στις φασματομετρικές μεθόδους, δ-

ταν ή ένταση τής ακτινοβολίας είναι χαμηλή, όποτε είναι δύσκολο να πάρουμε σωστές μετρήσεις με τις συνηθισμένες τεχνικές. Ίδιαίτερα χρησιμοποιείται στην φασματομετρία Raman. Επίσης ή άπαρίθμηση φωτονίων μπορεί να εφαρμοσθή σε όλες τις τεχνικές, όπου χρησιμοποιείται φωτοπολλαπλασιαστής δηλ. φασματοφωτομετρία άπορροφήσεως, έκπομπής, άνακλάσεως, φθορισμού κ.λ.π. Μεγάλη εφαρμογή βρίσκει ή τεχνική στην μέτρηση ραδιενεργών παρασκευασμάτων, όπου με τή χρήση φθοριστών οι ακτινοβολίες α, β ή γ μετατρέπονται σε σπινθηρισμούς, οι όποιοι άπαριθμούνται.

Κλείνομε τό κεφάλαιο τών όπτικων μεταλλακτων παραθέτοντας ένα άπλοποιημένο κύκλωμα συνδεσμολογίας φωτοπολλαπλασιαστού, όπως έμφανίζεται σε ένα συνηθισμένο φασματοφωτόμετρο.

Τό σχήμα 34 παριστάνει μιá τέτοια συνδεσμολογία, με τήν όποία είναι δυνατόν να μετρήσουμε φωτορεύμα. Τό σκοτεινό ρεύμα του φωτοπολλαπλασιαστού έξουδετεροϋται με ένα αντίθετο ρεύμα, που φθάνει στο σημείο S



Σχ. 34 Κύκλωμα τελεστικού ενισχυτοϋ με διάταξη έλέγχου σκοτεινού ρεύματος για τήν μέτρηση φωτορεύματος.



ἀπὸ μίᾱ πηγὴ σὲ συνδυασμὸ μὲ ἓνα ποτενσιόμετρο. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπο ρυθμίζεται τὸ μηδέν τοῦ ὄργανου, ὅταν ὁ φωτοπολλαπλασιαστὴς δὲν «βλέπει» φῶς. Τὸ ρεῦμα στὴν ἐξοδὸ τοῦ ἐνισχυτοῦ ρεύματος, ποῦ δίνεται ἀπὸ τὴν σχέση

$$U_0 = -i \cdot Z_f.$$

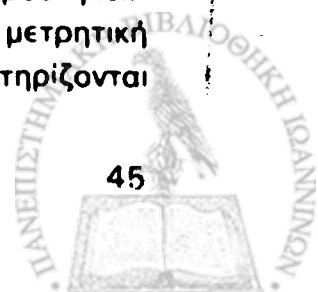
Θὰ εἶναι στὴν τελευταία περίπτωση ἴσο μὲ τὸ μηδέν, διότι τὸ ρεῦμα i θὰ εἶναι ἴσον μὲ μηδέν ($i_1 = -i_2$). Τὸ 100% T τοῦ ὄργανου μπορεῖ νὰ ρυθμισθῆ μὲ μεταβολὴ τῆς τιμῆς τῆς ἀντιστάσεως Z_f . Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπο ἐλέγχεται καὶ ἡ εὐαισθησία τῆς διατάξεως.

II.2Γ Ἡλεκτροχημικοὶ μεταλλάκται

α. Εἰσαγωγή. Ὅπως ἔχουμε ἐκθέσει μέχρι τώρα, οἱ μεταλλάκται μετατρέπουν μίᾱ πληροφορία τῆς φυσικῆς περιοχῆς σὲ ἠλεκτρικὸ σῆμα. Αὐτὸ γίνεται ἄλλοτε σὲ ἓνα καὶ ἄλλοτε σὲ περισσότερα στάδια, ἀφοῦ δηλαδὴ γίνονται μίᾱ ἢ καὶ περισσότερες ἐνδοπεριοχικὲς μεταβολές μέσα στὴν φυσικὴ περιοχὴ. Ὑπάρχει ὅμως μίᾱ κατηγορία μεταλλακτῶν ποῦ μετατρέπουν κατ' ἐὺθειαν χημικὴ πληροφορία σὲ ἠλεκτρικὸ σῆμα. Ἡ κατηγορία αὐτὴ περιλαμβάνει τοὺς ἠλεκτροχημικοὺς μεταλλάκτες. Οἱ σπουδαιότεροι ἀπὸ τοὺς ἠλεκτροχημικοὺς μεταλλάκτες εἶναι τὰ ἐκλεκτικὰ ἠλεκτρόδια ἰόντων, τὰ ὁποῖα ἀποκρίνονται σὲ ἐνεργότητα διαφόρων ἰόντων σὲ διαλύματα. Ἄλλοι ἠλεκτροχημικοὶ μεταλλάκται ἀποκρίνονται στὴν ἰκανότητα διαλυμάτων ἠλεκτρολυτῶν νὰ ἀγουν τὸν ἠλεκτρισμὸ. Τὸ σταγονικὸ ἠλεκτρόδιο ὑδραργύρου εἶναι ἓνας μεταλλάκτης, ὁ ὁποῖος χρησιμεύει γιὰ τὴν μελέτη τῶν χαρακτηριστικῶν δυναμικοῦ - ρεύματος ἑνὸς διαλύματος, ποῦ μποροῦν νὰ δώσουν ποιοτικὰ καὶ ποσοτικὰ δεδομένα γιὰ ἓνα διάλυμα.

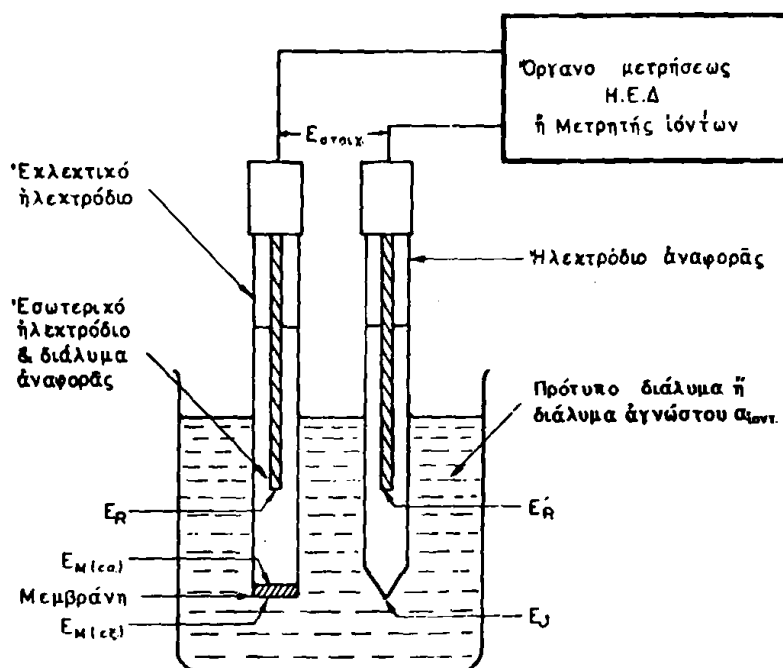
Τὰ ἠλεκτρόδια λευκοχρύσου, ποῦ χρησιμοποιοῦνται σὲ συνδυασμὸ μὲ ἓνα ἠλεκτρόδιο ἀναφορᾶς γιὰ τὴ μέτρηση δυναμικῶν ὀξειδοαναγωγῆς διαφόρων διαλυμάτων, ὅπως καὶ τὸ ἠλεκτρόδιο ὀξυγόνου, εἶναι μεταλλάκται, ποῦ ἀνήκουν ἐπίσης στὴν κατηγορία τῶν ἠλεκτροχημικῶν μεταλλακτῶν.

Ἐκλεκτικὰ ἠλεκτρόδια ἰόντων. Ἡ συγκέντρωση (ὀρθότερα ἡ ἐνεργότητα a) τῶν ἰόντων σ' ἓνα διάλυμα μπορεῖ νὰ προσδιορισθῆ μετρῶντας τὸ δυναμικὸ, ποῦ ἀναπτύσσεται μεταξὺ ἑνὸς ἠλεκτροδίου, ποῦ ἀποκρίνεται ἐκλεκτικὰ στὸ ὑπὸ προσδιορισμὸν ἰόν, καὶ ἑνὸς δευτέρου ἠλεκτροδίου ποῦ χρησιμεύει γιὰ ἠλεκτρόδιο ἀναφορᾶς. Μία τέτοια μετρητικὴ διάταξη δείχνει τὸ σχ. 35. Τὰ ἐκλεκτικὰ ἠλεκτρόδια ἰόντων χαρακτηρίζονται



καί σάν ἐκλεκτικά ἠλεκτρόδια μεμβράνης, διότι ἡ λειτουργία τους στηρίζεται στήν εἰδική ἠλεκτροχημική συμπεριφορά ὠρισμένων κατηγοριῶν μεμβρανῶν, πού χρησιμοποιοῦνται γιά τήν κατασκευή τους.

Ἄνεξάρτητα ἀπό τήν συστηματική κατάταξη τῶν διαφόρων μεμβρανῶν πού χρησιμοποιοῦνται γιά τήν κατασκευή ἐκλεκτικῶν ἠλεκτροδίων, οἱ μηχανισμοί λειτουργίας τους εἶναι σχεδόν οἱ ἴδιοι καί περιγράφονται μέ φαινόμενα ἰονανταλλαγῆς καί διαχύσεως μεταξύ διαφορετικῶν φάσεων.



Σχ. 35 Διάταξη μετρήσεως Η.Ε.Δ. ἐκλεκτικοῦ ἠλεκτροδίου ἰόντων.

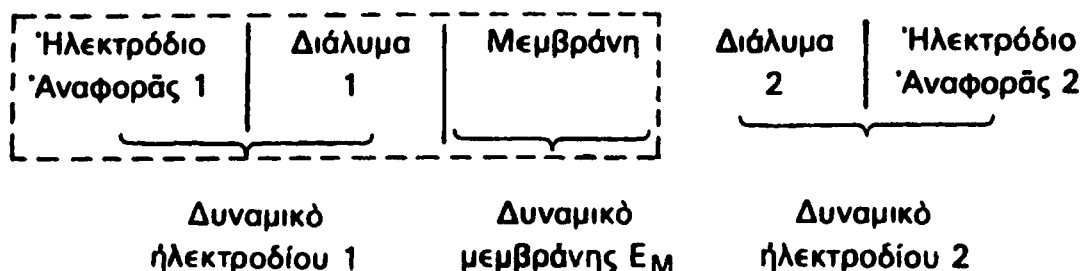
Στήν κατηγορία τῶν ἐκλεκτικῶν ἠλεκτροδίων περιλαμβάνεται καί τὸ πρῶτο ἠλεκτρόδιο ἰόντων, πού χρησιμοποιήθηκε γιά προσδιορισμὸ ἐνεργότητος ἰόντων, τὸ ἠλεκτρόδιο ὑάλου.

Ἡ λειτουργία ὁποιοῦδήποτε ἠλεκτροδίου βασίζεται στήν ἴδια πάντοτε ἀρχή: Σὲ μιά λεπτή μεμβράνη κατασκευασμένη ἀπὸ κατάλληλο ὑλικὸ ἀναπτύσσεται δυναμικὸ, πού ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὶς ἐνεργότητες ἑνὸς ἰόντος, πού βρίσκεται σὲ δύο διαλύματα, τὰ ὁποῖα διαχωρίζει ἡ μεμβράνη.

Τὸ δυναμικὸ τῆς μεμβράνης δὲν εἶναι δυνατόν νὰ μετρηθῆ ἄμεσα, ἀλλὰ μπορεῖ νὰ ὑπολογισθῆ ἔμμεσα, ἀφοῦ μετρηθῆ ἡ Η.Ε.Δ. τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου, πού προκύπτει ἀπὸ τὴν διαφορά συγκεντρώσεων. Ἐνα τέτοιο γαλβανικὸ στοιχεῖο, ὅπου φαίνονται καί τὰ ἐπὶ μέρους δυναμικά, πού συνιστοῦν τὴν τελικὴ Η.Ε.Δ. τοῦ στοιχείου, παριστάνουμε συνήθως ὡς ἑξῆς:



ΕΚΛΕΚΤΙΚΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ



Το δυναμικό του ένδεικτικού εκλεκτικού ηλεκτροδίου μετρείται πάντοτε ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, όπως δείχνει το σχήμα 35. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς E_R είναι ανεξάρτητο από τη σύσταση του μετρομένου διαλύματος. Εκτός αυτού όμως υπάρχει και ένα μικρό δυναμικό επαφής ή όπως λέγεται *δυναμικό υγρής συνδέσεως* (liquid junction potential) E_j , το οποίο μπορεί να μεταβάλλεται με τη συγκέντρωση του μετρομένου διαλύματος. Έτσι το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου δίνεται από την εξίσωση (22).

$$E_{\text{στοιχ}} = E_M + E_R + E_j \quad (22)$$

Έφ' όσον τα διαλύματα 1 και 2 αναφέρονται στον ίδιο ηλεκτρολύτη ΑΥ και διαφέρουν μόνον στις ενεργότητες a_A' και a_A'' , το δυναμικό E_M της μεμβράνης θα δίδεται από την γνωστή εξίσωση του Nernst,

$$E_M = \frac{2,303 RT}{z_A \cdot F} \cdot \log \frac{a_A'}{a_A''} \quad (23)$$

όπου a_A' και a_A'' είναι οι ενεργότητες ($a_A' < a_A''$) του κατιόντος Α στα διαλύματα 1 και 2 αντίστοιχως, z_A το σθένος του ιόντος Α, R ή παγκόσμιος σταθερά των αερίων ($8,314 \text{ V.Cb. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T ή απόλυτος θερμοκρασία και F ή σταθερά του Faraday (96487 Cb.eq^{-1}).

Η εξίσωση (23) αναφέρεται σε κατιονανταλλακτική μεμβράνη. Στην περίπτωση ανιονανταλλακτικής μεμβράνης το δυναμικό E_M δίδεται από ανάλογη εξίσωση

$$E_M = \frac{2,303 RT}{z_Y \cdot F} \cdot \log \frac{a_Y'}{a_Y''} \quad (24)$$

Ηλεκτρόδια μεμβράνης, κατά το σχήμα που περιγράψαμε πιο πάνω είναι



δυνατόν νά κατασκευασθοῦν γιά ὄλα σχεδόν τὰ ἰόντα. Τὰ ἠλεκτρόδια αὐτά παρουσιάζουν τὸ σοβαρὸ μειονέκτημα, ὅτι δέν μποροῦν νά διαφοροποιήσουν τὴν συμπεριφορά τους ὡς πρὸς διαφορετικὰ ἰόντα. Λόγω ἀκριβῶς τοῦ περιορισμένου ἀριθμοῦ ἐξειδικευμένων μεμβρανῶν, ὡς πρὸς τὰ ἰόντα, ὁ ἀριθμὸς ἠλεκτροδίων μεμβράνης, ποὺ ἔχουν χρησιμοποιηθῆ στὴν πράξη, εἶναι ἐπίσης περιορισμένος.

Ἄναφερόμενοι στὶς ἐξισώσεις (23) καὶ (24) καὶ ἐφ' ὅσον ἡ ἐνεργότητα τοῦ διαλύματος 1 εἶναι σταθερὴ καὶ γνωστὴ, παίρνομε τὶς νέες σχέσεις

$$E = E^0 + \frac{2,303 RT}{z \cdot F} \cdot \log a_{\text{κατιόντος}} \quad (25)$$

$$E = E^0 - \frac{2,303 RT}{z \cdot F} \cdot \log a_{\text{ἀνιόντος}} \quad (26)$$

ἢ γενικώτερα

$$E = E^0 \pm \frac{2,303 RT}{z \cdot F} \cdot \log a \quad (27)$$

ὅπου a ἡ ἐνεργότητα τοῦ ἰόντος, z τὸ φορτίο ἰόντος καὶ E^0 τὸ σταθερὸ δυναμικό, ποὺ ὀρίζεται ἀπὸ τὸ ἄθροισμα τοῦ σταθεροῦ δυναμικοῦ μεταξὺ τοῦ ἐσωτερικοῦ διαλύματος ἐσωτερικοῦ ἠλεκτροδίου ἀναφορᾶς καὶ τοῦ σταθεροῦ δυναμικοῦ τοῦ ἐξωτερικοῦ ἠλεκτροδίου ἀναφορᾶς ($E_{M(\text{εσ})}$, $E_{M(\text{εξ})}$).

Ὅπως παρατηροῦμε στὴν ἐξίσωση (27) τὸ τελικὸ δυναμικὸ E ἐνὸς στοιχείου σχετίζεται ἐκθετικὰ μὲ τὴν ἐνεργότητα a τοῦ προσδιοριζομένου στοῦ διάλυμα ἰόντος. Ἡ ἐξίσωση λοιπὸν τῶν ἐκλεκτικῶν ἠλεκτροδίων μπορεῖ νά γραφῆ ὡς

$$E = A + BT \log a \quad (28)$$

ὅπου A καὶ B εἶναι σταθερές καὶ T ἡ ἀπόλυτη θερμοκρασία. Ἡ σχέση (28), ὅταν παρασταθῆ σὲ ἡμιλογαριθμικὸ χάρτη, δίδει τὴν καμπύλη ἀναφορᾶς $E = f(\log a)$ τοῦ ἐκλεκτικοῦ ἠλεκτροδίου, ἡ ὁποία εἶναι εὐθεία γραμμὴ γιὰ τὴν περιοχὴ, ποὺ ἰσχύει ἡ σχέση (28) γιὰ τὸ ἠλεκτρόδιο. Ἡ κλίση τῆς εὐθείας

$$\left(BT = \frac{2,303 RT}{z \cdot F} \right)$$

ἰσοῦται μὲ 29,58 mV γιὰ τὰ δισθενῆ ἰόντα ($z=2$) καὶ 59,16 mV γιὰ τὰ μονοθενῆ ($z=1$) στοὺς 25°C.



Τύποι ηλεκτροδίων. Οι κυριώτεροι τύποι ηλεκτροδίων είναι οι έξι: 1) Ήλεκτρόδια ύαλου 2) Ήλεκτρόδια στερεάς καταστάσεως 3) Ήλεκτρόδια έτερογενούς μεμβράνης 4) Ήλεκτρόδια ύγρου Ιονανταλλάκτου 5) Ήλεκτρόδια ένζύμων και 6) Ήλεκτρόδια αερίων.

β. Ήλεκτρόδια ύαλου

Τα ήλεκτρόδια ύαλου αποτελούνται από λεπτή ύάλινη μεμβράνη, ή όποια αναλόγως τής συστάσεώς της έμφανίζει έκλεκτικότητα ως προς διάφορα μονοσθενή κατιόντα, όπως H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , Ag^+ , κ.ά. Τό πάχος τής μεμβράνης είναι περίπου 50 μm και ή αντίστασή της (ήλεκτρική) είναι τής τάξεως 10^8 έως $10^9 \Omega$.

Ή χημική σύνθεση τής μεμβράνης ποικίλλει αναλόγως τής έπιθυμητής έκλεκτικότητας. Τό συστατικό μέ τήν μεγαλύτερη αναλογία είναι τό SiO_2 . Άλλα όξειδια πού υπάρχουν στήν μεμβράνη είναι τού τύπου M_2O και RO ή R_2O_3 , όπου τό M παριστάνει άλκάλια και τό R δισθενή (Ca) ή τρισθενή (Al ή B) μέταλλα. Ή παρουσία Al_2O_3 στήν ύάλινη μεμβράνη τήν κάνει περισσότερο έκλεκτική για τα ίόντα τών άλκαλίων παρά για τα H^+ . Ή σύσταση μεμβρανών για τήν κατασκευή ήλεκτροδίων ύαλου για μέτρηση pH είναι $Na_2O - CaO - SiO_2$.

Τό δυναμικό E τού ήλεκτροδίου ύαλου δίνεται από τήν σχέση,

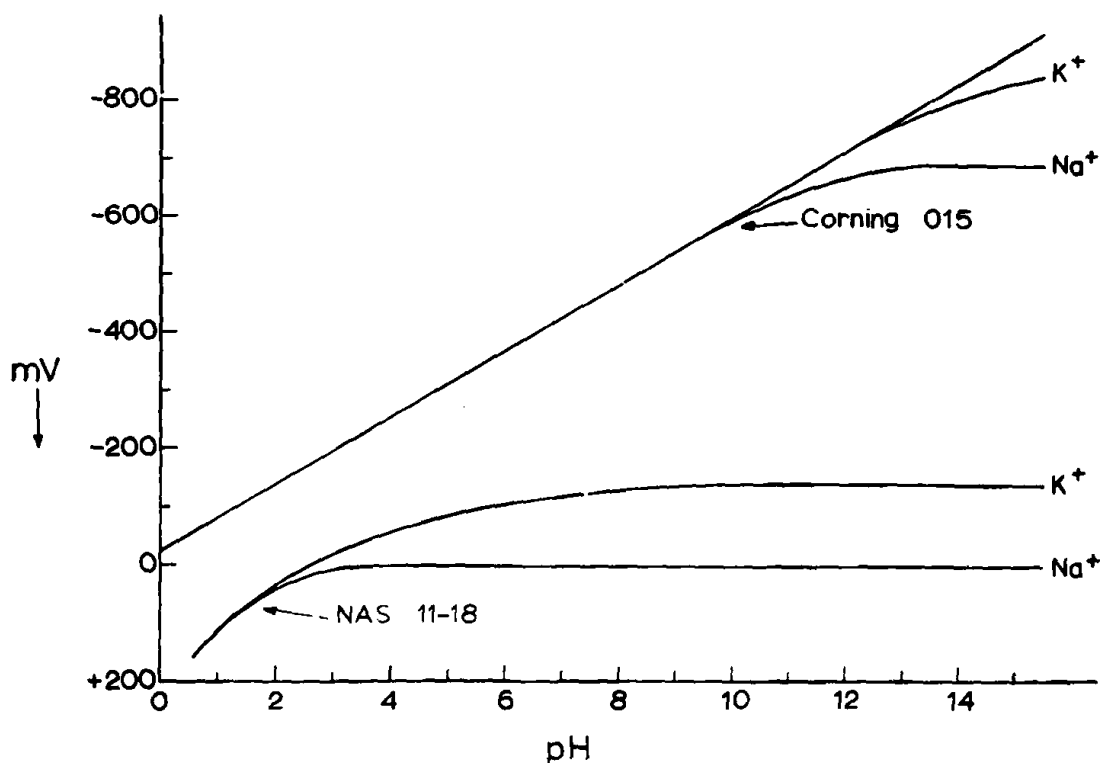
$$E = A - BT \cdot pH \quad (29)$$

Τό δυναμικό τού ήλεκτροδίου ύαλου είναι αποτέλεσμα ενός πολυπλόκου μηχανισμού και οι σπουδαιότερες συνιστώσες του είναι: α) ένα δυναμικό Ιονανταλλαγής στις έπιφάνειες (έσωτερική και έξωτερική) έπαφής ύαλου διαλυμάτων και β) ένα δυναμικό διαχύσεως Ιόντων στήν μεμβράνη. Σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας τό δυναμικό διαχύσεως είναι άμελητέο και μόνον τό δυναμικό Ιονανταλλαγής έπηρεάζεται από τή συγκέντρωση τών H^+ .

Κατά τήν έξίσωση (29) τό δυναμικό E είναι γραμμική συνάρτηση τού pH και όταν τό pH μεταβάλλεται κατά μία μονάδα, τό E μεταβάλλεται κατά 59,16 mV (στούς $25^\circ C$).

Τό σχ. 36 παριστάνει τήν καμπύλη άποκρίσεως διαφόρων τύπων ήλεκτροδίων ύαλου συναρτήσεως τού pH .

Όπως παρατηρούμε στο σχ. 36, ή άπόκριση τών δύο τύπων τών ήλεκτροδίων ύαλου H^+ παρουσία $0,1M Na^+$ και K^+ είναι διαφορετική. Ό τύπος τής μεμβράνης Corning 015 έχει κανονική άπόκριση *Nernst*, ως προς τα H^+ μέχρι τό $pH = 11$, αλλά άποκλίνει από τήν σχέση (29) για μεγαλύτερες τιμές τού pH . Τό σφάλμα τού pH πάνω από τήν τιμή 11 λέγεται $\alpha \lambda \kappa \alpha \lambda \iota -$



Σχ. 36 Καμπύλη απόκρισεως ενός ηλεκτροδίου ύαλου εκλεκτικού ως προς Ιόντα H^+ (Corning 015) και ενός εκλεκτικού, ως προς Na^+ ηλεκτροδίου ύαλου (NAS 11-18) σε διάλυμα 0.1 M του αντίστοιχού κατιόντος. Ο συμβολισμός NAS 11-18 σημαίνει την έξιη σύνθεση: $Na_2O = 11\%$, $Al_2O_3 = 18,0\%$ και $SiO_2 = (100-29)\%$. Ο τύπος Corning 015 δέν περιέχει Al_2O_3 .

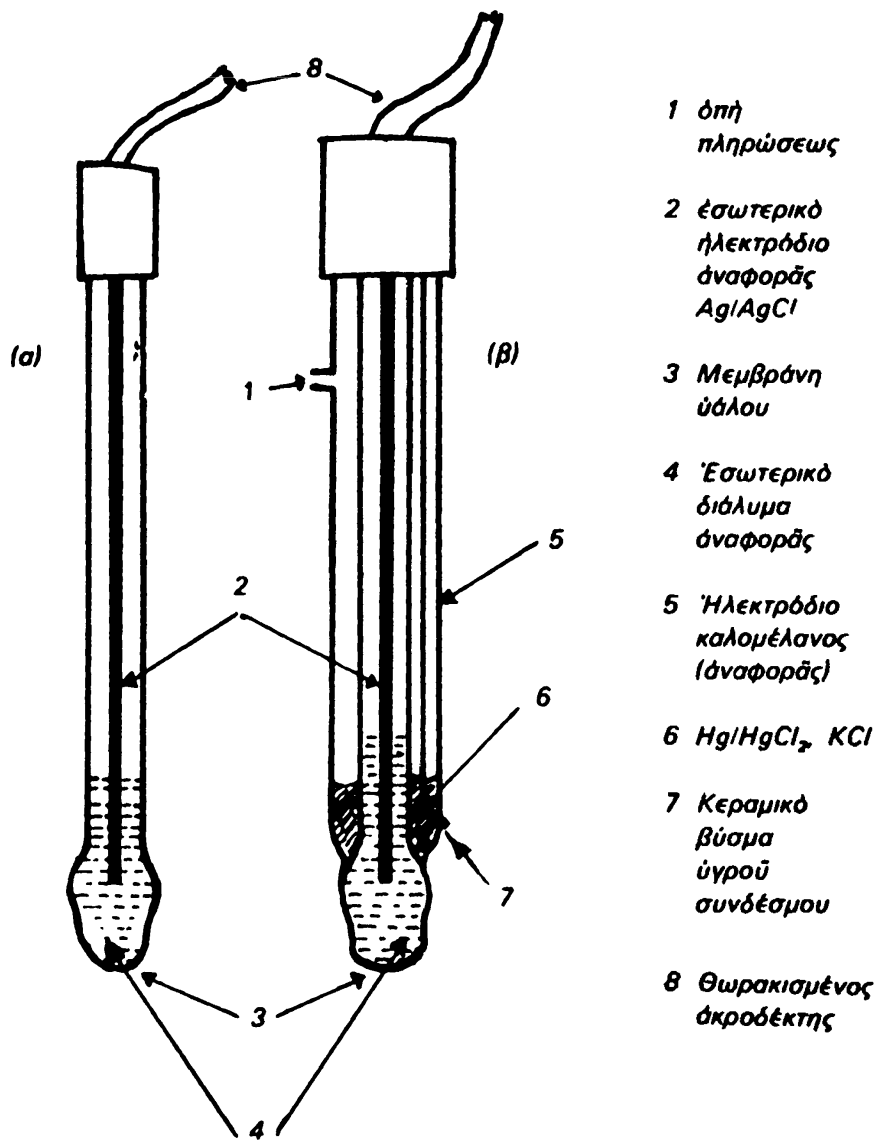
κ ό σ φ ά λ μ α και όφείλεται στην απόκριση του ηλεκτροδίου στα κατιόντα Na^+ και K^+ στην περιοχή αυτή του pH.

Τò σχ. 37 τέλος δείχνει, πώς είναι κατασκευασμένο στην πράξη ένα ηλεκτρόδιο ύαλου.

Ή εύαισθητη στο pH μεμβράνη ύαλου είναι συγκολλημένη στο κάτω άκρο ενός ύαλινου παχύτοιχου σωλήνα. Ο σωλήνας περιέχει ένα διάλυμα (έσωτερικό) σταθερού pH, συνήθως 0,1 F υδροχλωρικού όξεος. Όπως φαίνεται στο σχήμα 37, τò έσωτερικό ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι ένα ηλεκτρόδιο Ag-AgCl.

Σ ύ σ τ α σ η ύ α λ ί ν ω ν μ ε μ β ρ α ν ώ ν .

Για να δίνει μια ύαλινη μεμβράνη απόκριση σύμφωνα με την έξίσωση (29) πρέπει να έχει ώρισμένες προδιαγραφές ως προς την σύστασή της. Συστηματική έρευνα πάνω στο θέμα αυτό έδειξε, ότι για την μέτρηση έ-

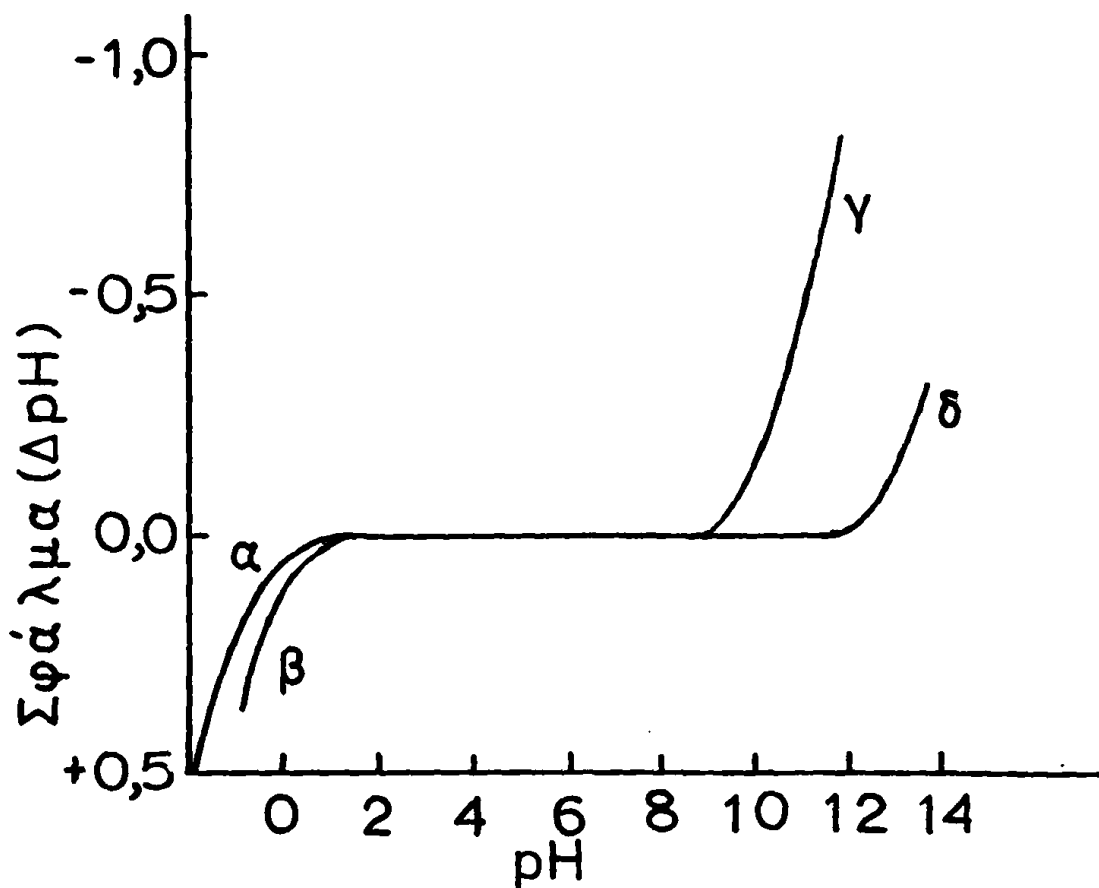


Σχ. 37 Αντιπροσωπευτικοί τύποι ηλεκτροδίου ύαλου για την μέτρηση του pH. (α) ύαλου (β) συνδυασμού ύαλου-καλομέλανος

νεργότητας κατιόντων ύδρογόνου πρέπει να χρησιμοποιηθῆ μεμβράνη διαφορετικής χημικής συστάσεως ἀπ' ὅτι για τὴν μέτρηση διαφόρων κατιόντων (K^+ , Na^+ , Li^+ , Ag^+ κ.λ.π.), τὰ ὁποῖα μποροῦν ἐπίσης νὰ μετρηθοῦν με ηλεκτρόδια ύαλου. Για πολλὰ χρόνια ὁ τύπος ύαλου 015 τῆς Corning με σύσταση 22% Na_2O , 6% CaO καὶ 72% SiO_2 χρησιμοποιήθηκε γιὰ κατασκευή μεμβρανῶν εὐαίσθητων καὶ ἐκλεκτικῶν στὰ κατιόντα H^+ . Ἡ περιοχή pH, ποὺ μπορεῖ νὰ μετρηθῆ με μεμβράνες τῆς πιὸ πάνω συστάσεως, εἶναι περίπου 1 μέχρι 9. Για pH μεγαλύτερα ἀπὸ 9 ἡ μεμβράνη αὐτὴ δείχνει ἀ-

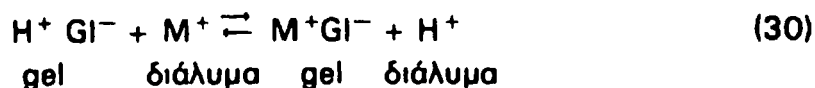
πόκριση στα κατιόντα νατρίου (Na^+) και σ' άλλα μονοσθενή κατιόντα. Το σχήμα 38 δείχνει το σφάλμα, που εμφανίζεται για συγκέντρωση Na^+ 1 M και μεταβαλλόμενο pH. Το σφάλμα είναι αρνητικό, που σημαίνει ότι το ηλεκτρόδιο αποκρίνεται εκτός από τα H^+ και στα Na^+ .

Όλα τα μονοσθενή ιόντα στην πράξη προκαλούν αλκαλικό σφάλμα και παρεμποδίζουν τον προσδιορισμό του pH. Το μέγεθος του σφάλματος εξαρτάται από το μεταλλικό ιόν και από τη σύσταση της μεμβράνης.



Σχ. 38 Άλκαλικό σφάλμα και σφάλμα όξεος για ηλεκτρόδια ύαλου διαφόρων τύπων. (α) Τύπος 015 Corning, H_2SO_4 , (β) Τύπος 015 Corning, HCl , (γ) Τύπος 015 Corning, 1N Na^+ (δ) Τύπος E Beckman, 1N Na^+

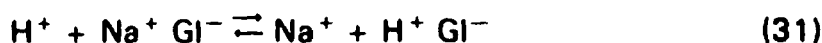
Το αλκαλικό σφάλμα εξηγείται, αν παραδεχθούμε μια ισορροπία ανταλλαγής μεταξύ των H^+ που βρίσκονται στην επιφάνεια της μεμβράνης και των μονοσθενών κατιόντων στο διάλυμα.



Τὸ ἀλκαλικὸ σφάλμα μειώνεται σημαντικὰ μὲ τὴν ἀντικατάσταση τοῦ Na στὶς ὑάλινες μεμβράνες μὲ Li. Τέτοια μεμβράνη π.χ. μὲ πολὺ μικρὸ ἀλκαλικὸ σφάλμα εἶναι ἡ μεμβράνη τύπου E τῆς Beckman (καμπύλη δ στὸ σχῆμα 38).

Ὑδροσκοπικότητα τῆς μεμβράνης ὑάλου.

Γιὰ νὰ ἀποκρίνεται μιὰ ὑάλινη μεμβράνη σωστὰ στὴν ἐνεργότητα τῶν H^+ πρέπει νὰ εἶναι ἐφυδατωμένη. Ὁ μηχανισμὸς τῆς ἐφυδατώσεως μιᾶς μεμβράνης εἶναι ἡ ἀνταλλαγή κατιόντων μετάλλων τῆς μεμβράνης μὲ κατιόντα H^+



Μὴ ὑδροσκοπικὰ γυαλιὰ εἶναι ἀκατάλληλα γιὰ τὴν κατασκευὴ μεμβρανῶν. Αὐτὸς εἶναι ὁ λόγος, ποὺ ἠλεκτρόδια ὑάλου (ἀκόμη καὶ τῶν τύπων O15 Corning καὶ τύπου E Beckman) δὲν ἀποκρίνονται σωστὰ σὲ H^+ μετὰ ἀπὸ μακρόχρονη ἀποθήκευσή τους ἔξω ἀπὸ ὑδατικά διαλύματα.

Τὸ H_2O ποὺ προσροφᾷ μιὰ ὑάλινη μεμβράνη εἶναι περίπου 50 mg σὲ ἓνα cm^3 γυαλιοῦ. Ἐπειδὴ ἡ σταθερὰ ἰσορροπία γιὰ τὴν ἀντίδραση (31) εἶναι μεγάλη, ἡ ἐπιφάνεια τῆς μεμβράνης μετὰ τὴν ἐφυδάτωσή της ἀποτελεῖται σὲ μεγάλο βάθος ἀπὸ πυριτικὸ ὄξύ ($\text{H}^+ \text{GI}^-$). Μὲ τὴν παρουσία ὁμως ἰσχυρῶν ἀλκαλικῶν διαλυμάτων σημαντικὸς ἀριθμὸς τῶν H^+ ἀντικαθίσταται ἀπὸ M^+ μὲ ἀποτέλεσμα νὰ ἐμφανισθῇ τὸ ἀλκαλικὸ σφάλμα. Ἡ ἐκλεκτικότης τῆς μεμβράνης στὰ H^+ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ βάθος τῶν στρωμάτων gel τῆς μεμβράνης.

Τὸ πάχος μιᾶς μεμβράνης στὰ ἠλεκτρόδια ὑάλου κυμαίνεται μεταξὺ 0,03 καὶ 0,1 mm, ἐνῶ ἡ ἠλεκτρικὴ τῆς ἀντίσταση εἶναι τῆς τάξεως τῶν 50–500 MΩ. Τὸ πρόβλημα τῆς μετρήσεως τοῦ δυναμικοῦ Nernst σὲ γαλβανικὰ στοιχεῖα μὲ τόσο μεγάλη ἐσωτερικὴ ἀντίσταση θὰ ἐξετασθῇ σὲ ἄλλο σημεῖο.

Ὅπως φαίνεται στὸ σχῆμα 38 ἐκτὸς ἀπὸ τὸ ἀλκαλικὸ σφάλμα ὑπάρχει καὶ ἓνα σφάλμα ὀξέος στὰ ἠλεκτρόδια ὑάλου. Συνέπεια αὐτοῦ τοῦ σφάλματος εἶναι, ὅτι οἱ τιμές τοῦ pH στὴν περιοχὴ τιμῶν μικροτέρων τοῦ 1 βρίσκονται μεγαλύτερες. Ἡ αἰτία γιὰ τὴν ἐμφάνιση τοῦ σφάλματος ὀξέος δὲν εἶναι γνωστὴ καὶ ἐξαρτᾶται ἀπὸ διαφόρους παράγοντες. Τὸ σφάλμα αὐτὸ δὲν εἶναι πάντοτε ἐπαναλήψιμο.

Έχουμε τονίσει, ότι ή ύπαρξη ποσοτήτων Al_2O_3 ή και B_2O_3 ευαίσθητοποιεί τις ύάλινες μεμβράνες, ώστε να άποκρίνονται και σε άλλα μονοσθενή κατιόντα μετάλλων. Όπως δείχνει ό παρακάτω πίνακας, μερικές άπό τις ύάλινες μεμβράνες έχουν άρκετή έκλεκτικότητα σε διάφορα κατιόντα όπως τα Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ και Ag^+

Πίνακας: Ίδιότητες μερικων ύάλινων μεμβρανων, που άποκρίνονται σε κατιόντα μετάλλων.

Κατιόν στο όποιο άνταποκρίνεται	Σύσταση %	Συντελεστής έκλεκτικότητας $K_{M,N}$	Παρατηρήσεις
Li^+	15 Li_2O 25 Al_2O_3 60 SiO_2	$K_{Li^+}, Na^+ = 3$ $K_{Li^+}, K^+ > 1000$	Κατάλληλη για προσδιορισμό Li^+ παρουσία H^+ και Na^+
Na^+	11 Na_2O 18 Al_2O_3 71 SiO_2	$K_{Na^+}, K^+ = 2800$ (PH = 11) $K_{Na^+}, K^+ = 300$ (PH = 7)	Άπόκριση Nernst για συγκέντρωση Na^+ μέχρι 10^{-5} M.
	10,4 Li_2O 22,6 Al_2O_3 67 SiO_2	$K_{Na^+}, K^+ = 10^5$	Ύψηλης έκλεκτικότητας για Na^+ . Χαμηλής σταθερότητας του σήματος.
K^+	27 Na_2O 5 Al_2O_3 68 SiO_2	$K_{K^+}, Na^+ = 20$	Άπόκριση Nernst για συγκεντρώσεις $< 10^{-4}$ M K^+ .
Ag^+	28,8 Na_2O 19,1 Al_2O_3 52,1 SiO_2	$K_{Ag^+}, H^+ = 10^5$	Ύψηλης ευαίσθησίας και έκλεκτικότητας στα Ag^+ . Χαμηλής σταθερότητας.
	11 Na_2O 18 Al_2O_3 71 SiO_2	$K_{Ag^+}, Na^+ > 1000$	Χαμηλής έκλεκτικότητας στα Ag^+ . Μεγάλης άξιόπιστίας στα άποτελέσματα.

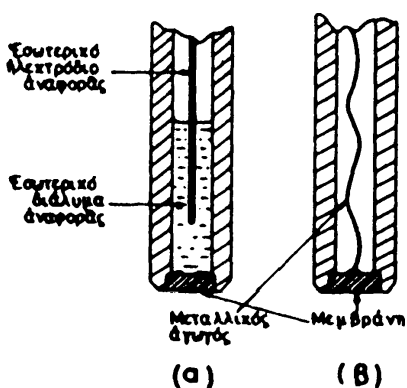


Όπως φαίνεται από τον πιο πάνω πίνακα, οι τιμές των συντελεστών εκλεκτικότητας είναι τέτοιες, ώστε να κάνουν έπιτυχή την χρησιμοποίηση των μεμβρανών για τον προσδιορισμό της συγκεντρώσεως των ιόντων αυτών.

γ. Άλλα ηλεκτρόδια στερεᾶς καταστάσεως.

Από το 1966 και μετά αναπτύχθηκε μιὰ νέα κατηγορία ηλεκτροδίων στερεᾶς καταστάσεως, τὰ ὁποῖα ἀποκρίνονται σὲ διάφορα ἰόντα. Τὸ κύριο τμήμα αὐτῶν τῶν ηλεκτροδίων (ἐκλεκτικὰ ηλεκτρόδια) εἶναι μιὰ μεμβράνη ἀνάλογη μὲ τὴν μεμβράνη τοῦ ηλεκτροδίου ὑάλου, ποὺ περιγράψαμε σὲ προηγούμενη παράγραφο. Οἱ ἐκλεκτικὲς αὐτὲς μεμβράνες φέρουν «θέσεις», οἱ ὁποῖες συνήθως περιέχουν τὰ ἰόντα, γιὰ τὸν προσδιορισμὸ τῶν ὁποίων προορίζονται.

Τὰ ηλεκτρόδια στερεᾶς καταστάσεως κατασκευάζονται ἀπὸ πλαστικὸ σωλήνα πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) ἢ πολυτετραφθοροαιθυλενίου (TEFLON), στὰ ἄκρα τοῦ ὁποῖου στερεώνεται στεγανὰ μὲ στερεωτικὸ ὑλικὸ δίσκος μεμβράνης στερεᾶς καταστάσεως. Τὸ ἐσωτερικὸ τοῦ σωλήνα περιέχει τὸ διάλυμα ἀναφορᾶς γιὰ νὰ ἐξασφαλισθῆ ἡ ἠλεκτρικὴ ἐπαφὴ μεταξὺ τῆς ἐσωτερικῆς ἐπιφανείας τῆς μεμβράνης καὶ τοῦ ηλεκτροδίου ἀναφορᾶς (Σχῆμα 39 α). Τὸ ἐσωτερικὸν ηλεκτρόδιο ἀναφορᾶς εἶναι συνήθως ἓνα ηλεκτρόδιο $Ag - AgCl$ ἢ $Ag - Ag_2S$.



Σχῆμα 39 Τύποι ηλεκτροδίων στερεᾶς καταστάσεως

Ἀπαραίτητες προϋποθέσεις ποὺ πρέπει νὰ πληροῖ ἡ μεμβράνη εἶναι: 1) Νὰ εἶναι συμπαγῆς, δυσδιάλυτος καὶ χωρὶς πόρους 2) Νὰ μπορεῖ νὰ κατεργασθῆ μηχανικὰ σὲ λεπτὸ πλακίδιο 3) Νὰ ἐμφανίζη μικρὴ φωτοηλεκτρικὴ ἀνταπόκριση καὶ κατὰ τὸ δυνατόν μικρὴ ἠλεκτρικὴ ἀντίσταση 4) νὰ ἔχη μικρὸ χρόνο ἀποκρίσεως καὶ καλὴ ἐκλεκτικότητα καὶ 5) νὰ ἔχη ἀνταπόκριση σύμφωνα μὲ τὴν ἐξίσωση Nernst.

Τὰ περισσότερα ηλεκτρόδια αὐτοῦ τοῦ τύπου πού χρησιμοποιήθηκαν εἶναι ηλεκτρόδια, πού ἀποκρίνονται στά ἰόντα F^- , Cl^- , Br^- καὶ I^- . Τὰ ηλεκτρόδια τοῦ τύπου αὐτοῦ δὲν ἀποκρίνονται σὲ κατιόντα. Ἀντιπροσωπευτικὸν ηλεκτρόδιο τοῦ τύπου αὐτοῦ εἶναι τὸ ἐκλεκτικὸν ηλεκτρόδιο φθοριούχων, τὸ ὁποῖο ἀποτελεῖται ἀπὸ κρύσταλλο LaF_3 μὲ ἴχνη Eu^{2+} . Ἄλλα ηλεκτρόδια τοῦ τύπου αὐτοῦ ἔχουν ἀντὶ γιὰ μονοκρύσταλλο δίσκους ἀπὸ ἰοντικὰ ἀγώγιμα ὑλικά (ιζήματα). Οἱ δίσκοι αὐτοὶ κατασκευάζονται μὲ συμπίεση ἢ ἀπὸ τήγματα ἀλάτων, ὅπως εἶναι Ag_2S , $AgCl$, $AgBr$, AgI , CuS , CdS , PbS ἢ ἀκόμη καὶ ἀπὸ μίγματα, ὅπως π.χ. $AgCl-Ag_2S$, $AgBr-Ag_2S$, $AgI-Ag_2S$, $AgSCN-Ag_2S$ κ.λ.π. Ἐὰν τὸ ὑλικὸν τῆς μεμβράνης ἐμφανίζει ηλεκτρονικὴ ἀγωγιμότητα (π.χ. μεμβράνη ἀπὸ Ag_2S , AgX), τότε τὸ ἐσωτερικὸν ηλεκτρόδιο καὶ τὸ διάλυμα ἀναφορᾶς παραλείπονται. Ἡ ηλεκτρικὴ ἐπαφὴ ἀποκαθίσταται μὲ ἀπ' εὐθείας σύνδεση τῆς ἐσωτερικῆς ἐπιφανείας τῆς μεμβράνης μὲ ἓνα κατάλληλο μεταλλικὸν ἀγωγὸν (Σχῆμα 39β). Τὸ κατώτερο ὄριο συγκεντρώσεως, στὸ ὁποῖο μπορεῖ νὰ χρησιμοποιηθῇ τὸ ηλεκτρόδιο, καθορίζεται ἀπὸ τὸ γινόμενον διαλυτότητος τοῦ συστατικοῦ τῆς μεμβράνης.

Τὸ ηλεκτρόδιο φθοριούχων.

Ἐνα ηλεκτρόδιο τῆς κατηγορίας τῶν ηλεκτροδίων στερεᾶς καταστάσεως, πού χρησιμοποιήθηκε μὲ μεγάλη ἐπιτυχία, εἶναι τὸ ηλεκτρόδιο γιὰ τὴ μέτρηση τῶν ἰόντων φθορίου (F^-). Τὸν τρόπο τῆς κατασκευῆς αὐτοῦ τοῦ ηλεκτροδίου δείχνει τὸ σχῆμα 40. Ἡ μεμβράνη του εἶναι ἓνας δίσκος, πού κόβεται προσεκτικὰ ἀπὸ ἓνα μονοκρύσταλλο LaF_3 , ὁ ὁποῖος εἶναι ἐλαφρὰ μολυσμένος μὲ μιὰ σπάνια γαία (π.χ. Eu^{2+}) γιὰ νὰ αὐξηθῇ ἡ ηλεκτρικὴ ἀγωγιμότητα τῆς μεμβράνης. Τὸ ηλεκτρόδιο δίνει θεωρητικὴ ἀπόκριση Nernst ($E_{LaF_3} = E^0 - 0,059 \log a_F$) γιὰ συγκέντρωση μέχρι $10^{-6} M$, F^- . Τὸ ηλεκτρόδιο αὐτὸ ἔχει ἐκλεκτικότητα γιὰ τὰ F^- , παρουσία ἄλλων συγγενῶν ἰόντων, γιὰ περιοχὴ συγκεντρώσεων πολλῶν δεκάδων.

Ὁ μηχανισμὸς λειτουργίας τοῦ ηλεκτροδίου F^- εἶναι ὁ ἑξῆς: Τὰ ἰόντα F^- στὸν κρύσταλλο εἶναι σχετικὰ εὐκίνητα καὶ μποροῦν νὰ κινουῦνται ἀπὸ τὴ μιὰ μεριὰ τοῦ κρυστάλλου πρὸς τὴν ἄλλη. Τὸ ἰὸν πού παρεμποδίζει τὸν μηχανισμὸ αὐτὸ εἶναι τὸ OH^- , ἐπειδὴ ἔχει σχεδὸν τὴν ἴδια ἰονικὴ ἀκτίνα μὲ τὸ F^- καὶ μπορεῖ νὰ ἀντικαταστήσῃ τὰ F^- σὲ κρυσταλλικὰ πλέγματα. Γι' αὐτὸ τὸ λόγο ἡ λειτουργία τοῦ ηλεκτροδίου σὲ διαλύματα ὑψηλῶν τιμῶν pH παρεμποδίζεται. Σὲ πολὺ χαμηλὰ pH τὸ ηλεκτρόδιο παρεμποδίζεται ἐπίσης ἀπὸ τὸ σχηματισμὸν μορίων HF , τὸ ὁποῖο εἶναι ἓνα ἀσθενὲς σχετικὰ ὀξύ μὲ σταθερὰ διαστάσεως $K_a = 3,5 \times 10^{-4}$.

Τὸ ἐσωτερικὸν διάλυμα ἀναφορᾶς τοῦ ηλεκτροδίου περιέχει ἐκτὸς ἀπὸ τὰ ἰόντα F^- καὶ ἰόντα Cl^- , ἀπαραίτητα γιὰ τὴ λειτουργία τοῦ ἐσωτερικοῦ ἡ-

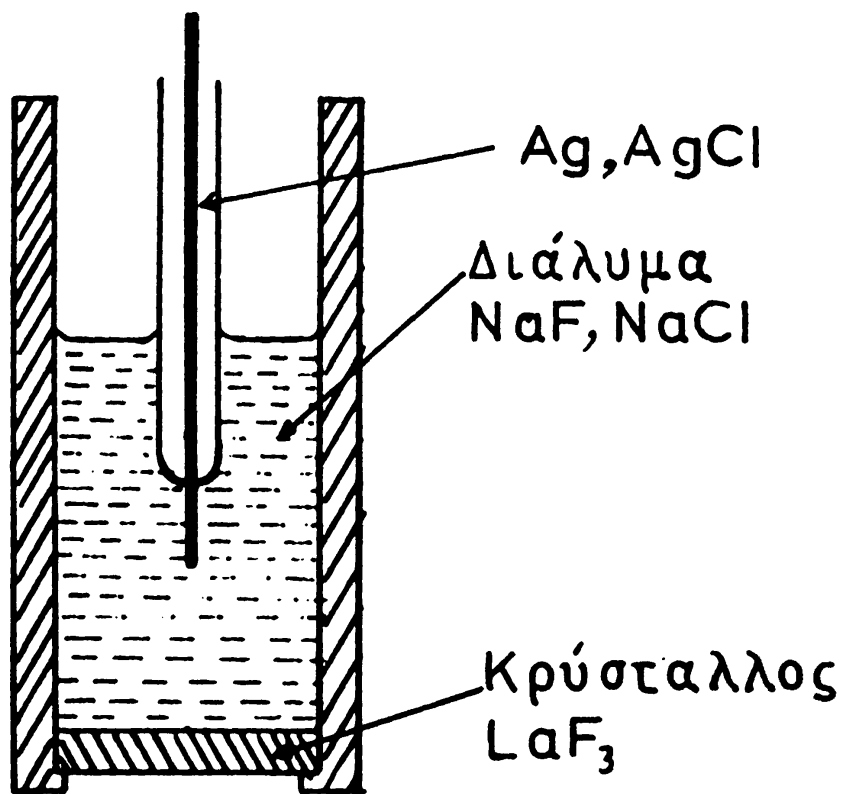


λεκτροδίου αναφοράς Ag - AgCl.

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου F^- δίνεται από την σχέση

$$E_{LaF_3} = 0,059 \log \frac{[F^-]_{\text{έσωτ.}}}{[F^-]_{\text{έξωτ.}}} \quad (32)$$

καί μπορεί να μετρηθῆ με ἕνα συνηθισμένο πεχάμετρο. Σὲ μιὰ τέτοια μετρητική διάταξη τὸ ηλεκτρόδιο φθοριούχων παίρνει τὴ θέση τοῦ ηλεκτροδίου ὑάλου.



Σχῆμα 40 Ἡλεκτρόδιο ἰόντων φθορίου.

Ἐνῶ, ὅταν μετροῦμε με ἠλεκτρόδιο ὑάλου, μᾶς ἐνδιαφέρει ὁ προσδιορισμὸς τοῦ pH τοῦ διαλύματος, δηλ. ἡ ἐνεργότητα τῶν ἰόντων H^+ , στὶς ἀναλυτικές ἐφαρμογές τοῦ ηλεκτροδίου φθοριούχων (ἢ καὶ ἄλλων ἐκλεκτικῶν ηλεκτροδίων) πρέπει νὰ διακρίνουμε μεταξὺ μετρήσεως συγκεντρώσεως καὶ μετρήσεως ἐνεργότητος τῶν ἰόντων. Τὶς περισσότερες φορές αὐτό, πού ἐπιδιώκουμε με τὴ χρήση τῶν ἐκλεκτικῶν ηλεκτροδίων ἰόντων, εἶναι ἡ μέτρηση τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἰόντος. Ἡ ὀρθὴ ἐξίσωση τοῦ δυναμικοῦ Nernst εἶναι

$$E_{\text{LaF}_3} = 0,059 \log \frac{a_{\text{F}^-} \text{ έσωτ.}}{a_{\text{F}^-} \text{ έξωτ.}} = 0,059 \log \frac{[\text{F}^-] \text{ έσωτ.} \cdot \frac{\gamma \text{ έσωτ.}}{\gamma \text{ έξωτ.}}}{[\text{F}^-] \text{ έξωτ.}} \quad (33)$$

όπου γ είναι ο συντελεστής ενεργότητας του ιόντος, που υπολογίζεται από τη σχέση

$$\log \gamma = - \frac{0,51 z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (34)$$

(μ = ιονική ισχύς του διαλύματος, z = σθένος του προσδιοριζομένου ιόντος).

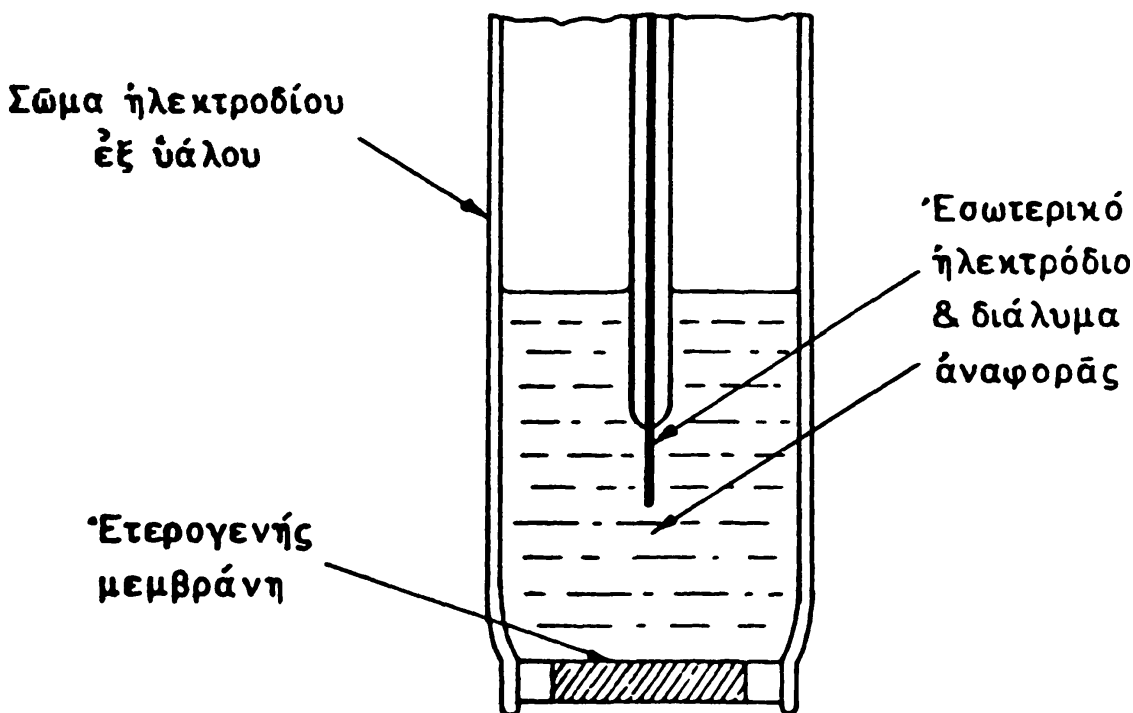
Στο σημείο αυτό κρίνουμε σκόπιμο να πούμε δυο λόγια για την ακρίβεια τέτοιων προσδιορισμών συγκεντρώσεων ιόντων με έκλεκτικά ηλεκτρόδια. Το σφάλμα λόγω ιονικής ισχύος του διαλύματος είναι συνήθως σφάλμα δευτέρας τάξεως και στην πράξη μικρότερο από το σφάλμα, που εισάγεται από τη μέτρηση και ανάγνωση του δυναμικού Nernst. Έτσι σφάλμα 2 mV στη μέτρηση της Η.Ε.Δ. του στοιχείου σημαίνει σφάλμα $2/59 = 0,03$ μονάδων στο λογάριθμο της συγκεντρώσεως. Αυτό αντιστοιχεί με σφάλμα 7% περίπου για μονοσθενή ιόντα. Το σφάλμα αυτό είναι διπλάσιο, όταν μετρούμε δισθενή ιόντα. Όταν χρησιμοποιούμε τό ηλεκτρόδιο όχι για απόλυτη ποτενσιομετρία αλλά για ποτενσιομετρική όγκομέτρηση, το σφάλμα είναι πολύ μικρότερο.

Ηλεκτρόδια έτερογενούς μεμβράνης.

Τα ηλεκτρόδια έτερογενούς μεμβράνης παρουσιάζουν αναλογία και ως προς την κατασκευή και ως προς τα χαρακτηριστικά ποιότητας με τα ηλεκτρόδια στερεάς καταστάσεως. Η μεμβράνη των ηλεκτροδίων αυτών αποτελείται από ένα μίγμα ενός ηλεκτροενεργού υλικού σε μορφή σκόνης, που είναι κατανεμημένο μέσα σε αδρανή μήτρα, όπως παραφίνη, κολλόδιο, οργανικά πολυμερή ή καουτσούκ σιλικόνης. Ός ηλεκτροενεργά συστατικά χρησιμοποιούνται αδιάλυτα άλατα μετάλλων ή και μεταλλικά σύμπλοκα.

Μειονεκτήματα των ηλεκτροδίων έτερογενούς μεμβράνης σε σύγκριση με τα ηλεκτρόδια στερεάς καταστάσεως είναι, ότι τα πρώτα πρέπει προτού χρησιμοποιηθούν να παραμείνουν 2 περίπου ώρες σε διάλυμα, που περιέχει τό ιόν που πρόκειται να μετρηθῆ. Το σχ. 41 δείχνει τόν τρόπο, με τόν όποιον είναι κατασκευασμένα τα ηλεκτρόδια αυτά.





Σχήμα 41 Έκλεκτικό ηλεκτρόδιο έτερογενούς μεμβράνης

δ. Ηλεκτρόδια μεμβράνης υγρού ιονανταλλάκτου

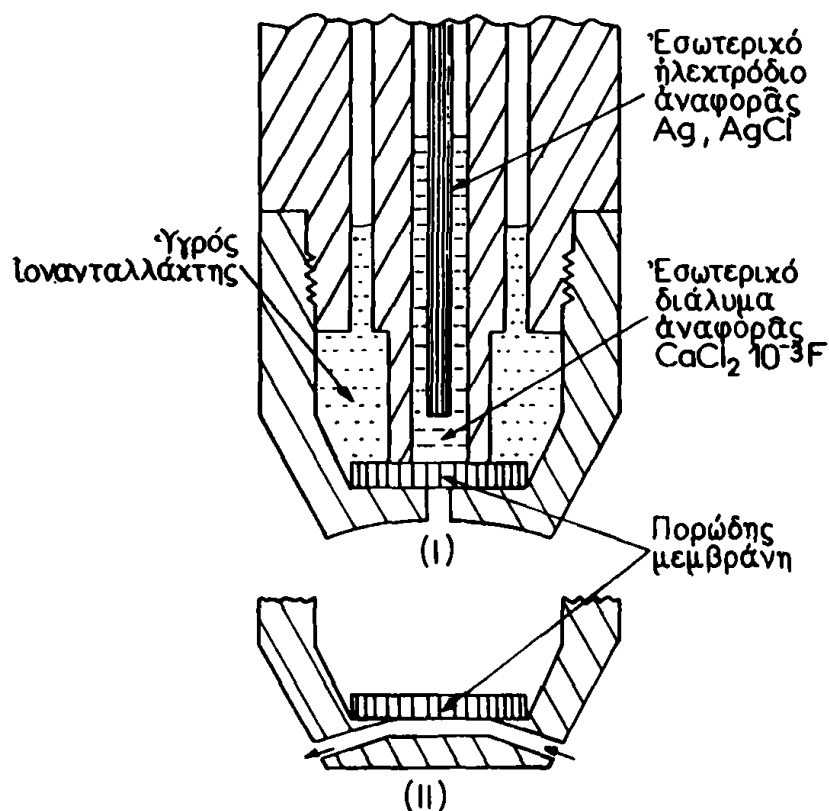
Στα ηλεκτρόδια του τύπου αυτού ή μεμβράνη είναι υγρή στοιβάδα ενός υγρού ιονανταλλάκτου (κατιονικού ή άνιονικού), ο οποίος είναι αδιάλυτος στο νερό. Ο ιονανταλλάκτης βρίσκεται διαλυμένος σε οργανικό διαλύτη, που είναι επίσης αδιάλυτος στο νερό.

Το παραπάνω σύστημα του ιονανταλλάκτου με τον οργανικό διαλύτη συγκρατείται προσροφημένο πάνω σε λεπτή πορώδη πλάκα από όξεικη κυτταρίνη (Millipore filter) πάχους 0,076 mm και διαμέτρου 3,5 mm. Οι πόροι της πορώδους πλάκας έχουν διάμετρο περίπου 100 nm. Ο σπουδαιότερος αντιπρόσωπος ηλεκτροδίου της κατηγορίας αυτής είναι ο τύπος ORION 92-20 που δείχνεται στο σχήμα 42, 1. Το σώμα του ηλεκτροδίου του σχ. 42 αποτελείται από δύο συγκεντρικούς σωλήνες από φθοροανθρακούχο πλαστικό και η πορώδης πλάκα μπορεί να στερεωθεί στεγανά στο κάτω τμήμα με κοχλιωτή κεφαλή. Ο χώρος μεταξύ των δύο σωλήνων πληροϋται με το διάλυμα του υγρού ιονανταλλάκτου, ενώ ο έσωτερικός χώρος με το υδατικό διάλυμα αναφοράς.

Το σχ. 42 δείχνει έκλεκτικό ηλεκτρόδιο ασβεστίου. Το ηλεκτρόδιο των ιόντων Ca^{2+} εμφανίζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον από όλα τα ηλεκτρόδια του τύπου αυτού, επειδή προσφέρει την δυνατότητα να μετρά κατ' ευθείαν



ένεργότητα τῶν ἐλευθέρων ἰόντων Ca^{2+} σὲ ὑδατικά δείγματα καὶ σὲ βιολογικά ὑγρά. Τροποποιημένος τύπος τῆς κεφαλῆς τοῦ ἠλεκτροδίου (σχ. 42 II) ἐπιτρέπει μετρήσεις βιολογικῶν ὑγρῶν σὲ ροή καὶ ὑπὸ ἀναεροβίους συνθήκας. Ἐπίσης ὑπάρχουν πολλά ἠλεκτρόδια ἐκλεκτικά ὡς πρὸς διάφορα ἀνιόντα, ὅπως NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , Cl^- κ.λ.π. Ὡς ἀνιονικός ἰονανταλλάκτης χρησιμοποιεῖται γιὰ τὰ ἀνιόντα NO_3^- καὶ ClO_4^- ἢ ο-φαιναθρολίνη ὡς σύμπλοκο μὲ Ni^{2+} ἢ Fe^{2+} .



Σχ. 42 I. Ἐλεκτρόδιο μεμβράνης ὑγροῦ ἰονανταλλάκτου γιὰ ἰόντα Ca^{2+} (ORION, τύπος 92-20). II. Τροποποίηση κοχλιωτῆς κεφαλῆς ἠλεκτροδίου γιὰ μετρήσεις δειγμάτων σὲ ροή (flow - through).

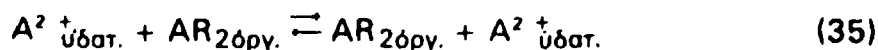
Τὸ βασικὸ σῶμα τοῦ ἠλεκτροδίου τοῦ σχ. 42 μπορεῖ νὰ χρησιμοποιηθῆ γιὰ τὴν ἀνάπτυξη διαφόρων ἠλεκτροδίων ἀρκεῖ νὰ πληρωθῆ μὲ τὸν κατάλληλο ἰονανταλλάκτη. Ἄλλος τύπος ἰονταλλάκτου ποῦ ἔχει χρησιμοποιηθῆ μὲ ἐπιτυχία γιὰ κατασκευὴ ἐκλεκτικῶν ἠλεκτροδίων διαφόρων ἰόντων εἶναι τὸ μεθυλο-τρικάπρυλο-ἀμμώνιο σὲ διαλύτη δεκανόλη. Ἐπίσης σὰν κατιονικοί ἰονοανταλλάκται χρησιμοποιοῦνται σὲ μεγάλη κλίμακα διεστέρες τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος, μὲ ἀκκύλια 8 ἕως 16 ἀτόμων ἄνθρακος καὶ θειοξέα τοῦ τύπου $\text{R-S-CH}_2\text{COO}^-$.



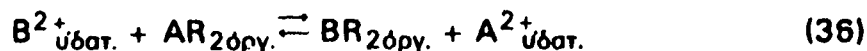
Οι ιδιότητες που πρέπει να έχει ένας υγρός ιονανταλλάκτης είναι οι έ-
ξής:

1) Ἡ ανάμειξή του με τις δύο υδατικές φάσεις πρέπει να περιορίζεται στο
ελάχιστο δυνατό. 2) Να έχει υψηλὸ ἰξῶδες, ὥστε να ἀποφεύγεται ἡ διαρ-
ροή του μέσω τῆς μεμβράνης. 3) Να εἶναι χημικῶς σταθερὸς καὶ ὑψηλῆς
καθαρότητος. 4) Να έχει ὑψηλὴ ἰονανταλλακτικὴ χωρητικότητα. Ὁ ὀργανι-
κὸς διαλύτης πρέπει: 1) Να εἶναι ἀδιάλυτος στὸ νερό. 2) Να έχει μικρὴ
τάση ἀτμῶν. 3) Να έχει μεγάλο ἰξῶδες. 4) Να εἶναι ὑψηλῆς καθαρότητος
καὶ σταθερὸς στὸ φῶς.

Ὡς διαλύται χρησιμοποιοῦνται δεκανόλη, ἐνώσεις τοῦ φωσφωνίου
κ.λ.π. Ὁ μηχανισμὸς λειτουργίας τοῦ ἠλεκτροδίου στηρίζεται σὲ δύο κυ-
ρίως φαινόμενα. Τὸ πρῶτο ἀφορᾷ τὴν ἰονανταλλαγὴ τοῦ ἰόντος, ποὺ πρό-
κειται νὰ μετρηθῆ πάνω στὴν διαχωριστικὴ ἐπιφάνεια μεταξύ μεμβράνης
καὶ υδατικοῦ δείγματος. Τὸ φαινόμενο αὐτὸ παριστάνει ἡ ἐξίσωση



Ἡ ἐκλεκτικότητα τοῦ ἠλεκτροδίου ἐξαρτᾶται ἀρχικὰ ἀπὸ τὴν ἐκλεκτικότητα
ιονανταλλαγῆς μεταξύ τοῦ ἰόντος A^{2+} , ποὺ πρόκειται νὰ μετρηθῆ καὶ ἑνὸς
παρεμποδίζοντος ἰόντος B^{2+} . Γιὰ νὰ εἶναι τὸ ἠλεκτρόδιο ἐκλεκτικὸ μόνο ὡς
πρὸς τὸ ἰόν A^{2+} πρέπει ἡ θέση τῆς ἰσορροπίας τῆς ἀντιδράσεως



νὰ εἶναι μετατοπισμένη ἰσχυρὰ πρὸς τὰ ἀριστερά, δηλ. ἀπαιτεῖται μεγάλη
σταθερότητα τοῦ ἀντίστοιχου ἰονικοῦ ζεύγους, ποὺ ἐπηρεάζεται καὶ ἀπὸ
τὸν διαλύτη.

Τὸ δεύτερο φαινόμενο εἶναι ἡ κίνηση τοῦ ἰόντος μέσα στὴν μεμβράνη με
μηχανισμό διαχύσεως.

Τὰ ἠλεκτρόδια μεμβράνης υγροῦ ἰονανταλλάκτου ἐμφανίζουν τὰ ἐξῆς μειο-
νεκτῆματα: 1) Παγιδεύουν φυσαλίδες ἀέρος στὸ χῶρο μεταξύ μεμβράνης
καὶ υδατικοῦ διαλύματος. 2) Ἔχουν μικρὸ χρόνο ζωῆς κυμαινόμενο μεταξύ
μῆς ἐβδομάδος μέχρι τριῶν μηνῶν (ἀπώλεια τοῦ υγροῦ ἰονανταλλάκτου).
3) Δέν μποροῦν νὰ χρησιμοποιηθοῦν γιὰ μέτρηση δειγμάτων, ποὺ βρί-
σκονται σὲ ὀργανικοὺς διαλύτες. 4) Δέν διατίθενται σὲ συνδυασμένη μορ-
φή μαζί με τὸ ἠλεκτρόδιο ἀναφορᾶς, ὅπως συμβαίνει στὰ ἠλεκτρόδια στε-
ρεᾶς μεμβράνης.

Στόν πίνακα πού ἀκολουθεῖ ἀναφέρονται μερικά ἀπό τὰ ἠλεκτρόδια ὑγροῦ ἰονανταλλάκτου, πού διατίθενται στοῦ ἐμπόριο, εἴτε ὡς ἔτοιμα γιά χρήση εἴτε σάν ἰονανταλλάκτης, χρησιμοποιούμενος μέ τὸ στέλεχος 92-20 τῆς ORION.

Πίνακας: Συνήθη ἠλεκτρόδια ὑγροῦ ἰονανταλλάκτου

Προσδιοριζόμενο ἰόν	Ἴονανταλλάκτης	Διαλύτης
Ca^{2+}	Ca $[(RO)_2PO_2]_2$ ὅπου $R=C_8H_{17}-C_{16}H_{33}$	Δι-κ-οκτυλο-φαινυλο-φωσφονικός ἔστερας
Ca^{2+}, Mg^{2+}	»	Δεκανόλη-1
K^+	Τετρα(π-χλωροφαινυλο) βορικό κάλιο	Νιτροξυλόλια
ClO_4^-	Ἵπερχλωρικό ἄλας τῆς Fe(II) -βαθοφαινανθρολίνης	2-νιτρο-π-κυμόλιο
NO_3^-	Νιτρικό ἄλας τῆς Ni(II) -βαθοφαινανθρολίνης ἢ νιτρικό τρι-δωδεκυλ-ἑξαδεκυλ-ἀμμώνιο	2-νιτρο-π-κυμόλιο.
Cl	Χλωριούχο διμεθυλο-διστεαρυλαμμώνιο	Δεκανόλη-1

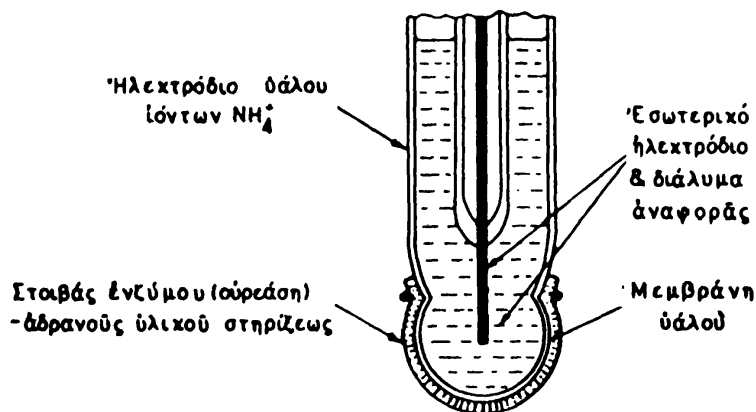
Τὰ ἠλεκτρόδια ὑγροῦ ἰονανταλλάκτου ἔχουν σχετικά ὑψηλὸ ὄριο ἀνιχνεύσεως (τῆς τάξεως $10^{-6} - 10^{-5} M$) καὶ μικρότερο χρόνο ζωῆς (τῆς τάξεως 30-40 ἡμερῶν) ἀπὸ τὰ ἠλεκτρόδια στερεοῦ ἰονανταλλάκτου. Ἀπὸ ἀπόψεως ἐκλεκτικότητος τὰ ἠλεκτρόδια τοῦ τύπου αὐτοῦ ὑστεροῦν σὲ σύγκριση μέ ἄλλους τύπους ἐκλεκτικῶν ἠλεκτροδίων.

ε. Ἴλεκτρόδια ἐνζύμων

Τὸ σχ. 43 παριστάνει ἓνα ἠλεκτρόδιο οὐρέασης - οὐρίας, τὸ ὁποῖο λει-



τουργει κατά τὸν ἑξῆς τρόπο: Τὸ κυρίως ἠλεκτρόδιο εἶναι ἓνα ἠλεκτρόδιο ὑάλου, τὸ ὁποῖο εἶναι ἐκλεκτικὸ στὰ ἰόντα NH_4^+ (εἰδικὴ σύσταση τῆς ὑάλινης μεμβράνης). Τὸ ἠλεκτρόδιο ἐπικαλύπτεται μὲ μίγμα οὐρέασης καὶ ἀκρυλαμιδίου, τὸ ὁποῖο πολυμερίζεται πάνω στὴν ἐπιφάνεια τῆς ὑάλινης μεμβράνης τοῦ ἠλεκτροδίου. Τὸ ἠλεκτρόδιο πού προκύπτει εἶναι ἐκλεκτικὸ καὶ ἀνταποκρίνεται σὲ διαλύματα οὐρίας. Ὁ μηχανισμὸς λειτουργίας του εἶναι ὁ ἑξῆς: Ἡ οὐρία πού βρίσκεται στὸ μετρούμενο ὑδατικὸ διάλυμα διαχέεται μέσα στὴ στοιβάδα τοῦ ἐνζύμου οὐρέαση καὶ τὰ ἰόντα NH_4^+ πού παράγονται εἶναι αὐτά, στὰ ὁποῖα ἀνταποκρίνεται τὸ ἠλεκτρόδιο τῆς ὑάλου. Τὸ μετρούμενο δυναμικὸ εἶναι ἀνάλογο τοῦ λογαρίθμου τῆς συγκεντρώσεως τῆς οὐρίας στὸ διάλυμα γιὰ τὴν περιοχὴ 1,0 – 30,0 mg οὐρίας/ml.



Σχ. 43 ἠλεκτρόδιο ἐνζύμου - ὑποστρώματος

Διὰ καλύψεως τοῦ ἴδιου ἠλεκτροδίου ὑάλου μὲ λεπτὴ στοιβάδα διαλύματος οὐρίας σὲ λεπτὸ φύλλο σελοφάνης, προκύπτει ἠλεκτρόδιο ἐκλεκτικὸ ὡς πρὸς τὸ ἐνζυμο οὐρέαση. Μὲ τὸν ἴδιο τρόπο μποροῦν νὰ ἀναπτυχθοῦν καὶ ἄλλα ἠλεκτρόδια, πού ἀνταποκρίνονται ἔμμεσα σὲ ἄλλες ἐνζυματικές ἀντιδράσεις.

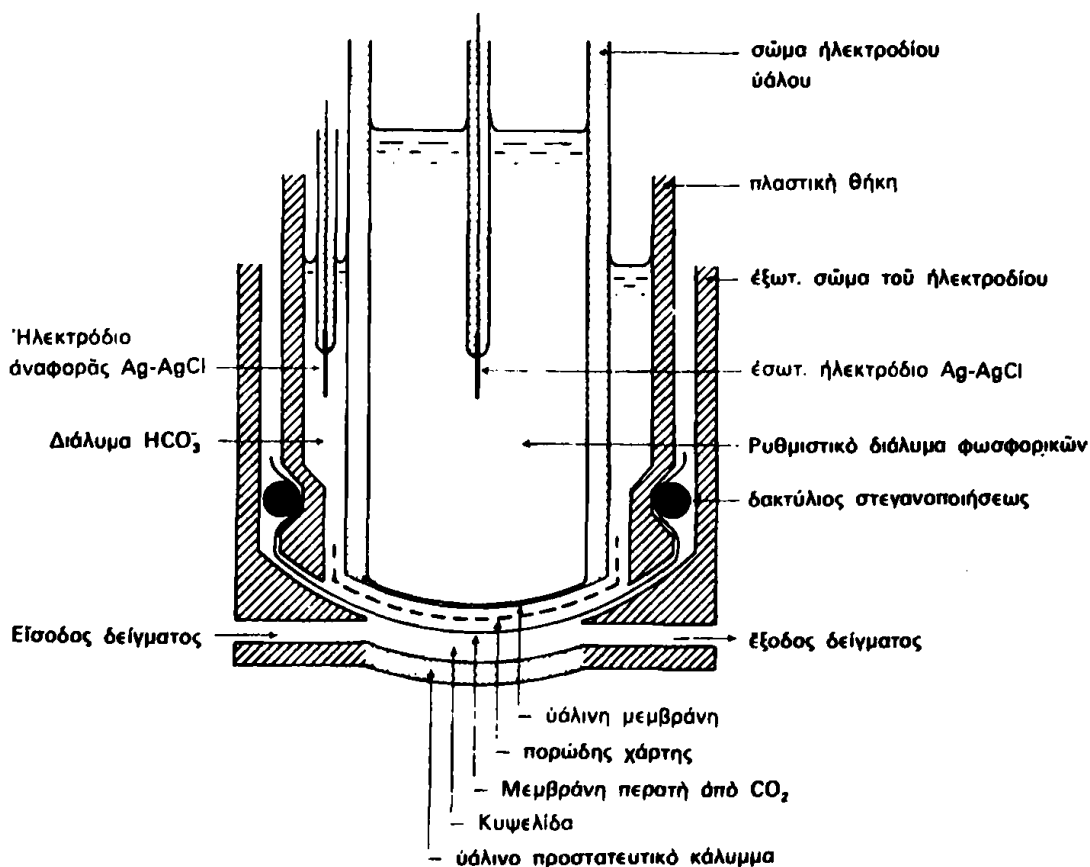
στ. ἠλεκτρόδια ἀερίων

Τὰ ἠλεκτρόδια ἀερίων εἶναι πλήρη γαλβανικὰ στοιχεῖα μὲ ἐνδεικτικὸ ἠλεκτρόδιο συνήθως ἠλεκτρόδιο ὑάλου (Τὸ ἠλεκτρόδιο H_2S ἔχει μεμβράνη ἐκλεκτικὴ στὰ ἰόντα S^{2-}). Ἡ κατασκευὴ τῶν ἠλεκτροδίων ἀερίων εἶναι τέτοια, ὥστε νὰ μποροῦν ἔμμεσα νὰ μετροῦν ἀέρια, τὰ ὁποῖα, ὅταν βρεθοῦν σὲ κατάλληλο χημικὸ ὑδατικὸ σύστημα, δίνουν ἰόντα, στὰ ὁποῖα ἀποκρίνεται ἡ ἐκλεκτικὴ μεμβράνη τοῦ ἠλεκτροδίου. Βασικὴ διαφορὰ στὴν κατα-



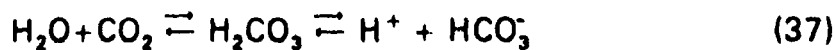
σκευή τῶν ἠλεκτροδίων ἀερίων εἶναι ἡ ὑπαρξη μιᾶς ὑδροφόβου μεμβράνης, ἡ ὁποία εἶναι περατὴ μόνο ἀπὸ μόρια ἀερίων, ὅπως NH_3 , SO_2 , CO_2 , NO_x κ.λ.π. Ἕνας διαφορετικὸς τύπος ἠλεκτροδίου ἀερίων ἔχει ἓνα μικρὸ χῶρο μὲ ἀέρα (air gap) ἀντὶ μεμβράνης, ὁ ὁποῖος χωρίζει τὸ μετρούμενο διάλυμα ἀπὸ τὴν μεμβρὰνὴ τοῦ ἐκλεκτικοῦ ἠλεκτροδίου. Στὴν περίπτωσιν αὕτῃ ἡ μεμβρὰνὴ εἶναι καλυμμένη μὲ ἓνα λεπτὸ στρώμα διαλύματος ἠλεκτρολύτου. Ὁ πρῶτος τύπος ἠλεκτροδίων ἀερίων εἶναι πρακτικότερος στὴν κατασκευὴ καὶ στὸ χειρισμὸ καὶ εἶναι αὐτός, ποῦ διατίθεται στὸ ἐμπόριο. Ἐκτὸς ἀπὸ τὰ μόρια ἀερίων ἓνα ἠλεκτρόδιο ἀερίων ἀποκρίνεται ἔμμεσα καὶ σὲ ἰόντα, ὅπως CO_3^{2-} , NH_4^+ , SO_3^{2-} , NO_2^- κ.λ.π., τὰ ὁποῖα, ὅταν βρεθοῦν μέσα σὲ κατάλληλα χημικὰ συστήματα, μετατρέπονται σὲ ἀέρια μόρια.

Τὸ σχῆμα 44 δείχνει σχηματικὴ παράστασιν ἑνὸς ἠλεκτροδίου CO_2 . Τὸ δείγμα βρίσκεται σ' ἐπαφὴ μὲ μιὰ πορώδη μεμβρὰνὴ περατὴ ἀπὸ τὸ ἀέριο CO_2 ὄχι ὁμοίως καὶ ἀπὸ τὸ διάλυμα.



Σχῆμα 44 Σχηματικὴ παράστασιν ἠλεκτροδίου CO_2

Το υλικό της πορώδους μεμβράνης είναι καουτσούκ σιλικόνης. Αύτη χωρίζεται από το ηλεκτρόδιο ύαλου με ένα λεπτό στρώμα διαλύματος όξι-νου άνθρακικού ιόντος (5 mmol/lit). Το άεριο CO₂ προερχόμενο άπ' το διά-λυμα ή άπό άεριο δείγμα διαχέεται μέσα άπό την μεμβράνη και συμμετέχει σε μιá ίσορροπία με το ίον HCO₃⁻ μεταβάλλοντας κατ' αύτόν τόν τρόπο το pH του διαλύματος, που βρίσκεται σ' έπαφή με την ύάλινη μεμβράνη. Άπ' τή γνωστή χημική ίσορροπία,



ίσχύει

$$K_1' = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{k \cdot P_{\text{CO}_2}} \quad (38)$$

Στή σχέση (38) το K₁' είναι ή πρώτη συμβατική σταθερά διαστάσεως του άνθρακικού όξεος και το k είναι ή σταθερά διαλυτότητας του CO₂ στο διάλυμα του όξίνου άνθρακικού (Νόμος Henry). Άπ' τή σχέση (38) παίρ-νουμε

$$\text{pH} = -\log P_{\text{CO}_2} - \log k + \text{p}K_1 + \log [\text{HCO}_3^-] \quad (39)$$

καί, έπειδή οι τρεις τελευταίοι όροι τής σχέσεως (39) παριστάνουν σταθε-ρές ποσότητες, τελικά έχουμε

$$\text{pH} = Q - \log P_{\text{CO}_2} \quad (40)$$

Βλέπουμε λοιπόν, ότι το pH του διαλύματος HCO₃⁻ εξαρτάται άπό την μερική πίεση του CO₂ στο άγνωστο δείγμα P_{CO₂}.

Ή έξίσωση που ίσχύει για το ηλεκτρόδιο ύαλου (έξίσωση 29) γίνεται με τή σχέση (40),

$$\begin{aligned} E &= A - B [Q - \log P_{\text{CO}_2}] \\ &= A' - B \log P_{\text{CO}_2} \end{aligned} \quad (41)$$

δηλ. το έμφανιζόμενο δυναμικό Nernst είναι συνάρτηση του λογαρίθμου τής μερικής πίεσεως του CO₂ στο άγνωστο δείγμα.

Τό ηλεκτρόδιο του CO₂ είναι άπό τά παλαιότερα του τύπου αύτου και χρησιμοποιείται σε έφαρμογές κλινικών αναλύσεων, όπως π.χ. για την μέ-τρηση τής μερικής πίεσεως του CO₂ στο αίμα.

Έπειδή το φαινόμενο τής διαχύσεως του άερίου μέσα άπό την μεμ-βράνη είναι άργό φαινόμενο, ή άποκατάσταση τής ίσορροπίας καθυστερεί με άποτέλεσμα τά ηλεκτρόδια άερίων νά έχουν σχετικά μεγάλο χρόνο ά-ποκρίσεως (μερικά min). Άνάλογη με την έκτεθείσα θεωρία λειτουργίας

του ηλεκτροδίου CO_2 είναι και η αρχή λειτουργίας των άλλων ηλεκτροδίων αερίων δηλ. NH_3 , SO_2 , NO_x κ.λ.π.

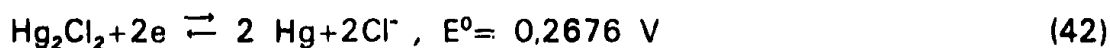
ζ. Ηλεκτρόδια αναφορᾶς.

Όπως τονίσαμε σε προηγούμενες παραγράφους, η μέτρηση τῆς συγκεντρώσεως διαφόρων ιόντων γίνεται με τὴν κατασκευή γαλβανικῶν στοιχείων. Τὸ ἕνα ἡμιστοιχείο τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου ἀποτελεῖ τὸ ἐνδεικτικὸ ηλεκτρόδιο, τοῦ ὁποῦ το δυνამικὸ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴ συγκέντρωση τοῦ προσδιοριζομένου ἰόντος. Τὸ δεύτερο ἡμιστοιχείο λέγεται ἡ λ ε κ τ ρ ὶ δ ι ο ἀ ν α φ ο ρ ᾶ ς . Ἀπὸ τὶς βασικώτερες ιδιότητες τοῦ ηλεκτροδίου αναφορᾶς εἶναι νὰ μὴν ἀποκρίνεται σὲ συγκέντρωση τοῦ ἰόντος ποὺ προσδιορίζεται καὶ νὰ δείχνη δυνამικὸ ποὺ νὰ παραμένη χρονικὰ σταθερό. Ἐπίσης, ἕνα ἡλεκτρόδιο αναφορᾶς πρέπει νὰ μπορεῖ νὰ κατασκευασθῆ σχετικά εὐκόλα καὶ νὰ δίνη τὶς θεωρητικὲς τιμές δυνამικοῦ Nernst κατὰ τρόπο ἐπαναλήψιμο. Τὸ δυνამικὸ αὐτὸ πρέπει νὰ μένη ἀμετάβλητο, ὅταν ἀπ' τὸ ηλεκτρόδιο περάσουν χαμηλὰ ρεύματα ἡλεκτρισμοῦ, δηλ. νὰ παρουσιάζει χαμηλὴ ἐσωτερικὴ ἀντίσταση.

Δύο ἀπὸ τὰ σπουδαιότερα ἡλεκτρόδια αναφορᾶς, ποὺ πληροῦν τὶς πιὸ πάνω προδιαγραφές, εἶναι τὸ ηλεκτρόδιο καλομέλανος καὶ τὸ ηλεκτρόδιο $\text{Ag} - \text{AgCl}$.

Ἡλεκτρόδιο καλομέλανος

Τὸ ηλεκτρόδιο αὐτὸ στηρίζεται στὴν ἀντίδραση



καὶ συμβολίζεται ὡς,



Τὸ x στὸ πιὸ πάνω συμβολισμὸ παριστάνει τὴν τιμὴ τῆς τυπικότητος τοῦ διαλύματος KCl , ἀπὸ τὴν ὁποία ἐξαρτᾶται τὸ δυνამικὸ τοῦ ἡμιστοιχείου. Τὴν ἐπίδραση αὐτὴ τῆς τυπικότητος τοῦ διαλύματος KCl δείχνη ὁ πιὸ κάτω πίνακας.

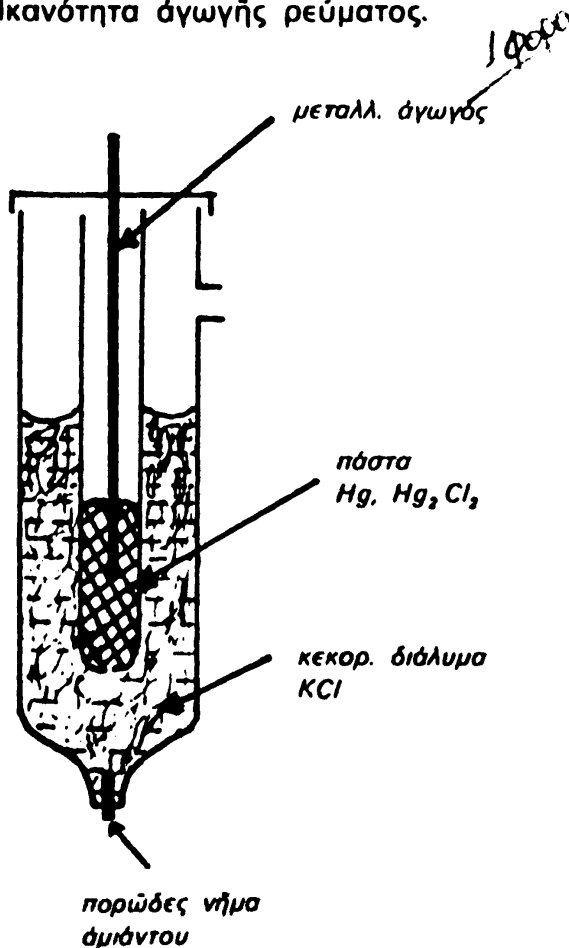
Τὸ σχῆμα 45 δείχνη τον τροπο κατασκευῆς ἑνὸς ηλεκτροδίου καλομέλανος. Ἀποτελεῖται ἀπὸ ἕνα σωλῆνα μήκους 5-15 cm καὶ διαμέτρου 0,5 – 1,0 cm. Στὸ ἐσωτερικὸ αὐτοῦ τοῦ σωλῆνα ὑπάρχει ἕνας μικρότερος ὁμοαξονικὰ τοποθετημένος, ὁ ὁποῖος εἶναι γεμάτος με μιὰ «πάστα» $\text{Hg}-\text{Hg}_2\text{Cl}_2$. Ὁ ἐσωτερικὸς σωλῆνας συγκοινωνεῖ με τὸν ἐξωτερικὸ, ποὺ εἶναι γεμάτος με τὸ διάλυμα τοῦ KCl , με ἕνα μικρὸ ἀνοιγμα, ποὺ βρίσκεται στὸ κάτω ἄκρο του. Ἡ ἡλεκτρικὴ ἐπαφὴ τοῦ ἡμιστοιχείου με τὸ ἡμιστοιχείο τοῦ ἐνδει-



Πίνακας: Προδιαγραφές του ηλεκτροδίου καλομέλανος

Τύπος	Συγκεντρώσεις		E°, κανονικό δυναμικό ως προς το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, (V)
	Hg ₂ Cl ₂	KCl	
Κεκορεσμένο	Κεκορεσμένο	Κεκορεσμένο	+0,242-7,6×10 ⁻⁴ (t-25)
Κανονικό	Κεκορεσμένο	1,0 F	+0,280-2,4×10 ⁻⁴ (t-25)
Δεκατοκανονικό	Κεκορεσμένο	0,1 F	+0,334-7,0×10 ⁻⁵ (t-25)

κτικού ηλεκτροδίου γίνεται με ένα πορώδες νήμα από άμιαντο ή μιὰ πορώδη ύαλινη πλάκα, πού βρίσκεται στο κάτω μέρος του έξωτερικού σωλήνα. Το ηλεκτρόδιο καλομέλανος έχει σχετικά ύψηλή αντίσταση 2-3 ΚΩ και περιορισμένη Ικανότητα άγωγής ρεύματος.

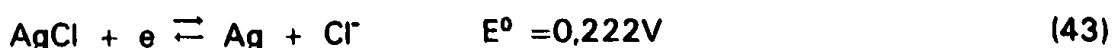


Σχήμα 45 Ηλεκτρόδιο καλομέλανος (κεκορεσμένος τύπος)

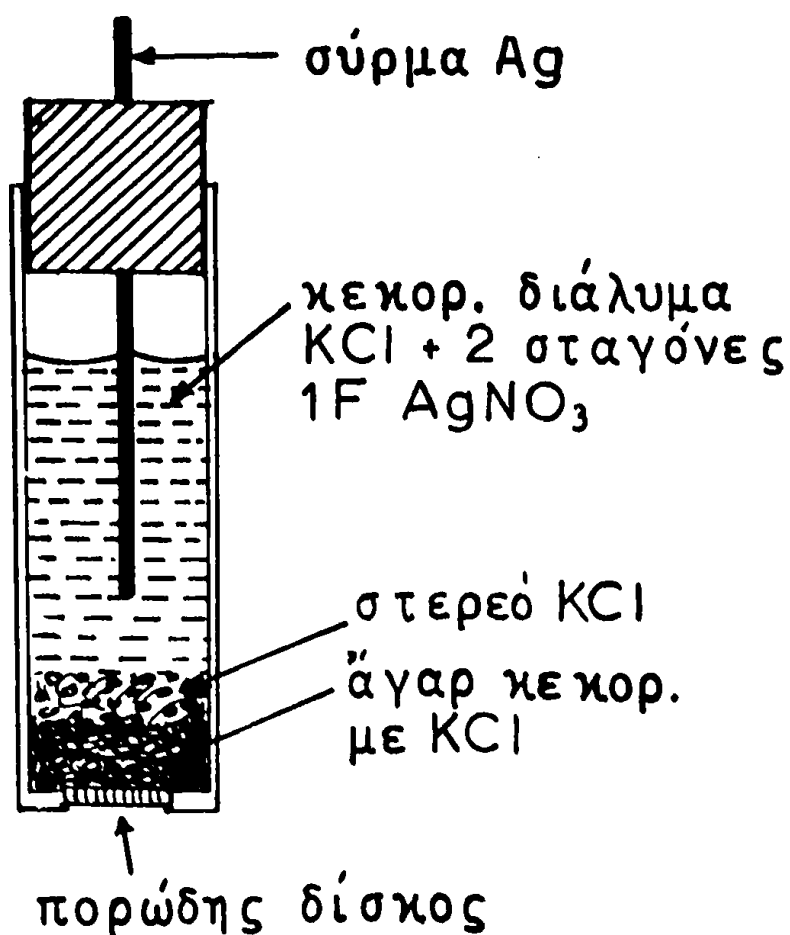
Ο κεκορεσμένος τύπος του ηλεκτροδίου καλομέλανος είναι ο πιο συνηθισμένος στις αναλυτικές εφαρμογές λόγω της εύκολιας, με την οποία κατασκευάζεται και συντηρείται. Όπως όμως φαίνεται στον πίνακα προδιαγραφών, ο τύπος αυτός έχει τον μεγαλύτερο συντελεστή θερμοκρασίας.

Ηλεκτρόδιο Ag-AgCl

Το ηλεκτρόδιο αυτό στηρίζεται στην αντίδραση



Συμβολίζεται ως AgCl (κεκορεσμένος), KCl (xF)|Ag. Το ηλεκτρόδιο Ag-AgCl είναι απλούστερο στην κατασκευή του απ' ότι το ηλεκτρόδιο καλομέλανος και μπορεί εύκολα να κατασκευασθῆ στο εργαστήριο. Όπως δείχνει το σχῆμα 46, αποτελείται από ένα σωλήνα (Pyrex) στο κάτω μέρος του οποίου έχει συγκολληθῆ ένας ύαλινος πορώδης δίσκος διαμέτρου 10 mm.



Σχ. 46 Το ηλεκτρόδιο Ag-AgCl

Μιά στερεά μάζα από άγαρ κεκορεσμένη με KCl τοποθετείται πάνω από την πορώδη πλάκα για να εξασφαλισθή στεγανότητα και να αποφευχθή απώλεια διαλύματος από τόν σωλήνα. Ἡ μάζα αὐτή μπορεί νά παρασκευασθῆ εύκολα ἀπὸ 5 g καθαρῶν άγαρ, τὸ ὁποῖο διαλύεται σὲ 100 ml H₂O μὲ θέρμανση καὶ προσθήκη στὸ διάλυμα 35g στερεοῦ KCl. Ἐνα μέρος τοῦ θερμοῦ ἀκόμα διαλύματος χύνεται μέσα στὸν σωλήνα. Ὄταν τὸ διάλυμα αὐτὸ κρυώσῃ μετατρέπεται σ' ἓνα γελ μὲ χαμηλὴ ἠλεκτρικὴ ἀντίσταση. Πάνω ἀπὸ τὸ γελ προστίθεται ἓνα λεπτὸ στρώμα στερεοῦ KCl καὶ τελικὰ ὁ σωλήνας γεμίζει μὲ κεκορεσμένο διάλυμα KCl. Στὸν σωλήνα προστίθενται δυὸ σταγόνες διαλύματος AgNO₃ 1 F καὶ τέλος βαπτίζεται στὸ διάλυμα ἓνα σύρμα Ag διαμέτρου 1-2 mm. Τὸ δυναμικὸ τοῦ ἠλεκτροδίου μὲ κεκορεσμένο διάλυμα KCl εἶναι 0,197 V στοὺς 25°C.

η. Τὸ ἠλεκτρόδιο ὀξυγόνου

Τὸ ἠλεκτρόδιο ὀξυγόνου ἀποτελεῖται ἀπὸ μιά ταινία λευκοχρύσου ἢ ἀλλοῦ εὐγενοῦς μετάλλου, πού βρίσκεται μέσα σ' ἓνα ὑάλινο σωλήνα. Ὁ σωλήνας εἶναι ἀνοικτὸς στὸ κάτω του ἄκρο, ὥστε, ὅταν βαπτίζεται μέσα σὲ διαλύματα πού περιέχουν ὀξυγόνο, νά μπορεί αὐτὸ νά ἔρθῃ σ' ἐπαφή μὲ τόν λευκόχρυσο.

Ἡ ἀντίδραση στὴν ὁποία στηρίζεται τὸ ἠλεκτρόδιο ὀξυγόνου εἶναι



καὶ ἡ ἔξισωση, πού δίνει τὸ δυναμικὸ Nernst

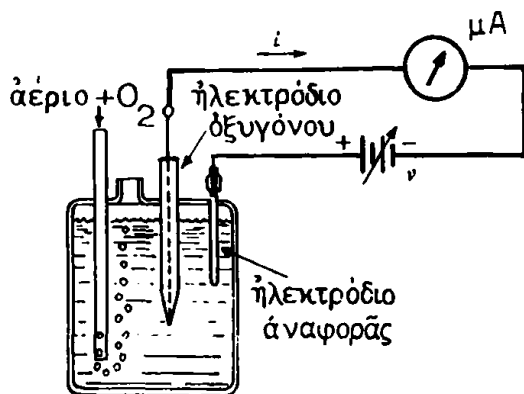
$$E_{O_2} = E^0 + \frac{0,059}{4} \log PO_2 [H^+]^4 \quad (45)$$

Μεγάλῃ ἐφαρμογῇ τοῦ ἠλεκτροδίου ὀξυγόνου γίνεται στὸν προσδιορισμὸ τῆς συγκεντρώσεως μοριακοῦ ὀξυγόνου σὲ βιολογικὰ ὑγρά, σὲ νερὰ διαφόρων λιμνῶν, ποταμῶν, ὠκεανῶν καὶ σὲ ἄλλα ὑγρά, πού ἐνδιαφέρουν σὲ διάφορες ἐργασίες. Στὴν ἐφαρμογῇ του αὐτὴ τὸ ἠλεκτρόδιο χρησιμοποιεῖται σὰν μεταλλάκτης, πού δίνει ρεῦμα ἀνάλογο μὲ τὴ συγκέντρωση τοῦ διαλύματος σὲ ὀξυγόνο. Ἡ διάταξη γιὰ μιά τέτοια μέτρηση δίνεται στὸ σχῆμα 47. Τὸ ἠλεκτρόδιο ὀξυγόνου καὶ τὸ ἠλεκτρόδιο ἀναφορᾶς Ag-AgCl συνδέονται μὲ μιά πηγὴ μεταβλητοῦ δυναμικοῦ σὲ σειρά μὲ ἓνα μικροαμπερόμετρο. Γιὰ τὴν κατασκευὴ τῆς καμπύλης ἀναφορᾶς βαπτίζεται στὸ διάλυμα ἓνας ὑάλινος σωλήνας, μέσα ἀπ' τὸν ὁποῖο διαβιβάζεται στὸ διάλυμα ἀέριο γνωστῆς περιεκτικότητος σὲ O₂. Ὄταν μεταβάλουμε τὴν τάση τῆς

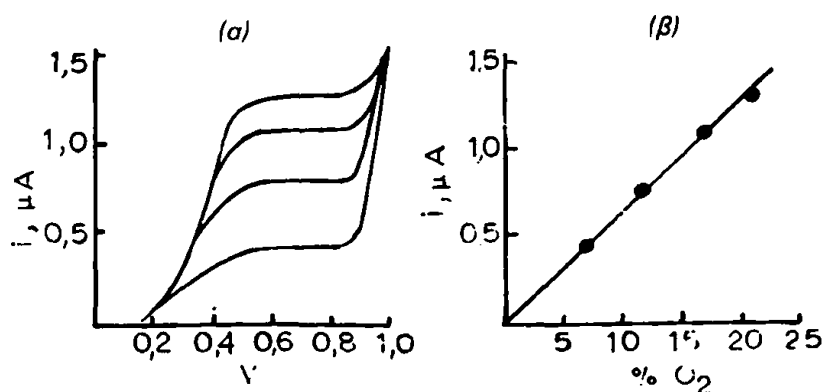


πηγής τροφοδοτήσεως του κυκλώματος από 0 μέχρι 1,0 V, παίρνουμε καμπύλες δυναμικού - ρεύματος, που θυμίζουν τις χαρακτηριστικές μιας φωτολυχνίας. Το σχήμα 48 (α) δείχνει μια ομάδα τέτοιων καμπυλών για διάφορες περιεκτικότητες του αερίου δείγματος σε O_2 . Το ύψος του πλατώ στις καμπύλες αυτές είναι ανάλογο με την περιεκτικότητα σε όξυγόνο. Η καμπύλη αναφοράς του σχήματος 48 (β) έγινε με τις τιμές του ρεύματος, που αντιστοιχεί στην τιμή δυναμικού 0,7 V.

Η δημιουργία του ρεύματος εξηγείται ως εξής: Όταν το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο Pt φθάση την τιμή $-0,6$ V ως προς το ηλεκτρόδιο Ag-AgCl, τα μόρια του O_2 που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του Pt παίρνουν ηλεκτρόνια και ανάγονται σε H_2O . Έτσι τα ηλεκτρόνια κινούνται από την πηγή διά των άγωγών του κυκλώματος προς το ηλεκτρόδιο του όξυγόνου. Η ταχύτητα κινήσεως των ηλεκτρονίων εξαρτάται από την ταχύτητα άφιξης των μορίων όξυγόνου στην επιφάνεια του Pt. Η τελευταία, που οφείλεται σε φαινόμενα μεταφοράς μάζης (διάχυση), εξαρτάται από την συγκέντρωση του O_2 και καθορίζει την όριακή τιμή του ρεύματος.



Σχ. 47 Σχηματική παράσταση και συνδεσμολογία ηλεκτροδίου O_2



Σχ. 48 (α) Καμπύλες ρεύματος - δυναμικού ηλεκτροδίου O_2 (β) Καμπύλη αναφοράς.

θ. Χαρακτηριστικά ποιότητας έκλεκτικῶν ἠλεκτροδίων ἰόντων.

Ἡ σύγκριση, ἡ ἀπόδοση (ποιοτική, ποσοτική) καὶ ἡ ἐκτίμηση τῆς καταλληλότητος τῶν έκλεκτικῶν ἠλεκτροδίων γιὰ μιὰ ἀναλυτικὴ ἐφαρμογὴ γίνεται μὲ βάση τὰ παρακάτω εἰδικὰ χαρακτηριστικά ποιότητος (specifications). Τὰ χαρακτηριστικά ποιότητος εἶναι:

1) Καμπύλη ἀποκρίσεως (Response ἢ calibration curve).

Εἶναι ἡ γραφικὴ παράσταση τοῦ δυναμικοῦ E σὲ συνάρτηση μὲ τὸν λογάριθμο τῆς ἐνεργότητος τοῦ προσδιοριζομένου ἰόντος ($E=f(\log a_M)$). Σὲ ἡμιλογαριθμικὸ χάρτη ἢ συνάρτηση αὐτὴ θεωρητικὰ εἶναι εὐθεῖα γραμμὴ γιὰ ὁποιαδήποτε περιοχὴ ἐνεργοτήτων. Στὴν πράξη ὅμως, ἡ γραμμικότητα περιορίζεται σὲ ὠρισμένη περιοχὴ συγκεντρώσεων. Σὲ πολὺ μικρὲς ἢ πολὺ μεγάλες τιμὲς τῆς παρατηροῦνται ἀποκλίσεις ἀπ' αὐτὴν.

Αἰτία τῶν ἀποκλίσεων αὐτῶν εἶναι γιὰ τὶς μικρὲς συγκεντρώσεις ἢ διαλυτότητα τοῦ δραστικοῦ ὑλικοῦ τῆς μεμβράνης μέσα στὸ δείγμα, ἐνῶ γιὰ τὶς μεγάλες τὰ παράσιτα δυναμικά, ποὺ ἀναπτύσσονται στὸ ἠλεκτρόδιο λόγω ἀποκρίσεως τῆς μεμβράνης στὰ ἰόντα ἀντιθέτου φορτίου (counter ions). Ἄλλη αἰτία ἀποκρίσεως ἀπὸ τὴν εὐθεῖα εἶναι ἡ ἐπίδραση τῆς ἰονικῆς ἰσχύος.

Ἡ δυναμικὴ γραμμικὴ περιοχὴ ἑνὸς ἠλεκτροδίου δίνεται ποσοτικὰ μὲ τὰ ὅρια συγκεντρώσεων, μεταξὺ τῶν ὁποίων ἰσχύει ἡ ἐξίσωση Nernst (π.χ. $10^{-6} - 10^{-1} M$).

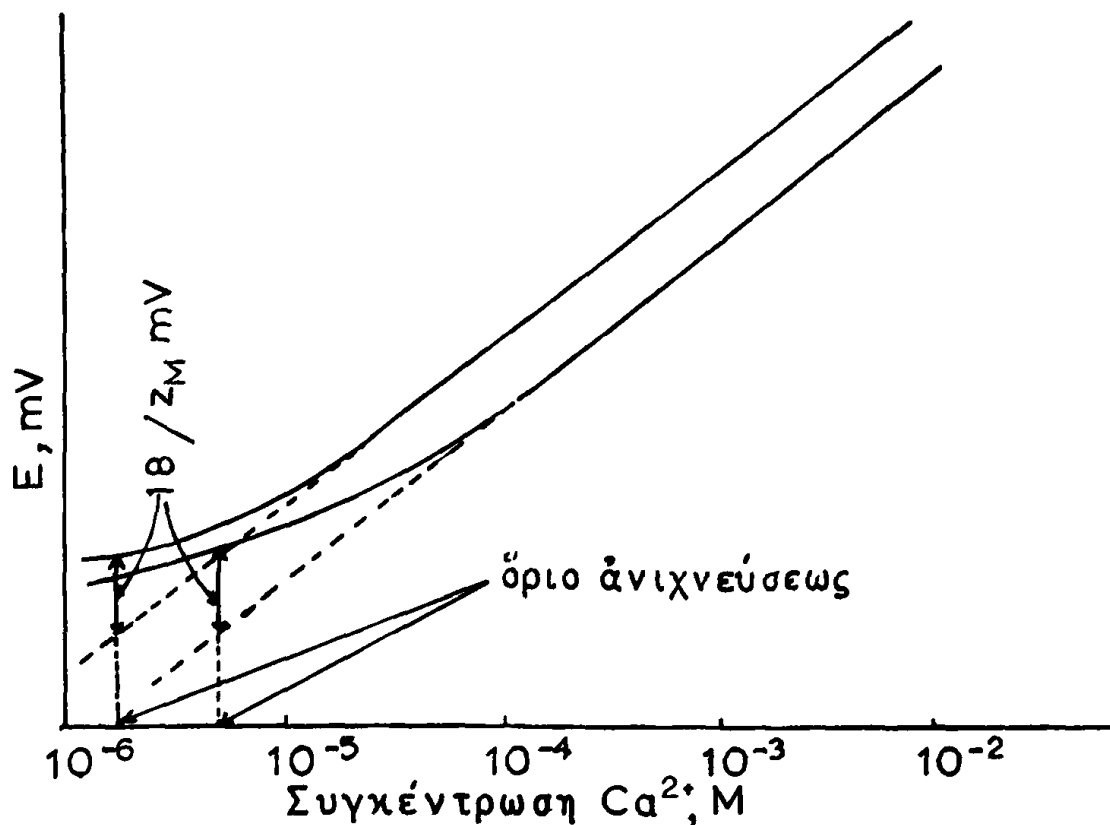
2) Ἀπόκριση κατὰ Nernst (Nernstian response).

Εἶναι ἡ τιμὴ τοῦ συντελεστοῦ BT τῆς ἐξίσωσως (28). Λόγω τῆς ἐπιδράσεως διαφόρων παραγόντων τὸ BT δὲν ἔχει τὴν θεωρητικὴ τιμὴ 59, 16 mV ἢ 29,58 mV ἀνὰ δεκάδα συγκεντρώσεων καὶ θερμοκρασία 25° C, ὅπως προβλέπεται ἀπὸ τὴν παράσταση $2,303 RT/z_M \cdot F$ γιὰ μονοσθενῆ καὶ δισθενῆ ἰόντα ἀντιστοίχως. Ἡ τιμὴ τοῦ BT ὑπολογίζεται ἀπὸ τὴν κλίση τῆς καμπύλης ἀναφορᾶς. Κλίσεις μικρότερες τῆς θεωρητικῆς παρατηροῦνται κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν συγκεντρώσεων ἀντὶ ἐνεργοτήτων. Κλίσεις μεγαλύτερες τῆς θεωρητικῆς ὀφείλονται σὲ ὑπαρξὴ ἠλεκτροδιακῶν μηχανισμῶν περισσοτέρων τοῦ ἑνός.

3) Ὁριο ἀνιχνεύσεως (Limit of detection).

Σὰν ὄριο ἀνιχνεύσεως ἑνὸς έκλεκτικοῦ ἠλεκτροδίου ἰόντων ὀρίζεται συμβατικὰ ἐκείνη ἡ συγκέντρωση, στὴν ὁποία τὸ δυναμικὸ ἀποκρίσεως τοῦ ἠλεκτροδίου διαφέρει κατὰ $18/z_M$ mV ἀπὸ τὴν προέκταση τοῦ εὐθυγράμμου τμήματος τῆς καμπύλης ἀναφορᾶς. Ὁ ὀρισμὸς αὐτός, ποὺ θεσπίσθηκε ἀπὸ τὴν IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), δείχεται παραστατικὰ στὸ σχῆμα 49. Τὸ σχῆμα 49 παριστάνει τὶς καμπύλες ἀναφορᾶς ἠλεκτροδίων ἀσβεστίου δύο διαφορετικῶν κατασκευα-





Σχήμα 49. Καμπύλες αναφοράς δύο ηλεκτροδίων ιόντων ασβεστίου με ίδια απόκριση κατά Nernst και διαφορετικό όριο ανιχνεύσεως.

στών, που χαρακτηρίζονται από διαφορετικά όρια ανιχνεύσεως. Όπως φαίνεται στο σχήμα 49, όσο πιο μεγάλη είναι η περιοχή γραμμικότητας ενός ηλεκτροδίου προς χαμηλότερες τιμές, τόσο το όριο ανιχνεύσεως γίνεται μικρότερο.

4) Λόγος ή Συντελεστής έκλεκτικότητας (Selectivity coefficient ή ratio).

Όταν ένα έκλεκτικό ηλεκτρόδιο αποκρίνεται στην ενεργότητα a_M ενός ιόντος M και η μέτρηση παρεμποδίζεται από την παρουσία άλλου ιόντος N, στο οποίο το ηλεκτρόδιο δείχνει επίσης κάποια απόκριση, το μέτρο της παρεμποδίσεως δίνεται από τον συντελεστή έκλεκτικότητας $K_{M,N}$ του ηλεκτροδίου. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου λόγω της παρεμποδίσεως του N δίνεται από την σχέση,

$$E = A \pm BT \log (a_M + K_{M,N} a_N^{z/n}) \quad (46)$$

όπου a_M και a_N είναι οι ενεργότητες του προσδιοριζομένου και παρεμποδίζοντας ιόντος αντίστοιχως, z και n τα φορτία του μετρουμένου



και του παρεμποδίζοντος ιόντος και $K_{M,N}$ ο λόγος ή συντελεστής έκλεκτικότητας (selectivity coefficient ή ratio).

Αριθμητικά ο συντελεστής $K_{M,N}$ είναι ίσος με τον λόγο των ενεργοτήτων του M και N, οι οποίες δίνουν το ίδιο δυναμικό ανταπόκρισης του ηλεκτροδίου. Όσο μικρότερη ή τιμή του $K_{M,N}$, τόσο μικρότερη είναι και η παρεμπόδιση του ιόντος N. Τιμή του $K_{M,N} = 10^{-3}$ π.χ. σημαίνει, ότι, εάν η απόκριση του έκλεκτικού ηλεκτροδίου για ενεργότητα του M ίση προς a_M είναι E, την ίδια ανταπόκριση του ηλεκτροδίου δίνει διάλυμα του N χιλιοσπασίας ενεργότητας δηλ. $a_N = 1000 a_M$. Επίσης μπορούμε να πούμε, ότι το ηλεκτρόδιο είναι χίλιες φορές πιο ευαίσθητο στο ιόν M παρά στο ιόν N. Ο παραπάνω συλλογισμός ισχύει για ιόντα M και N του ίδιου φορτίου ή όταν $z=n$.

Οι τιμές των διαφόρων συντελεστών έκλεκτικότητας που δίνονται στη βιβλιογραφία διαφέρουν μεταξύ τους, διότι για τον προσδιορισμό τους χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές μέθοδοι και συνθήκες. Η μέθοδος που δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα είναι η μέθοδος των μικτών διαλυμάτων. Κατά την μέθοδο αυτή κατασκευάζεται καμπύλη αναφοράς για το πρωτεύον ιόν M παρουσία σταθεράς πάντα ενεργότητας a_N του παρεμποδίζοντος ιόντος N. Ο συντελεστής έκλεκτικότητας υπολογίζεται από την καμπύλη αναφοράς, αφού προσδιορισθῆ γραφικά το όριο ανιχνευσιμότητας a_M και σχηματισθῆ ο λόγος $K_{M,N} = a_M / a_N$.

5) Χρόνος ἀποκρίσεως (Response time).

Είναι ένα χαρακτηριστικό ποιότητας, που έχει σχέση με την ικανότητα παρακολουθήσεως υπό του ηλεκτροδίου χρονικών μεταβολών της ενεργότητας του προσδιοριζομένου ιόντος. Διακρίνουμε *στατικό χρόνο ἀποκρίσεως* και *δυναμικό χρόνο ἀποκρίσεως*. Ο πρώτος είναι ο χρόνος, που περνά από τη στιγμή επαφής ενός έκλεκτικού ηλεκτροδίου με διάλυμα του ιόντος μέχρι της στιγμής, που η Η.Ε.Δ. του στοιχείου πάρει την τιμή του δυναμικού, που αντιστοιχεί στη στατική κατάσταση (steady state) με σφάλμα ± 1 mV. Ο δυναμικός χρόνος ἀποκρίσεως είναι ο χρόνος, που περνά από τη στιγμή, που θα μεταβάλουμε την ενεργότητα του ιόντος στο διάλυμα (δι' αραίωσης ή προσθήκης νέας ποσότητας), μέχρι της εμφάνισης του δυναμικού στατικής καταστάσεως. Ο στατικός είναι μεγαλύτερος του δυναμικού χρόνου ἀποκρίσεως.

Οι τιμές των χρόνων ἀποκρίσεως στα ηλεκτρόδια κυμαίνονται μεταξύ των όριων μερικῶν sec για ώρισμένους τύπους ηλεκτροδίων στερεῆς καταστάσεως, μέχρις ἀρκετῶν min για τὰ ηλεκτρόδια ὑγροῦ ἰονανταλλάκτου και τὰ ηλεκτρόδια ἀερίων.

Ἄλλα χαρακτηριστικά ποιότητος των έκλεκτικῶν ηλεκτροδίων ἰόντων εἶ-

ναι ή σταθερότητα και ή επαναληπτικότητα του λαμβανομένου ηλεκτρικού σήματος (Δυναμικού Nernst). Παράγοντες που ήπηρεάζουν την σταθερότητα του ηλεκτρικού σήματος είναι τὸ φῶς, ή θερμοκρασία, ή σωστή θωράκιση του ήλεκτροδίου και ή ταχύτητα και ὁ τρόπος ἀναδέυσεως. Ἡ επαναληπτικότητα έχει σχέση με τὸ φαινόμενο τῆς ὑστερήσεως ή τῆς μνήμης του ήλεκτροδίου (Βλέπε ἀντίστοιχο φαινόμενο στους ὀπτικούς μεταλλάκτες).

Ἡ σταθερότητα του ηλεκτρικού σήματος εκφράζεται με την ὀλίσθηση (drift) του ηλεκτρικού σήματος, ή ὀποία δίνεται σε μονάδες μεταβολῆς του σήματος ἀνά μονάδα χρόνου (mV/ώρα ή mV/ἡμέρα).

ι. Μέτρηση δυναμικῶν ήλεκτροδίων

Ἡ Η.Ε.Δ. ή ὀποία δημιουργεῖται σ' ἓνα γαλβανικὸ στοιχεῖο δὲν είναι δυνατόν νὰ μετρηθῆ μ' ἓνα συνηθισμένο βολτόμετρο λόγω του ρεύματος, που χρειάζεται για νὰ κινηθῆ ή βελὸν ή βολτομέτρου.

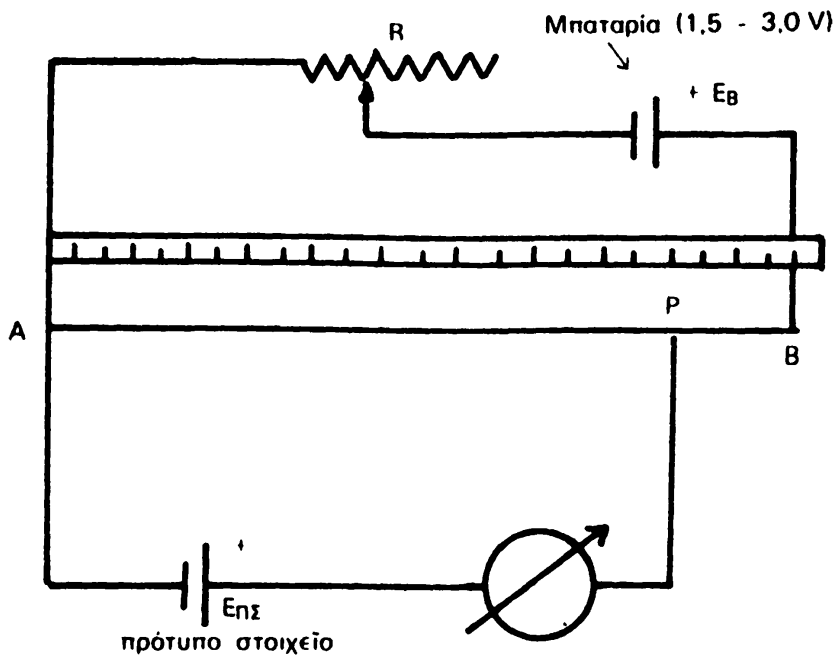
Ἐμφάνιση ρεύματος σ' ἓνα τέτοιο κύκλωμα μετρήσεως έχει σὰν ἀποτέλεσμα τὴν ἐλάττωση τῆς μετρομένης Η.Ε.Δ. 1) λόγω μεταβολῆς τῆς συγκεντρώσεως του χημικῶν συστήματος του στοιχείου ἐνῶ ἐκφορτίζεται τὸ στοιχεῖο και 2) λόγω ἐμφανίσεως πτώσεως δυναμικῶν κατὰ μήκος τῆς πεπερασμένης ἐσωτερικῆς ἀντιστάσεως του στοιχείου. Για τὴν ἀκριβῆ μέτρηση τῆς Η.Ε.Δ. ή μέτρηση πρέπει νὰ γίνῃ σε συνθῆκες, ὀπου τὸ ρεῦμα αὐτὸ νὰ είναι ἀμελητέο και αὐτὸ ἐπιτυγχάνεται εἴτε με τὴν χρήση τῆς ἀρχῆς του ποτενσιόμετρου εἴτε με τὴν χρήση ἐνισχυτῶν, που παρουσιάζουν μεγάλη ἐμπέδηση εἰσόδου (ήλεκτρόμετρα).

Τὸ ποτενσιόμετρο

Τὸ σχ. 50 παριστάνει ἓνα ἀπλοποιημένο κύκλωμα τυπικῶν ποτενσιόμετρου.

Ἢταν τὸ δυναμικὸ του προτύπου στοιχείου είναι γνωστὸ π.χ. 1,0183 V και ή ἀπόσταση AP είναι χωρισμένη σε 1018,3 διαιρέσεις, ή πτώση δυναμικῶν μεταξύ τῶν σημείων A και P ρυθμίζεται, ὥστε νὰ γίνῃ 1,0183 V με κατάλληλη ρύθμιση του ρεύματος μεταξύ τῶν σημείων A-B, που μπορεί νὰ γίνῃ με τὴν μεταβλητῆ ἀντίσταση R. Ἐφ' ὀσον γίνῃ αὐτῆ ή ρύθμιση, τότε κάθε διείρεση τῆς κλίμακος κατὰ μήκος τῆς ἀντιστάσεως A-B θὰ ἀντιστοιχῆ με 1 mV. Ἐὰν στὴ θέση του προτύπου στοιχείου βάλουμε τώρα τὸ στοιχεῖο με τὴν ἄγνωστη Η.Ε.Δ. Ἐχ και μετακινήσουμε τὸ σημείο P μέχρις ὀτου τὸ γαλβανόμετρο δὲν δείχνει διείρευση ρεύματος, ὀ ἀριθμὸς τῶν διαιρέσεων, που καλύπτει ή νέα ἀπόσταση AP, θὰ είναι ή Η.Ε.Δ. Ἐχ σε mV.

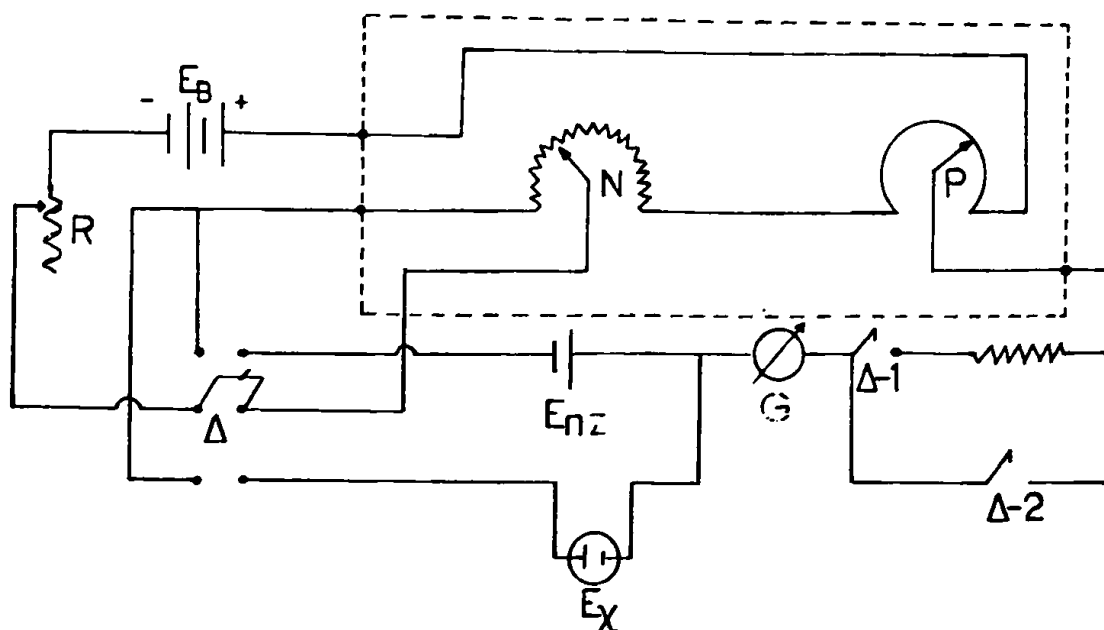




Σχ. 50. Άπλοποιημένο κύκλωμα τυπικού ποτενσιομέτρου.

Στήν πράξη ή ποτενσιομετρική μέτρηση γίνεται με ποτενσιοόμετρο, όπως αυτό που δείχνει το σχ. 51. Η συνδεσμολογία εξασφαλίζει από ενός μόνιμης εναλλαγής παρεμβολή στο κύκλωμα του προτύπου στοιχείου και του άγνωστου γαλβανικού στοιχείου, από έτερου στιγμιαίο κλείσιμο του κυκλώματος με τους διακόπτες έπαφής Δ 1 και Δ-2, ώστε να μή διαρρέει ρεύμα το κύκλωμα, όταν μεταβάλουμε τις θέσεις έπαφής στις δύο αντίστασεις N και P για να βρούμε την κατάλληλη θέση αντίσταθμίσσεως. Η αντίσταση AB του σχ. 50 αντικαθίσταται στο σχ. 51 από δύο τμήματα. Το πρώτο είναι μία σειρά από 15 αντίστασεις των 10 ohm., οι οποίες επιλέγονται κλιμακωτά ανάλογα με την θέση του έλάσματος έπαφής. Το τμήμα αυτό συμβολίζεται στο σχ. 51 με το γράμμα N. Το δεύτερο τμήμα, που συμβολίζεται με το γράμμα P, είναι ένα ποτενσιοόμετρο συνεχούς μεταβολής. Η ρύθμιση του ποτενσιομέτρου του σχ. 51 γίνεται με τον τρόπο, που περιγράψαμε στο σχ. 50. Οι θέσεις N και P επιλέγονται, ώστε ή συνολική τιμή ανάγνωσεως να αντίστοιχεί στο δυναμικό του προτύπου στοιχείου ($E_{\pi\zeta}$). Εάν το γαλβανόμετρο (G) δείχνει ρεύμα στο κύκλωμα, μεταβάλλουμε την αντίσταση R, μέχρις ότου το γαλβανόμετρο δέν δείχνει απόκλιση.

Μετά την ρύθμιση του ποτενσιομέτρου αναστρέφουμε τον διπλό διακόπτη Δ, ώστε να παρεμβάλουμε στο κύκλωμα το άγνωστο στοιχείο Η.Ε.Δ. Εχ και μετακινούμε τις θέσεις στις αντίστασεις N και P, ώστε να πάρουμε



Σχ. 51. Ποτενσιομετρικό κύκλωμα κατάλληλο για έναλλάξ μέτρηση προτύπου στοιχείου και Η.Ε.Δ. γαλβανικού στοιχείου.

πάλι ένδειξη μηδέν στο γαλβανόμετρο (ή R παραμένει στην θέση που καθωρίστηκε κατά την ρύθμιση του ποτενσιόμετρου). Η χρήση του διακόπτου έπαφής $\Delta-2$ αντί $\Delta-1$ αυξάνει την ευαισθησία του γαλβανομέτρου, αλλά πρέπει να γίνεται μόνον, έφ' όσον κατά την χρήση του $\Delta-1$ το γαλβανόμετρο δέν δείχνει απόκλιση.

Πεχάμετρα και Πιονόμετρα

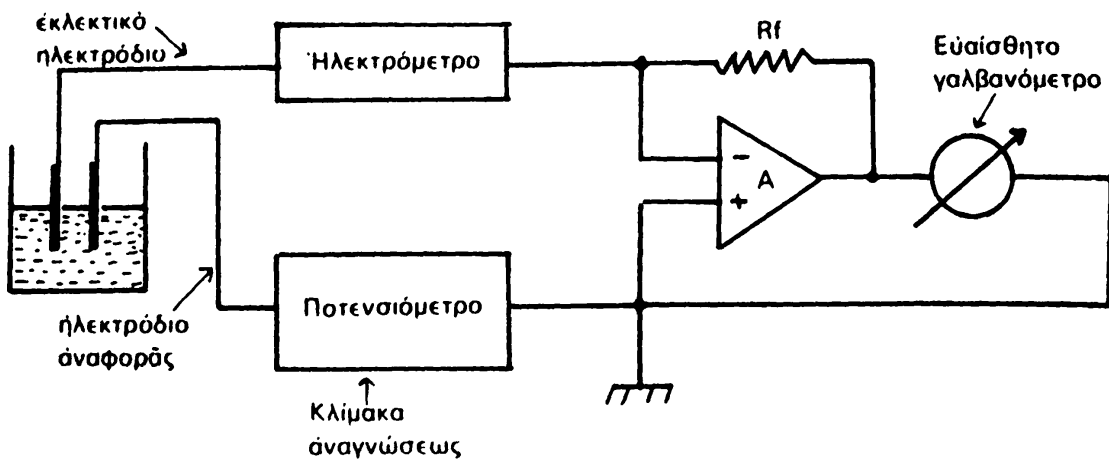
Τό κλασσικό ποτενσιόμετρο, πού περιγράψαμε στην προηγούμενη παράγραφο, παρ' όλο ότι μπορεί να χρησιμοποιηθή για μέτρηση του pH , δέν θεωρείται πεχάμετρο. Ό όρος pH -μετρο ή γενικώτερα πιονόμετρο χρησιμοποιείται για μιὰ κατηγορία βολτομέτρων, πού χρησιμοποιούνται για την μέτρηση του δυναμικού γαλβανικών στοιχείων πολύ ύψηλης αντίστασης.

Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι Πεχαμέτρων: Τά ποτενσιομετρικά και τά άμέσου άναγνώσεως.

Πεχάμετρα τής πρώτης κατηγορίας περιέχουν ένα ποτενσιόμετρο και έναν ένισχυτή συνεχούς ρεύματος, ώστε να έλαττωθή τό ρεύμα πού χρειάζεται να διαρρή τό κύκλωμα, όταν έπιχειρούμε να βρούμε τό σημείο αντίσταθμίσεως.

Τό σχήμα 52 δείχνει ένα τέτοιο πεχάμετρο, πού έχει και έναν τέλεστικό ένισχυτή μετρίου ρεύματος είσόδου (10^{-8} A). Τό ποτενσιόμετρο συν-

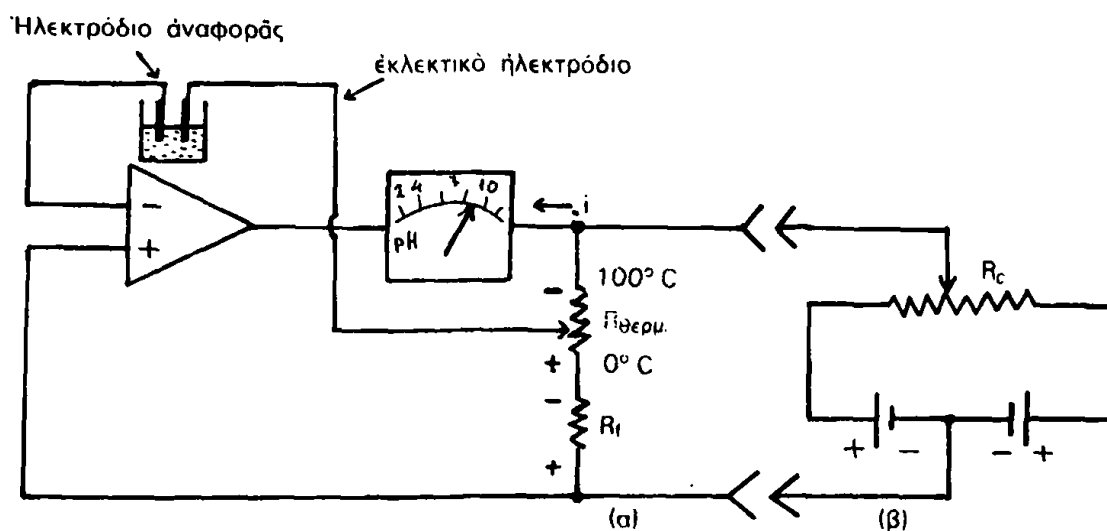




Σχ. 52. Σχηματική διάταξη ενός ποτενσιομετρικού πεχαμέτρου με ενισχυτή A μετρίου ρεύματος εισόδου 10^{-8} A.

δέεται με τὸ τμήμα τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου, πού δείχνει τήν χαμηλότερη ἐμπέδηση (ήλεκτροδιο ἀναφοράς). Ἡ λειτουργία τοῦ ποτενσιομέτρου εἶναι νά παράγει ἕνα δυναμικό ἀντιθέτου σημείου πρὸς αὐτό, πού παράγεται σάν Η.Ε.Δ. ἀπὸ τὸ γαλβανικό στοιχείο τοῦ ἐνδεικτικοῦ ἠλεκτροδίου καί τοῦ ἠλεκτροδίου ἀναφοράς μαζί. Τὸ τμήμα, πού συμβολίζεται μετὴν λέξη ἠλεκτρόμετρο, εἶναι ἕνας ἐνισχυτῆς συνδεδεμένος σὲ μὴ ἀναστρέφουσα συνδεσμολογία ἐνισχύσεως ἴσης μετὴν μονάδα καί πολὺ ὑψηλῆς ἀντιστάσεως εἰσόδου (ἀκολουθητῆς ἐνισχυτῆς). Τὸ ρεῦμα εἰσόδου τοῦ ἐνισχυτοῦ αὐτοῦ εἶναι τῆς τάξεως 10^{-13} A. Ὁ τελεστικός ἐνισχυτῆς εἶναι γιὰ νά προσδιορίζουμε εὐκόλα καί μετὰ μεγάλη εὐαισθησία τὸ σημεῖο ἀντισταθμίσεως στὸ ποτενσιόμετρο. Ὁ ἐνισχυτῆς αὐτὸς ἐνισχύει κάθε φορά τὸ ρεῦμα ἐκτὸς ἀντισταθμίσεως ὥστε νά μπορούμε, ἐφ' ὅσον ὑπάρχει, νά τὸ πιστοποιήσουμε μετὸ ὄργανο ἐνδείξεως μηδενός.

Ὁ δεύτερος τύπος πεχαμέτρου ἢ πιονομέτρου εἶναι ἕνα βολτόμετρο πολὺ ὑψηλῆς ἐμπεδήσεως εἰσόδου, τοῦ ὁποῖου ἡ σταθερότητα ἐξασφαλίζεται μετὴν ἀρχὴ τῆς ἐπανατροφοδοτήσεως. Τὸ σχῆμα 53α δείχνει σχηματικὰ ἕνα τέτοιο πεχάμετρο ἀμέσου ἀναγνώσεως τοῦ pH. Ὄταν τὸ ἠλεκτρόδιο ὑάλου ἢ ἄλλο ἐκλεκτικό ἠλεκτρόδιο συνδεθῆ μετὴν ἀναστρέφουσα εἰσοδο τοῦ ἐνισχυτοῦ, ἕνα ρεῦμα τῆς τάξεως 10^{-12} A διαρρέει τὸ κύκλωμα. Στὴν ἐξοδο τοῦ τελεστικοῦ ἐνισχυτοῦ τὸ ρεῦμα i δημιουργεῖ πτώση τάσεως στὴν ἀντίσταση, πού εἶναι τὸ ἄθροισμα τῆς R_i καί τμήματος τῆς $R_{θερμ}$. Ἡ πτώση τάσεως εἶναι ἴση μετὸ δυναμικό $E_{στ,ο,χ}$ τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου. Τὸ κύκλωμα τοῦ σχ. 53β μετὴν τίς δύο μπαταρίες χρησιμεύει γιὰ ἐξουδετέρωση πιθανῆς συνιστώσεως συνεχοῦς τάσεως, πού προέρχεται εἴτε ἀπὸ τὸ



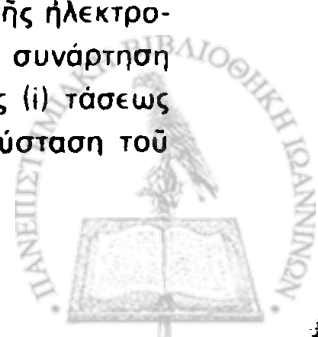
Σχ. 53: (α) Βασικό κύκλωμα πεχαμέτρου άμεσου ανάγνωσης.
(β) Κύκλωμα αντίσταθμίσεως συνεχούς συνιστώσης του σήματος

στοιχείο είτε από το ηλεκτρονικό κύκλωμα. Η πώση τάσεως στην αντίσταση R_c εφαρμόζεται κατά μήκος της αντίστασης R_f και ρυθμίζεται έτσι ώστε να είναι αντίθετη και ίση προς την πώση τάσεως στην τελευταία.

κ. Σταγονικό Ηλεκτρόδιο Υδραργύρου

Η ικανότητα των διαλυμάτων ηλεκτρολυτών να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα εκδηλώνεται διαφορετικά, όταν χρησιμοποιούμε συνεχές ή έναλλασσόμενο ρεύμα. Καί οι δύο τεχνικές δίνουν χρήσιμα συμπεράσματα για την χημική σύσταση των διαλυμάτων. Κατά την χρησιμοποίηση συνεχούς ρεύματος συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρονίων κατά μήκος της διαχωριστικής επιφανείας ηλεκτροδίου-διαλύματος, ενώ κατά την χρήση έναλλασσόμενου ρεύματος τό ρεύμα υπάρχει χωρίς να συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρονίων διά της διαχωριστικής μεμβράνης.

Μία από τις σπουδαιότερες τεχνικές, όπου μπορεί κανένας να συγκεντρώση χημικές πληροφορίες για ένα διάλυμα ηλεκτρολύτου, είναι ή πολαρογραφία. Κατά την τεχνική της πολαρογραφίας εφαρμόζουμε μιὰ μεταβαλλόμενη τάση σε δύο ηλεκτρόδια, που έρχονται σ' έπαφή με ένα διάλυμα ηλεκτρολύτου. Κατ' αυτήν συμβαίνει μέν ηλεκτρόλυση, σε αντίθεση όμως με την ηλεκτροσταθμική ανάλυση δέν ζυγίζουμε τὰ προϊόντα της ηλεκτρολύσεως, αλλά μετράμε τό ρεύμα, που περνά στο κύκλωμα σε συνάρτηση της τάσεως που εφαρμόζουμε. Από τὰ διαγράμματα ρεύματος (i) τάσεως (V) βγάζουμε συμπεράσματα για την ποιοτική και ποσοτική σύσταση του



διαλύματος. Σάν κάθοδος χρησιμοποιείται τὸ λεγόμενο σταγονικὸ ἠλεκτρόδιο ὑδραργύρου (D.M.E. = Dropping Mercury Electrode), ἐνῶ σάν ἀνοδος ἔνα ἠλεκτρόδιο σχετικὰ μεγάλης ἐπιφανείας (μὴ πολώσιμο).

Ἡ ἀνοδος μπορεῖ νὰ σχηματισθῆ ἀπὸ ποσότητα ὑδραργύρου, πού βρίσκεται στὸν πυθμένα τοῦ δοχείου ἠλεκτρολύσεως. Ἡ καρδιά τῆς πολαρογραφίας εἶναι τὸ σταγονικὸ ἠλεκτρόδιο, τὸ ὁποῖο λόγω τῆς μικρῆς ἐπιφανείας τῆς σταγόνος του εἶναι ἐντελῶς πολωμένο. Τὸ σταγονικὸ ἠλεκτρόδιο ἀποτελεῖται ἀπὸ ἕνα κατακόρυφο τριχοειδῆ ὑάλινο σωλῆνα ἐσωτερικῆς διαμέτρου 0,05 mm, πού συνδέεται στὸ πάνω ἄκρο του μὲ ἕνα δοχεῖο ὑδραργύρου. Τὸ κατώτερο ἄκρο τοῦ τριχοειδοῦς σωλῆνος εἰσάγεται στὸ διάλυμα καὶ τὸ ὕψος τοῦ δοχείου τοῦ ὑδραργύρου ρυθμίζεται, ὥστε νὰ ἔχουμε πτώση μιᾶς σταγόνος ὑδραργύρου ἀπὸ τὸ κάτω ἄκρο τοῦ τριχοειδοῦς σωλῆνος κάθε 2-4 δευτερόλεπτα. Ἡ τάση πού ἐφαρμόζεται στὰ δύο ἠλεκτρόδια (τὸ σταγονικὸ ἠλεκτρόδιο συνδέεται μὲ τὸν ἀρνητικὸ πόλο) αὐξάνει γραμμικά μὲ τὸν χρόνο μέχρι 2V. Τὸ ρεῦμα πού διαρρέει τὴν διάταξη ἠλεκτρολύσεως μετρίεται μὲ ἕνα εὐαίσθητο γαλβανόμετρο ἢ μὲ κατάλληλη ἠλεκτρονικὴ διάταξη, ὅταν ἀπαιτεῖται μεγαλύτερη εὐαισθησία.

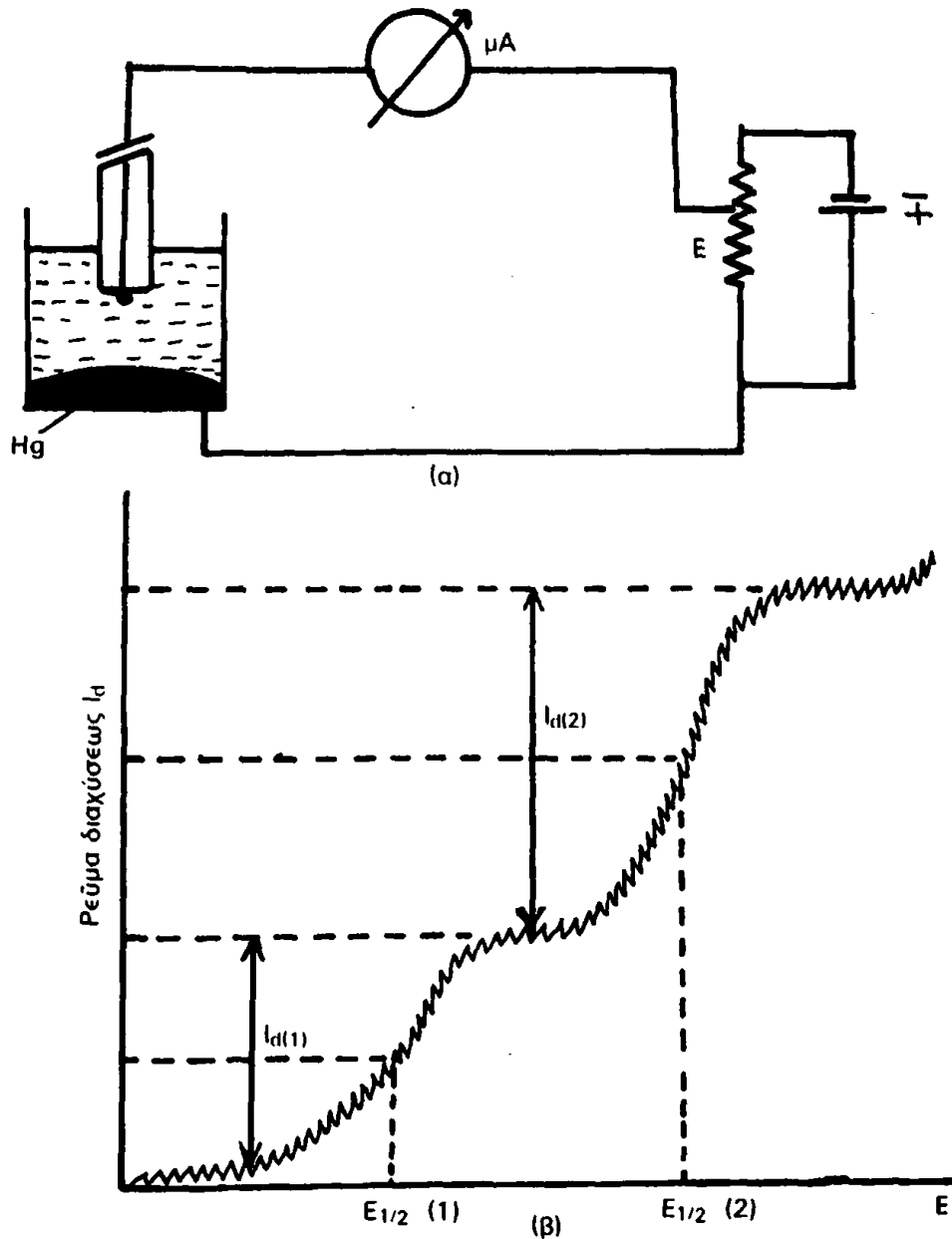
Ὅπως σ' ὅλες τὶς περιπτώσεις ἠλεκτρολύσεως ἐμφανίζεται ρεῦμα στὸ κύκλωμα μόνον, ὅταν ἡ τάση φτάσῃ μιὰ τιμὴ τέτοια, ὥστε τὰ ἰόντα στὸ διάλυμα νὰ μποροῦν νὰ ἀναχθοῦν στὴν κάθοδο. Ἡ τιμὴ αὐτὴ τῆς τάσεως λέγεται *δυναμικὸ ἀποσυνθέσεως* ἢ *δυναμικὸ ἀποθέσεως*. Τὰ ἰόντα πού ἀνάγονται εἶναι συνήθως κατιόντα, πού εἴτε φθάνουν τὴν μεταλλικὴ κατάσταση (π.χ. $\text{Cu}^{II} - \text{Cu}$) εἴτε ἕνα χαμηλότερο ἀριθμὸ ὀξειδώσεως (π.χ. $\text{Cr}^{III} - \text{Cr}^{II}$).

Ἄλλὰ καὶ ἀνιόντα (π.χ. $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^-$) ἢ μόρια (π.χ. Ὄργανικά νιτροπαράγωγα) μποροῦν νὰ μεταβάλουν τὸ ρεῦμα, ὅταν τὸ μεταβαλλόμενο δυναμικὸ φθάσῃ τὴν τιμὴ τοῦ δυναμικοῦ ὀξειδοαναγωγῆς τους. Ἡ ἐξάρτηση τοῦ ρεύματος ἀπὸ τὴν τάση δὲν εἶναι γραμμικὴ, ὅπως θὰ περίμενε κανεὶς, ἀν ἡ ἀντίσταση τοῦ διαλύματος ἦταν ὠμικὴ. Τὸ ρεῦμα αὐξάνεται κατὰ βαθμίδες (σχ. 54β). Κάθε βαθμίδα χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὸ ὕψος I_d (ἄξονας τῶν ψ) καὶ τὴ θέση $E_{1,2}$ (ἄξονας τῶν Χ).

Ἡ ποσότητα I_d ὀνομάζεται *ρεῦμα διαχύσεως*, ἐπειδὴ ἡ τιμὴ τῆς καθορίζεται ἀπὸ τὴν ταχύτητα διαχύσεως τοῦ συστατικοῦ, πού προσδιορίζουμε, στὴν ἐπιφάνεια τοῦ σταγονικοῦ ἠλεκτροδίου. Ἐπειδὴ ἡ ταχύτητα διαχύσεως εἶναι ἀνάλογη τῆς συγκεντρώσεως τοῦ συστατικοῦ, ἡ τιμὴ τοῦ ρεύματος διαχύσεως I_d θὰ καθορίζεται ἀπὸ τὴν συγκέντρωση τοῦ συστατικοῦ. Τὸ μέγεθος $E_{1,2}$ εἶναι χαρακτηριστικὸ (ποιοτικὸ) τοῦ σωματιδίου, πού δημιουργεῖ τὸ ρεῦμα διαχύσεως καὶ τὸ ὑπολογίζουμε στὴν θέση, πού ἡ τιμὴ τοῦ ρεύματος διαχύσεως παίρνει τιμὴ τὸ μισὸ τοῦ ὕψους



της βαθμίδος (δηλ. $1/2 I_d$). Εάν υπάρχουν στο διάλυμα δύο ή περισσότερα ιόντα που ανάγονται, η καμπύλη έχει περισσότερες βαθμίδες.



Σχ. 54. α) Αρχή συνδεσμολογίας ενός σταγονικού ηλεκτροδίου υδραργύρου.
β) Καμπύλη ρεύματος - δυναμικού ενός μίγματος δύο συστατικών.

Η εξάρτηση του ρεύματος διαχύσεως I_d από την συγκέντρωση δίνεται από την εξίσωση (46), που λέγεται εξίσωση του Ilkovič.

$$I_d = 0,627 \cdot n \cdot F \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (46)$$

όπου n = μεταβολή σθένους

F = σταθερά του Faraday ($9,65 \times 10^4$ Coulomb)

C = συγκέντρωση του ιόντος (mole /l)

D = συντελεστής διαχύσεως ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$)

m = ταχύτητα ροής του υδραργύρου (g/sec)

t = διάρκεια πτώσεως της σταγόνας (sec).

Τό σχήμα 54 δείχνει την βασική αρχή συνδεσμολογίας ενός σταγονικού ηλεκτροδίου μαζί με την χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-δυναμικού, που ονομάζεται *πολαρογράφημα*. Οι λεπτομέρειες στην καμπύλη του πολαρογράφηματος οφείλονται στην περιοδική δημιουργία και πτώση της σταγόνας του υδραργύρου από τον τριχοειδή σωλήνα. Τό δυναμικό $E_{1/2}$ λέγεται και *δυναμικό μισού κύματος*.

Τό σχήμα 55 δείχνει μιá πλήρη διάταξη πολαρογραφίας, που περιλαμβάνει 1) τό κύκλωμα παραγωγής μεταβαλλομένης τάσεως 2) κύκλωμα συνδέσεως του σταγονικού ηλεκτροδίου με τελεστικό ένισχυτή (ποτενσιοστάτης) και 3) τελεστικό ένισχυτή μετατροπής του ρεύματος διαχύσεως I_d σε δυναμικό. Η αντίσταση R_4 μπορεί να αντικατασταθεί από διάταξη αντιστάσεων, οι οποίες μπορούν να επιλεγούν με ένα διακόπτη, ώστε τό σύστημα να καλυπτη διάφορες περιοχές τιμών ρεύματος διαχύσεως.

Στό σχ. 55 ό τελεστικός ένισχυτής Νο 1 είναι συνδεδεμένος σαν ολοκληρωτής. Αν οι τιμές E_1 , R_1 και C_1 είναι σταθερές, ή τιμή E_2 στην έξοδο του ολοκληρωτού θα είναι:

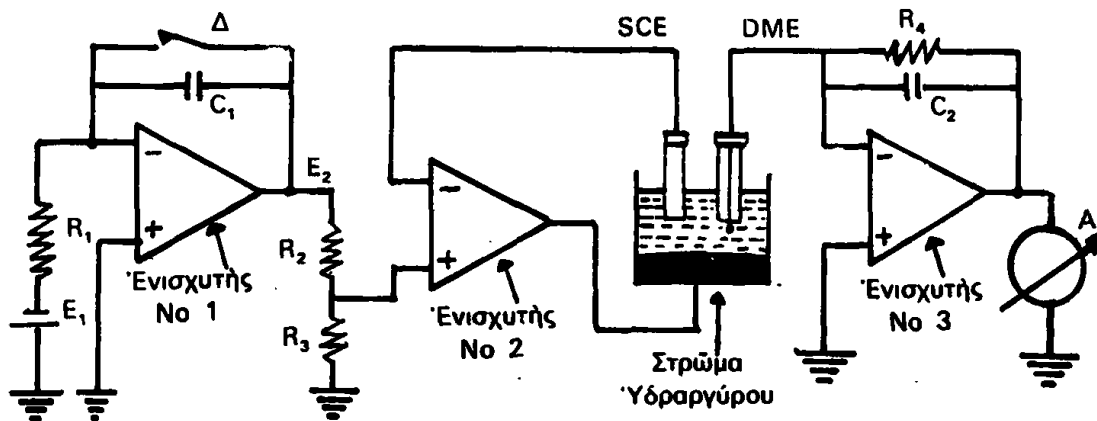
$$E_2 = - \frac{E_1}{R_1 C_1} \int_0^t dt = - \frac{E_1}{R_1 C_1} \cdot t \quad (47)$$

δηλ. ή τιμή της E_2 είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου t (ράμπα).

Η κλίση της συναρτήσεως αυτής καθορίζεται από τις τιμές E_1 , R_1 και C_1 . Τμήμα της τάσεως E_2 , που καθορίζεται από τις αντιστάσεις R_2 και R_3 , εφαρμόζεται στην μη αναστρέφουσα είσοδο (+) του ένισχυτού Νο 2, ό οποίος διατηρείται στο δυναμικό της ράμπας πάνω από τό δυναμικό της γής. Τό ρεύμα στην έξοδο του ένισχυτού Νο 2 συνεχίζει διά του στρώματος υδραργύρου και του διαλύματος προς τό σταγονικό ηλεκτρόδιο και τελικά διά της αντιστάσεως R_4 και του άμπερομέτρου προς την γή.

Τό ρεύμα δέν διαρρέει το πρότιπο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (SCE), επειδή αυτό συνδέεται με την είσοδο του τελεστικού ένισχυτού (μεγάλη αντίσταση είσοδου) και δέν μπορεί να άγει τό ρεύμα. Έπειδή και τό σταγονικό ηλεκτρόδιο (DME) συνδέεται με την είσοδο του τελεστικού ένισχυτού Νο 3, είναι σαν να βρίσκεται σε δυναμικό της γής. Σάν συμπέρασμα βγαί-

νει, ότι ο ενισχυτής No 2 εξασφαλίζει την ύπαρξη του ρεύματος, που χρειάζεται, ώστε η διαφορά δυναμικού SCE-DME να διατηρείται στην επιθυμητή γραμμικά ως προς το χρόνο αυξανόμενη τάση. Το DME συνδέεται με το άρνητικό πόλο.



Σχ. 55. Πολαρογράφος τριών ηλεκτροδίων, με κύκλωμα τελεστικών ενισχυτών.

III. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

III.1 Είσαγωγή και συστηματική κατάταξη τών χρωματογραφικῶν μεθόδων.

Ἡ χρωματογραφία σάν ἀναλυτικὴ τεχνικὴ διαχωρισμοῦ, ταυτοποιήσεως καὶ προσδιορισμοῦ οὐσιῶν μπορεῖ νὰ ἐφαρμοσθεῖ σ' ὅλες τὶς οὐσίες, ποὺ μποροῦν νὰ διαλυθοῦν ἢ νὰ ἐξαερωθοῦν χωρὶς ἀλλαγὴ τῆς χημικῆς τους συστάσεως.

Σὲ σχέση μετὰ τὶς ὑπόλοιπες μεθόδους διαχωρισμοῦ, ὅπως εἶναι π.χ. ἡ ἀπόσταξη, ἡ κρυστάλλωση, ἡ ἐκχύλιση κ.λ.π., ἡ χρωματογραφία χρησιμοποιήθηκε σάν ἐργαστηριακὴ τεχνικὴ πολὺ ἀργότερα καὶ πῆρε μεγάλη ὠθηση τὰ τελευταῖα σαράντα χρόνια μετὰ τὶς βασικὲς ἐργασίες τῶν Martin καὶ Synge πάνω στὴν χρωματογραφία κατανομῆς ὑγρῶν, ποὺ ἀργότερα διατυπώθηκε σάν χρωματογραφία ἐπὶ χάρτου. Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐρευνητῶν καὶ τῶν ἐργασιῶν αὐξήθηκε ἐκθετικὰ κατὰ τὸ διάστημα αὐτὸ καὶ σ' αὐτὸ βοήθησε ἡ ραγδαία ἀνάπτυξη τῶν ἠλεκτρονικῶν καὶ τῆς τεχνολογίας καὶ τὸ γεγονός, ὅτι ἡ τεχνικὴ συνδέθηκε μετὰ συγκεκριμένα προβλήματα ἄλλων κλάδων τῆς ἐπιστήμης.

Ὁρισμὸς χρωματογραφίας: Χρωματογραφία εἶναι μιὰ φυσικοχημικὴ μέθοδος διαχωρισμοῦ οὐσιῶν, μετὰ τὴν ὁποία οἱ οὐσίες ποὺ πρόκειται νὰ διαχωρισθοῦν κατανέμονται μετὰξὺ δύο φάσεων. Μιὰ ἀπὸ τὶς φάσεις αὐτὲς εἶναι στατικὴ καὶ ἡ ἄλλη κινητὴ κατὰ μῆκος τῆς στατικῆς φάσεως.

Ἡ τεχνικὴ τῆς χρωματογραφίας στηρίζεται, ὅπως καὶ ἡ κλασματικὴ ἀπόσταξη, πάνω στὴ σχετικὴ κίνηση τῶν δύο φάσεων μετὰ τὴ διαφορά, ὅτι στὴ χρωματογραφία ἡ στατικὴ φάση εἶναι ἀκίνητη. Ὁ γενικὸς μηχανισμὸς τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν οὐσιῶν μετὰ τὴ χρωματογραφία εἶναι ὁ ἐξῆς: Οἱ διάφορες οὐσίες, ποὺ εἶναι διαλυμένες στὴν κινητὴ φάση, ἐξαναγκάζονται σὲ κίνηση κατὰ μῆκος τῆς στατικῆς φάσεως μετὰ μιὰ ταχύτητα ἀνάλογη μετὰ τὴ σχετικὴ τους συγγένεια πρὸς τὶς οὐσίες, ποὺ ἀποτελοῦν τὴ στατικὴ φάση. Ἐπειδὴ ἡ κινητὴ φάση μπορεῖ νὰ εἶναι ὑγρὴ ἢ ἀέριος καὶ ἡ στατικὴ στερεὰ ἢ ὑγρὴ, ὑπάρχουν τέσσερες κατηγορίες χρωματογραφικῶν τεχνικῶν, οἱ ὁποῖες δεῖχνονται στὸν παρακάτω πίνακα.

Χρωματογραφικές τεχνικές, στις οποίες ή στατική φάση είναι στερεά, χαρακτηρίζονται σαν χρωματογραφίες προσροφήσεως, έπειδή τά φαινόμενα πού εξέλισσονται σ' αυτές περιγράφονται από τις γνωστές έξισώσεις προσροφήσεως τών Langmuir και Freundlich.

Πίνακας: Οι διάφορες τεχνικές χρωματογραφίας.

Κινητή φάση / Στατική φάση ↓ / →	Στερεά (Χρωματογραφία προσροφήσεως)	Ύγρā (Χρωματογραφία κατανομής)
Άέριος (άέριος χρωματογραφία)	Χρωματογραφία αέριου - στερεάς (GSC)	Χρωματογραφία αέριου - ύγρās (GLC)
Ύγρā	Χρωματογραφία ύγρās - στερεάς (π.χ. Χρωματογραφία προσροφήσεως Tswett). (LSC)	Χρωματογραφία ύγρās - ύγρās (π.χ. Χρωματογραφία επί χάρτου). (LLC)

Άντίθετα, όταν ή στατική φάση είναι ύγρē, ή τεχνική λέγεται χρωματογραφία κατανομής. Τά φαινόμενα τότε, πού εξέλισσονται στη στήλη, περιγράφονται από τούς νόμους κατανομής του Henry ή του Nernst.

Τά σχήματα 56α και 56β παριστάνουν αντίστοιχα τις ισόθερμες προσροφήσεως και κατανομής, πού περιγράφονται από τούς παραπάνω νόμους.

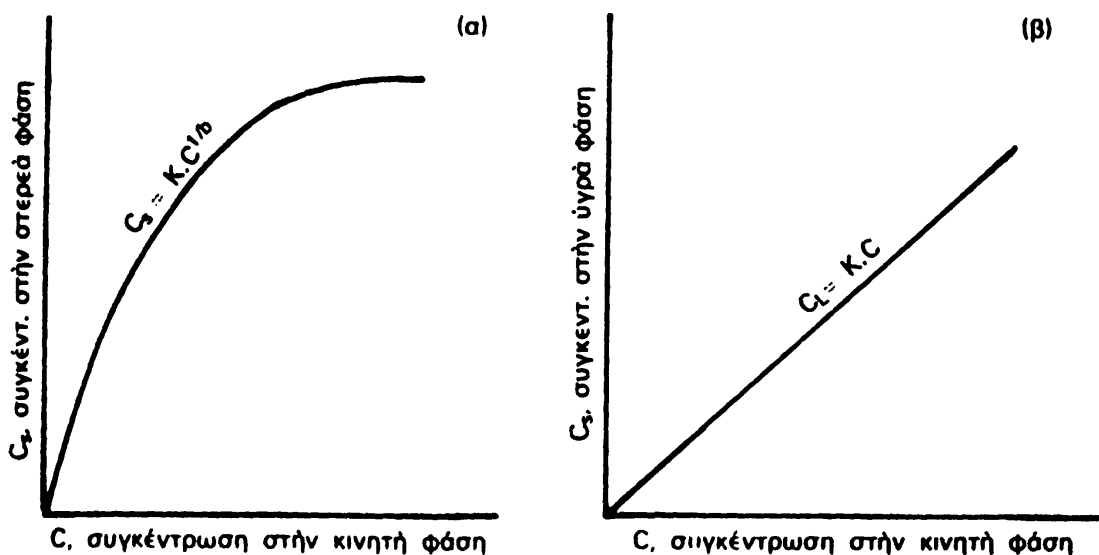
Ή κλίση τών καμπυλών (α) και (β) στο σχήμα 56 αντίστοιχεί στον συντελεστή κατανομής K, πού όρίζεται από τή σχέση

$$K_i = \frac{\text{συγκέντρωση συστατικού } i \text{ στην στατική φάση}}{\text{συγκέντρωση συστατικού } i \text{ στην κινητή φάση}}$$

Σέ περίπτωση πού ή κινητή φάση είναι ύγρē, ανάλογα με τή στατική φάση τών προηγούμενων δύο περιπτώσεων, έχουμε τούς δύο τύπους χρωματογραφίας: 1) Χρωματογραφία προσροφήσεως ύγροϋ. Στην κατηγορία αυτή ανήκει ή χρωματογραφία στήλης Tswett. 2) Χρωματογραφία κατανομής ύγροϋ. Κλασική τεχνική τού τύπου αυτού είναι ή χρωματογραφία επί χάρτου.

Έπειδή στις περισσότερες περιπτώσεις είναι δύσκολο νά αναγνωρίσουμε, άν τò φαινόμενο πού έπικρατεί σ' ένα χρωματογραφικό διαχωρισμό εί-





Σχ. 56. Ίσoθερμες προσροφήσεως (α) και κατανομής (β) μιάς ούσιας πάνω σε μιά στατική φάση.

ναι προσρόφηση ή κατανομή μιάς ούσιας, προτάθηκε να δίνεται ή όνομασία τής χρωματογραφικής τεχνικής με βάση τήν φυσική κατάσταση τής κινητής φάσεως. Έτσι αντί για χρωματογραφία προσροφήσεως αερίου σε στερεό μιλούμε για αέρια - στερεά χρωματογραφία (GSC = Gas Solid Chromatography). Επίσης αντί για χρωματογραφία κατανομής αερίου σε υγρό μιλούμε για αέρια - υγρή χρωματογραφία (GLC = Gas Liquid Chromatography).

Για κάθε κατηγορία χρωματογραφίας, απ' αυτές που δείχνονται στον πίνακα τής σελίδας 84, υπάρχει ανεπτυγμένη όργανολογία, που είναι παραπλήσια σ' όλες τις κατηγορίες. Δραστικές διαφορές παρατηρούνται στα τμήματα εισαγωγής τών δειγμάτων και στους τύπους τών χρησιμοποιουμένων στηλών.

III. 2 Η αέριος χρωματογραφία

Ο γενικώτερος όρος Αέριος Χρωματογραφία δίδεται σε δύο χρωματογραφικές τεχνικές, όπου ή κινητή φάση είναι πάντα αέριος (μίγμα του φέροντος αερίου και τών συστατικών του δείγματος). Αν ή στατική φάση είναι στήλη στερεά, ή οποία έχει συνήθως αύξημένες προσροφητικές ικανότητες, ή χρωματογραφία λέγεται αέριος - στερεά χρωματογραφία (GSC). Η προσρόφηση ή ή κατανομή τών συστατικών τής κινητής αερίου φάσεως είναι δυνατόν να γίνει και σε στήλη, ή οποία αποτελείται από στε-

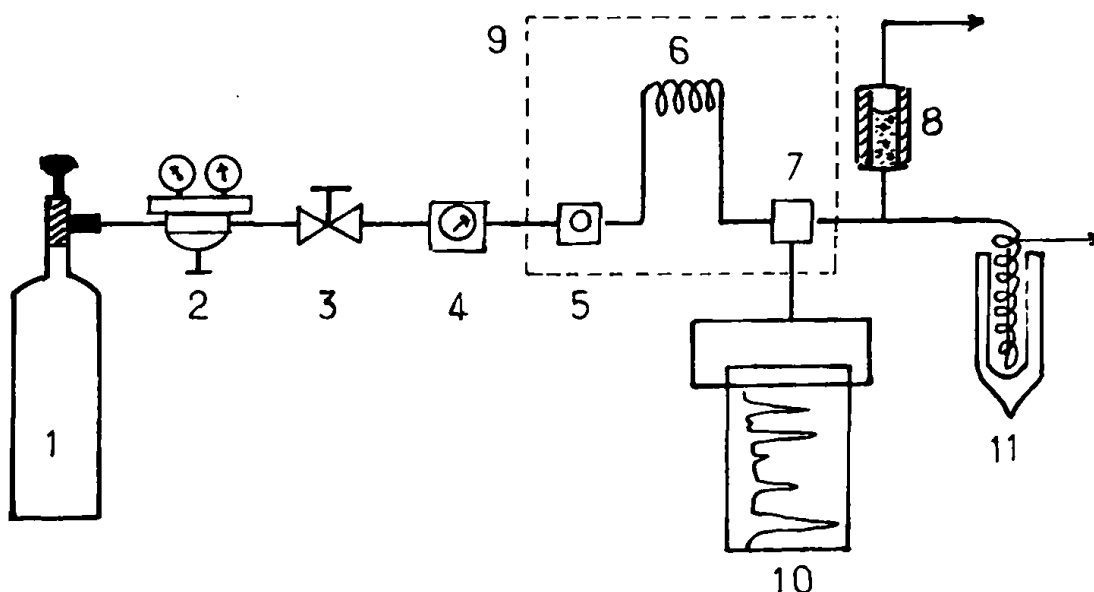


ρεά ουσία διαποτισμένη με κάποιο υγρό. Τότε η τεχνική λέγεται αέριος - υγρή χρωματογραφία (GLC).

Στην αέρια - στερεά χρωματογραφία ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος στηρίζεται κυρίως στις διαφορετικές προσροφητικές ιδιότητές τους πάνω στη στατική στερεά φάση, ενώ στην αέρια - υγρή χρωματογραφία το φαινόμενο το οποίο επικρατεί είναι η κατανομή των διαφόρων συστατικών μεταξύ της αερίου κινητής και της υγρής στατικής φάσεως. Στη δεύτερη περίπτωση ο διαχωρισμός οφείλεται στον διαφορετικό συντελεστή κατανομής, που έχουν τα διάφορα συστατικά.

Η αέρια χρωματογραφία μετά τις τελευταίες τεχνικές βελτιώσεις της μεθόδου αποτελεί μία από τις συχνότερα χρησιμοποιούμενες μεθόδους αναλυτικών διαχωρισμών μίγματος ουσιών μετρίων τιμών μοριακού βάρους. Η αξία της μεθόδου για ποιοτικές αναλύσεις ουσιών, που έχουν παραπλήσιες χημικές και φυσικές ιδιότητες, είναι πολύ μεγάλη. Σε ώριμες περιπτώσεις βαθμονομήσεως της χρησιμοποιούμενης διατάξεως η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για ποσοτικούς προσδιορισμούς.

α) Οργανολογία αερίου χρωματογραφίας. Την αρχή της κατασκευής και τη σχετική θέση των διαφόρων τμημάτων ενός αεριοχρωματογράφου δείχνει το σχήμα 57. Τα βασικά τμήματα του αεριοχρωματογράφου είναι: Όβιδες αερίων, φορέα (N_2 ή Ne ή A) και αερίων καύσεως (H_2 , αέρος), αναγωγική βαλβίδα ρυθμίσεως πιέσεως και βαλβίδα ροής, τμήμα ενέσεως του δείγματος, χρωματογραφική στήλη, ανιχνευτής με ηλεκτρονικό σύστημα επεξεργασίας του ηλεκτρικού σήματος, ροόμετρο, κατα-



Σχ. 57. Σχηματική διάταξη άρχης λειτουργίας ενός αεριοχρωματογράφου (Διευκρινίσεις δίνονται στο κείμενο).

γραφέας, θερμοστάτης του τμήματος ένέσεως της στήλης και του άνιχνευτού.

Πορεία εργασίας: Το φέρον άέριο, πού βρίσκεται συνήθως σε μεταλλικές άνοξειδωτες φιάλες, διαβιβάζεται μέσω της άναγωγικής βαλβίδας (2) και μιās βαλβίδας λεπτής ρυθμίσεως (3) στη χρωματογραφική στήλη (6), ή όποία βρίσκεται σ' ένα θερμοστατημένο χώρο (9).

Τό σχήμα της στήλης είναι τέτοιο, ώστε να μην καταλαμβάνει μεγάλο χώρο. Έχει συνήθως σχήμα U ή είναι τυλιγμένη σε σπείρα. Το φέρον άέριο μετά τη στήλη περνά μέσα από τον άνιχνευτή (7) και άποβάλλεται στον έλεύθερο χώρο, άφου μετρηθεί ή ροή του με ένα ρόμετρο (8). Όταν τό σύστημα θερμοστατείται στην έπιθυμητή θερμοκρασία εργασίας, οι πιέσεις και οι ροές ρυθμίζονται με τη βαλβίδα (3) και τό ρόμετρο (8). Η σταθερότητα της ροής του άερίου μπορεί επίσης εύκολα να έλεγχθει με τό μανόμετρο (4). Άφου ρυθμισθει ή θερμοκρασία και ή ροή, φέρνουμε τό δείγμα με ειδική σύριγγα στο τμήμα είσαγωγής του δείγματος (5). Η θερμοκρασία πρέπει να έχει τέτοια τιμή, ώστε όλα τά συστατικά του δείγματος μετά την είσαγωγή τους στον άεριοχρωματογράφο να έξαερωθούν συγχρόνως. Όταν θέλουμε να κάνουμε παρασκευαστική χρωματογραφία δηλ. να μαζεύουμε τά διάφορα κλάσματα, χρησιμοποιούμε μετά τό ρόμετρο μιá ψυχόμενη παγίδα (11), όπου συμπυκνώνονται τά διάφορα κλάσματα.

Άπό άπόψεως Όργανολογίας τά τμήματα, πού παρουσιάζουν ένδιαφέρον και τών όποίων τά χαρακτηριστικά ποιότητος άποτελούν παράγοντες της καλής άποδόσεως μιās χρωματογραφικής εργασίας, είναι τό τμήμα ένέσεως, ή στήλη και οι άνιχνευτές. Για τό λόγο αυτό τά τμήματα αυτά θα έξετασθούν χωριστά στις έπόμενες παραγράφους.

β) **Τμήμα Ένέσεως.** Το τμήμα αυτό πρέπει να παρέχει την δυνατότητα χρησιμοποιήσεως μικρού δείγματος 0,1 μέχρι 50 μl ύγρου όγκου. Τρόποι είσαγωγής του δείγματος στον άεριοχρωματογράφο είναι: 1) Με στρόφιγγες 2) Με φύσιγγα και 3) Με σύριγγα.

Σ' όλες τις περιπτώσεις πρέπει να έξασφαλίζεται ή **ταχεία** και ή **σύγχρονη** είσαγωγή όλου του δείγματος στη στήλη. Για να πετύχουμε χρωματογραφήματα με όσο τό δυνατόν στενώτερες κορυφές, πρέπει οι νεκροί χώροι σ' όλα τά τμήματα της συσκευής και ιδιαίτερα στο τμήμα ένέσεως να έλαχιστοποιηθούν.

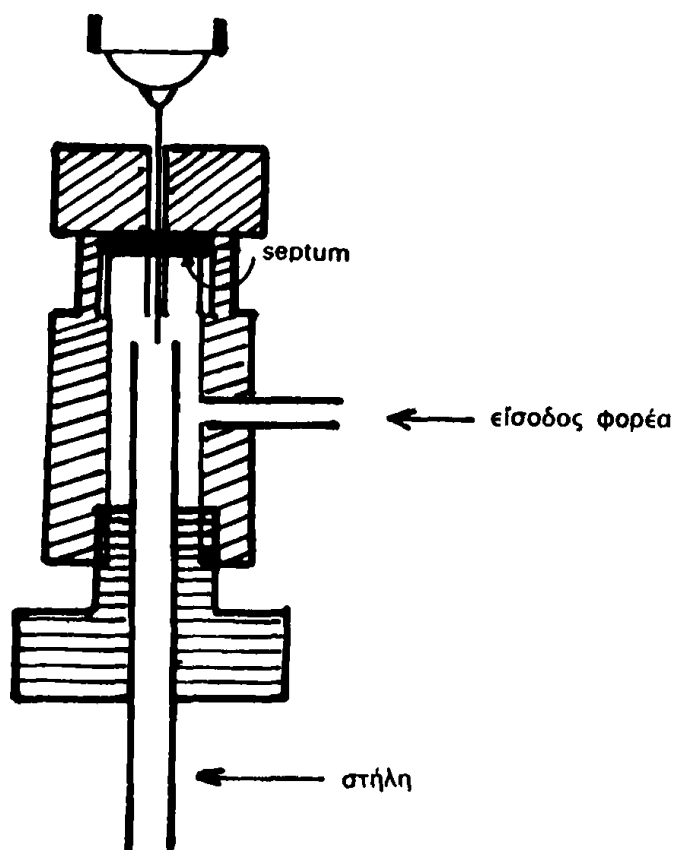
Οι περισσότεροι άεριοχρωματογράφοι στο τμήμα είσαγωγής του δείγματος έχουν και έναν έξαερωτή δείγματος, στο χώρο του όποιου είσάγεται κατ' ευθείαν τό δείγμα. Ο έξαερωτής δείγματος θερμοστατείται αύστηρά, άφου είναι γνωστό, ότι ή διαχωριστική Ικανότητα του όργάνου βελτιώνεται με έλεγχο της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία του έξαερωτού είναι περίπου 50° C πάνω από τη θερμοκρασία της στήλης. Ο χώρος είσαγωγής του



δείγματος καθορίζει και τὸ μέγεθος τοῦ δείγματος, πού χρησιμοποιεῖται γιὰ τὴν ἀνάλυση. Ἡ διακριτικὴ ἱκανότητα ἐλαττώνεται γενικὰ μὲ τὴν αὔξηση τῆς ποσότητος τοῦ δείγματος. Ὁ παράγων αὐτὸς τοῦ μεγέθους τοῦ χώρου εἰσαγωγῆς τοῦ δείγματος εἶναι κρίσιμος στὴν περίπτωση παρασκευαστικῆς χρωματογραφίας, ὅπου χρησιμοποιοῦνται συνήθως μεγάλα δείγματα.

Ἀνάλογα μὲ τὸ ἂν τὸ δείγμα εἶναι ἀέριο, ὑγρὸ ἢ στερεὸ ἢ εἰσαγωγὴ τοῦ γίνεται μὲ διαφορετικὴ τεχνικὴ.

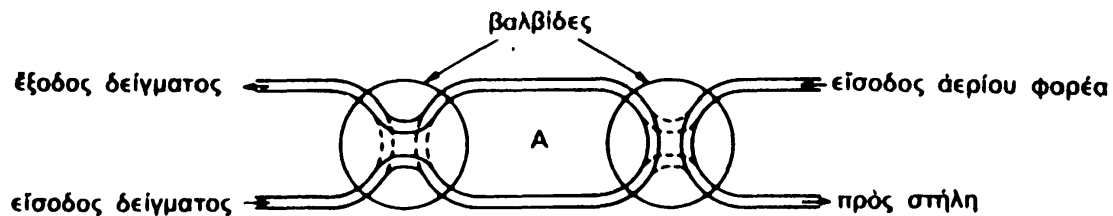
Ἀέρια δείγματα. Ἡ εἰσαγωγὴ ἀερίων δειγμάτων γίνεται συνήθως μὲ ὑποδερμικὲς σύριγγες κατ' εὐθείαν στὴν κορυφὴ μιᾶς στήλης μὲσω εἰδικοῦ καλύματος ἀπὸ εἰδικὸ ὑλικὸ *Septum*. Μιὰ τέτοια διάταξη εἰσαγωγῆς τοῦ δείγματος δείχνει τὸ σχῆμα 58.



Σχ. 58. Τμήμα ἀμέσου ἐνέσεως τοῦ δείγματος μὲ σύριγγα.

Ἡ ἀκρίβεια τῆς τεχνικῆς αὐτῆς εἶναι μικρὴ καὶ χρησιμοποιεῖται γιὰ ποιοτικὲς ἐργασίες ἢ ὅταν θέλουμε νὰ βροῦμε λόγους συγκεντρώσεως διαφόρων συστατικῶν στὸ δείγμα. Κατὰ καιροὺς ἔχουν κατασκευασθῆ ἀπὸ διάφορους ἐρευνητὲς εἰδικὲς προχοῖδες γιὰ ἀέρια δείγματα, οἱ ὁποῖες ἐξα-

σφαλίζουν μεγαλύτερη ακρίβεια και είναι κατάλληλες για εργασία με πολύ μικρά δείγματα και για ποσοτικές αναλύσεις. Επίσης στο εμπόριο υπάρχουν κατάλληλες βαλβίδες για άνετώτερο χειρισμό αερίων δειγμάτων. Οι βαλβίδες αυτές λέγονται βαλβίδες διακλαδώσεως (bypass valves). Η αρχή λειτουργίας τους, που δείχνεται στο σχήμα 59, είναι η εξής:

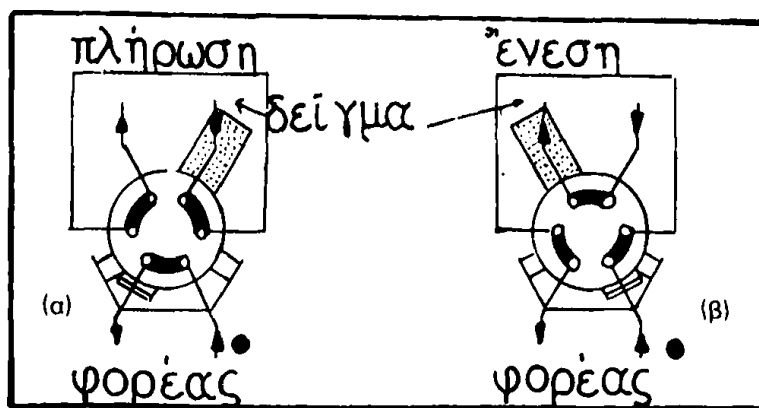


Σχ. 59. Αρχή λειτουργίας βαλβίδας διακλαδώσεως για χειρισμό αερίων δειγμάτων.

Με τις βαλβίδες στη θέση, που δείχνει το σχήμα 59, το φέρον αέριο περνά κατ' ευθείαν στη χρωματογραφική στήλη και το αέριο δείγμα έρχεται στο βρόχο A. Αν στρέψουμε τις βαλβίδες κατά 90° , τότε το φέρον αέριο μπαίνει στον βρόχο A και παρασύρει το αέριο δείγμα προς τη στήλη και ο βρόχος απομονώνεται από τους χώρους εισόδου και εξόδου του δείγματος.

Στην πράξη οι βαλβίδες διακλαδώσεως κατασκευάζονται από δυο δίσκους, που γλιστρούν ο ένας ως προς τον άλλο. Ο ένας από τους δύο δίσκους έχει ανοίγματα και ο άλλος έχει σκαμμένα κανάλια στην έσωτερική επιφάνεια έπαφής. Οι δύο δίσκοι μπορούν να στρέφονται ο ένας ως προς τον άλλο αεροστεγώς. Τα σχήματα 60α και 60β δείχνουν δυο τέτοιες βαλβίδες διακλαδώσεως σε δυο θέσεις των δίσκων, που διαφέρουν κατά 90° . Οι βαλβίδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για δείγματα πολύ μικρά (μέχρι 1 μ l), όσο και για πολύ μεγάλα (25 ml).

Η λειτουργία των βαλβίδων στο σχήμα 60 είναι η εξής: Στην πρώτη θέση (α) κάθε βρόχος για το φέρον αέριο και το δείγμα είναι απομονωμένος. Όταν ο κάτω δίσκος στραφεί κατά 90° είτε δεξιά είτε αριστερά, τότε τα τμήματα που δείχνονται με έντονη γραμμή και αποτελούν κανάλια χαραγμένα στον δίσκο αλλάζουν βρόχο. Τα κανάλια που ήταν στο βρόχο του δείγματος και είναι γεματά με αέριο δείγμα μπαίνουν στο βρόχο του φέροντος αερίου και το περιεχόμενό τους παρασύρεται απ' αυτό προς τη στήλη. Αντίστοιχα τα κανάλια του βρόχου του φέροντος αερίου (μέ το περιεχόμενό τους) μπαίνουν στο βρόχο του δείγματος. Μ' αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η μεταφορά του δείγματος στη στήλη.



Σχ. 60. Τυπική βαλβίδα διακλαδώσεως του τύπου των στρεφομένων δίσκων. Οι έντονες γραμμές συμβολίζουν χαραγμένα κανάλια.

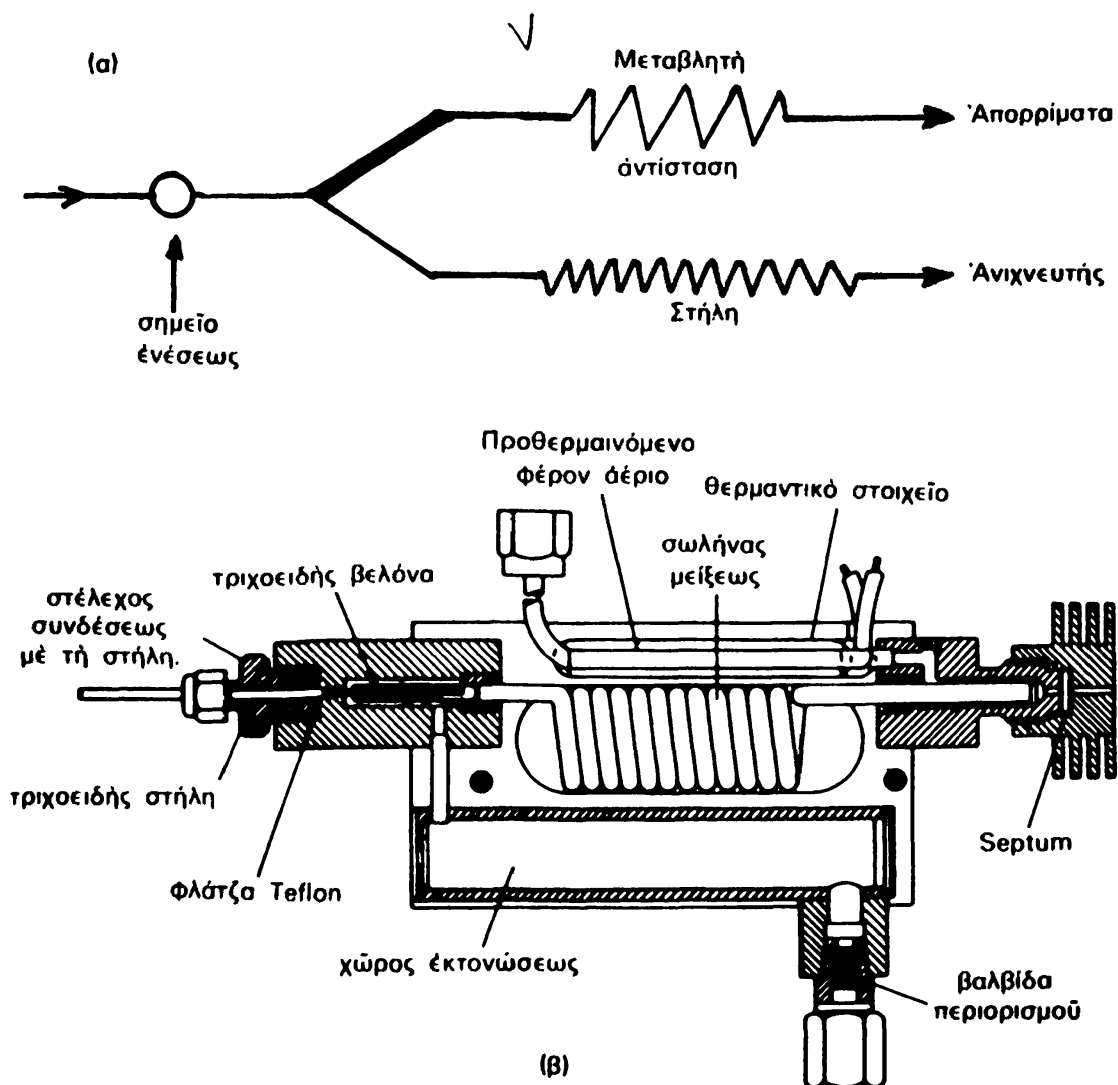
Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος σ' όλους τους αεριοχρωματογράφους είναι συνήθως μεγάλος για να επιτρέπει την έκτόνωση του εισαγομένου δείγματος και επομένως την ταχύτερη εξαέρωσή του. Επίσης ο χώρος αυτός χαρακτηρίζεται από μεγάλη θερμοχωρητικότητα για να εξασφαλίζεται σταθερότητα στη θερμοκρασία και μεγάλη ταχύτητα εξαερώσεως. Στην περίπτωση παρασκευαστικής χρωματογραφίας, όποτε εισάγονται μεγάλες ποσότητες δείγματος, ο χώρος εισαγωγής είναι εξαιρετικά μεγαλύτερων διαστάσεων και είναι γεμάτος από αδρανές υλικό μεγάλης θερμοχωρητικότητας όπως π.χ. μικρούς κόκκους άνοξειδωτου χάλυβα και σε πολλές περιπτώσεις έχει και δυνατότητα εξωτερικής θερμάνσεως με θερμαντικό σώμα, που βρίσκεται μέσα στο χώρο και τροφοδοτείται εξωτερικά.

Όταν απαιτείται ή χρησιμοποιείται σχετικά μεγάλων όγκων δείγματος, σε συνδυασμό με χρωματογραφικές στήλες τριχοειδών σωλήνων (βλέπε πιο κάτω) ή με στήλες που δεν μπορούν να κρατήσουν δείγματα μεγαλύτερα από 1 μg , τότε χρησιμοποιούνται ειδικές διατάξεις εισαγωγής δείγματος με σχίστη (Splitter). Η αρχή της μεθόδου με σχίστη φαίνεται στο σχήμα 61α.

Το δείγμα εισάγεται κανονικά με μία μικροσύριγγα και το αέριο μίγμα του δείγματος και του φορέα χωρίζεται έτσι, ώστε μόνο ένα μικρό κλάσμα περίπου 1/1000 να φθάσει στη στήλη, ενώ το υπόλοιπο απορρίπτεται.

Συστήματα του τύπου αυτού υπάρχουν σήμερα στο εμπόριο και ένα τέτοιο δείχνεται στο σχήμα 61β. Μετά την εισαγωγή του δείγματος ακολουθεί η εξάτμιση και η ανάμειξή του με το φέρον αέριο, η οποία συμπληρώνεται μέσα στον έλικοειδή σωλήνα ανάμειξεως. Ο σωλήνας μπορεί να θερμανθεί με ένα εξωτερικά προσαρμοζόμενο θερμαντικό σώμα. Το μίγμα προχωρεί σε μία λεπτή βελόνα, η οποία συνδέεται με τη στήλη. Επειδή υ-





Σχ. 61. Σύστημα εισαγωγής δείγματος με σχίστη.

(α) άρχή τής μεθόδου.

(β) Διαγραμματική παράστασηι συστήματος τής εταιρείας Hamilton.

πάρχει διαφορά μεταξύ τής έσωτερικής διαμέτρου τής βελόνας και τής διαμέτρου τού τελευταίου τμήματος τού σωλήνα άναμείξεως. φθάνει στή στήλη μόνο ένα μικρό κλάσμα τού αέριου μίγματος και έπομένως και τού δείγματος. Τό υπόλοιπο μίγμα έκτονώνεται στό ρυθμιστικό χώρο και άπορρίπεται. Τό κλάσμα τού δείγματος πού φθάνει στή στήλη μπορεί νά ρυθμιστεί άπό τήν πίεση εισόδου τού μίγματος και τό πορώδες τού περιοριστικού πώματος στή βαλβίδα περιορισμού.

γ) Χρωματογραφική στήλη. Συνηθισμένα ύλικά κατασκευής σωλήνων στηλών άerioχρωματογράφων είναι ό χαλκός, ό άνοξειδωτος χάλυβας τό άλουμίνιο και τό γυαλί. Τό σχήμα τής στήλης, άνάλογα με τό άπαι-

τούμενο μέγεθός της, είναι σωλήνας εύθυς, κεκαμένος ή σπειροειδής. Θα μπορούσε να πει κανείς, ότι η χρωματογραφική στήλη είναι η καρδιά του αεριοχρωματογράφου. Το σχήμα, οι διαστάσεις και το υλικό κατασκευής της και η φύση, το σχήμα, οι διαστάσεις και η ύψη του υλικού πληρώσεως της στήλης είναι αυτά, που καθορίζουν το σπουδαιότερο χαρακτηριστικό ποιότητας ενός αεριοχρωματογράφου δηλ. το ύψος το ίσοδύναμο με μία θεωρητική πλάκα. Το χαρακτηριστικό αυτό ποιότητας συμβολίζεται με το γράμμα H και ορίζεται μαθηματικά με τη σχέση,

$$H = \frac{L}{n} \quad (48)$$

όπου L = το όλικό μήκος της στήλης και n = ο αριθμός των θεωρητικών πλακών.

Για χαμηλές τιμές του H έχουμε στενές κατανομές των κορυφών ενός χρωματογραφήματος, ενώ για ύψηλές τιμές οι κορυφές εμφανίζονται πλατυσμένες. Το H μαζί με τον παράγοντα διαχωρισμού α αποτελούν τις δύο σπουδαιότερες παραμέτρους, που καθορίζουν τον βαθμό διαχωρισμού των συστατικών του μίγματος. Ο παράγων α είναι ένα μέτρο της σχετικής μετατοπίσεως των χρωματογραφικών ζωνών πάνω στο χρωματογράφημα και μετρείται με τον λόγο των σχετικών δγκων κατακρατήσεως των δύο διαχωριζομένων ουσιών A και B .

$$\alpha = \frac{V_{r(A)}}{V_{r(B)}} \quad (49)$$

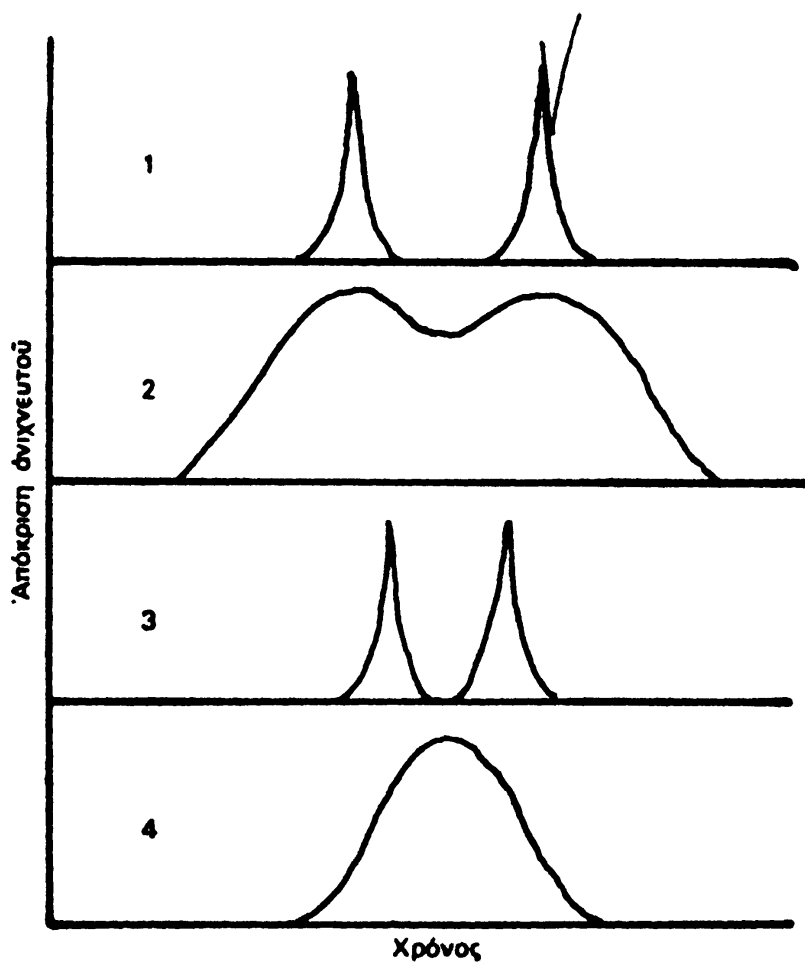
Οι σχετικοί δγκοι κατακρατήσεως υπολογίζονται από το γινόμενο της ταχύτητας ροής και του χρόνου κατακρατήσεως των δύο ουσιών A και B μετρηθέντων με τις ίδιες συνθήκες (ίδια θερμοκρασία, ίδια στήλη κ.λ.π.).

Η σημασία των παραμέτρων α και H για το διαχωρισμό δύο συστατικών A και B που υπάρχουν σ' ένα δείγμα φαίνεται στο σχήμα 62.

Αποδεικνύεται, ότι ο απαιτούμενος αριθμός θεωρητικών πλακών n συνδέεται με την διαχωριστική ικανότητα R και τον παράγοντα διαχωρισμού α με τη σχέση,

$$n = \left(2 \cdot R \cdot \frac{\alpha + 1}{\alpha - 1} \right)^2 \quad (50)$$





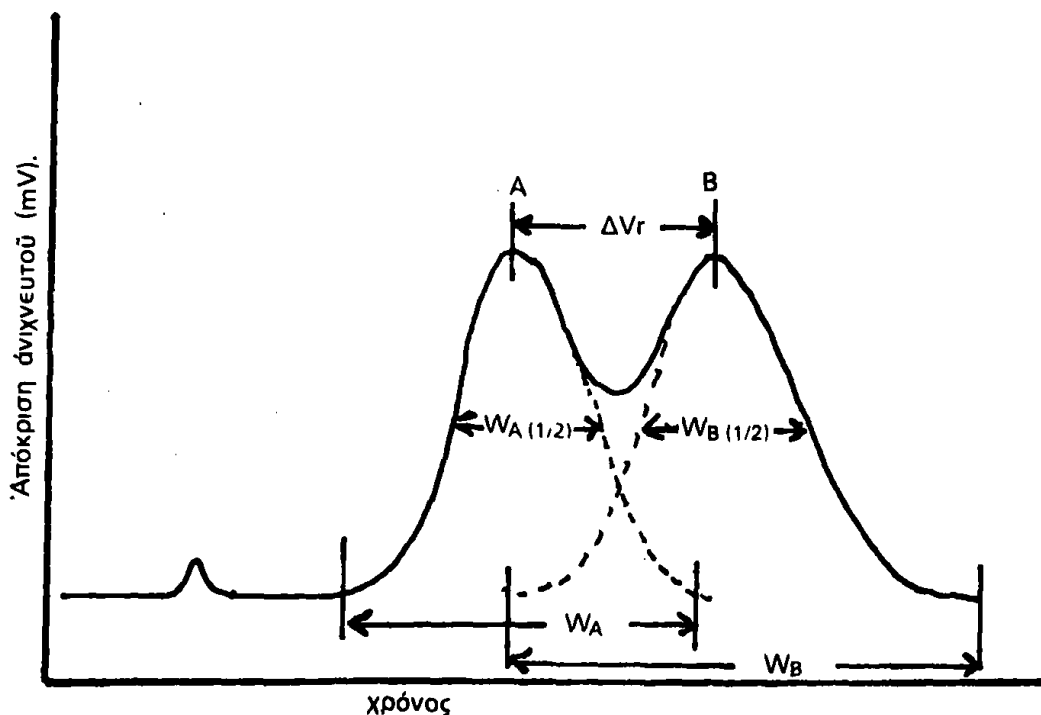
Σχ. 62. Επίδραση των τιμών των παραμέτρων H και α στον χρωματογραφικό διαχωρισμό δύο συστατικών A και B .

- 1: Ύψηλή τιμή του α και χαμηλή τιμή του H
- 2: Ύψηλές τιμές του α και του H
- 3: Χαμηλές τιμές του α και του H
- 4: Χαμηλή τιμή του α και ύψηλή τιμή του H .

όπου η διαχωριστική ικανότητα R υπολογίζεται από τις σχέσεις

$$R = \frac{V_{r(B)} - V_{r(A)}}{\frac{1}{2} (W_A + W_B)} = \frac{2 \Delta V_r}{W_A + W_B} \quad (51)$$

$$\eta \quad R = 1.77 \frac{V_{r(B)} - V_{r(A)}}{W_{A(1/2)} + W_{B(1/2)}} \quad (52)$$



Σχ. 63. Για τόν όρισμό τής διαχωριστικής Ικανότητας R ένός άεριοχρωματογράφου.

όπου W_A και W_B είναι τά πλάτη τών βάσεων τών κορυφών A και B, $W_{A(1/2)}$ και $W_{B(1/2)}$ είναι τά πλάτη τών κορυφών A και B στο ήμισυ τοϋ ύψους. Τά μεγέθη που μπαίνουν στους τύπους (51) και (52) δείχνονται στο σχήμα 63.

Γιά νά καταλάβουμε τή σημασία τών υλικών κατασκευής και πληρώσεως τών χρωματογραφικών στηλών, θά αναφέρουμε τήν έξίσωση τοϋ van Deemter, που στάθηκε ή σπουδαιότερη βάση για τήν ανάπτυξη όλων τών θεωριών και τήν εξέλιξη τών τεχνικών κατασκευής και προετοιμασίας τής χρωματογραφικής στήλης.

Τό ύψος H, τό ίσοδύναμο μέ τό ύψος μιās θεωρητικής πλάκας, δίνεται από τή σχέση,

$$H = 2\lambda d_p + \frac{2\gamma D_g}{u} + \frac{8d_f^2}{\pi^2 D_l} \cdot \frac{ku}{(1+k)^2} \quad (53)$$

που είναι γνωστή σαν έξίσωση van Deemter.

Στήν έξίσωση van Deemter είναι:

λ = σταθερά σχετιζόμενη μέ τή γεωμετρία τών σωματιδίων πληρώσεως τής στήλης (κυβικά, σφαιρικά κ.λ.π.)

d_p = ή μέση διάμετρος τών σωματιδίων πληρώσεως.

γ = ό συντελεστής δαιδαλώδους διαδρομής του φέροντος αερίου μέσα στα κανάλια τής στήλης.

D_0 = ό συντελεστής διαχύσεως στην αέρια φάση.

D_1 = ό συντελεστής διαχύσεως στην υγρά φάση.

d_1 = τὸ πάχος του υγρού υμενίου πάνω στη στερεά φάση πληρώσεως τής στήλης.

k = τὸ γινόμενο του συντελεστοῦ κατανομῆς K καὶ του λόγου τῶν όγκων τής υγρᾶς καὶ τής αερίου φάσεως μέσα στη διαχωριστικὴ στήλη ($k = K \cdot V_1/V_0$).

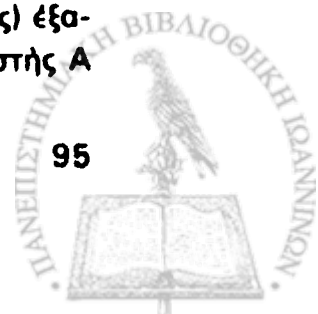
Οι Keulemans καὶ Kwantes ἔδωσαν τὴν ἔξισωση van Deemter με ἕναν ἀπλούστερο τρόπο, ὡς ἔξῃς:

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (54)$$

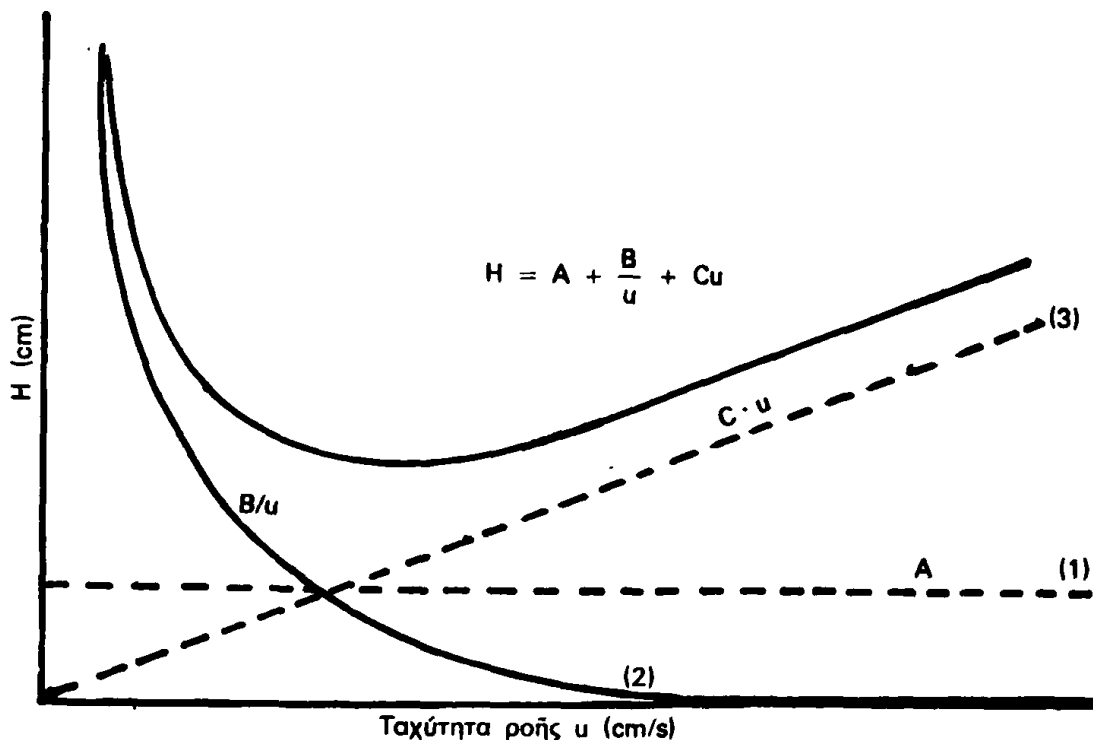
Οἱ συντελεστὲς A, B, C μποροῦν νὰ ὑπολογιστοῦν γραφικὰ, ὅταν ὑπάρχουν πειραματικὰ δεδομένα μετρήσεως του ὕψους τής θεωρητικῆς πλάκας σὲ συνάρτηση με τὴν ταχύτητα του φέροντος αερίου. Γενικὰ ἀποδεικνύεται, ὅτι ἡ τιμὴ του συντελεστοῦ A τής ἔξισώσεως (54) εἶναι μιὰ ἔνδειξη γιὰ τὴν ποιότητα πακετταρίσματος τής στήλης (λέγεται καὶ ὄρος στροβιλώδους διαχύσεως). Ὁ συντελεστὴς B δείχνει τὴ μοριακὴ διάχυση στην αέρια φάση καὶ ὁ συντελεστὴς C εἶναι ἕνα μέτρο τής μεταφορᾶς τής διαχωριζομένης οὔσις στην υγρὴ φάση.

Ἡ ἔξισωση (53) ἢ ἡ ἰσοδύναμή της (54) παριστάνει γραφικὰ μιὰ ὑπερβολή, τής ὁποίας τὸ ἐλάχιστο βρίσκεται στὴ θέση $u_{\min} = \sqrt{B/C}$ καὶ $H = A + 2\sqrt{B \cdot C}$. Στὸ σχῆμα 64 δείχνεται ἡ μορφή τής γραφικῆς παραστάσεως τής ἔξισώσεως (53) καὶ ἡ ἐξάρτηση κάθε ὄρου τής ἔξισώσεως αὐτῆς (ἢ τῶν ὄρων, A, B, C τής ἔξισώσεως (54)) ἀπὸ τὴν ταχύτητα ροῆς u . Γιὰ νὰ πετύχουμε χαμηλὴ τιμὴ του μεγέθους H σὲ μιὰ χρωματογραφικὴ στήλη, πρέπει οἱ συντελεστὲς A, B, C τής ἔξισώσεως (54) νὰ πάρουν κατὰ τὸ δυνατόν μικρὲς τιμές.

Γιὰ νὰ πετύχουμε μικρὴ τιμὴ του A , πρέπει νὰ διαλέξουμε μικρὸ μέγεθος τῶν κόκκων του ὑλικοῦ πληρώσεως τής στήλης (d_p). Τὸ λ μπορεῖ νὰ πάρει μικρὲς τιμές μόνον, ὅταν ἡ στήλη εἶναι πακετταρισμένη ὁμογενῶς. Θὰ μπορούσαμε νὰ ποῦμε, ὅτι ἡ προσεκτικὴ διαλογὴ του μεγέθους τῶν σωματιδίων (στενὴ κατανομὴ μεγέθους κόκκων) καὶ ἡ προσεκτικὴ ἀνακίνηση του ὑλικοῦ πληρώσεως τής στήλης κατὰ τὸ πακεττάρισμά της (ὁμοιόμορφη διαδρομὴ τῶν αερίων μορίων μέσα ἀπὸ τὰ κανάλια τής στήλης) ἐξασφαλίζουν μικρὲς τιμές του A . Πρέπει νὰ σημειωθεῖ, ὅτι ὁ συντελεστὴς A



είναι ανεξάρτητος τῆς τιμῆς τοῦ u (βλέπε καί σχ. 64).



Σχ. 64. Ἐξάρτηση τοῦ ὕψους H ἀπὸ τὴν ταχύτητα ροῆς u . Οἱ εὐθεῖες 1, 2, καὶ 3 δείχνουν ἀντίστοιχα τὴν ἐξάρτηση τῶν τριῶν ὄρων τῆς ἐξίσωσης (54).

Μικρὴ τιμὴ τοῦ B ἐξασφαλίζεται μὲ κατάλληλη ὑφὴ τῶν κόκκων τοῦ ὑλικοῦ πληρώσεως. Πρέπει νὰ ἀποφεύγονται τὰ πορώδη ὑλικά ἢ τὰ ὑλικά, ποὺ ἔχουν δαιδιάλωδεις διακλαδώσεις πόρων. Τὸ μέγεθος D_0 εἶναι τόσο μικρότερο, ὅσο μεγαλύτερη εἶναι ἡ πυκνότητα τοῦ διαχωριζομένου ἀερίου. Εἶναι γνωστό, ὅτι τὸ D_0 εἶναι ἀνάλογο πρὸς τὴν παράσταση $P^{-1} \cdot (Ms \cdot Mg)^{-1/2}$, ὅπου P εἶναι ἡ πίεση καὶ Ms , Mg εἶναι ἀντίστοιχα τὰ μοριακὰ βάρη τοῦ διαχωριζομένου καὶ τοῦ φέροντος ἀερίου. Ἐπειδὴ ὁ δεύτερος ὄρος στὴν ἐξίσωση (54) εἶναι B/u , ἡ τιμὴ τοῦ H μικραίνει μὲ αὐξανόμενη ταχύτητα τοῦ φέροντος ἀερίου δηλ. μὲ αὐξηση τῆς πίεσεως.

Ὁ ὄρος C ἐξαρτᾶται ἀπὸ πολλὰς μεταβλητές. Εἶναι π.χ. ἀνάλογος πρὸς τὸ τετράγωνο τοῦ πάχους τοῦ ὑγροῦ ὑμενίου πάνω στὴ φέρουσα στερεὰ οὐσία τῆς στήλης. Γιά ἀναλυτικούς σκοποὺς προτιμοῦμε χαμηλοὺς βαθμοὺς καλύψεως τῶν στερεῶν κόκκων μὲ τὴν ὑγρά φάση, ὥστε νὰ ἐξασφαλίζουμε μεγαλύτερη διαχωριστικὴ ἱκανότητα τῆς στήλης. Ἐπειδὴ ὁμως μὲ χαμηλὸ βαθμὸ καλύψεως τῶν κόκκων μειώνεται ἡ χωρητικότητα τῆς στήλης, παύει ἡ στήλη νὰ εἶναι κατάλληλη γιά παρασκευαστικὴ ἐργασία, δηλ. γιά διαχωρισμὸ μεγάλων ποσοτήτων δείγματος. Κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν πολὺ

μικρών ποσοτήτων υγρού επικαλύψεως των κόκκων υπάρχει ακόμη ο κίνδυνος να γίνει μερική κάλυψη της επιφάνειας μερικῶν ἀπὸ τοὺς κόκκους πράγμα, πού ὁδηγεῖ σὲ λήψη ἀσύμμετρων ταινιῶν στὸ χρωματογράφημα (tailing). Τὸ C ἐξαρτᾶται ἐπίσης ἀπὸ τὸν συντελεστὴ διαχύσεως D_1 τῆς ἀναλυομένης οὐσίας στὴν ὑγρὰ φάση. Ὑγρὰ μὲ χαμηλὸ ἰξῶδες (μεγάλο D_1) προτιμῶνται ἀπὸ τὰ ὑψηλοῦ ἰξῶδους. Ἡ θερμοκρασία τῆς στήλης μπορεῖ ἐπίσης νὰ μεταβάλλει δραστικὰ τὴν τιμὴ τοῦ D_1 .

Μετὰ τὴν ἀνάλυση τῶν ἐπιδράσεων τῶν διαφόρων παραμέτρων, πού περιλαμβάνονται στὴν ἐξίσωση van Deemter, μπορούμε νὰ καταλήξουμε στὰ ἐξῆς γενικά συμπεράσματα γιὰ τὰ χαρακτηριστικὰ μιᾶς «καλῆς» χρωματογραφικῆς στήλης: 1) Μικρὴ κατὰ τὸ δυνατόν κάλυψη τῶν στερεῶν κόκκων ἀπὸ τὴν ὑγρὰ φάση λαμβάνοντας ὑπ' ὄψιν καὶ τὶς ἀπαιτήσεις γιὰ τὴν ἀπαραίτητη χωρητικότητα τῆς στήλης. 2) Στενὴ περιοχὴ μεγέθους καὶ κατὰ τὸ δυνατόν μικρὸ μέγεθος τῶν κόκκων τῆς στερεᾶς φάσεως, πού θὰ ἐξασφαλίζει ἐπιτρεπτές τιμές πτώσεως τῆς πίεσεως. 3) Μικρὴ ταχύτητα ροῆς τοῦ φέροντος ἀερίου μὲ τιμές κοντὰ στὸ ἐλάχιστο τῆς καμπύλης van Deemter. Ὁ παράγων αὐτὸς πρέπει ὅμως νὰ συνδυάζεται καὶ μὲ τὶς ἀπαιτήσεις ἀποδόσεως καὶ τὸν χρόνο ἀναλύσεως.

Οἱ διάφοροι τύποι χρησιμοποιουμένων χρωματογραφικῶν στηλῶν εἶναι:

Πακετταρισμένες στηλές (Packed columns). Εἶναι σωληνες ἀπὸ ἀνοξείδωτο χάλυβα, χαλκὸ ἢ γυαλὶ ἐσωτερικῆς διαμέτρου 3-10 mm, πού πληροῦνται μὲ τὴ στατικὴ φάση. Ἡ χωρητικότητά τῆς στήλης αὐξάνεται μὲ τὸ τετράγωνο τῆς διαμέτρου της, ἐνῶ ἡ διαχωριστικὴ ἰκανότητα εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογη τῆς διαμέτρου. Τὸ μήκος τῶν στηλῶν αὐτῶν εἶναι συνήθως 1-10 m καὶ γι' αὐτὸ κατασκευάζονται σὲ κεκαμμένη μορφή σχήματος γ ἢ σὲ μορφή σπειρῶν. Στὴν τελευταία περίπτωση ἡ διάμετρος τῆς σπείρας εἶναι 10-20 cm. Ὄταν ἡ φύση τῆς πειραματικῆς ἐργασίας ἀπαιτεῖ συχνὴ ἀλλαγὴ τῆς στατικῆς φάσεως, τότε προτιμοῦνται οἱ στηλές σχήματος U. Ὅλες οἱ συνδέσεις τῆς στήλης μὲ ἄλλα τμήματα τοῦ ἀεριοχρωματογράφου ἢ ἡ σύνδεση μικροτέρων τμημάτων της γίνονται μὲ ἐλαστικούς σωληνες σιλικόνης. Τὸ γυαλὶ σὰν ὑλικὸ κατασκευῆς στηλῶν ἔχει τὰ πλεονεκτήματα τῆς χημικῆς ἀδράνειας καὶ τοῦ διαφανοῦς, ὁπότε μποροῦν νὰ παρατηρηθοῦν μέσα σ' αὐτὲς διάφορα μηχανικὰ ἢ χημικὰ φαινόμενα, πού μειώνουν τὴν ἀπόδοση τῶν στηλῶν. Οἱ γυάλινες στήλες ἀπαιτοῦν ὅμως καλύτερη θερμοστάτηση.

Στήλες ἀπὸ χαλκὸ ἔχουν τὸ μεγάλο μειονέκτημα, ὅτι προκαλοῦν μεταβολές καὶ χημικὲς ἀντιδράσεις στὶς οὐσίες τοῦ δείγματος κυρίως λόγω καταλυτικῶν ἐπιδράσεων τῶν σχηματιζομένων ὀξειδίων τοῦ χαλκοῦ.

Στήλες τριχοειδῶν σωλήνων (Capillary columns). Ἐχουν ἐσωτερικὴ διάμετρο 0,1 - 0,5 mm καὶ μῆκος 30 - 3000 m. Κατασκευάζονται ἀπὸ διάφορα ὑλικά, ὅπως γυαλί, μέταλλα ἢ συνθετικά (Perlon). Οἱ σωλήνες δὲν ἔχουν στερεὰ στατικὴ φάση στὸ ἐσωτερικὸ τους, ἀλλὰ μόνο ἓνα λεπτὸ φιλμ τῆς ὑγρᾶς φάσεως, ποὺ συγκρατεῖται στὰ ἐσωτερικά τοιχώματα τοῦ σωλήνα. Ἐπειδὴ ὁ χῶρος μέσα στὸν σωλήνα εἶναι κενός, μποροῦν νὰ ἐφαρμοσθοῦν μεγάλες ταχύτητες ροῆς καὶ νὰ χρησιμοποιηθοῦν στήλες μεγάλου μήκους. Μειονεκτήματα τοῦ τύπου αὐτοῦ χρωματογραφικῆς στήλης εἶναι ἡ μικρὴ χωρητικότητα καὶ τὸ γεγονός, ὅτι ἓνα μεγάλο μέρος τοῦ δείγματος φεύγει ἀπὸ τὴ στήλη χωρὶς νὰ χρησιμοποιηθεῖ. Τροποποίηση τοῦ τύπου τῆς στήλης τριχοειδοῦς σωλήνα εἶναι οἱ στήλες τριχοειδῶν σωλήνων μὲ ἐπικαλυμένα τοιχώματα. Ἡ ἐπικάλυψη γίνεται μὲ πορῶδες ὑλικό, στὸ ὁποῖο προσροφεῖται ἡ ὑγρὰ φάση μὲ ἀποτέλεσμα νὰ μεγαλώνει σημαντικὰ ἡ χωρητικότητά τῆς στήλης.

Σὰν ὑλικά πληρώσεως χρησιμοποιοῦνται στὴν ἀerioχρωματογραφία προσροφήσεως ἐνεργὸς ἀνθρακας, πυριτικά gel, ὀξείδια ἀργιλίου κ.λ.π. Στὴν ἀerioχρωματογραφία κατανομῆς χρησιμοποιοῦνται ὑγρὰ ὑλικά σὰν αὐτά, ποὺ ἀναφέρονται στὸν παρακάτω πίνακα, προσροφημένα πάνω σ' ἓνα ἀδρανὲς στερεὸ ὑλικό στηρίξεως. Τὰ ὑλικά αὐτά εἶναι συνήθως τριῶν κατηγοριῶν: **πολικά, μέτρια πολικά, καὶ μὴ πολικά.**

Πίνακας: Διάφορες ὑγρὲς οὐσίες χρησιμοποιούμενες σὰν στατικὴ φάση στὴν ἀέρια - ὑγρὰ χρωματογραφία.

Οὐσία	Μεγίστη θερμοκρασία ἐργασίας	Ἐφαρμογή
Αriezon M	150° C	Ἵδρογονάνθρακες, γενικὴ χρῆση.
Αriezon L	230° C	Ἵδρογονάνθρακες, γενικὴ χρῆση.
Βενζυλο-διφαινύλιο	120° C	Ἵδρογονάνθρακες, ἀρωματικές ἐνώσεις, ἀλογονοῦχες ἐνώσεις.
Διμεθυλο-φορμαμίδιο	20° C	Παραφίνες καὶ ὀλεφίνες χαμηλοῦ σ.ζ.
κ - δεκαεξάνιο	50° C	Ἵδρογονάνθρακες.
Πολυαιθυλενογλυκόλη	100° C	Ἄλκοόλες, κετόνες.
Διγλυκερόλη	150° C	Ἄλκοόλες.
Carbowax 20M	250° C	Ἄλκοόλες, λιπαρὰ ὀξέα.
SE-52 (σιλικόνες)	300° C	Στεροειδῆ, ἀλκοόλες, ἐντομοκτόνα.

Σὰν ὑλικά στηρίξεως τῆς ὑγρᾶς φάσεως χρησιμοποιοῦνται διάφοροι τύποι διατομικῆς γῆς (Kieselguhr), ὅπως εἶναι τὸ Celite καὶ Embacel καὶ τὸ φθηνότερο ὑλικό Stermachol, ποὺ εἶναι τύπος κονιοποιημένου κεραμικοῦ. Τυπικὲς τιμὲς τῆς ἐλεύθερης ἐπιφάνειας αὐτῶν τῶν ὑλικῶν, ποὺ μετρήθηκαν μὲ τὴ μέθοδο B.E.T. εἶναι 0,5 m².g⁻¹ στὸ Celite καὶ 7,5 m².g⁻¹ γιὰ τὰ



κονιοποιημένα κεραμικά.

Άλλα υλικά στηρίξεως που χρησιμοποιούνται είναι διάφορες στερεές συνθετικές ουσίες, όπως κοκκώδες πολυτετραφθοροαιθυλένιο, KCl F (χλωρο-θφορο-πολυμερές), πορώδη πολυμερή του τύπου του πολυστυρενίου κ.λ.π.

III. 3 Μεταλλάκται Άερίου Χρωματογραφίας

Η διάταξη ή όποια ανταποκρίνεται και μετρά την ποσότητα των διαφόρων συστατικών, που περιέχονται στον φορέα κατά την εξοδό του από τη χρωματογραφική στήλη, λέγεται *άνιχνευτής χρωματογραφίας*. Οι *άνιχνευταί χρωματογραφίας* είναι μεταλλάκται, που κάνουν στις περισσότερες περιπτώσεις μετατροπή $P \rightarrow A$ δηλ. μετατρέπουν το φυσικό μέγεθος συγκέντρωση σε ηλεκτρικό σήμα. Το ηλεκτρικό σήμα μετά την ένισχυση και την διαμόρφωσή του μπορεί να καταγραφεί με χρήση ποτενσιομετρικού καταγραφέα. Ο συνδυασμός *άνιχνευτού* – *καταγραφέα* μᾶς δίνει τη δυνατότητα *λήψεως χρωματογραφήματων*.

Υπάρχουν πολλών τύπων *άνιχνευταί χρωματογραφίας*, των οποίων η άρχή λειτουργίας στηρίζεται σε διάφορα φυσικά ή χημικά φαινόμενα. Η διαφορά τους όφειλεται στα διάφορα χαρακτηριστικά ποιότητας που έχουν, όπως είναι η *εύαισθησία* ή *έξειδίκευση*, η *ταχύτητα* *άποκρίσεως*, η *γραμμικότητα*, η *άπλότητα* ή το *πολύπλοκο* της *κατασκευής* τους κ.λ.π.

Όποιαδήποτε φυσική ιδιότητα που *έμφανίζεται* με *διαφορετική* *τιμή* στα *διάφορα* *άέρια* (ιδιαίτερα όταν έχει *άκρατες* *τιμές* για τα *άέρια*, που χρησιμοποιούνται για *φορείς*) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την λειτουργία *άνιχνευτού* ενός *χρωματογράφου*. Οι *σπουδαιότερες* από τις *ιδιότητες* αυτές που *παρουσιάζουν* *ένδιαφέρον* είναι η *θερμική* *άγωγιμότητα*, το *έργο* *ιονισμού* και η *ταχύτητα* του *ήχου*.

Ο *έπόμενος* *πίνακας* δείχνει *τιμές* *μεγεθών*, με τα όποια *έκφράζονται* οι *παραπάνω* *ιδιότητες* για *μιά* *σειρά* από τα *σπουδαιότερα* *άέρια*. Όπως *δείχνει* ο *πίνακας*, *υπάρχει* *κάποιος* *βαθμός* *συσχετίσεως* *μεταξύ* της *θερμικής* *άγωγιμότητας* και της *ταχύτητος* του *ήχου* σ' όλα σχεδόν τα *άέρια*. Το *υδρογόνο* έχει την *ύψηλότερη* *τιμή* και στις *δυο* *ιδιότητες* και *άκολουθεί* το *ήλιον* (He) και όλα τα *υπόλοιπα* *άέρια* του *πίνακα*. Για το λόγο αυτό το He *χρησιμοποιείται* ως *φορέας* σε *αerioχρωματογράφους*, που *έχουν* *άνιχνευτάς* *θερμικής* *άγωγιμότητας* ή *άνιχνευτάς*, που *στηρίζονται* στην *ταχύτητα* του *ήχου* μέσα στα *άέρια*. Έξ *άλλου*, όπως *φαίνεται* από τον *πίνακα*, *υπάρχει* *διαφορά* στο *έργο* *ιονισμού* των *διαφόρων* *αερίων*. Τα *μονάτομα* *άέρια* (He , Ne , Ar) *έχουν* το *ύψηλότερο* *έργο* *ιονισμού*.

Πίνακας. Μερικές φυσικές ιδιότητες διαφόρων αερίων.

Άεριο	Έργο Ιονισμού, eV	Θερμική αγωγιμότητα, λ cal · sec ⁻¹ · cm ⁻¹ · deg ⁻¹ (λ × 10 ⁵ στους 25°C)	Ταχύτητα ήχου m · sec ⁻¹ (στούς 0°C)
He	24,5	36,00	965
Ne	21,6	11,60	435
Ar	15,7	4,25	319
H ₂	15,6	44,50	1284
N ₂	15,5	6,24	334
CH ₄	14,5	8,18	430
CO ₂	14,4	3,96	259
N ₂ O	12,9	4,13	263
C ₂ H ₆	12,8	5,12	308 (10°C)
C ₂ H ₄	12,2	4,91	317
C ₂ H ₂	11,6	5,08	—
NH ₃	11,2	5,86	415
CH ₃ OH	10,9	3,68	335 (97,1°C)
C ₂ H ₅ OH	10,6	3,47	269 (97,1°C)
κ-C ₆ H ₁₄	10,6	3,47	—
C ₆ H ₆	9,6	2,56	202 (97,1°C)

Η σημασία του έργου ιονισμού για την λειτουργία άνιχνευτών αερίου χρωματογραφίας είναι η εξής: Εάν χρησιμοποιηθῆ ὁποιοσδήποτε τρόπος ιονισμού αερίων, πού θα βρεθοῦν στο χῶρο ἑνὸς ἀνιχνευτοῦ (ιονισμὸς με φλόγα, ιονισμὸς με α — ἢ β — ραδιενεργὰ σωματίδια, ιονισμὸς με ὑπεριώδη ἀκτινοβολία κλπ), ὁ ἀριθμὸς τῶν φορέων ἡλεκτρισμοῦ (ἰόντων, ἡλεκτρονίων) πού θα παραχθοῦν ἀπὸ τὸν ἰονισμὸ θα εἶναι διαφορετικὸς γιὰ τὸν φορέα (He, Ar ἢ H₂) καὶ γιὰ τὸ ἐκλουόμενο αέριο. Αὐτὸ θα ἔχη σὰν ἀποτέλεσμα τὴν ἐμφάνιση διαφορετικῶν ἡλεκτρικῶν ρευμάτων σὲ κύκλωμα, ὅπου παρεμβάλλεται ὁ ἀνιχνευτὴς. Αὐτὴ εἶναι καὶ ἡ ἀρχὴ λειτουργίας τῶν ἀνιχνευτῶν ἰονισμού.

Ένας τρόπος συστηματικῆς κατατάξεως τῶν ἀνιχνευτῶν αερίου χρωματογραφίας εἶναι ὁ χωρισμὸς τους σὲ ἀνιχνευτὰς δ ι α φ ο ρ ι σ τ ἄ ς καὶ ἀνιχνευτὰς ὀ λ ο κ λ η ρ ω τ ἄ ς.



III. 3A Διαφορισταί Άνιχνευταί

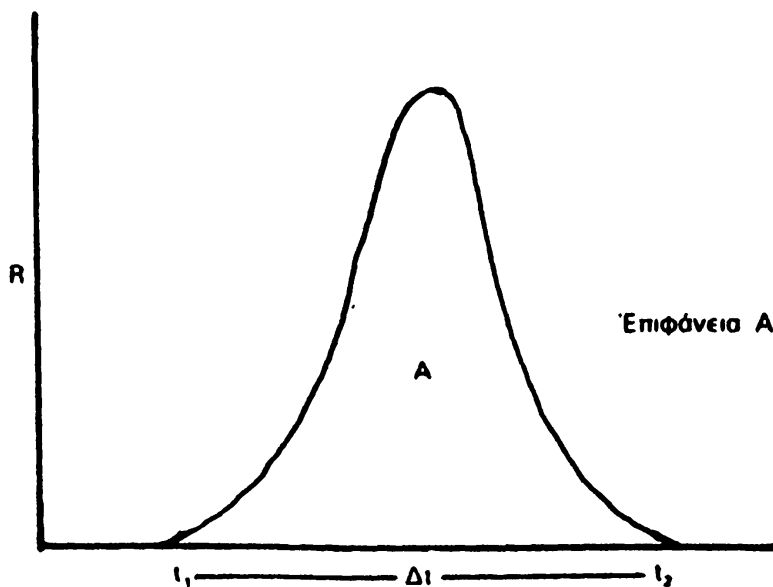
Οι άνιχνευταί αυτοί άνταποκρίνονται σε συγκέντρωση ($\partial m/\partial v$) ή σε ταχύτητα ροής τής μάζας $\partial m/\partial t$ και όχι στην πραγματική ποσότητα μάζας m του συστατικού, που έκλούεται από μιá χρωματογραφική στήλη.

Άντιπροσωπευτικοί τύποι που άνήκουν σ' αυτήν τήν κατηγορία άνιχνευτών είναι: α) ο άνιχνευτής θερμικής άγωγιμότητος ή καθαρόμετρο (T.C.D, Thermal Conductivity Detector) και β) ο άνιχνευτής ίονισμού με φλόγα (F.I.D, Flame Ionization Detector). Ο πρώτος τύπος άνταποκρίνεται στην συγκέντρωση και ο δεύτερος στην ταχύτητα ροής τής μάζας του έκλουομένου συστατικού στο μίγμα τών αερίων, που περνά μέσα από τόν άνιχνευτή.

Γιά ένα διαφοριστή άνιχνευτή άνταποκρινόμενο σε συγκέντρωση C μεταξύ του ήλεκτρικού σήματος R στην έξοδό του και τής συγκεντρώσεως C ισχύει ή σχέση,

$$R_i = K_i C_i \quad (55)$$

όπου K_i είναι σταθερά άναλογίας, που έξαρτάται από τόν άνιχνευτή. Τά R_i και C_i αναφέρονται στο συγκεκριμένο κλάσμα i . Η μεταβολή του R_i με τόν χρόνο, ένω περνά τόν συστατικό i από τόν χώρο του άνιχνευτού, δείχεται στο σχήμα 65.



Σχ. 65

Άνταπόκριση του άνιχνευτού σε συνάρτηση με τόν χρόνο t .

Ἡ ἐπιφάνεια A τοῦ σχ. 65 θὰ εἶναι

$$A_i = \int_{t_1}^{t_2} R_i dt \quad (56)$$

ἢ λόγω τῆς ἐξίσωσης (55) θὰ ἔχουμε

$$A_i = K_1 \int_{t_1}^{t_2} C_i dt \quad (57)$$

Γιὰ ἓνα ὄγκο τοῦ ἀερίου μίγματος V μέσης συγκεντρώσεως C_i καὶ μάζας m_i τοῦ ἐκλουομένου συστατικοῦ i θὰ ἰσχύει ἡ σχέση

$$C_i = \frac{m_i}{V} \quad (58)$$

ὁπότε ἡ ἐξίσωση (57) γίνεται

$$A_i = K_1 \frac{m_i}{V} \int_{t_1}^{t_2} dt \quad (59)$$

Ὁλοκλήρωση τῆς ἐξίσωσης 59 μεταξύ τῶν ὁρίων t_1 καὶ t_2 δίνει

$$A = K_1 \frac{m_i}{V} (\Delta t) \quad (60)$$

Ἐάν ἔχουμε σταθερὰ ταχύτητα ροῆς F , τότε θὰ εἶναι καὶ $\Delta t = V/F$, ὁπότε ἡ σχέση (60) δίνει:

$$A_i = K_1 \cdot \frac{m_i}{V} \cdot \frac{V}{F} \quad \text{ἢ}$$

$$A_i = \frac{K_1}{F} \cdot m_i \quad (61)$$

Ἡ ἐξίσωση (61) δείχνει, ὅτι ἡ ἐπιφάνεια A_i τῆς κορυφῆς, ποὺ ἀντιστοιχεῖ στὸ συστατικὸ i ἐνὸς χρωματογραφήματος, εἶναι ἀνάλογος τῆς συνολικῆς μάζης του. Προϋπόθεση γιὰ νὰ ἰσχύη ἡ γραμμικὴ σχέση μεταξύ ἐπιφανείας A_i καὶ μάζης m_i εἶναι ἡ σταθερότητα τῆς ταχύτητος ροῆς F . Τότε μπορεῖ ὁ ἀνιχνευτὴς νὰ χρησιμοποιηθῆ γιὰ ποσοτικὴ ἀνάλυση.

Γιὰ ἓνα διαφοριστὴ ἀνιχνευτὴ ποὺ ἀνταποκρίνεται σὲ ρ ἢ μάζης τὸ σῆμα ἐξόδου R θὰ δίνεται ἀπὸ τὴν σχέση:



$$R_i = K_2 \frac{dm_i}{dt} \quad (62)$$

όπου $K_2 =$ σταθερά αναλογίας και $\frac{dm_i}{dt} =$ ή ταχύτητα ροής.

Για την επιφάνεια A_i της κορυφής συστατικού i του χρωματογραφήματος θα ισχύει η σχέση

$$A_i = \int_{t_1}^{t_2} R dt = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{dm_i}{dt} \right) dt \quad (63)$$

και τελικά θα έχουμε

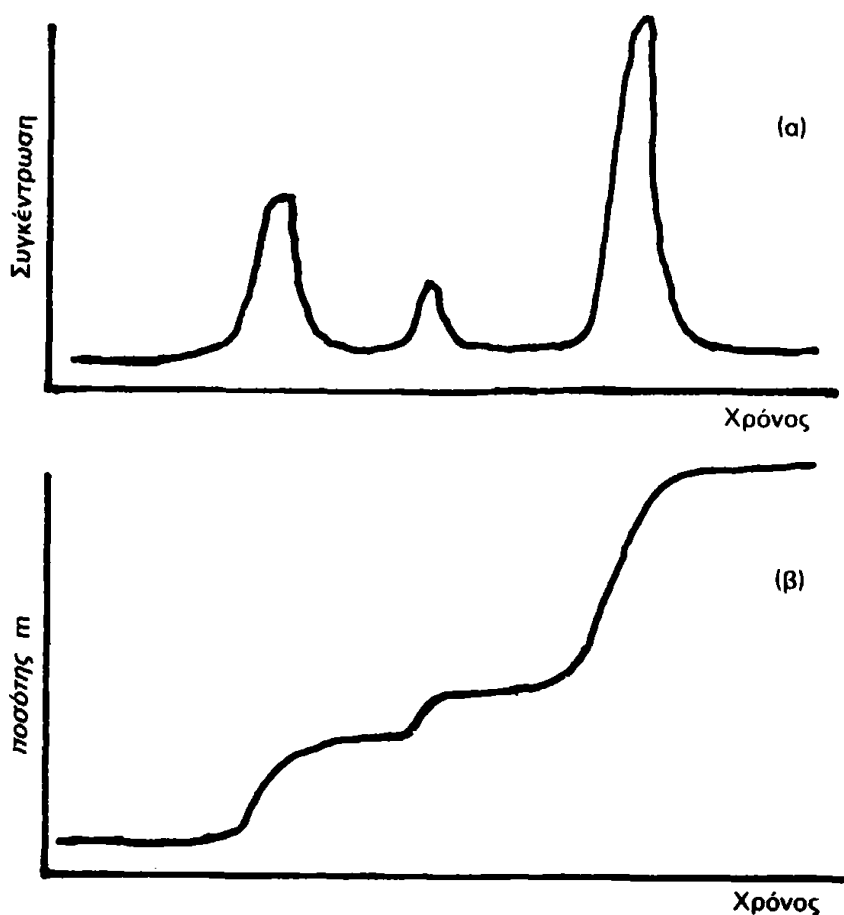
$$A_i = K_2 \cdot m_i \quad (64)$$

Η εξίσωση (64) δείχνει και πάλι γραμμική σχέση μεταξύ της επιφανείας A_i και της μάζης m_i . Η διαφορά όμως στην κατηγορία αυτή των άνιχνευτών είναι, ότι η σταθερότητα της ταχύτητας ροής του αερίου φορέα δεν είναι απαραίτητη, όπως στην κατηγορία των άνιχνευτών που αποκρίνονται σε συγκέντρωση.

II. 3B Όλοκληρωτά Άνιχνευτά.

Η απόκριση R των άνιχνευτών της κατηγορίας αυτής δεν εξαρτάται ούτε από την στιγμιαία συγκέντρωση C_i ούτε από την ροή της αερίου μάζης dm_i/dt του συστατικού i , αλλά από την συνολική μάζα m_i . Όταν δεν υπάρχει καθόλου συστατικό i στο μίγμα, που βρίσκεται στο χώρο του άνιχνευτού, το σήμα στην έξοδο του παραμένει σταθερό. Κατά το πέρασμα μιας αερίου ζώνης του μίγματος που περιέχει το συστατικό i το σήμα R μεταβάλλεται χρονικά και η συνολική μεταβολή ΔR είναι ανάλογη της συνολικής μάζης m_i .

Ένα χρωματογράφημα ενός ολοκληρωτού άνιχνευτού αποτελείται από βαθμίδες. Η θέση που αρχίζει κάθε βαθμίδα είναι ποιοτική παράμετρος του χρωματογραφήματος, ενώ τα ύψη των βαθμίδων έχουν σχέση με την ποσοτική σύσταση του αναλυομένου δείγματος. Το σχήμα 66 δείχνει τις μορφές των χρωματογραφήματων, που παίρνουμε α) με διαφοριστάς άνιχνευτάς και β) με άνιχνευτάς του τύπου των ολοκληρωτών.



Σχ. 66 α) κορυφές χρωματογράμματος διαφοριστού άνιχνευτού. β) Βαθμίδες χρωματογράμματος ολοκληρωτού άνιχνευτού

Στό σημείο αυτό πρέπει να κάνουμε τή διάκριση μεταξύ ολοκληρωτών άνιχνευτών, που δίνουν χρωματογράφημα σχήματος βαθμίδων όφειλόμενο στην άρχή λειτουργίας τους και συστημάτων ολοκληρώσεως (μηχανικών, ή ηλεκτρονικών), που κάνουν ολοκλήρωση του σήματος μετά τόν άνιχνευτή και προτού αυτό εισέλθη στόν καταγραφέα.

Οί ολοκληρωταί άνιχνευταί δίνουν ένα συνεχές (ηλεκτρικό) σήμα, τó όποιο είναι ανάλογο με τή συνολική ποσότητα τής ουσίας, που έχει έκλουσθεϊ. Άντιπροσωπευτικά παραδείγματα ολοκληρωτών άνιχνευτών είναι ό σταθμικός άνιχνευτής (gravimetric integral detector) και ό τιτλοδοτηταί άνιχνευταί (titration detectors).

Στόν σταθμικό άνιχνευτή τά έκλουόμενα άέρια όδηγοῦνται σέ μιά κυψελίδα, προσροφοῦνται και αύξάνουν κατ' αυτόν τόν τρόπο τó βάρος της. Ή κυψελίδα βρίσκεται πάνω σ' ένα αυτόματο αυτόγραφικό ζυγό μεγάλης εύαισθησίας (10^{-7} g), ή δέ στιγμιαία ένδειξη του βάρους άντιστοιχεί στό

βάρος τῶν ἐκλουσθεισῶν οὐσιῶν.

Οἱ τιτλοδοτηταὶ ἀνιχνευταὶ ἀνταποκρίνονται σὲ οὐσίες, πού περιέχουν στὸ μόριό τους δραστικὲς ὁμάδες, διπλοὺς δεσμοὺς κ.λ.π. Ἡ ἀρχὴ λειτουργίας τους εἶναι ἡ ἀκόλουθη: Τὰ διάφορα κλάσματα μετὰ τὴ στήλη ὀδηγοῦνται σὲ μιὰ ποσότητα ὑγροῦ, πού περιέχει καὶ τὸν κατάλληλο δείκτη ἢ κάποιον ἐνδεικτικὸ ἠλεκτρόδιο. Ἡ προχοῖδα πού περιέχει τὸ ἀντιδραστήριο γιὰ τὴν ὀγκομέτρηση ἐνεργοποιεῖται αὐτόματα εἴτε μὲ ἓνα φωτοκύτταρο (ἐμφάνιση ἢ ἐξαφάνιση χρώματος στὸν δείκτη) εἴτε μὲ τὸ σῆμα ἐξόδου ἐνὸς πεχαμέτρου, ὥστε τὸ προστιθέμενο ὑγρὸ ὀγκομετρήσεως νὰ κρατᾷ τὸ pH σταθερὸ. Καταγράφεται αὐτόματα συναρτήσκει τοῦ χρόνου, ἡ καμπύλη τοῦ προστιθεμένου ὄγκου ἢ ὁποῖα ἀποτελεῖ τὸ χρωματογράφημα. Μ' αὐτὸ τὸν τρόπο ἔχουν διαχωρισθεῖ καὶ ὀγκομετρηθεῖ π.χ. πτητικὰ λιπαρὰ ὀξέα μὲ NaOH μὲ χρῆση αὐτόματης προχοῖδας. Παρόμοια ὀγκομέτρηση μπορεῖ νὰ γίνει σὲ οὐσίες μὲ διπλοὺς δεσμοὺς κατὰ τὴν ἀνὸρθωσή τους μὲ Br₂.

Ἄλλο εἶδος ὀλοκληρωτῶν ἀνιχνευτῶν εἶναι αὐτοί, πού καταγράφουν ὄγκους ἢ πιέσεις ἀερίων μέσα σὲ εἰδικὰ ἀζωτόμετρα. Γιὰ ἀέρια περιορισμένης διαλυτότητος στὸ νερὸ, ὅπως π.χ. παραφίνες χαμηλοῦ μοριακοῦ βάρους, χρησιμοποιεῖται σὰν φορέας CO₂. Τὸ μίγμα μετὰ τὴν ἐξοδὸ τοῦ ἀπὸ τὴ στήλη διαβιβάζεται σὲ ἀζωτόμετρο, ὅπου ἀπορροφεῖται τὸ CO₂, ἐνῶ τὰ ἀδιάλυτα ἀέρια προσδιορίζονται ἀπὸ τὸν ὄγκο τους, ὁ ὁποῖος μπορεῖ νὰ καταγράφεται συνεχῶς μὲ τὸν χρόνο.

III. 3Γ Περιγραφή χαρακτηριστικῶν τύπων ἀνιχνευτῶν ἀερίου χρωματογραφίας.

Στὴ θέση αὐτὴ θὰ δώσουμε μερικὰ στοιχεῖα κατασκευῆς καὶ λειτουργίας διαφόρων τύπων ἀνιχνευτῶν καὶ ἰδιαίτερα τοῦ τύπου τῶν διαφοριστῶν. Οἱ σπουδαιότεροι ἀπ' αὐτοὺς εἶναι:

- 1) Ἀνιχνευτὴς θερμικῆς ἀγωγιμότητος (Thermal Conductivity Detector, TCD)
- 2) Ἀνιχνευταὶ ἰονισμοῦ
 - α) Ἀνιχνευτὴς ἰονισμοῦ μὲ φλόγα (Flame Ionisation Detector, FID).
 - β) Ἀνιχνευτὴς ἰονισμοῦ μὲ β-ἀκτινοβολία.
 - γ) Ἀνιχνευτὴς συλλήψεως ἠλεκτρονίων (Electron Capture Detector, ECD).
- 3) Ἀνιχνευταὶ ὑπερήχων.

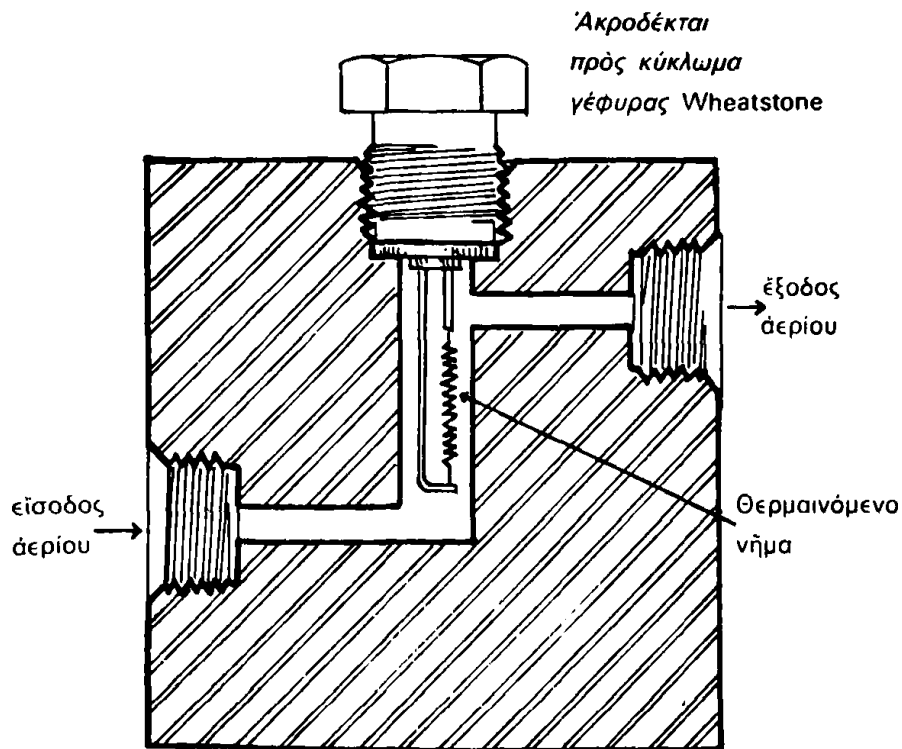
Οἱ προδιαγραφές τῶν ἀνιχνευτῶν ἀερίου χρωματογραφίας εἶναι συνήθως αὐστηρές καὶ τὰ σπουδαιότερα χαρακτηριστικὰ ποιότητος πού ἀπαιτοῦνται εἶναι: α) μεγάλη εὐαισθησία (10⁻⁸ moles γιὰ τοὺς ἀνιχνευτὰς θερ-

μικής αγωγιμότητος, $10^{-12} - 10^{-13}$ moles για τούς άνιχνευτάς ιονισμού), β) μεγάλη ταχύτητα άποκρίσεως, γ) μικρός νεκρός όγκος, δ) μεγάλη περιοχή γραμμικότητος και ε) ύψηλός λόγος σήματος πρὸς σήμα θορύβου S/N.

α) Άνιχνευταί θερμικής αγωγιμότητος

Ὁ άνιχνευτής θερμικής αγωγιμότητος άποτελείται άπό συμπαγές κομμάτι μετάλλου με κυλινδρική κοιλότητα, μέσα στην όποία υπάρχει ένα μεταλλικό νήμα ή θερμίστορ, τὸ όποιο θερμαίνεται ήλεκτρικά. Ὅταν τὸ ρεῦμα στὸ θερμαινόμενο νήμα είναι σταθερό, ὁ ρυθμός παραγωγῆς τῆς θερμότητος είναι επίσης σταθερός. Ἡ θερμότητα μεταφέρεται πρὸς τὰ μεταλλικά τοιχώματα τοῦ άνιχνευτοῦ λόγω τῆς θερμικής αγωγιμότητος τοῦ στρώματος άερίου μεταξύ τοῦ νήματος και τῶν τοιχωμάτων.

Τὸ σχῆμα 67 δείχνει τὸν τρόπο, πὸν είναι μηχανικά κατασκευασμένος ένας τέτοιος άνιχνευτής: Ἡ λειτουργία τοῦ άνιχνευτῆ βασίζεται στην άρχή, ὅτι τὸ θερμὸ νήμα χάνει θερμότητα με ρυθμό, πὸν εξαρτάται άπό τὴν σύσταση τοῦ άερίου πὸν τὸ περιβάλλει. Τὸ θερμαινόμενο νήμα χάνει θερμότητα άπό τὰ ἑξῆς φαινόμενα:



Σχ. 67 Σχηματική παράσταση άνιχνευτοῦ θερμικής αγωγιμότητος.

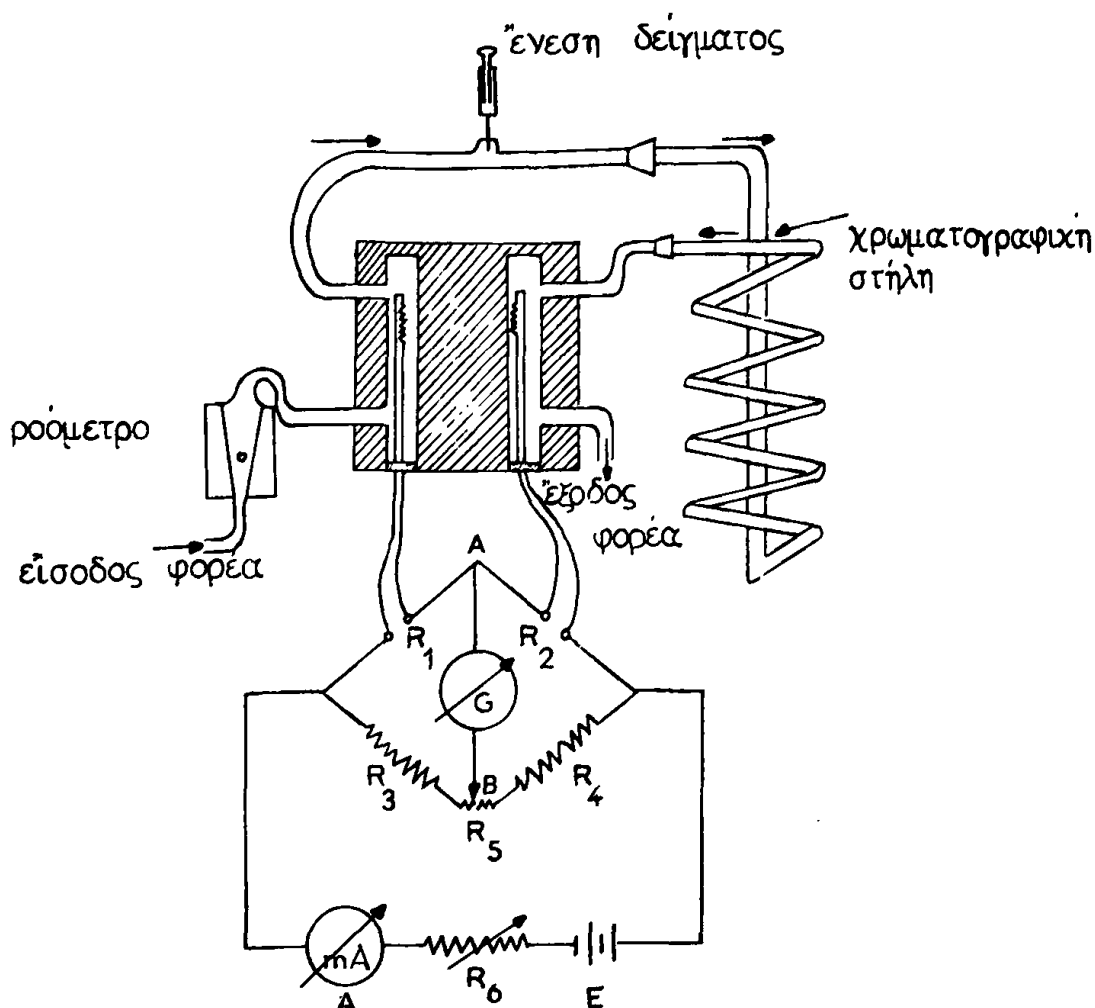
- 1) Θερμική αγωγιμότητα του αερίου.
- 2) Έλεύθερη και έξαναγκασμένη μεταγωγή του αερίου (convection).
- 3) Άκτινοβολία θερμότητας.
- 4) Άγωγιμότητα μέσω των μεταλλικών έπαφών.

Σ' ένα τυπικό άνιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας με φορέα άεριο He και ρεύμα του θερμαινόμενου νήματος 175 mA ή θερμοκρασία του είναι περίπου 100°C μεγαλύτερη από την θερμοκρασία των μεταλλικών τοιχωμάτων, που θερμοστατούνται στη θερμοκρασία των 300°C. Η θερμοκρασία του νήματος καθορίζεται από την ίσορροπία μεταξύ της ηλεκτρικής ισχύος I^2R , που καταναλίσκεται στο νήμα και της θερμικής ισχύος, που χάνεται λόγω θερμικής αγωγής. Όταν περνά από την κυψελίδα του άνιχνευτού ο άεριος φορέας (He), η θερμική άπώλεια είναι σταθερή με άποτέλεσμα και η θερμοκρασία του νήματος να παραμένει σταθερή. Όταν μεταβάλλεται η σύσταση του αερίου μίγματος, (ένω έκλούνται τα διάφορα συστατικά και παρασύρονται από τον φορέα), η θερμοκρασία του νήματος μεταβάλλεται με άποτέλεσμα να μεταβάλλεται και η ώμική αντίστασή του. Αυτή η μεταβολή της αντίστασεως, που υπολογίζεται από την σχέση $\Delta R = R_0 \cdot A \cdot \Delta t$ (A= θερμικός συντελεστής αντίστασεως), μπορεί να μετρηθί με κύκλωμα γέφυρας Wheatstone.

Τά μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως σαν θερμαινόμενα νήματα είναι τά Ni, W, Pt και διάφορα κράματά τους, έπειδή τά μέταλλα αυτά έχουν μεγάλη τιμή θερμικού συντελεστού αντίστασεως και παρουσιάζουν μικρές χημικές μεταβολές λόγω διαβρώσεως. Επίσης τά θερμίστορ παρουσιάζουν μεγάλη εύαισθησία λόγω του μεγάλου θερμικού συντελεστού αντίστασεως, αλλά μειονεκτούν έναντι των ώμικών αντίστασεων Ni, Co, W, έπειδή δέν ανταποκρίνονται γραμμικά σε μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών (μέχρι 150°C) και έχουν μικρό βαθμό σταθερότητας. Στην πράξη χρησιμοποιούνται δύο άνιχνευταί στον ίδιο χρωματογράφο, οι όποιοι άποτελούν τίς δύο συνεχόμενες αντίστασεις στη γέφυρα Wheatstone. Η διάταξη αυτή λειτουργεί κατά διαφορικό τρόπο.

Τό σχήμα 68 δείχνει την συνδεσμολογία δύο άνιχνευτών άφ' ενός με την χρωματογραφική στήλη και άφ' έτέρου με τό κύκλωμα μετρήσεως της μεταβολής της αντίστασεως στη γέφυρα Wheatstone.

Η χρωματογραφική στήλη και οι δύο άνιχνευταί τοποθετούνται στον ίδιο χώρο, ό όποιος θερμοστατείται. Όταν οι δύο κλάδοι της γέφυρας αντισταθμισθούν και τό συνολικό ρεύμα, που δείχνει τό mA-μετρον, μεταβληθί με μεταβολή της θέσεως του όδηγοϋ της μεταβλητής αντίστασεως R_6 , τό γαλβανόμετρο G δέν δείχνει διέλευση ρεύματος. Αϋξηση του ρεύματος προκαλεί την ίδια αϋξηση της θερμοκρασίας στις αντίστασεις R_1 , R_2 και έ-



Σχ. 68 Διάταξη συνδέσεως ανιχνευτού θερμικής αγωγιμότητας με χρωματογραφική στήλη και κύκλωμα γεφύρας Wheatstone.

πομένως ίδια αύξηση της τιμής της ωμικής αντίστασης. Η γέφυρα εξακολουθεί να είναι αντισταθμισμένη. Όταν η σύσταση του αερίου που περιβάλλει την αντίσταση R_2 αλλάξει, οι αντιστάσεις R_1 και R_2 θα βρίσκονται σε διαφορετική θερμοκρασία και το γαλβανόμετρο θα δείξει διέλευση ρεύματος. Η αντίσταση R_6 χρησιμεύει για την αρχική αντιστάθμιση των δύο κλάδων της γέφυρας Wheatstone.

Στα περισσότερα καθαρόμετρα οι τιμές αντίστασης των θερμαινόμενων νημάτων R_1 , R_2 και των R_3 , R_4 είναι πολύ μικρότερες από την αντίσταση εισόδου των συνηθισμένων ποτενσιομετρικών καταγραφών. Αυτό σημαίνει, ότι το γαλβανόμετρο G μπορεί να αντικατασταθῆ στη διάταξη του σχήματος 68 με ένα καταγράφεα, όποτε η συνεχής καταγραφή του δυναμικού μεταξύ των σημείων A και B μᾶς δίνει τὸ χρωματογράφημα.

β) Απόκριση άνιχνευτού θερμικής αγωγιμότητας

Παρά την απώλεια θερμότητας του νήματος κατά διαφορετικούς τρόπους (άκτινοβολία, μεταγωγή αερίου, αγωγιμότητα μέσω μεταλλικών επαφών κ.λ.π.), η απώλεια λόγω θερμικής αγωγιμότητας αποτελεί το υψηλότερο ποσοστό (περίπου 75%). Η απόκριση λοιπόν του άνιχνευτού και η εξάρτησή της από διάφορους παράγοντες μπορεί να υπολογισθῆ με βάση την υπόθεση, ότι η απώλεια της θερμότητας γίνεται μόνο με θερμική αγωγιμότητα. Σ' ένα άνιχνευτή με τον αέριο φορέα ισχύει η σχέση,

$$I^2 R = k \cdot \lambda \cdot (t_1 - t_2) \quad (65)$$

όπου I = τό ρεύμα θερμάνσεως του νήματος, R = η αντίσταση του νήματος στη μέση θερμοκρασία εργασίας, k = σταθερά κυψελίδος (έχει σχέση με τις διαστάσεις και την διάταξη του νήματος), λ = ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του αερίου στη μέση θερμοκρασία εργασίας, t_1 = η θερμοκρασία του νήματος και t_2 = η θερμοκρασία των μεταλλικών τοιχωμάτων.

Με την αλλαγή της συστάσεως του αερίου μίγματος θά ισχύη η αντίστοιχη σχέση:

$$I^2 R = k (\lambda + \Delta\lambda) (t_1 + \Delta t - t_2) \quad (66)$$

όπου $\Delta\lambda$ η μεταβολή της θερμικής αγωγιμότητας λόγω αλλαγῆς της συστάσεως και Δt η μεταβολή της θερμοκρασίας. Έφ' ὅσον η ηλεκτρικὰ παρεχομένη ενέργεια $I^2 R$ παραμένη σταθερή, μπορούμε να εξισώσουμε τὰ δεύτερα μέλη τῶν εξισώσεων (65) και (66), ὁπότε παίρνουμε:

$$\lambda \cdot (t_1 - t_2) = (\lambda + \Delta\lambda) (t_1 + \Delta t - t_2) \quad (67)$$

Λύνοντας τὴν σχέση (67) ὡς πρὸς Δt (παραλείποντας τὸν ὄρο $\Delta\lambda \cdot \Delta t$ ὡς πολὺ μικρὸ) ἔχουμε

$$\Delta t = -\frac{\Delta\lambda}{\lambda} (t_1 - t_2) \quad (68)$$

Γνωρίζουμε, ὅτι ἡ τιμὴ ἀντιστάσεως σὸν συνάρτηση τῆς θερμοκρασίας δίνεται ἀπὸ τὴν σχέση:

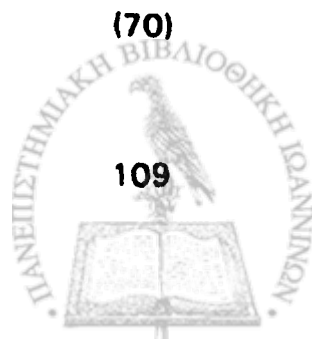
$$R = R_0 (1 + A \cdot t) \quad (69)$$

(A = θερμικὸς συντελεστὴς ἀντιστάσεως).

Διαφόριση τῆς σχέσεως (69) ὡς πρὸς t δίνει:

$$\Delta R = A \cdot R_0 \cdot \Delta t \quad (70)$$

Συνδυασμὸς τῶν εξισώσεων (68) καὶ (70) δίνει:



$$\Delta R = -AR_0 \cdot \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot (t_1 - t_2) \quad (71)$$

Ἡ ἐξίσωση (71), πού εἶναι καί ἡ ἐξίσωση ἀποκρίσεως τοῦ μεταλλάκτου, ἀποδεικνύει, ὅτι γιά νά μεγαλώσουμε τήν ἀπόκριση γιά μιὰ δεδομένη μεταβολή $\Delta \lambda$ τῆς θερμικῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ἀερίου, πρέπει νά μεγαλώσουμε τήν διαφορά $(t_1 - t_2)$ τῆς θερμοκρασίας τοῦ νήματος καί τῶν τοιχωμάτων. Αὔξηση τῆς θερμοκρασίας t_1 (αὔξηση τοῦ ρεύματος I τοῦ νήματος) ἔχει σάν συνέπεια τήν αὔξηση τῆς εὐαισθησίας τοῦ ἀνιχνευτοῦ. Τò ἴδιο ἀποτέλεσμα ἐπιτυγχάνεται μέ μείωση τῆς θερμοκρασίας t_2 τῶν μεταλλικῶν τοιχωμάτων. Ἡ μείωση τῆς θερμοκρασίας t_2 δέν μπορεῖ νά γίνη ἀπεριόριστα λόγω κινδύνου συμπυκνώσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ ἐκλουομένου συστατικοῦ πάνω στὰ τοιχώματα. Ὁ ὁρος $\Delta \lambda / \lambda$ αὐξάνει ἐπίσης μέ αὔξηση τοῦ λ γιά τὸ αὐτὸ συστατικὸ (θεωροῦμε, ὅτι τὸ $\Delta \lambda$ εἶναι ἡ διαφορά τῶν συντελεστῶν θερμικῆς ἀγωγιμότητος τοῦ φορέα λ καί τοῦ ἐκλουομένου συστατικοῦ λ_1).

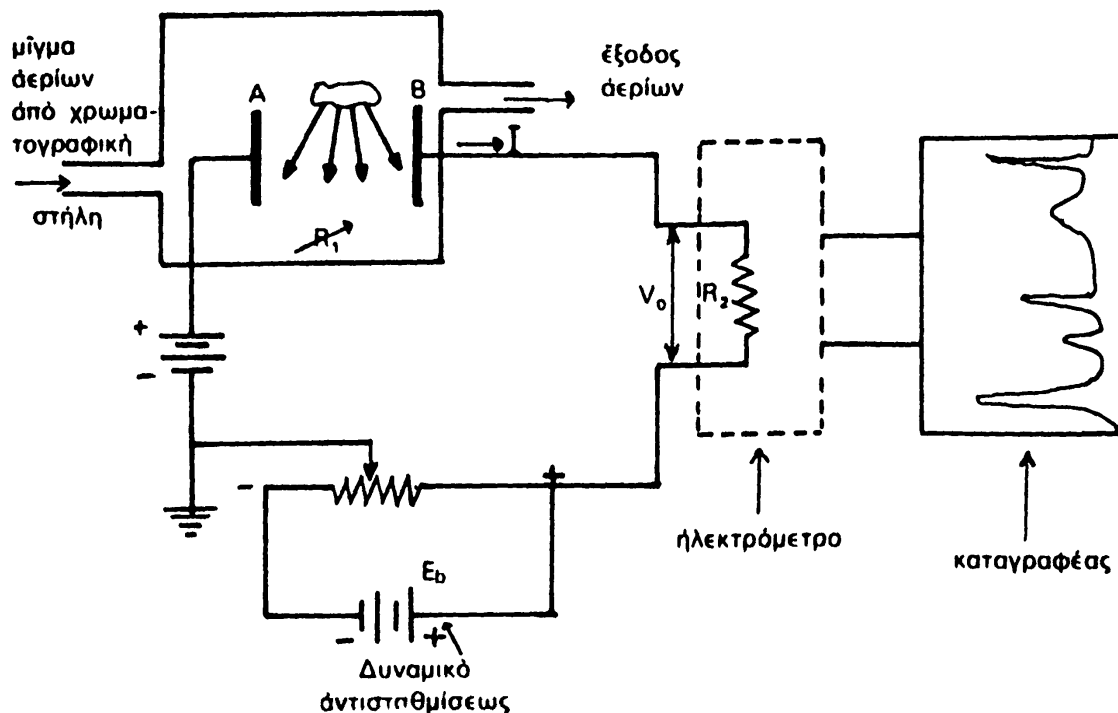
Σάν συμπέρασμα ἀπὸ τήν ἐξίσωση (71) βγαίνει, ὅτι γιά νά αὐξήσουμε τήν ἀπόκριση καί ἐπομένως καί τήν εὐαισθησία S τοῦ ἀνιχνευτοῦ θερμικῆς ἀγωγιμότητος πρέπει: 1) Νά αὐξήσουμε τήν θερμοκρασία τοῦ νήματος δι' αὐξήσεως τοῦ ρεύματος I . 2) Νά μειώσουμε τήν θερμοκρασία τῶν μεταλλικῶν τοιχωμάτων. 3) Νά διαλέξουμε σάν φορέα ἀέριο, πού ἔχει ὑψηλὴ θερμικὴ ἀγωγιμότητα καί 4) Νά χρησιμοποιήσουμε ὑλικά μέ σχετικά μεγάλη τιμὴ ἀντιστάσεως R_0 καί μεγάλο θερμικὸ συντελεστὴ ἀντιστάσεως A .

γ) Ἀνιχνευταὶ Ἴονισμοῦ

Ἐνα ἀέριο ἢ ἀτμὸς ἐνὸς συστατικοῦ δέν δείχνει καμμιά ἀγωγιμότητα, ὅταν παρεμβληθῆ μεταξύ δύο ἠλεκτροδίων, στὰ ὁποῖα ἐφαρμόζεται διαφορά δυναμικοῦ. Ὄταν ὁμως ἰονισθῆ μ' ὁποιοδήποτε τρόπο, τότε δημιουργοῦνται σ' αὐτὸ φορεῖς ἠλεκτρισμοῦ καί τὸ ἀέριο γίνεται ἀγωγὸς τοῦ ἠλεκτρισμοῦ. Ὁ πίνακας τῆς σελ. 100 δείχνει, ὅτι ὑπάρχουν μεγάλες διαφορὲς στὸ ἔργο ἰονισμοῦ στὰ διάφορα ἀέρια καί ἐπομένως θὰ ὑπάρχη καί διαφορά στὴν ἀγωγιμότητα τῶν ἀερίων λόγω ἰονισμοῦ.

Οἱ ἀνιχνευτὲς τύπου ἰονισμοῦ λειτουργοῦν πάνω στὴν ἀρχή, ὅτι ἡ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότητα ἐνὸς ἀερίου λόγω ἰονισμοῦ εἶναι ἀνάλογη πρὸς τὴν συγκέντρωση τῶν ἠλεκτρικῶν φορέων μέσα στὸ ἀέριο. Τὸ σχῆμα 69 δείχνει σχηματικὰ ἕναν ἀνιχνευτὴ ἰονισμοῦ καί τὸν τρόπο συνδεσμολογίας του μέσα στὸ κύκλωμα μετρήσεως. Στὸ σχῆμα 69 ὁ τρόπος ἰονισμοῦ δέν εἶναι καθωρισμένος καί μπορεῖ νά θεωρηθῆ, ὅτι γίνεται μ' ἕνα ὁποιοδήποτε τρόπο, πού θὰ ἀναφέρουμε πιὸ κάτω.





Σχ. 69. Σχηματική διάταξη κυκλώματος άνιχνευτού τύπου Ιονισμού.

Το μίγμα τῶν αερίων μετά τὴν χρωματογραφικὴ στήλη περνᾷ τὸν χώρο τοῦ ἀνιχνευτῆ, ὅπου ἡ πηγὴ ἰονισμού δημιουργεῖ φορεῖς ἠλεκτρισμοῦ ἀπὸ τὰ μόριά του. Ὁ χώρος μεταξύ τῶν δύο ἠλεκτροδίων A καὶ B μπορεῖ νὰ θεωρηθῆ σὰν μιὰ μεταβλητὴ ἀντίσταση R_1 , ἡ τιμὴ τῆς ὁποίας ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν σύσταση τοῦ μίγματος. Τὸ ρεῦμα I ποὺ διαρρέει τὸ κύκλωμα δημιουργεῖ μιὰ πτώση δυναμικοῦ V_0 κατὰ μῆκος τῆς ἀντιστάσεως R_2 , ἡ ὁποία ἐνισχύεται μ' ἓνα κατάλληλο ἠλεκτρόμετρο καὶ καταγράφεται ἀπὸ ἓνα ποτενσιομετρικὸ καταγραφέα. Τὸ ρεῦμα I_0 ποὺ ὑπάρχει, ὅταν μόνον τὸ ἀέριο φορέας μεσολαβῆ στὸν χώρον τῶν ἠλεκτροδίων A-B, μπορεῖ νὰ ἀντισταθμισθῆ καὶ νὰ μηδενισθῆ ἀπὸ μιὰ ἀντισταθμιστικὴ πηγὴ δυναμικοῦ E_b .

Οἱ ἀνιχνευταὶ ἰονισμού χωρίζονται συστηματικὰ στὶς ἐξῆς κατηγορίες:

1. Ἄνιχνευταὶ ἰονισμού μὲ φλόγα
2. Ἄνιχνευταὶ ἰονισμού μὲ ἀκτινοβολία
3. Ἄνιχνευταὶ ἰονισμού μὲ θερμικὰ ἠλεκτρόνια
4. Ἄνιχνευταὶ ἰονισμού μὲ ἠλεκτρικὴ ἐκκένωση.

Οἱ περισσότερο χρησιμοποιούμενοι ἀνιχνευταὶ τοῦ τύπου αὐτοῦ εἶναι οἱ ἀνιχνευταὶ ἰονισμού μὲ φλόγα (FID) καὶ οἱ ἀνιχνευταὶ ἰονισμού μὲ ραδιοενεργὰ σωματίδια α καὶ β.

Άνιχνευταί Ιονισμού με Φλόγα

Όταν άτμοί οργανικών κυρίως ενώσεων καοῦν σέ μιά φλόγα υδρογόνου, δημιουργοῦνται ηλεκτρικοί φορεῖς, πού κάνουν τήν φλόγα ηλεκτρικῶς άγωγό. Ἡ ἴδια ἡ φλόγα μόνον με τόν φορέα (He) εἶναι ελάχιστα άγωγός καί ἡ άγωγιμότητά της αύξάνεται με τήν αύξηση τῆς συγκεντρώσεως σέ οργανικό συστατικό. Ὁ μηχανισμός τοῦ σχηματισμοῦ τῶν ἰόντων μέσα στήν φλόγα υδρογόνου εἶναι πολύπλοκος καί ὄχι άπόλυτα έξακριβωμένος. Ἔχουν διατυπωθεῖ διάφορες θεωρίες, οἱ ὁποῖες έξηγοῦν τόν ἰονισμό εἴτε με τά υπερθερμανθέντα σωματίδια, πού υπάρχουν στή φλόγα, εἴτε σάν άποτέλεσμα αντιδράσεων χημικῶ ἰονισμού. Κατά τόν τελευταῖο μηχανισμό ζεύγη αντιδρώντων σωματιδίων μέσα στή φλόγα δίνουν διάφορα προϊόντα, άπό τά ὁποῖα ένα τουλάχιστον εἶναι ἰόν. Κατά έναν άλλο μηχανισμό τά άρχικά ηλεκτρόνια, πού δημιουργοῦνται κατά τόν χημικό ἰονισμό, ἔχουν μεγάλη ενέργεια, ὥστε νά προκαλέσουν δευτερεύοντα ἰονισμό κατά τήν σύγκρουσή τους με οὔδέτερα μόρια.

Ὁ άνιχνευτής ἰονισμού με φλόγα παρουσιάζει τά καλύτερα χαρακτηριστικά κατά τήν χρησιμοποίηση τῆς τεχνικῆς τῆς άερίου χρωματογραφίας γιά ποσοτική άνάλυση:

Ἡ γραμμική του περιοχή εἶναι μεγαλύτερη άπό 10^7 καί ἡ άπόκρισή του δέν μεταβάλλεται με τήν μεταβολή τῆς ροῆς τοῦ άερίου φορέα καί τῆς θερμοκρασίας. Ὁ άνιχνευτής αὐτός άποκρίνεται ελάχιστα ἤ καθόλου στά άέρια H_2S , CO_2 , SO_2 , CO καί H_2O , τά ὁποῖα υπάρχουν συνήθως σάν προσμίξεις. Ἐπίσης δέν υπάρχει καμμιά άνταπόκριση τοῦ άνιχνευτῆ στά άέρια N_2 , O_2 , ένῶ υπάρχει πολύ μικρή άνταπόκριση σέ καρβονυλικές, καρβοξυλικές ενώσεις καί στά αντίστοιχα θειοπαράγωγα.

Ἡ άπόκριση τοῦ άνιχνευτοῦ εἶναι άνάλογη πρὸς τήν περιεκτικότητα σέ άνθρακα τοῦ έκλουομένου συστατικοῦ. Π.χ. στήν περίπτωση άναλύσεως υδρογονανθράκων ἡ τιμή τοῦ έμβαδοῦ τῆς κορυφῆς, πού παίρνουμε στό χρωματογράμμα, εἶναι άνάλογη πρὸς τήν κατά βάρος περιεκτικότητα τοῦ μίγματος στούς διαφόρους υδρογονάνθρακες.

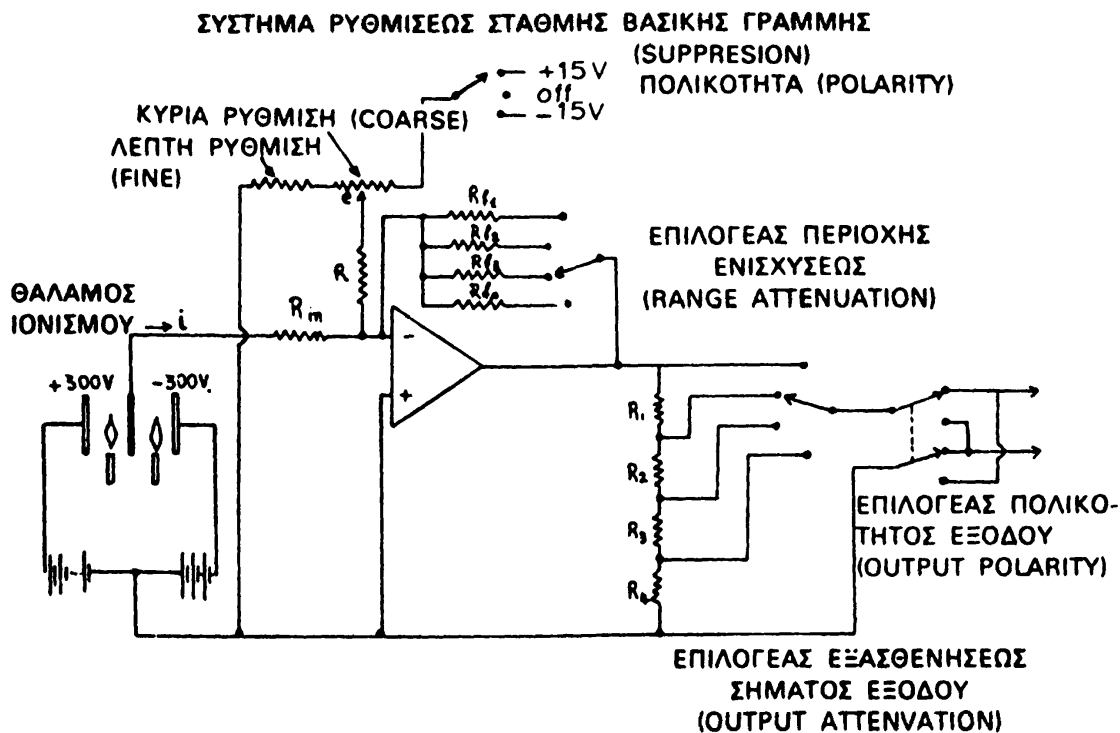
Τὸ ὄριο άνιχνευσιμότητος εἶναι $1-5 \times 10^{-9}$ g/ml. Παράμετροι πού επιδρῶν πάνω σ' αὐτό εἶναι:

1) Τὸ δυναμικὸν ηλεκτροδίων. 2) Ἡ θερμοκρασία. 3) Ἡ γεωμετρική διάταξη καί 4) Ἡ ροή τῶν άερίων (υδρογόνον, άέριος φορέας, (He)).

Τὸ σχῆμα 70 δείχνει ένα λεπτομερές κύκλωμα συνδεσμολογίας ένός άνιχνευτοῦ ἰονισμού με φλόγα μαζί με κύκλωμα άντισταθμίσεως, ηλεκτρομέτρου, ένισχύσεως καί καταγραφῆς.

Τὸ ηλεκτρόμετρο πρέπει νά εἶναι σέ θέση νά μετρά πολὺ μικρὰ ρεύματα τάξεως 10^{-5} μέχρι 10^{-14} Amperes.



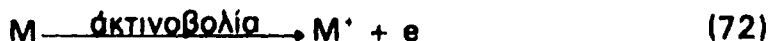


Σχ. 70. Άνιχνευτής Ίονισμού FID με κύκλωμα άντισταθμίσεως και ένισχύσεως σήματος.

Άνιχνεύεται Ίονισμού με Άκτινοβολία

Στους άνιχνευτές του τύπου αυτού ο Ίονισμός προκαλείται με πηγές, που εκπέμπουν σωματίδια α- ή β-. Σπανιότερα χρησιμοποιείται Ίονισμός με υπεριώδη άκτινοβολία, ακτίνες -X ή γ- άκτινοβολία.

Ο Ίονισμός πραγματοποιείται διά συγκρούσεως τών μορίων του μίγματος τών αερίων και τών σωματιδίων και παριστάνεται με την αντίδραση:

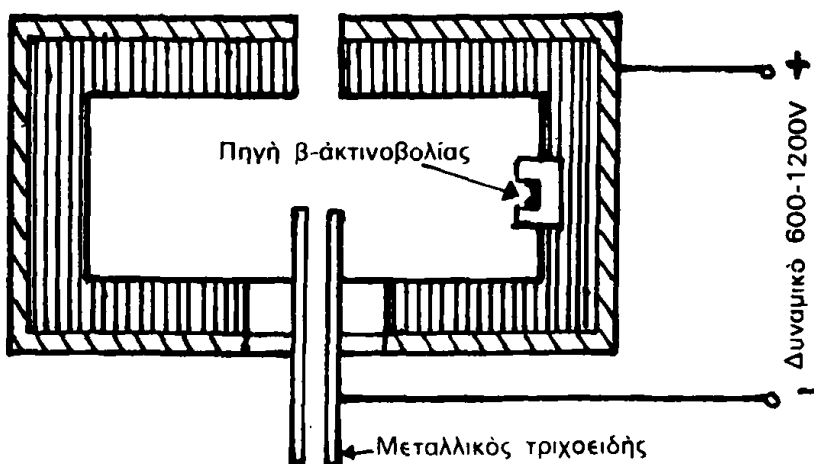


Οι ενέργειες τών σωματιδίων α ή β είναι τής τάξεως τών 10^4 έως 10^6 eV. Άν πάρουμε σαν ενέργεια Ίονισμού ενός μορίου την τιμή τών 10eV (πίνακας σελ. 100), ύπολογίζουμε, ότι ο αριθμός τών ζευγών Ίόντων που δημιουργούνται από κάθε σωματίδιο είναι τής τάξεως 10^3 έως 10^5 Ίόντα (δέν λαμβάνεται ύπ' όψιν ή ένεργός διατομή). Οι πηγές που χρησιμοποιούνται για Ίονισμό στους άνιχνευτές χρωματογραφίας με την ενέργεια τών άκτινοβολιών και την ήμισυ περίοδο ζωής τών ραδιενεργών παρασκευασμάτων δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας: Χαρακτηριστικά πηγών α- και β- ακτινοβολίας.

Στοιχείο	Είδος σωματιδίων	Ένέργεια σωματιδίων, (MeV)	Ήμιπερίοδος ζωής $T_{1/2}$ (έτη)
Τρίτιο ^3H	β	0,018	12,5
^{63}Ni	β	0,067	85,0
^{90}Sr	β	0,54	25,0
^{85}Kr	β	0,72	9,4
^{226}Ra	α	4,80	1.620
RaD(^{210}Pb)	α	5,3	25,0

Ο σπουδαιότερος τύπος άνιχνευτού ιονισμού με ακτινοβολία είναι ο άνιχνευτής Ά ρ γ σ ὀ - β - ά κ τ ι ν ο β ο λ ί α ς , που δείχνεται στο σχήμα 71. Ο χώρος του άνιχνευτού είναι κυλινδρικός, διαμέτρου 1cm και ύψους 1 cm, σκαμμένος σ' ένα συμπαγές κομμάτι από άνοξειδωτο χάλυβα ή μπρούντζο διαστάσεων 2x2x1,5 cm περίπου. Ολόκληρος ο άνιχνευτής είναι έξωτερικά καλυμμένος με ένα φύλλο μολύβδου πάχους περίπου 3mm, για λόγους προστασίας από τη β-άκτινοβολία. Το άεριο δείγμα με τον φο-



Σχ. 71. Σχηματική διάταξη άνιχνευτού ιονισμού με β-άκτινοβολία.

ρέα μπαίνει στο χώρο του άνιχνευτού από ένα τριχοειδή μεταλλικό σωλήνα και βγαίνει από το επάνω μέρος του άνιχνευτού. Η πηγή είναι συνήθως



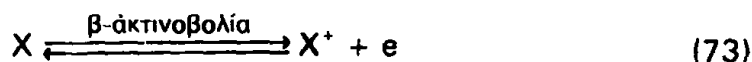
^{90}Sr , ^{85}Kr ή τρίτιο και βρίσκεται προσκολλημένη μόνιμα στο έσωτερικό τοίχωμα του άνιχνευτή. Η ένταση της πηγής είναι της τάξεως των 10μC. Ο τριχοειδής μεταλλικός σωλήνας είναι ή άνοδος και το συμπαγές τμήμα του άνιχνευτή είναι ή κάθοδος. Η εφαρμοζόμενη τάση είναι 600-1.200V, ανάλογα με την επιδιωκόμενη εύαισθησία. Οι φορείς ήλεκτρισμού που δημιουργούνται από τον Ιονισμό κινούνται μέσα στο πεδίο, συλλέγονται από τα ήλεκτρόδια και δημιουργούν το ρεύμα Ιονισμού μέσα στο χώρο του άνιχνευτού ($\sim 10^{-8}$ A).

Ο μηχανισμός της δημιουργίας των Ιόντων είναι ο έξης: Ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την ραδιενεργό πηγή Ιονίζουν μικρό ποσοστό από τα άτομα του άργου (Ar) και άλλα μόρια του αερίου μίγματος, που συναντούν στη διαδρομή τους. Τα ήλεκτρόνια που παράγονται από τον Ιονισμό κινούμενα προς την κάθοδο διεγείρουν νέα άτομα του άργου σε μιά μετασταθερή κατάσταση. Τα διεγερμένα μετασταθερά άτομα του άργου κατά τη σύγκρουσή τους με οργανικά μόρια μεταβιβάζουν την ενέργειά τους σ' αυτά και τα Ιονίζουν με σχετικά μεγάλη απόδοση. Πρέπει να σημειώσουμε, ότι ένα και μόνο ήλεκτρόνιο μπορεί να δώσει μεγάλο αριθμό μετασταθερών ατόμων άργου, τα όποια διαθέτουν ενέργεια $1.129 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ και μπορούν να Ιονίσουν μεγάλο αριθμό οργανικών μορίων. Μόρια, όπως τα H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , $\text{CO}(\text{CN})_2$, H_2O και διάφοροι φθορισμένοι ύδρογονάνθρακες που έχουν ύψηλότερο έργο Ιονισμού δέν Ιονίζονται και δέν μπορούν να άνιχνευθούν. Το ρεύμα Ιονισμού μπορεί εύκολα να ένισχυθεί και να καταγραφεί. Το μέγεθος του ήλεκτρικού σήματος είναι ανεξάρτητο από την πίεση και την θερμοκρασία του αερίου μίγματος, αλλά έξαρτάται από την ταχύτητα ροής του αερίου.

Άλλοι τύποι άνιχνευτών Ιονισμού με άκτινοβολία είναι ο ά ν ι χ ν ε υ τ ή ς έ ν ε ρ γ ο ύ δ ι α τ ο μ ή ς (Cross Section Ionisation Detectors) και ο ά ν ι χ ν ε υ τ ή ς He ή Ne. Η λειτουργία του πρώτου στηρίζεται στο γεγονός, ότι τα άέρια φορείς H_2 ή He, που χρησιμοποιούνται, έχουν πολύ μικρότερη ενεργό διατομή κατά τον Ιονισμό τους από β-σωματίδια, έναντι των μεγάλων οργανικών μορίων. Ο άνιχνευτής He ή Ne είναι ίδιος με τον άνιχνευτή άργου μόνο που η ενέργεια των μετασταθερά διεγερμένων ατόμων He και Ne είναι 1.910 και $2.074 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ αντίστοιχως. Η ενέργεια αυτή είναι Ικανή να Ιονίσει και μόρια με μεγαλύτερο έργου Ιονισμού, όπως είναι τα μόρια O_2 , CO_2 , $\text{CO}(\text{CN})_2$, H_2 , CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_6\text{CN}$ και άλλα, στα όποια δέν ανταποκρίνεται ο άνιχνευτής άργου και τα όποια μπορούν να άνιχνευθούν με τούς άνιχνευτάς He και Ne.

Άνιχνευταί Συλλήψεως Ηλεκτρονίων.
(Electron Capture Detector ECD)

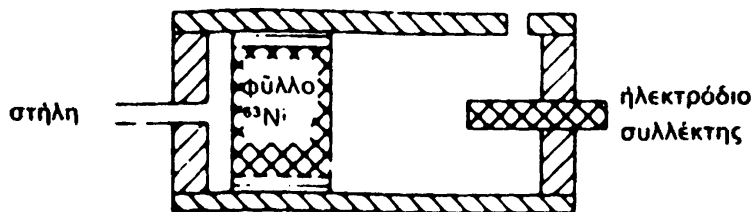
Οι άνιχνευταί του τύπου αυτού είναι παραλλαγή του τύπου των άνιχνευτών ιονισμού με β-άκτινοβολία και είναι εξειδικευμένοι για τον χρωματογραφικό προσδιορισμό ηλεκτραρνητικών αερίων. Έχουν διαφορετική γεωμετρική διάταξη των διαφόρων τμημάτων τους. Επίσης η εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ άνόδου και καθόδου είναι μόνο 20V. Η άρχή λειτουργίας τους είναι η εξής: Ο φορέας (N₂) ιονίζεται στο χώρο του άνιχνευτή με πηγή ⁶³Ni, όποτε δημιουργείται ένα σταθερό ρεύμα από τα ηλεκτρόνια, που κινούνται άργά προς την άνοδο και συλλέγονται άπ' αυτήν. Όταν στον άνιχνευτή είσαχθεί μαζί με τον φορέα και ένα ηλεκτραρνητικό άέριο, το ρεύμα μειώνεται σε ποσοστό άνάλογο με την συγκέντρωσή του. Η μείωση του ρεύματος όφείλεται στη μεγάλη ταχύτητα έπανασυνδέσεως των θετικών και άρνητικών ίόντων, που δημιουργούνται μέσα στο χώρο του άνιχνευτή. Τα φαινόμενα ιονισμού, συλλήψεως ηλεκτρονίων και έπανασυνδέσεως των ίόντων περιγράφονται άπό τις εξισώσεις (73), (74) και (75) αντίστοίχως:



Η έπανασύνδεση αυτή (έξισ. 74) γίνεται 10⁵-10⁸ φορές ταχύτερα άπ' ότι η έπανασύνδεση μεταξύ έλευθέρων ηλεκτρονίων και θετικών ίόντων. Όταν στο άναλυόμενο άέριο δείγμα υπάρχουν ηλεκτραρνητικά στοιχεία, τα όποια συλλαμβάνουν ηλεκτρόνια και δίνουν άρνητικά ίόντα, τό φαινόμενο της έπανασυνδέσεως των ίόντων αυτών με θετικά ίόντα είναι ταχύτερο και παρατηρείται μιá δραστική μείωση του ρεύματος ιονισμού στον άνιχνευτή. Άέρια ισχυρά ηλεκτραρνητικά, όπως είναι τό όξυγόνο, τα άλογόνα καθώς και όξυγονούχες ή άλογονούχες ένώσεις, λόγω της δημιουργίας ίόντων κατά τό σχήμα της εξισώσεως (74), μπορούν νά άνιχνευθούν με άνιχνευτάς του τύπου αυτού παρουσία κεκορεσμένων ύδρογονανθράκων. Άκόρεστοι και άρωματικοί ύδρογονάνθρακες δείχνουν τό φαινόμενο της συλλήψεως ηλεκτρονίων σε μικρότερο βαθμό και μπορούν νά διακριθούν άπό τις ισχυρά ηλεκτραρνητικές ένώσεις με κατάλληλη ρύθμιση του δυναμικού.

Τό σχήμα 72 δείχνει τον τρόπο κατασκευής ενός άνιχνευτού συλλήψεως ηλεκτρονίων.



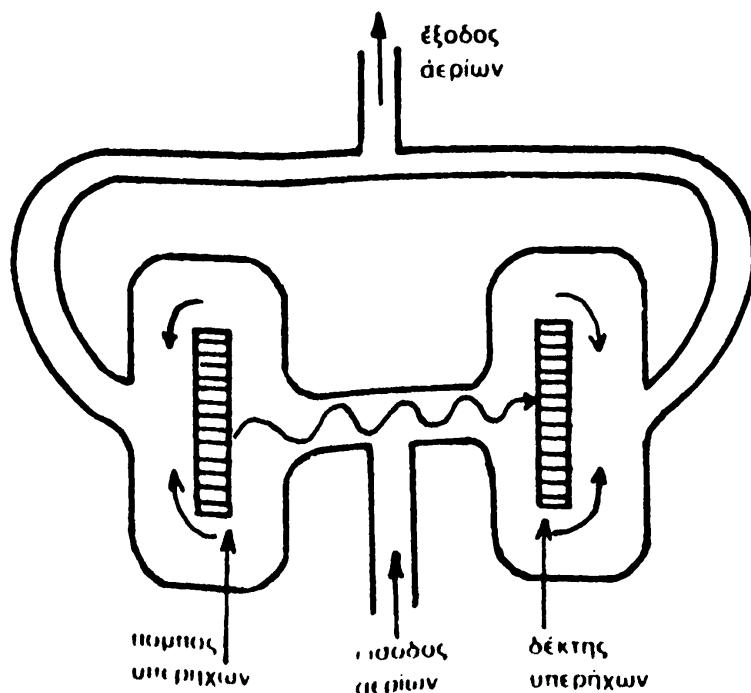


Σχ. 72. Σχηματική παράσταση άνιχνευτού συλλήψεως ηλεκτρονίων

δ) Άνιχνευταί υπερήχων

Το σχήμα 73 δείχνει σχηματικά ένα άνιχνευτή του τύπου των υπερήχων. Δύο πιεζοηλεκτρικοί κρύσταλλοι χρησιμοποιούνται σαν πομπός και δέκτης υπερήχων. Μικρή μεταβολή της ταχύτητας του υπερήχου, που οφείλεται στην αλλαγή της συστάσεως του μίγματος των αερίων, άνιχνεύεται σαν διαφορά φάσεως και μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα κατάλληλο για καταγραφή με ένα ποτονσιομετρικό καταγραφέα. Ο όγκος του άνιχνευτού είναι μόλις 0,15ml.

Η ευαισθησία του άνιχνευτού είναι πολύ καλύτερη από την αντίστοιχη του άνιχνευτού θερμικής αγωγιμότητας. Μειονέκτημα του άνιχνευτού υπερήχων είναι το πολύπλοκο της ηλεκτρονικής μετρητικής διατάξεως.



Σχ. 73 Άνιχνευτής υπερήχων.

III. 4 Μεταλλάκται Ὑγρᾶς Χρωματογραφίας.

Οἱ ἀνιχνευταὶ ὑγρᾶς χρωματογραφίας εἶναι γενικὰ δαπανηρὰ ὄργανα καὶ τὶς περισσότερες φορές περιορισμένης ἐφαρμογῆς σὲ σύγκριση μὲ τοὺς ἀνιχνευτὰς ἀερίου χρωματογραφίας. Τὸ ἀναλυόμενον κλάσμα στὴν ὑγρὰ χρωματογραφία βρίσκεται σὲ ὑγρὰ φάση καὶ γι' αὐτὸ οἱ ἀνιχνευταὶ διαφέρουν, τουλάχιστον κατασκευαστικά, ἀπὸ τοὺς ἀνιχνευτὰς ἀερίου χρωματογραφίας. Ὁ πρῶτος ἀνιχνευτῆς ὑγρᾶς χρωματογραφίας ὑπῆρξε ἕνας συλλογέας κλασμάτων (fraction collector) σὲ συνδυασμὸ μὲ διάταξη ἀναλύσεως τῶν ὑγρῶν κλασμάτων μὲ φυσικὲς ἢ χημικὲς μεθόδους.

Ἕνας ἀνιχνευτῆς ὑγρᾶς χρωματογραφίας πρέπει νὰ εἶναι πολὺ εὐαίσθητος ($10^{-7} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), νὰ ἔχει γραμμικότητα γιὰ μιά μεγάλη περιοχὴ συγκεντρώσεων, νὰ ἔχει πολὺ μικρὸ νεκρὸ ὄγκο καὶ νὰ κάνει ἀνάλυση χωρὶς καταστροφὴ τοῦ δείγματος. Ἀκόμα πρέπει νὰ ἀναλύει συνεχῶς τὴ σύσταση τοῦ ἐκλουομένου ὑγροῦ, πού φθάνει στὸ χῶρο του.

Οἱ περισσότερο χρησιμοποιούμενοι σήμερα ἀνιχνευταὶ σὲ ὄργανα ὑγρᾶς χρωματογραφίας εἶναι: α) Ἀνιχνευταὶ ἀπορροφήσεως στὸ ὑπεριώδες καὶ στὸ ὄρατὸ β) ἀνιχνευταὶ μετρήσεως τοῦ δείκτου διαθλάσεως γ) ἀνιχνευταὶ μετρήσεως τῆς θερμότητος προσροφήσεως καὶ δ) ἀνιχνευταὶ μετρήσεως τῆς ἀγωγιμότητος. Ἐπίσης σὲ εἰδικὲς περιπτώσεις χρησιμοποιοῦνται ἀνιχνευταὶ, πού στηρίζονται στὴ μέτρηση τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς, τοῦ φθορισμοῦ καὶ στὶς ἀμπερομετρικὲς ιδιότητες τῆς ὕλης. Ἡ καταλληλότητα τῶν πρὸ πάνω ἀνιχνευτῶν περιορίζεται σὲ ὠρισμένες κατηγορίες οὐσιῶν καὶ πολλὲς φορές ἡ χρῆση τους ἐξαρτᾶται καὶ ἀπὸ τὸν ὑγρὸ διαλύτη, πού χρησιμοποιοῦμε γιὰ τὴν ἐκλούση. Μερικοὶ ἀπὸ τοὺς ἀνιχνευτὰς αὐτοὺς, ὅπως π.χ. ὁ ἀνιχνευτῆς μετρήσεως τοῦ δ. διαθλάσεως, εἶναι εὐαίσθητοι σὲ μεταβολὲς τῆς θερμοκρασίας, ἐνῶ ἄλλοι ὄχι.

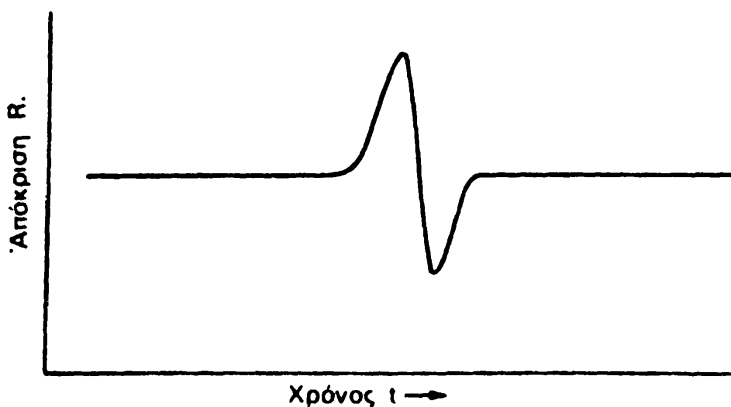
Ἀνιχνευταὶ ἀπορροφήσεως στὸ ὄρατὸ καὶ ὑπεριώδες. Οἱ ἀνιχνευταὶ αὐτοὶ εἴτε μετροῦν κατ' εὐθείαν τὴν ἀπορρόφηση τῶν συστατικῶν, πού ἐκλούονται ἀπὸ τὴ χρωματογραφικὴ στήλη, εἴτε μετροῦν τὴν ἀπορρόφηση χρωματισμένων προϊόντων ἀντιδράσεώς τους μὲ διάφορα ἀντιδραστήρια. Κατὰ τὸν διαχωρισμὸ τῶν ἀμινοξέων π.χ. μὲ ὑγρὰ χρωματογραφία τὰ διάφορα κλάσματα τῶν ἀμινοξέων ἀντιδρῶν μὲ ἕνα διάλυμα νινυδρίνης καὶ δίνουν χρωστικὴ ἀντίδραση τὸ προϊόν τῆς ὁποίας ἀνιχνεύεται φασματοφωτομετρικά. Οἱ κυψελίδες εἶναι πολλὲς φορές δύο (μία γιὰ τὸ δείγμα καὶ μία γιὰ τὸν διαλύτη) καὶ εἶναι συνήθως συνεχοῦς ροῆς.

Ἀνιχνευταὶ δείκτου διαθλάσεως. Ἀπὸ τὰ κύρια χαρακτηριστικὰ τῶν ἀνιχνευτῶν αὐτῶν εἶναι ἡ μεγάλη εὐαισθησία τους καὶ ἡ δυνα-



τότητα χρησιμοποιήσεώς τους για πολλές κατηγορίες ουσιών. Μειονεκτήματα τῶν ἀνιχνευτῶν εἶναι ἡ μεγάλη εὐαισθησία τους στις μεταβολές τῆς θερμοκρασίας καὶ στις μεταβολές τῆς ταχύτητος ροῆς στή στήλη. Ἐνας ἀνιχνευτῆς τοῦ τύπου αὐτοῦ μπορεῖ νὰ μετρήσῃ εἴτε τὴ διάθλαση μονοχρωματικῆς δέσμης ἀπὸ τὸ μετρούμενο ὑγρὸ κλάσμα εἴτε τὴν ἔνταση τοῦ ἀνακλωμένου φωτός ἀπὸ τὴν ἐπιφάνεια τοῦ ὑγροῦ δείγματος.

Ἄνιχνευταὶ θερμοδότητος προσροφήσεως. Μικρὲς μεταβολές θερμοκρασίας, πού συνδέονται μὲ τὴν προσρόφηση διαφόρων οὐσιῶν πάνω στὸ ὑλικὸ πληρώσεως τῆς στήλης, μποροῦν νὰ μετρηθοῦν μὲ εὐαίσθητα θερμοστοιχεῖα ἢ θερμίστορες, τὰ ὁποῖα βρίσκονται τοποθετημένα σὲ ὠρισμένο σημεῖο τῆς στήλης ἀνάμεσα στὸ ὑλικὸ πληρώσεως. Τὸ σῆμα ἀποκρίσεως ἐνὸς τέτοιου ἀνιχνευτοῦ, ὅπως φαίνεται στὸ καταγράφημα, μπορεῖ νὰ εἶναι θετικὸ ἢ ἀρνητικὸ ἀνάλογα μὲ τὸ ἂν τὸ φαινόμενο προσροφήσεως (ἢ ἰονοανταλλαγῆς) εἶναι ἐξώθερμο ἢ ἐνδόθερμο. Πάντως τὸ ὕψος τῆς κορυφῆς ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴ συγκέντρωση τοῦ ἐκλουομένου συστατικοῦ. Αὐτὸ φαίνεται στὸ σχῆμα 74.

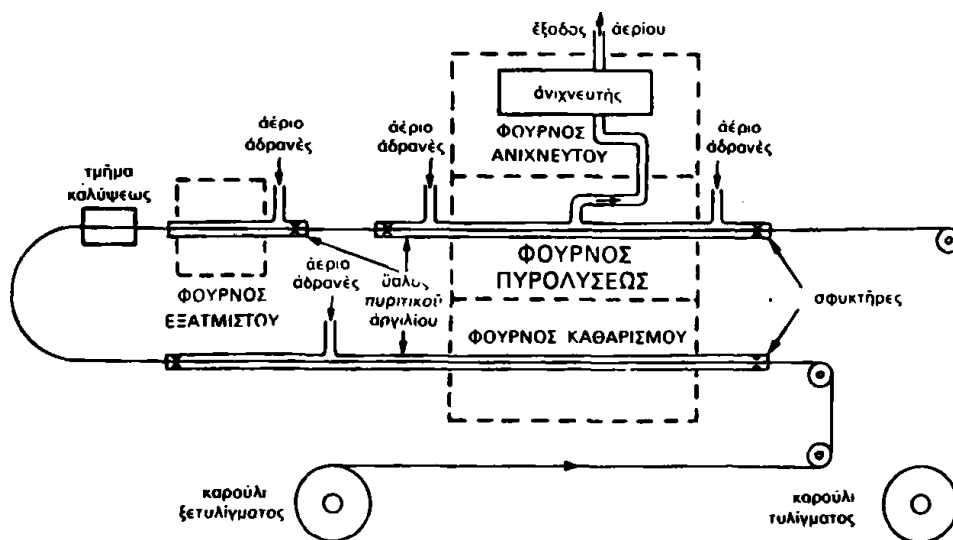


Σχ. 74. Καταγράφημα σήματος στὴν ἐξόδο ἀνιχνευτοῦ θερμότητος προσροφήσεως.

Ἄνιχνευταὶ ἀγωγιμότητος. Τὸ ἐκλουόμενο κλάσμα περνᾷ ἀμέσως μετὰ τὴ στήλη σὲ μιὰ κυψελίδα πολὺ μικροῦ ὄγκου, ὅπου μετρεῖται ἡ ἀγωγιμότητά του συνεχῶς. Οἱ κυψελίδα περιέχει δύο ἠλεκτρόδια λευκοχρῦσου, τὰ ὁποῖα τροφοδοτοῦνται μὲ ἐναλλασσόμενη τάση 15 V καὶ συχνότητα 60 - 1000 Hz. Ἡ κυψελίδα βρίσκεται συνδεδεμένη σὲ κύκλωμα μιᾶς γέφυρας Wheatstone.

Πλεονεκτήματα τοῦ ἀνιχνευτοῦ τοῦ τύπου αὐτοῦ εἶναι ἡ ἀπλότητα τῆς κατασκευῆς καὶ λειτουργίας του, ἡ γραμμικὴ του ἀπόκριση καὶ ἡ καταλληλότητά του γιὰ ὕδατικά καὶ μὴ ὕδατικά διαλύματα.

Σύστημα άνιχνεύσεως με κινούμενο σύρμα. Το σύστημα αυτό είναι συνδυασμός ενός άνιχνευτού ίονισμού με φλόγα και ενός σύρματος από άνοξειδωτο χάλυβα. Το σύρμα είναι μεγάλου μήκους και μπορεί να τυλίγεται σε δύο καρούλια, στα όποια καταλήγουν τὰ άκρα του. Ένω το σύρμα ξετυλίγεται άπ' το ένα καρούλι και τυλίγεται στο άλλο, περνά από κλίβανο, όπου καθαρίζεται ή έπιφάνειά του από πηητικές ούσιες. Στη συνέχεια το σύρμα και ή έπιφάνειά του καλύπτεται με το διάλυμα, που βρίσκεται εκείνη τή στιγμή στο χώρο συλλογής τών κλασμάτων. Μετά περνά μέσα από κλίβανο, όπου άπομακρύνεται ο διαλύτης, και στη συνέχεια από άλλο κλίβανο ύψηλότερης θερμοκρασίας, όπου πυρολύονται τὰ συστατικά τών διαφόρων κλασμάτων. Τά προϊόντα πυρολύσεως οδηγούνται στον άνιχνευτή ίονισμού με φλόγα, όπου και μετρούνται.



Σχ. 75. Σύστημα άνιχνεύσεως με κινούμενο σύρμα.

Την άρχή τής κατασκευής και λειτουργίας του πιό πάνω συστήματος άνιχνεύσεως δείχνει τó σχήμα 75.

IV. ΜΗΧΑΝΙΚΟΙ ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΑΙ

IV. 1 Είσαγωγή: Μηχανικοί μεταλλάκται είναι διατάξεις, που μετατρέπουν μηχανικά μεγέθη (θέση, πίεση, ταχύτητα, παραμόρφωση, στρέψη κ.λ.π.), σε ηλεκτρικά.

Φαινόμενα όπως το πιεζοηλεκτρικό, ή αύξηση ωμικής αντίστασης συρμάτων μετά την έκτασή τους, ή αλλαγή της μαγνητικής ροής, που δημιουργείται μετά από την μετακίνηση πυρήνων σ' ένα ηλεκτρομαγνήτη ή τέλος ή μεταβολή αποστάσεως των όπλισμών ηλεκτροϋπυκνωτού, που δημιουργείται με μηχανική μετακίνησή τους, είναι μερικά από τα φαινόμενα πάνω στα οποία βασίζεται ή λειτουργία των μηχανικών μεταλλακτών.

Γιά την πληρότητα του κεφαλαίου περί μεταλλακτών θα περιγράψουμε στη συνέχεια μερικούς τύπους μηχανικών μεταλλακτών.

IV. 2 'Ο Διαφορικός Μετασχηματιστής

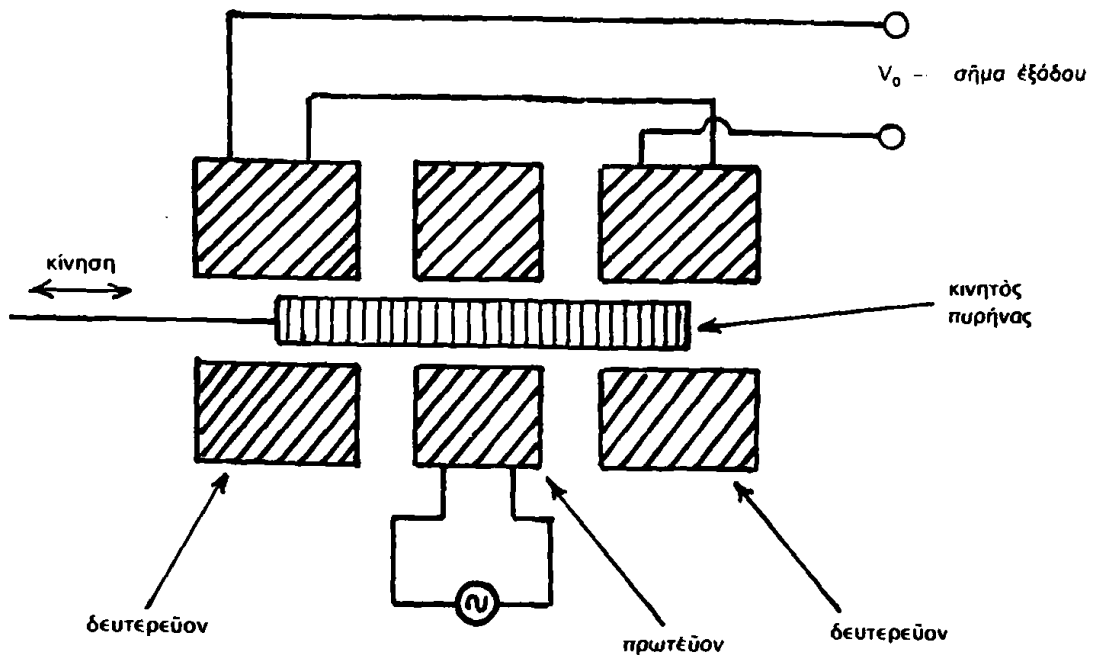
'Ο μεταλλάκτης αυτός αποτελείται από ένα μετασχηματιστή με δύο δευτερεύοντα πηνία και κινητό πυρήνα. Χρησιμοποιείται για να μετατρέψει μηχανική κίνηση ή θέση σε ηλεκτρικό σήμα.

Τό σχήμα 76 δείχνει την άρχή λειτουργίας του: Τό πρωτεύον του μετασχηματιστού τό διαρρέει ένα έναλλασσόμενο ρεύμα και ή έξοδος μηδενίζεται τοποθετώντας τόν μαγνητικό πυρήνα συμμετρικά ως προς τά δύο δευτερεύοντα πηνία. 'Οποιαδήποτε μετακίνηση του μαγνητικού πυρήνα δεξιά ή άριστερά προκαλεί μεταβολή της τάσεως στην έξοδο, λόγω μεταβολής της μαγνητικής ροής. Με κατάλληλη μηχανική σχεδίαση του μετασχηματιστού μπορούμε να πετύχουμε γραμμική σχέση μεταξύ της μετρομένης μεταβολής της τάσεως έξόδου και της μετακινήσεως για περιοχή 2-3 χιλιοστών περίπου.

IV. 3 'Ο 'Ηλεκτρομαγνητικός Μεταλλάκτης

'Η μεταβολή της μαγνητικής ροής σ' ένα πηνίο ίσοδυναμεί ως γνωστόν με εμφάνιση μιάς επαγωγμένης τάσεως στα άκρα του πηνίου, που





Σχ. 76 Διαγραμματική παράσταση διαφορικού μετασχηματιστού.

δίνεται από την σχέση:

$$V = - N \cdot \frac{d\Phi}{dt} \quad (76)$$

όπου:

N = ο αριθμός των σπειρών του πηνίου

$d\Phi/dt$ = η μεταβολή της μαγνητικής ροής Φ στο πηνίο στην μονάδα του χρόνου t .

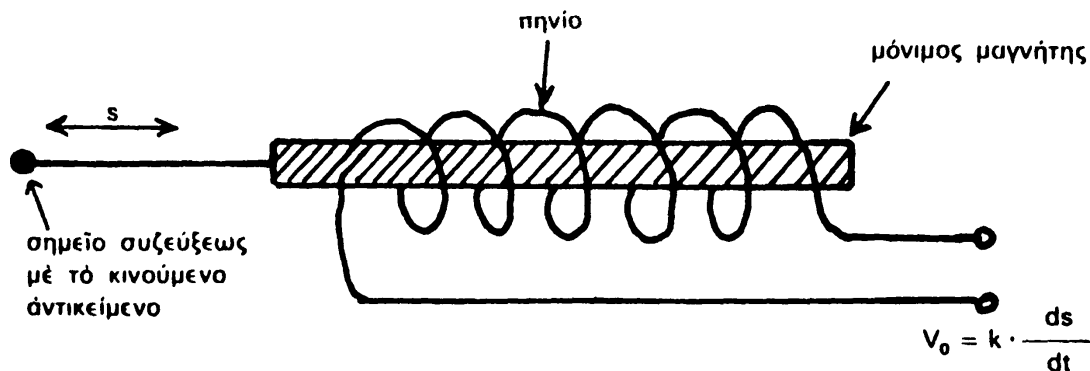
Η σχέση (76) αποτελεί την βάση για την κατασκευή μεταλλακτών, που αποκρίνονται σε γραμμική ή γωνιακή ταχύτητα, εφ' όσον αυτή προκαλεί την μεταβολή της μαγνητικής ροής.

Στο σχήμα 77 η τάση εξόδου στα άκρα του πηνίου ενός ηλεκτρομαγνήτου με μόνιμα μαγνητισμένο πυρήνα είναι ανάλογη προς την γραμμική ταχύτητα μετακινήσεως του πυρήνα και δίνεται από την σχέση:

$$V_0 = k \cdot \frac{dS}{dt} \quad (77)$$

Το αντικείμενο, του οποίου η ταχύτητα πρόκειται να μετρηθῆ, προσαρμόζεται στον πυρήνα και τὸν παρασύρει κατὰ τὴν κίνησή του.

Στήν ίδια αρχή στηρίζεται και η λειτουργία του ταχομέτρου, που μετρά ηλεκτρικά γωνιακή ταχύτητα.



Σχ. 77 Σχηματική διάταξη ηλεκτρομαγνητικού μεταλλάκτη ταχύτητας.

IV. 4 Ό Μηχανικός Μεταλλάκτης Μεταβολής Ηλεκτρικής Χωρητικότητας

Ό μεταλλάκτης αυτός χρησιμοποιείται για την μετατροπή δυνάμεως ή πίεσεως (μηχανικής ή ήχητικής) σε ηλεκτρικό μέγεθος. Η αρχή λειτουργίας του είναι η μεταβολή της ηλεκτρικής χωρητικότητας πυκνωτού, ο οποίος έχει τον ένα όπλισμό σταθερό και τον άλλο κινητό. Όταν η απόσταση των δύο όπλισμών του πυκνωτού μεταβάλλεται λόγω επίδρασεως του μετρούμενου φυσικού μεγέθους, μεταβάλλεται επίσης και η χωρητικότητα του πυκνωτού, την οποία μετρούμε με την τιμή άλλου ηλεκτρικού μεγέθους (ρεύμα, δυναμικό) ή με την χρήση γεφύρας μετρήσεως χωρητικότητων.

Αναφερόμενοι στο σχήμα 78 η πίεση αναγκάζει το διάφραγμα να πλησιάσει τον σταθερό όπλισμό προκαλώντας ηλεκτρικό ρεύμα στο έξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα λόγω μεταβολής της χωρητικότητας C.

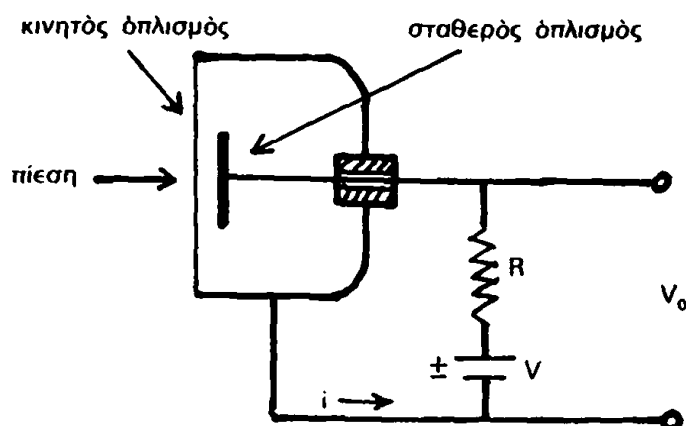
Είναι γνωστό, ότι ισχύουν οι σχέσεις:

$$Q = C \cdot V \quad (78)$$

$$i = \frac{dQ}{dt} = V \cdot \frac{dC}{dt} \quad (79)$$

Το ρεύμα i δημιουργεί στην αντίσταση R πτώση τάσεως, που δίνεται από την σχέση.

$$V_0 = R \cdot V \cdot \frac{dC}{dt} \quad (80)$$



Σχ. 78 Μηχανικός μεταλλάκτης χωρητικότητας.

IV. 5 Μεταλλάκται Μεταβολής Ηλεκτρικής Αντιστάσεως διά Θλίψεως ή Έλκυσμού ή Στρέψεως.

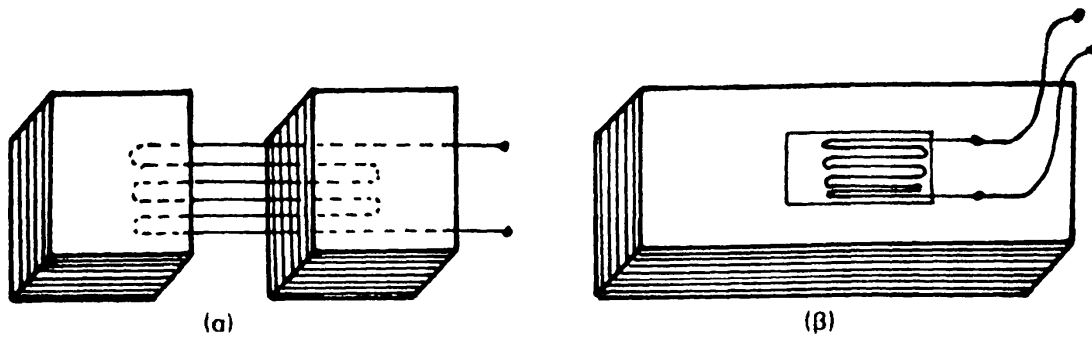
Όταν ένα μεταλλικό σύρμα τεντωθή, τὸ μήκος του αὐξάνει, ἐνῶ ἡ διάμετρός του μικραίνει. Καὶ οἱ δύο μεταβολές ἔχουν σὰν ἀποτέλεσμα τὴν αὐξηση τῆς ἠλεκτρικῆς του ἀντιστάσεως. Τὸ φαινόμενο αὐτὸ καθὼς καὶ τὸ φαινόμενο τῆς θλίψεως ἢ στρέψεως χρησιμοποιεῖται γιὰ τὴν μέτρηση πολὺ μικρῶν μετατοπίσεων ἢ στρεπτικῶν ροπῶν. Κάθε μεταλλάκτης τοῦ τύπου αὐτοῦ χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὸν παράγοντα εὐαισθησίας S , πού εἶναι ὁ λόγος τῆς σχετικῆς μεταβολῆς τῆς ἀντιστάσεως $\Delta R/R$ πρὸς τὴν σχετικὴ μεταβολὴ τοῦ μήκους $\Delta l/l$ (ἀνηγμένη μήκυνση ἢ συστολή).

$$S = \frac{\Delta R/R}{\Delta l/l} = \frac{l}{R} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta l} \quad (81)$$

Γιὰ συνήθη ὑλικά τὸ S ἔχει τὶς τιμές: 0,3 γιὰ τὸ κράμα μαγανίου, 2,3 γιὰ τὸ Νικελοχρῶμιο (Ni-Cr), 12 γιὰ τὸ καθαρὸ Ni καὶ περίπου 200 γιὰ τοὺς ἡμιαγωγούς.

Τὸ σχῆμα 79 δείχνει δύο τύπους μεταλλακτῶν τοῦ τύπου τῆς θλίψεως: ἔλκυσμού ἢ στρέψεως. Ὁ τύπος (α) ἀποτελεῖται ἀπὸ παράλληλα σύρματα προσαρμοσμένα σὲ δυὸ σταθερὰ σώματα, πού συνδέονται μὲ σημεῖα, τῶν ὁποίων τὴν ἀπομάκρυνση μεταξὺ τους θέλουμε νὰ μετρήσουμε. Ὁ τύπος (β) ἀποτελεῖται ἀπὸ ταινία τοῦ ὑλικοῦ μεταβλητῆς ἀντιστάσεως, πού βρίσκεται ἐνσωματωμένη μέσα σὲ σταθερὸ στερεὸ σῶμα. Ὁ τύπος αὐτὸς χρησιμοποιεῖται γιὰ μετρήσεις ροπῶν στρέψεως ἢ κάμψεως. Ἐπίσης χρησιμοποιεῖται σὲ ζυγούς, πού μετροῦν μεγάλες μάζες. Τὶς





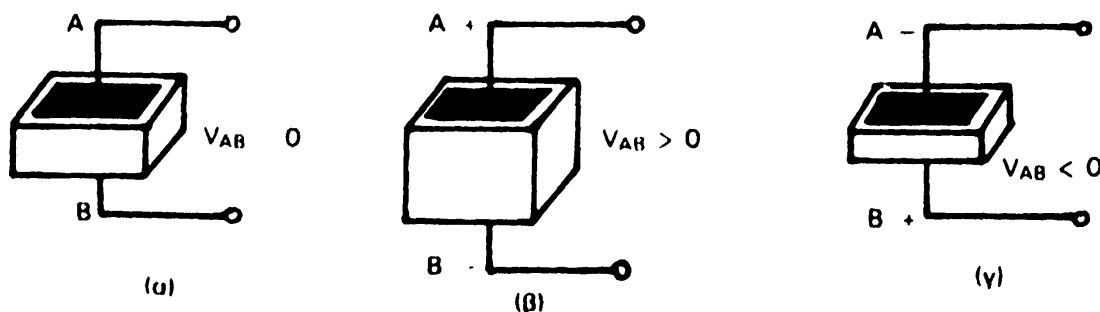
Σχ. 79 Δύο τύποι μεταλλακτών μεταβολής ηλεκτρικής αντίστασης διά θλίψεως, έλκυσμού ή στρέψεως.

άντιστάσεις τών μεταλλακτών τού τύπου αυτού τις μετρούμε με γέφυρες Wheatstone.

IV. 6 Πιεζοηλεκτρικοί Μεταλλάκται

Μερικές κρυσταλλικές ουσίες όταν παραμορφωθούν (μέ στρέψη, κάμψη, κ.λ.π.), εμφανίζουν μετακίνηση τών ηλεκτρικών φορέων, οι όποιοι διαχωρίζονται κατά μήκος τών κρυσταλλικών άξόνων. Ή διαφορά δυναμικού πού μετρούμε, όταν προσαρμόσουμε στον κρύσταλλο δύο μεταλλικά ήλεκτρόδια, είναι ανάλογη πρὸς τήν παραμόρφωση. Τὸ φαινόμενο χρησιμοποιεῖται γιά τήν κατασκευή μεταλλακτών, πού μετατρέπουν ἐπιμήκεις ἢ ἐγκάρσιες παραμορφώσεις κρυστάλλων σέ ηλεκτρικό σήμα.

Στὸ σχῆμα 80 ὁ κρύσταλλος (α) στήν κανονική του μορφή δέν ἐμφανίζει διαφορά δυναμικού μεταξύ τῆς ἐπάνω και κάτω ἐπιφανείας. Ὁ κρύσταλλος (β) ἔχει ἐκταθῆ πρὸς τὸν ἄξονα Z και ἐμφανίζει διαφορά δυναμικού με τήν ἐπάνω ἐπιφάνεια θετικά φορτισμένη. Στὸ σχῆμα 80γ ὁ κρύσταλλος ἔχει συμπιεσθῆ και ἐμφανίζει διαφορά δυναμικού με τήν ἐπάνω ἐπιφάνεια ἀρνητικά φορτισμένη.



Σχ 80 Πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος. μεταλλάκτης.

Τὸ φαινόμενο τοῦ πιεζοηλεκτρισμοῦ εἶναι ἀντιστρεπτό. Ἐφαρμόζοντας μεταβλητὴ τάση (π.χ. μιὰ πριονωτὴ) κατὰ μῆκος τῶν δύο ἐπιφανειῶν ἐνὸς πιεζοκρυστάλλου μποροῦμε νὰ προκαλέσουμε μεταβολές τῶν διαστάσεων τοῦ κρυστάλλου. Τοῦ φαινομένου αὐτοῦ κάνουμε χρῆση γιὰ τὴν κατασκευὴ συμβολομέτρων τύπου Fabry - Perot, μέ τὰ ὁποῖα μποροῦμε νὰ διακρίνου-
με φασματικὲς γραμμές, πὺ βρίσκονται πολὺ κοντὰ μεταξύ τους (σελ. 216).



V ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΟΙΟΤΗΤΟΣ ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΩΝ

V.1 Είσαγωγή

Άνεξάρτητα από τον μηχανισμό με τον οποίο λειτουργεί κάθε μεταλλάκτης πρέπει να εξασφαλίσει ένα ελάχιστο ποιότητας και έναν αριθμό χαρακτηριστικών προκειμένου να χρησιμοποιηθεί στην ανάλυση ή γενικότερα στη μέτρηση φυσικών μεγεθών. Υπάρχει μια σειρά τέτοιων χαρακτηριστικών ποιότητας, τα οποία έχουν καθορισθεί άλλα κατά αντικειμενικό και άλλα κατά συμβατικό τρόπο και χρησιμεύουν για την σύγκριση των διαφόρων μεταλλακτών, που κυκλοφορούν στο εμπόριο. Η εκτίμηση γενικότερα της ποιότητας των μεταλλακτών γίνεται με βάση αυτά τα χαρακτηριστικά. Η γνώση των χαρακτηριστικών ποιότητας (specifications) διευκολύνει και στην κατάστρωση μιας οικονομοτεχνικής μελέτης για την αγορά ενός όργανου. Οι σπουδαιότεροι παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή ενός μεταλλάκτη (ένος όργανου γενικότερα) είναι το είδος της εργασίας, για την οποία θα χρησιμοποιηθεί, ή περιοχή εφαρμογής των αποτελεσμάτων και οι οικονομικές δυνατότητες του αγοραστή. Η προσεκτική μελέτη αυτών των παραγόντων προ της αγοράς εξασφαλίζει και την πετυχημένη αγορά. Π.χ. όταν πρόκειται να χρησιμοποιήσουμε ένα φθορισμόμετρο για αναλύσεις ρουτίνας δειγμάτων γνωστής περιοχής συγκεντρώσεων και όχι για φασματοφωτομετρία φθορισμού ή για μέτρηση ίχνων συστατικού, ή αγορά φθορισμομέτρου με δυο μονοχρωμάτορες ή με μεταλλάκτη μεγάλης ευαισθησίας είναι περιττή σπατάλη χρημάτων. Ένα φθορισμόμετρο με μια σειρά φίλτρων θα ήταν αρκετό για την εργασία αυτή, με σημαντική μείωση της δαπάνης αγοράς του όργονου.

Τα χαρακτηριστικά ποιότητας που θα εξετάσουμε είναι: 1) Η ευαισθησία (sensitivity) 2) Ο χρόνος αποκρίσεως (response time) 3) Η γραμμικότητα (linearity) 4) Οι θόρυβοι και σταθερότητα θορύβων 5) Η εκλεκτικότητα 6) Οι καμπύλες απόδοσης μεταλλαγής συναρτήσει της μεταβολής παραμέτρων 7) Η δυνατότητα προσαρμογής με συστήματα ένισχύσεως και διαμορφώσεως του σήματος 8) Η ολίσθηση σήματος.

V. 2 Εύαισθησία Μεταλλάκτου

Σάν εύαισθησία ένός όργάνου όρίζουμε τόν λόγο μεταβολής τής άποκρίσεως R τοϋ όργάνου πρός τήν μεταβολή τής ποσότητας C πού μετροϋμε (π.χ. συγκέντρωση, ένταση φωτός κ.λ.π).

Έάν ή μαθηματική σχέση πού συνδέει τήν άπόκριση ένός όργάνου (ή μεταλλάκτη) είναι ή συνάρτηση $R = f(c)$, τότε ή εύαισθησία S εκφράζεται μαθηματικά με τήν παράγωγο τής συναρτήσεως ώς πρός C δηλ.

$$S = \frac{dR}{dC} \quad \eta \quad \frac{\Delta R}{\Delta C} \quad (82)$$

Ή έννοια τής εύαισθησίας είναι διαφορετική, όταν εκφράζεται για ένα τμήμα ένός όργάνου άπ' ότι για ένα όλόκληρο άναλυτικό όργανο. Στην τελευταία περίπτωση ή εύαισθησία είναι ή μικρότερη τιμή τοϋ φυσικού μεγέθους πού μετροϋμε, ή όποία δίνει μετρήσιμη άπόκριση τοϋ όργάνου. Γι αυτό και ή εύαισθησία μ' αυτή τήν έννοια λέγεται και όριο άνιχνευσιμότητας. Οι δύο έννοιες εύαισθησία (sensitivity) και όριο άνιχνευσιμότητας (limit of detection) δέν πρέπει νά συγχέωνται, διότι: 1) Είναι πιθανόν ένα όργανο νά έχη χαμηλό όριο άνιχνευσιμότητας, ένώ ή εύαισθησία του σύμφωνα με τήν σχέση (82) αναφέρεται σέ μιá ώρισμένη περιοχή τιμών τοϋ μεγέθους C και παίρνει διάφορες τιμές και 2) Τό όριο άνιχνευσιμότητας είναι στατιστικό μέγεθος και δείχνει τήν ποσότητα ένός φυσικού μεγέθους (π.χ. συγκέντρωση), ή όποία δίνει άνάγνωση σ' ένα όργανο μετρήσεως διπλάσια τής τυπικής άποκλίσεως. Ή έννοια λοιπόν τοϋ όριου άνιχνευσιμότητας είναι συμβατική και είναι ή μικρότερη συγκέντρωση, τήν όποία ό άναλυτής μπορεί νά έλπίζει, ότι θά άνιχνεύσει με ένα δεδομένο βαθμό άξιοπιστίας. Στη βιβλιογραφία πολλές φορές συναντοϋμε και τόν όρο άνιχνευσιμότητα (detectability) έναλλακτικά αντί τοϋ όρου όριον άνιχνευσιμότητας. Ή μαθηματική έκφραση τοϋ όριου άνιχνευσιμότητας C_m είναι

$$C_m = \lim_{C \rightarrow 0} \left[\frac{2S_R}{\Delta R/\Delta C} \right] \quad (83)$$

όπου S_R = τυπική άπόκλιση τής μετρήσεως τοϋ σήματος R στην περιοχή $C \simeq C_m$

Έάν ή εύαισθησία είναι ανεξάρτητη τής συγκεντρώσεως, τότε τό $\Delta R/\Delta C = S_0$ θά είναι σταθερό και ή σχέση (83) γράφεται



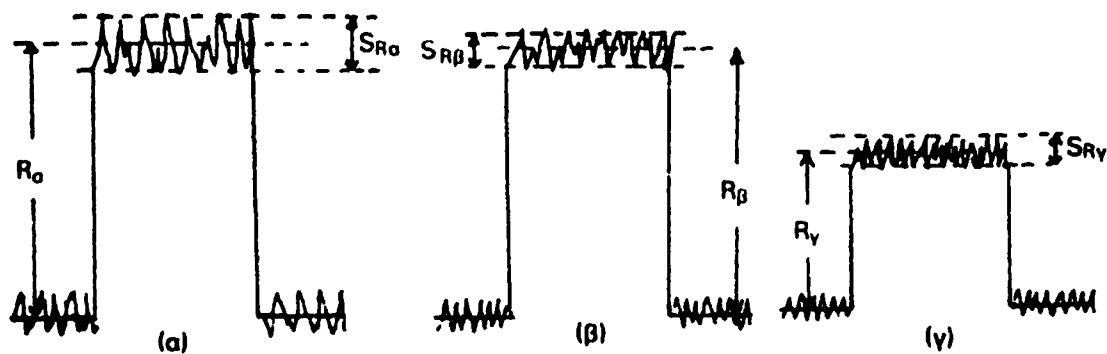
$$C_m = \frac{2S_R}{S_0} \quad (84)$$

όπου S_0 είναι η σταθερή ευαισθησία. Η όριακή τιμή της ευαισθησίας S_0 δίνεται από την σχέση

$$S_0 = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta R}{\Delta C} \right) \quad (85)$$

Στους μεταλλάκτες ο όρος $S = \frac{dR}{dC}$ παριστάνει την απόδοση μεταλλαγής

δηλ. τον ρυθμό, με τον οποίο η μεταβολή C (π.χ. συγκέντρωση, φως, θερμότητα) επηρεάζει το ηλεκτρικό σήμα, που εμφανίζεται στην έξοδο του μεταλλάκτη. Το σχήμα 81 δίνει την διαφορά μεταξύ των δύο έννοιων. $\epsilon \cup \alpha \dots$ σ θ η σ ι α και ό ρ ι ο ά ν ι σ χ ν ε υ σ ι μ ό τ η τ ο ς .



Σχ. 81 Ηλεκτρικά σήματα στην έξοδο τριών μεταλλακτών με διαφορετική ευαισθησία και όριο άνιχνευσιμότητας.

Έστω ότι οι παραστάσεις (α), (β) και (γ) στο σχήμα 81 παριστάνουν την μορφή των ηλεκτρικών σημάτων στην έξοδο τριών μεταλλακτών διαφορετικών τύπων, με τους οποίους μετρούμε το ίδιο μέγεθος C . Όπως φαίνεται από τα σχήματα (α) και (β), η ευαισθησία των δύο μεταλλακτών είναι η ίδια, αφού το μέγεθος του ηλεκτρικού σήματος είναι το ίδιο. Το όριο άνιχνευσιμότητας όμως είναι διαφορετικό για τους δυο μεταλλάκτες και είναι μικρότερο για τον μεταλλάκτη (β). Μπορούμε λοιπόν να πούμε, ότι οι

δύο μεταλλάκτες είναι το ίδιο εύαισθητοι, αλλά ο (β) έχει μικρότερο όριο άνιχνευσιμότητας, επειδή δίνει σήμα με μικρότερους θορύβους δηλ. «καθαρότερο». Για τους δύο μεταλλάκτες (α) και (β) τα όρια άνιχνευσιμότητας με αξιοπιστία 95% είναι $2S_{R_2}$ και $2S_{R_B}$ αντίστοιχως. Οι μεταλλάκτες (β) και (γ) έχουν διαφορετική εύαισθησία και το ίδιο όριο άνιχνευσιμότητας, ενώ οι μεταλλάκτες (α) και (γ) συγκρινόμενοι έχουν διαφορετική εύαισθησία και όριο άνιχνευσιμότητας.

Η εύαισθησία S εξαρτάται γενικώς από την περιοχή της τιμής του μεγέθους C , στο οποίο αναφέρεται και είναι ανεξάρτητη από την τιμή του C μόνο στους μεταλλάκτες με γραμμική απόκριση. Για να καταλάβουμε αυτή την εξάρτηση της S από την τιμή του μετρουμένου μεγέθους C , παίρνουμε ένα αριθμό συναρτήσεων $R = \phi(c)$, που μπορεί να είναι γραμμικές, τετραγωνικές, αντίστροφες ή λογαριθμικές. Πρέπει να σημειωθεί, ότι υπάρχουν μεταλλάκται διαφόρων τύπων, που συνδέουν τα μεγέθη R και C με μία από τις παραπάνω σχέσεις σύμφωνα με τις εξισώσεις:

$$R = k_1 \cdot C \text{ (γραμμική)} \quad (86)$$

$$R = k_2 \cdot C^2 + k_2' \cdot C \text{ (τετραγωνική)} \quad (87)$$

$$R = k_3/C \text{ (αντίστροφη)} \quad (88)$$

$$R = k_4 \cdot \log C \text{ (λογαριθμική)} \quad (89)$$

Οι παράγωγοι των συναρτήσεων αυτών είναι:

$$S = \frac{dR}{dC} = k_1 \quad (90)$$

$$S = \frac{dR}{dC} = 2k_2 \cdot C + k_2' \quad (91)$$

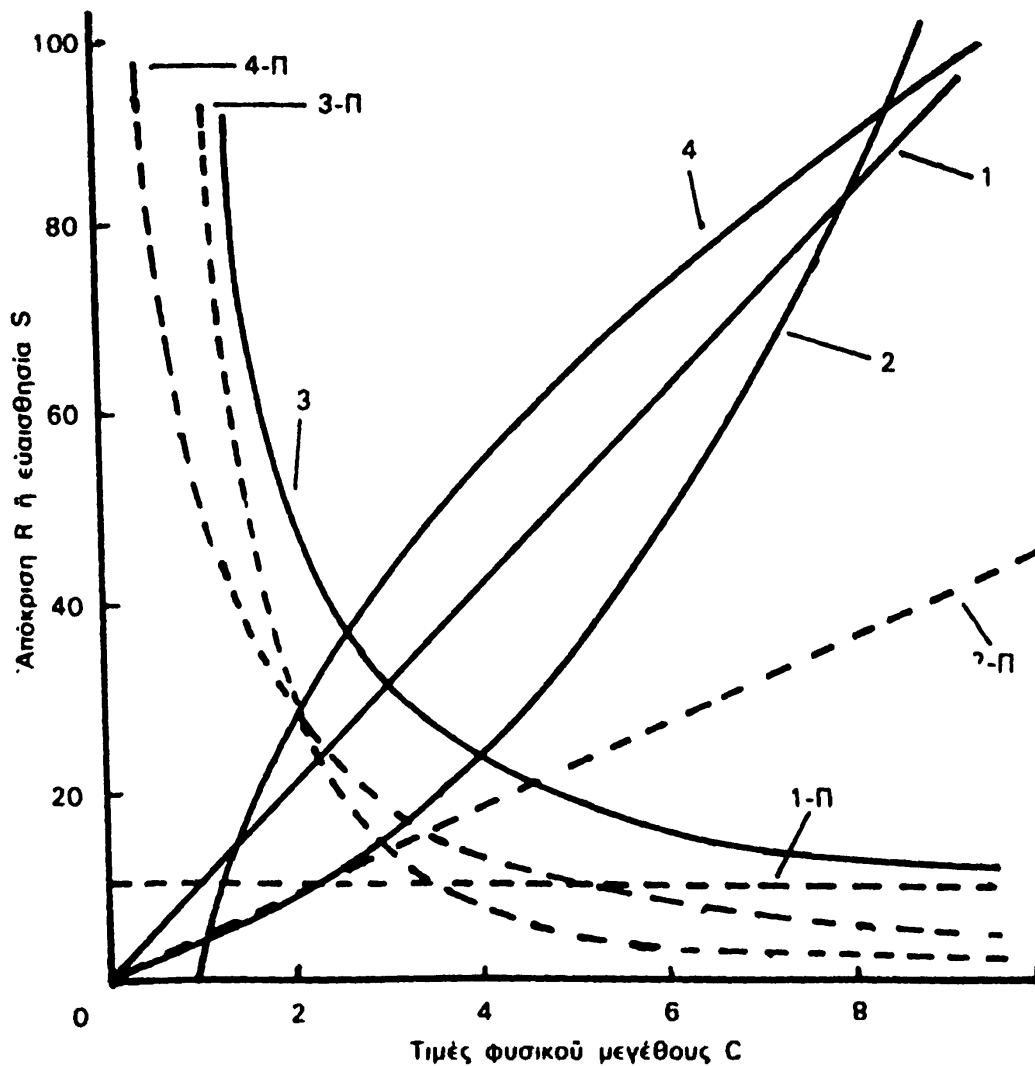
$$S = \frac{dR}{dC} = - \frac{k_3}{C^2} \quad (92)$$

$$S = \frac{dR}{dC} = 0,4343k_4 \frac{1}{C} \quad (93)$$

Το σχήμα 82 παριστάνει γραφικές παραστάσεις αφ' ενός μόν των συναρτήσεων 86(1), 87(2), 88(3), 89(4), αφ' έτέρου των παραγώγων αυτών 90 (1-Π), 91 (2-Π), 92 (3-Π), 93 (4-Π).

Όπως φαίνεται από το σχήμα 82, η αντίστροφος και η λογαριθμική συνάρτηση δίνουν μεγαλύτερη εύαισθησία για χαμηλές τιμές του C , ενώ η τετρα-





Σχ. 82

Σχ. 82 Καμπύλες απόκρισης και ευαισθησίας για μεταλλάκτες με γραμμική (1), τετραγωνική (2), αντίστροφη (3) και λογαριθμική (4) απόκριση

γωνική δίνει μεγαλύτερη ευαισθησία για ψηλές τιμές του C . Η ευαισθησία της γραμμικής συναρτήσεως είναι σταθερή για όλη την περιοχή των τιμών του C . Η εξάρτηση της ευαισθησίας S από την περιοχή συγκεντρώσεως για τις μη γραμμικές συναρτήσεις απόκρισης εξηγεί το γεγονός της χρησιμοποίησεως διαφορετικών μεταλλακτών ανάλογα με τον επιδιωκόμενο σκοπό και την περιοχή των τιμών του μετρουμένου μεγέθους C .

V. 3 Χρόνος Απόκρισεως

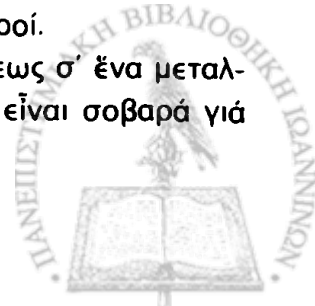
Ο χρόνος απόκρισεως t_R (response time) ενός μεταλλάκτου εξαρτάται από τον μηχανισμό, με τον οποίο παράγεται το σήμα και από τις φυσικές

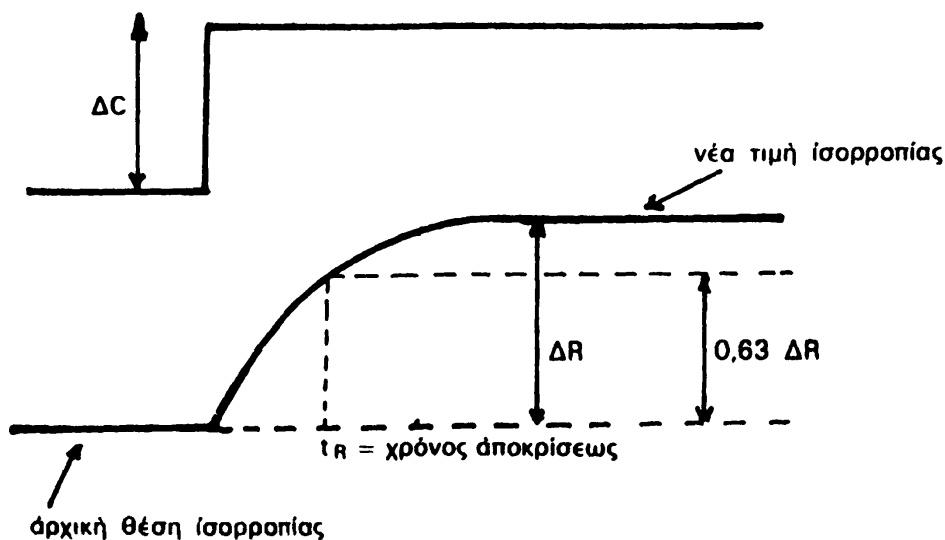
διαστάσεις του μεταλλάκτου. Η ύπαρξη παρασίτου χωρητικότητας, που διαμορφώνεται στο σώμα του μεταλλάκτου λόγω του σχήματος, του μεγέθους και της ειδικής συνδεσμολογίας του, είναι αίτια για την εμφάνιση μειωμένης ταχύτητας απόκρισής του. Ο χρόνος απόκρισης παίζει σπουδαίο ρόλο στην ικανότητα του μεταλλάκτου να διακρίνει φαινόμενα, που συμβαίνουν χρονικά πολύ κοντά το ένα στο άλλο ή στην δυνατότητά του να παρακολουθήσει φαινόμενα, που εξελίσσονται με μεγάλη ταχύτητα. Τα έκλεκτικά ηλεκτρόδια γενικώς έχουν μεγάλο χρόνο απόκρισης (περίπου 5-10 sec), οι άνιχνευταί χρωματογραφίας μικρότερο (0,1 sec), ενώ άλλοι μεταλλάκτες έχουν πολύ μικρότερους χρόνους απόκρισης, όπως τα φωτοτρανζίστορ, ο φωτοπολλαπλασιαστής κ.λ.π. (περιοχή 10^{-9} sec). Ο χρόνος απόκρισης ενός όργανου είναι διαφορετικός από τον χρόνο απόκρισης του μεταλλάκτου, που χρησιμοποιείται στο όργανο και είναι συνήθως μεγαλύτερος. Αυτό οφείλεται στο ότι στα τμήματα, που ακολουθούν τον μεταλλάκτη (ένισχυση, διαμόρφωση, καταγραφή κ.λ.π.), συμβαίνουν πρόσθετες καθυστερήσεις στο σήμα. Δηλαδή ενώ ο χρόνος απόκρισης του μεταλλάκτου οφείλεται στον ειδικό μηχανισμό λειτουργίας του και στο χρόνο συλλογής των ηλεκτρικών φορτίων μέσα σ' αυτόν, στα διάφορα τμήματα του όργανου συμβαίνουν καθυστερήσεις του σήματος λόγω μηχανικών (τριβές, αδράνεια μάζης κινητών μερών κ.λ.π) ή ηλεκτρονικών αδρανειών (RC-κυκλώματα κ.λ.π.).

Ανεξάρτητα από το είδος του μεταλλάκτου ο όρισμός του χρόνου απόκρισης είναι ο εξής: Χρόνος απόκρισης είναι ο χρόνος, που χρειάζεται το σήμα του μεταλλάκτου για να φθάσει τα 63% της νέας τιμής ισορροπίας, όταν η τιμή του μετρούμενου μεγέθους C μεταβάλλεται κλιμακωτά. Λόγω ακριβώς της ύπαρξης του πεπερασμένου χρόνου απόκρισης υπάρχει χρονική διαφορά μεταξύ των σημάτων εισόδου και εξόδου σ' ένα μεταλλάκτη. Το σχήμα 83 δείχνει παραστατικά αυτή τη χρονική σχέση και τον χρόνο απόκρισης του μεταλλάκτου σύμφωνα με τον όρισμό, που δόθηκε παραπάνω.

Όταν ο μηχανισμός λειτουργίας ενός άνιχνευτού περιλαμβάνει στάδια, στα οποία η διάχυση μάζης είναι ο σπουδαιότερος παράγοντας, που ρυθμίζει την ταχύτητα απόκρισής του (έκλεκτικά ηλεκτρόδια, σταγονικό ηλεκτρόδιο ύδραργύρου, μεταλλάκται χρωματογραφίας κ.λ.π.), τότε ο χρόνος απόκρισης είναι σχετικά μεγάλος. Αντίθετα όταν ο μηχανισμός λειτουργίας του μεταλλάκτου περιλαμβάνει φαινόμενα αλληλεπίδρασης ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας σε στατική μάζα, ηλεκτρονικές διεγέρσεις και ιονισμό σε μόρια ή άτομα, οι χρόνοι απόκρισης είναι μικροί.

Τα αποτελέσματα της ύπαρξης μεγάλου χρόνου απόκρισης σ' ένα μεταλλάκτη ή γενικότερα σ' ένα αναλυτικό όργανο μπορεί να είναι σοβαρά και





Σχ. 83 Σχηματική παράσταση που δείχνει τη χρονική σχέση μεταξύ των μεταβολών του C και R και του χρόνου απόκρισεως t_R

τήν ποιότητα μιᾶς ἀναλύσεως. Αὐτὰ ἐκδηλώνονται ἢ μὲ τὴν ἐμφάνιση μιᾶς ἐξαρτήσεως τοῦ μεγέθους τοῦ σήματος R ἀπὸ τὴν συχνότητα τοῦ φυσικοῦ φαινομένου (ἂν εἶναι περιοδικό), ἢ μὲ τὴν ἐμφάνιση μιᾶς διαφορᾶς φάσεως μεταξύ τῶν μεγεθῶν R καὶ C , ὅταν τὸ C μεταβάλλεται συνεχῶς μὲ τὸν χρόνο. Χαρακτηριστικὸ παράδειγμα ἐπιδράσεως τοῦ μεγάλου χρόνου ἀποκρίσεως ἐπὶ τῆς ἀκριβείας μιᾶς ἀναλύσεως εἶναι οἱ αὐτόματες ποτενσιομετρικὲς ὄγκομετρήσεις, ὅπου ἔχουμε συνήθως ὑπέρβαση τοῦ ἰσοδυναμίου σημείου. Ἡ προσθήκη τοῦ ἀντιδραστηρίου ἀπὸ τὴν αὐτόματο προχοῖδα συνεχίζεται καὶ μετὰ τὸ ἰσοδύναμο σημεῖο, ἐπειδὴ τὸ σῆμα τοῦ ἠλεκτροδίου ἐμφανίζει διαφορὰ φάσεως ὡς πρὸς τὴ συγκέντρωση τοῦ προστιθεμένου ἀντιδραστηρίου.

V. 4 Γραμμικότητα

Ἡ χρησιμοποίηση ἑνὸς μεταλλάκτη γιὰ ποσοτικὴ μέτρηση ἑνὸς φυσικοῦ μεγέθους συνδέεται μὲ τὴν ὑπαρξη γραμμικῆς μεταφορᾶς τοῦ σήματος ἀπὸ τὴν εἴσοδο τοῦ μεταλλάκτου στὴν ἐξοδό του ὑπὸ μορφὴ ἠλεκτρικοῦ σήματος. Ἡ ὑπαρξη τῆς γραμμικῆς σχέσεως μεταξύ R καὶ C συνήθως ἐξυπακούεται στὴν ποσοτικὴ ἀνάλυση.

Γραμμικὴ περιοχὴ (linear range) ἑνὸς μεταλλάκτου ὀρίζεται ὡς ὁ λόγος τῆς μεγαλύτερης πρὸς τὴν μικρότερη τιμὴ τοῦ μεγέθους C , ἐντὸς τῆς ὁποίας ὁ μεταλλάκτης εἶναι γραμμικός ἢ ἔχει σταθερὴ εὐαισθησία. Μὲ

τήν ίδια έννοια χρησιμοποιείται πολλές φορές και ό όρος δυναμική γραμμική περιοχή (linear dynamic range).

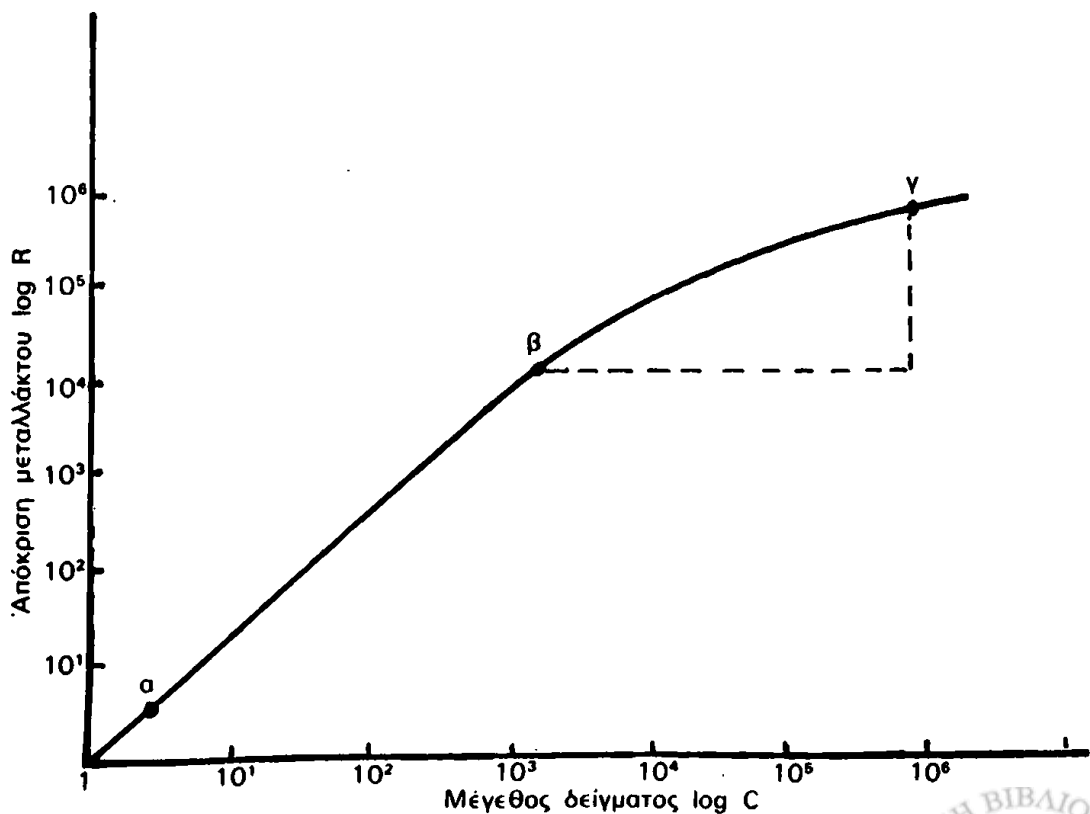
Αν θεωρήσουμε την εξίσωση $R = k \cdot C$ σαν την γραμμική σχέση, που συνδέει την απόκριση του μεταλλάκτου με το μετρούμενο φυσικό μέγεθος και παραστήσουμε γραφικά την συνάρτηση αυτή, παίρνουμε μια ευθεία με κλίση k .

Επειδή η περιοχή γραμμικότητας είναι συνήθως μεγάλη (π.χ. στην αέριο χρωματογραφία, φθορισμομετρία), είναι πιο εύκολο να παραστήσουμε την συνάρτηση σε λογαριθμική κλίμακα. Εάν λογαριθμήσουμε την σχέση $R = k \cdot C$, παίρνουμε την σχέση:

$$\log R = \log k + \log C \quad (94)$$

Η εξίσωση (94) είναι της μορφής $y = a + bx$ με $b=1$. Η γραφική παράσταση της εξισώσεως (94) μας δίνει ευθεία με κλίση $b=1$ και επομένως η γραμμικότητα ενός μεταλλάκτη μπορεί να ορισθί με βάση την γραφική παράσταση της καμπύλης απόκρισεως του σε πλήρη λογαριθμική κλίμακα. Ένας τέλει γραμμικός μεταλλάκτης θα πρέπει να δώσει κλίση $b=1$.

Για να δείξουμε τις έννοιες γραμμικότητα και γραμμική περιοχή, ως αναφερθούμε στο σχ. 84. Η κλίση μεταξύ των σημείων α και β εί-



Σχ. 84 Γραμμικότητα ενός μεταλλάκτου.



ναί 0,97, άρα ή γραμμικότητα του μεταλλάκτου είναι 0,97. Τό σημείο β άντιπροσωπεύει τήν ύψηλότερη τιμή του φυσικού μεγέθους C, που δίνει γραμμική άπόκριση δηλ., που διατηρεί τήν τιμή του b μεταξύ τών τιμών 1,05 και 0,95 (συμβατική παραδοχή, που άντιστοιχεί σε άξιοπιστία 95%). Πέρα από τό σημείο β ή γραμμικότητα του μεταλλάκτου πέφτει κάτω από τήν τιμή 0,95. Σύμφωνα με τόν όρισμό, που δόθηκε πιο πάνω, ή γραμμική περιοχή για τό συγκεκριμένο παράδειγμα του σχήματος 84 είναι $\beta/a = 10^3$.

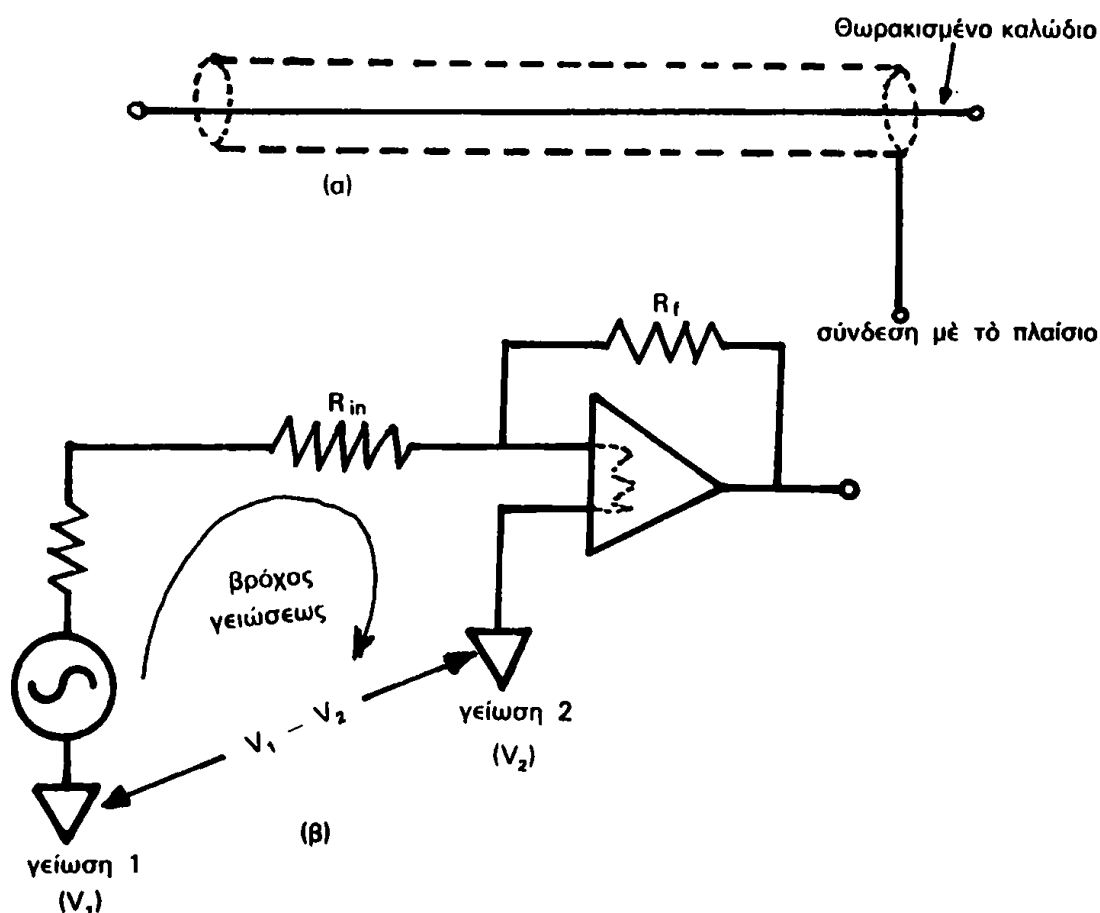
Πρέπει να σημειωθῆ, ότι ή γραμμική συμπεριφορά ενός μεταλλάκτου προϋποθέτει πολλές φορές βελτιστοποίηση τών τιμών ώρισμένων μεταβλητών παραμέτρων λειτουργίας του. Π.χ. τό άνοδικό ρεύμα φωτολυχνίας είναι άνάλογο τῆς προσπιπούσης φωτεινῆς άκτινοβολίας μόνον, έφ' όσον ή άνοδική τάση γίνη μεγαλύτερη από μιá κρίσιμη τιμή (σελ. 29).

V. 5 Θόρυβοι και Σταθερότητα Έπιπέδου Θορύβων

Κάθε ήλεκτρικό σῆμα άποτελείται από δύο συνιστώντα σῆματα: 1) Τό σῆμα που μᾶς ένδιαφέρει και περιέχει τήν φυσική ή χημική πληροφορία και 2) Τήν μη έπιθυμητή συνιστώσα του, που λέγεται θόρυβος.

Η έμφάνιση ύψηλου όριου άνιχνευσιμότητας κατά τήν χρήση μεταλλακτών όφείλεται, όπως είδαμε, στην ύπαρξη τών θορύβων, οι όποιοι καθορίζουν και τήν τιμή τῆς τυπικής άποκλίσεως κατά τήν μέτρηση του μεγέθους R στην περιοχή του όριου άνιχνευσιμότητας. Όταν ή τιμή του σῆματος, που μετρούμε στην έξοδο του μεταλλάκτου, γίνη ίση ή μικρότερη από τόν θόρυβο, τότε ή πληροφορία που ύπαρχει σ' αυτό «κρύβεται» μέσα στους θορύβους και δέν μπορεί να άποκωδικοποιηθῆ. Τά άνεπιθύμητα σῆματα τών θορύβων εισέρχονται σ' ένα μεταλλάκτη ή γενικώτερα σ' ένα άναλυτικό όργανο κατά διαφόρους τρόπους και είναι: 1) Σῆματα που συνδέονται με διαρροές ρευμάτων τροφοδοτήσεως ή με τήν γραμμή τροφοδοτήσεως τών 50 Hz. 2) Σῆματα που δημιουργούνται από τυχαίους θορύβους ως άποτελέσματα τῆς σωματιδιακής φύσεως τών φορέων του ήλεκτρισμού δηλ. τών ήλεκτρονίων ή άλλων άτομικών ή μοριακών σωματιδίων, που ύπάρχουν σ' ένα ήλεκτρικό κύκλωμα ή στον ίδιο τόν μεταλλάκτη. Οι θόρυβοι αυτοί ύπάρχουν πάντοτε σ' ένα σῆμα, που μεταφέρει μιá πληροφορία τῆς φυσικής περιοχῆς και είναι ό παράγων, που καθορίζει τήν τιμή του όριου άνιχνευσιμότητας ενός όργάνου. Ένω οι θόρυβοι τῆς πρώτης κατηγορίας μπορούν να έλαττωθουν με κατάλληλη σχεδίαση του κυκλώματος συνδεσμολογίας του μεταλλάκτου με τά υπόλοιπα τμήματα ενός όργάνου ή με τήν κατάλληλη θωράκιση, οι τυχαίοι θόρυβοι δέν μπορούν να άπομακρυνθουν έντελώς. Έκτός από τούς θορύβους τῆς γραμμῆς τροφοδοτήσεως τών 50Hz άλλες πηγές παρενοχλήσεων είναι: α) Ηλεκτρικές έκκενώσεις. Σ' αυ-

τές ανήκουν τόξα ηλεκτρικῶν ἐπαφῶν, συστήματα σπινθηρισμῶν, ψῆκτρες ηλεκτρικῶν κινητήρων κ.λ.π. β) Φαινόμενα ποῦ συμβαίνουν στὴν ἰονόσφαιρα. Ὁ σπουδαιότερος τρόπος ἐξουδετερώσεως τῶν παραπάνω ἐνοχλήσεων εἶναι ἡ θωράκιση. Κατ' αὐτὴν τὸ κύκλωμα ἐνὸς ὄργανου ἢ ἐνὸς κρίσιμου τμήματος του περικλείεται σ' ἓνα ἀγώγιμο ὑλικό, τὸ ὁποῖο συνδέεται μὲ τὴν γῆ ἢ μὲ τὸν οὐδέτερο ἀγωγὸ τροφοδοσίας ἢ μὲ τὸ πλαίσιο (chassis) τοῦ ὄργανου. Ἐπίσης γιὰ τὴν μεταφορὰ σημάτων σὲ σχετικὰ ἀπομακρυσμένα τμήματα ἐνὸς ἀναλυτικοῦ ὄργανου χρησιμοποιοῦνται θωρακισμένα καλώδια. Ἡ θωράκιση τέτοιων καλωδίων γίνεται κατὰ τὸ σχῆμα 85α. Τὸ σχ. 85β δείχνει τὴν ὑπαρξὴ ἐνὸς βρόχου γειώσεων (ground loop), ὁ ὁποῖος ἀποφεύγεται μὲ τὴν χρησιμοποίησιν κοινῆς σημείου γειώσεως.



Σχ. 85 (α) Σχηματικὴ παράσταση θωρακισμένου καλωδίου (β) Ὑπαρξὴ βρόχου γειώσεων λόγω μὴ χρησιμοποίησεως κοινῆς γειώσεως.

Οἱ σπουδαιότεροι τύποι θορύβων ποῦ ὀφείλονται στὴν σωματιδιακὴ φύση τῶν ηλεκτρικῶν φορέων εἶναι:



1) Οι θόρυβοι Johnson ή θερμικοί θόρυβοι και 2) Οι θόρυβοι Shot

V. 5A Θόρυβοι Johnson ή Θερμικοί Θόρυβοι

Οι θόρυβοι Johnson ή θερμικοί θόρυβοι παράγονται από την τυχαία κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα σε διάφορα υλικά λόγω διαφορᾶς θερμοκρασίας στα διάφορα σημεία του υλικού. Π.χ. έχει βρεθεί πειραματικά, ότι μία αντίσταση R στη θερμοκρασία T συμπεριφέρεται σαν να είναι συνδεδεμένη ἐν σειρά με μιὰ πηγή δυναμικοῦ, τῆς ὁποίας ἡ τιμὴ μεταβάλλεται χρονικὰ κατὰ τυχαῖο τρόπο. Τὸ γεγονός αὐτὸ εἶχε προβλέψει θεωρητικὰ ὁ Einstein καὶ ὀφείλεται στὸ ὅτι δημιουργοῦνται ἄνομοιογένειες στὴν πυκνότητα κατανομῆς τῶν κινουμένων ηλεκτρονίων μέσα στὴν ἀντίσταση. Σὲ μιὰ χρονικὴ στιγμή ἡ πυκνότητα τῶν ηλεκτρονίων εἶναι μεγαλύτερη στὸ ἓνα ἄκρο τῆς ἀντιστάσεως καὶ τὴν ἄλλη χρονικὴ στιγμή στὸ ἄλλο. Κάθε σῆμα τὸ ὁποῖο προέρχεται ἀπὸ ἓνα μεταλλάκτη θὰ προστίθεται στὸ παράσιτο αὐτὸ σῆμα, ὅταν κατὰ ὁποιονδήποτε τρόπο γίνεται ἐπεξεργασία του ἀπὸ τὴν ἀντίσταση R .

Ἐπειδὴ οἱ θόρυβοι Johnson ὀφείλονται στὴ θερμοκρασία τῆς ἀντιστάσεως R , τὸ μέγεθός τους ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασία. Ἡ ποσοτικὴ ἔκφραση τῶν θορύβων Johnson συναρτῆσει τῆς θερμοκρασίας T , τῆς τιμῆς τῆς ἀντιστάσεως R καὶ τοῦ φασματικοῦ πλάτους $(f_2 - f_1)$, πού ἐπιτρέπει ἡ μετρητικὴ διάταξη, δίνεται ἀπὸ τὴν σχέση:

$$\bar{V} = \sqrt{4kTR} (f_2 - f_1) \quad (95)$$

Ἡ ἐξίσωση (95) τὴν ὁποία ἀπέδειξε θεωρητικὰ ὁ H. Nyquist, γιὰ τοὺς 25°C ($T = 298^\circ\text{K}$) καὶ $k = 1,38 \times 10^{-23}$ Joule/ $^\circ\text{K}$ (σταθερὰ Boltzman) γράφεται:

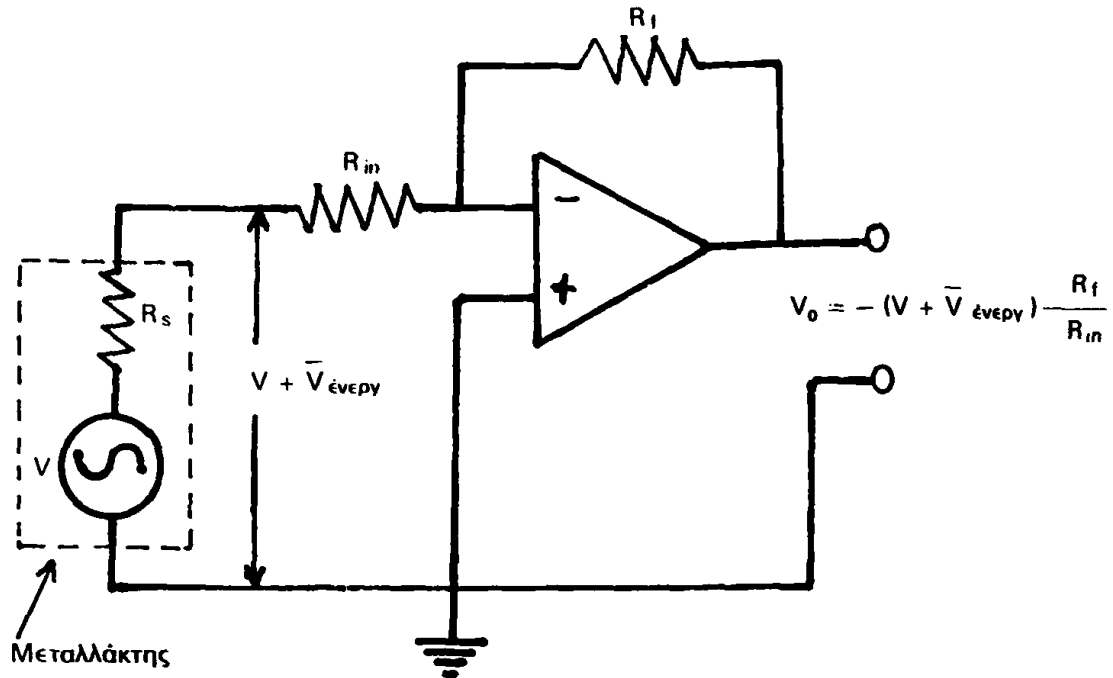
$$\bar{V} = \sqrt{1,65 \times 10^{-20} R} (f_2 - f_1) \quad (96)$$

Γιὰ τὴν ἐφαρμογὴ τῆς ἐξισώσεως (96) θεωροῦμε τὸ κύκλωμα τοῦ σχήματος 86, ὅπου μεταλλάκτης με ἀντίσταση ἐξόδου $R_s = 1 \text{ M}\Omega$ συνδέεται με ἓνα κύκλωμα ἐνισχύσεως, τὸ ὁποῖο καλύπτει τὴ φασματικὴ περιοχὴ ἀπὸ 1 Hz μέχρι 1 MHz. Γιὰ τὴ θερμοκρασία τῶν 25°C ἡ μέση ἐνεργὸς τιμὴ τοῦ σήματος θορύβου, πού θὰ δείχνη τὸ σύστημα στὴν εἴσοδο τοῦ ἐνισχυτοῦ, θὰ εἶναι:

$$\begin{aligned} \bar{V}_{\text{εισθ}} &= \sqrt{1,65 \times 10^{-20} \times 10^6 \times 10^6} \\ &= 128 \mu\text{V} \end{aligned} \quad (97)$$



Το σήμα του θορύβου θα εμφανισθῆ φυσικά ἐνισχυμένο στὴν ἔξοδο τοῦ ἐνισχυτοῦ μαζί με τὸ σήμα V , πὸ ὀφείλεται στὴ λειτουργία τοῦ μεταλλάκτου.



Σχ. 86 Ἐνίσχυση σήματος καὶ θορύβου σὲ μεταλλάκτη.

V. 5B Θόρυβοι Shot

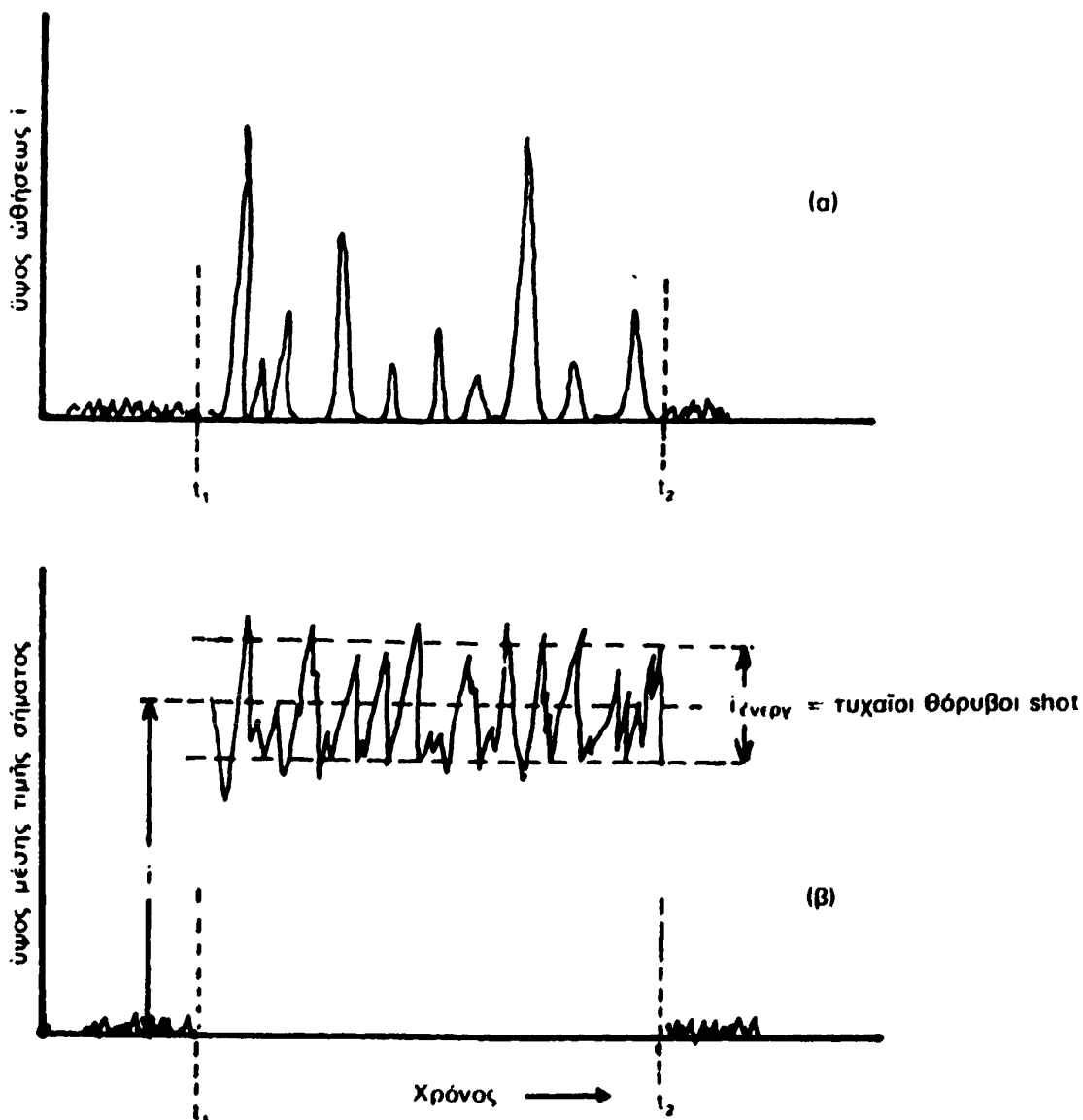
Οἱ θόρυβοι Shot εἶναι τυχαῖοι θόρυβοι, οἱ ὁποῖοι παράγονται ἀπὸ τὴν τυχαία κίνηση μεμονωμένων ἠλεκτρικῶν φορέων (συνήθως ἠλεκτρονίων) μεταξύ δύο χώρων, πὸ χωρίζονται με κοινὴ ἐπιφάνεια ἐπαφῆς. Γιὰ νὰ καταλάβουμε τὴν φύση τῶν θορύβων Shot θὰ ἀναφερθοῦμε στὴν χρονικὰ τυχαία ἀφίξη τῶν φωτοηλεκτρονίων στὴν ἀνοδο ἐνὸς φωτοπολλαπλασιαστοῦ, ἢ ὁποῖα προκαλεῖται ἀπὸ τὴν χρονικὰ τυχαία ἀφίξη τῶν φωτονίων πάνω στὴν φωτοκάθοδο καὶ τὴν τυχαία ἐκπομπὴ τῶν φωτοηλεκτρονίων. Ἡ ροὴ τῶν φωτοηλεκτρονίων μέσα στὴν ἀντίσταση τοῦ χώρου μεταξύ καθόδου καὶ ἀνόδου δίνει μιὰ ὠθηση ἠλεκτρικὴ (ρεῦμα), τὸ μέγεθος τῆς ὁποίας εἶναι (σελ. 34):

$$i = \frac{b \times 1,6 \times 10^{-19} \times \bar{G} \times P_k}{t_R}$$

Για τιμές $b=1$, $\bar{G} = 10^6$, $P_k = 1$ και χρόνο απόκρισης του κυκλώματος (διάρκεια ώθήσεως) $t_R = 10^{-6}$ sec ή τιμή της ώθήσεως είναι:

$$i = \frac{1,6 \times 10^{-19} \times 10^6}{10^{-6}} = 1,6 \times 10^{-8} \text{ A} \quad (99)$$

Έφ' όσον ο ρυθμός της προσπτώσεως των φωτονίων στην κάθοδο είναι άργος, παίρνουμε ξεχωρισμένες χρονικά ώθήσεις. Ή παρακολούθηση των ώθήσεων μ' ένα παλμογράφο δίνει την εικόνα του σχήματος 87 (α). Τò ή-



Σχ. 87 Φωταρεύμα στην άνοδο φωτοπολλαπλασιαστή (α) σήμα μεμονωμένων φωτονίων (β) σήμα από φωτόνια που συμπίπτουν χρονικά

λεκτρικό σήμα αποτελείται από μια σειρά ώθησεων, που κατανέμονται τυχαία στο χρόνο. Όταν ο ρυθμός άφιξης των φωτονίων στην κάθοδο αύξηθῆ (αύξηση τῆς φωτεινῆς έντάσεως), τότε παίρνουμε τὸ ἠλεκτρικό σήμα τοῦ σχήματος 87 (β). Λόγω τῆς χρονικῆς συμπτώσεως τῶν ώθησεων ἐμφανίζεται μιὰ συνεχῆς συνιστώσα τοῦ σήματος, πάνω στὴν ὁποία σχηματίζεται ἕνας θόρυβος λόγω τῶν διακυμάνσεων τῶν ώθησεων. Ἡ διακύμανση αὐτὴ αὐξάνεται μὲ τὴν αὐξηση τοῦ P_k , ἀλλὰ ὄχι ἀνάλογα.

Ὅταν ἡ ἄφιξη τῶν φωτοηλεκτρονίων στὴν ἀνοδο εἶναι τυχαῖο φαινόμενο, τότε γιὰ ἀριθμὸ ἠλεκτρονίων N σὲ χρόνο t ἡ ἐνεργὸς τιμὴ τῆς διακυμάνσεως τοῦ φωτορεύματος $\bar{i}_{\text{ενεργ.}}$ θὰ εἶναι ἡ τυπικὴ ἀπόκλιση τοῦ μεγέθους N δηλ. $\bar{i}_{\text{ενεργ.}} = \sqrt{N}$. Ἡ σχετικὴ τυπικὴ ἀπόκλιση θὰ ἰσοῦται μὲ

$$\frac{\bar{i}_{\text{ενεργ.}}}{i} = \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (100)$$

Ἡ μέση τιμὴ τοῦ ρεύματος i γιὰ τὸ χρόνο παρατηρήσεως t θὰ εἶναι:

$$i = \frac{N \times 1,6 \times 10^{-19}}{t} \quad (101)$$

Ἀντικαθιστώντας τὴν τιμὴ τοῦ i στὴ σχέση (100) ἔχουμε τὴν ἐξῆς ἔκφραση γιὰ τὴν τιμὴ τοῦ $\bar{i}_{\text{ενεργ.}}$:

$$\bar{i}_{\text{ενεργ.}} = \sqrt{\frac{1,6 \times 10^{-19} \cdot i}{t}} \quad (102)$$

Σύμφωνα μὲ τὴν ἐξίσωση (102), ἡ ὁποία εἶναι ἡ μαθηματικὴ ἔκφραση γιὰ τοὺς θορύβους Shot, ἡ τιμὴ τῶν θορύβων αὐξάνεται μὲ τὴν τετραγωνικὴ ρίζα τῆς μέσης τιμῆς τοῦ φωτορεύματος καὶ ἐλαττώνεται μὲ τὴν αὐξηση τοῦ χρόνου παρατηρήσεως t . Αὐτὸ εἶναι ἕνα συμπέρασμα, ποὺ ἰσχύει γιὰ ὅλα τὰ τυχαῖα φαινόμενα, ὅπου γιὰ τὴ μέτρηση ἑνὸς μεγέθους μὲ χρονικὴ διακύμανση τῆς τιμῆς του τὸ σφάλμα τῆς μετρήσεως ἐλαττώνεται μὲ αὐξηση τοῦ χρόνου ὁλοκληρώσεως (χρόνος παρατηρήσεως ἢ δειγματοληψίας τοῦ μεγέθους). Γιὰ μιὰ μέση τιμὴ τοῦ ρεύματος $i = 1 \times 10^{-8}$ A καὶ χρόνο δειγματοληψίας 0,1 sec ἡ ἐνεργὸς τιμὴ τοῦ θορύβου shot σύμφωνα μὲ τὴν σχέση (102) εἶναι $\bar{i}_{\text{ενεργ.}} = 1,3 \times 10^{-13}$ A, ἐνῶ γιὰ χρόνο δειγματοληψίας 10 sec ἡ τιμὴ αὐτὴ γίνεται $\bar{i}_{\text{ενεργ.}} = 1,3 \times 10^{-14}$ A, δηλ. δέκα φορές μικρότερη.

Πρέπει νὰ σημειωθῆ, ὅτι, ὅταν ἡ ἀντίσταση ἐξόδου ἑνὸς μεταλλάκτου εἶναι μεγάλη, τὸ κύριο μέρος τῶν θορύβων προέρχεται ἀπὸ θερμικοὺς θορύβους Johnson. Στὴν περίπτωση π.χ. μιᾶς φωτιαντιστάσεως ἢ ἑνὸς ἐκλε-



κτικού ηλεκτροδίου οι θόρυβοι Johnson είναι η κύρια αίτια των διακυμάνσεων του σήματος. Αντίθετα σ' ένα θερμοζεύγος, το οποίο χρησιμοποιείται σαν ανιχνευτής σε φασματοφωτόμετρα υπερύθρου με τυπική τιμή αντίστασεως εξόδου 50Ω, οι θερμικοί θόρυβοι είναι σχεδόν άυπαρκτοι. Στη τελευταία περίπτωση οι θόρυβοι shot είναι επικρατέστεροι.

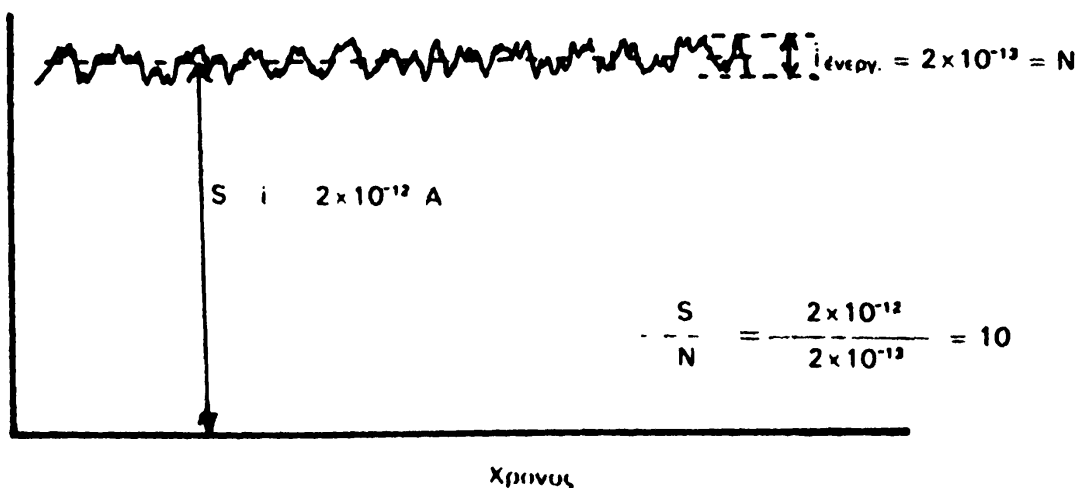
Στην περίπτωση που υπάρχουν και τα δύο είδη θορύβων δηλ. θερμικοί θόρυβοι και θόρυβοι shot είναι δύσκολο να τους διακρίνουμε εκτός, αν ο ένας από τους δύο είναι επικρατέστερος. Στη περίπτωση αυτή ισχύει η αρχή της τετραγωνικής προσθέσεως των θορύβων σαν τυχαίων σφαλμάτων, οπότε η συνολική ενεργός τιμή του σήματος θορύβου για το μετρούμενο ρεύμα ή τάση θα είναι:

$$i_{\text{συνολ.}} = \sqrt{i_1^2 + i_2^2 + i_3^2 + \dots} \quad (103)$$

V.5Γ 'Ο Λόγος Τιμής Σήματος πρὸς Τιμή Θορύβου (S/N)

Μέχρι τώρα έχει γίνει αντιληπτό, ότι μόνον η ευαισθησία ενός μεταλλάκτη δέν είναι ικανή να δώσει απάντηση για την ακρίβεια ή επαναληπτικότητα της μετρήσεως ενός φυσικού μεγέθους με τον μεταλλάκτη αυτόν. Το χαρακτηριστικό ποιότητας που χρησιμοποιείται είναι ο λόγος σήματος πρὸς θόρυβο και εκφράζεται με τον λόγο S/N, όπου τα γράμματα S και N σημαίνουν σήμα (signal) και θόρυβος (noise) αντίστοιχως.

Το σχήμα 88 δείχνει ένα θορυβώδες συνεχές σήμα. Η τιμή του λόγου S/N στην περίπτωση του σχήματος 88 είναι 10.



Σχ. 88 Συνεχές σήμα με συνιστώσα θορύβου και Λόγος S/N = 10

Ὁ λόγος S/N ἐκφράζεται πολλές φορές σὰν λόγος ἐνεργειῶν πού μεταφέρουν τὰ σήματα, ὁπότε οἱ διαστάσεις τοῦ λόγου εἶναι dB (decibel).

$$\frac{S}{N} \text{ (dB)} = 10 \log \frac{\text{ἐνέργεια σήματος}}{\text{ἐνέργεια θορύβου}} \quad (104)$$

Τέλος πρέπει νὰ σημειωθῆ, ὅτι ἓνα εἶδος θορύβου ἐμφανίζεται στους μεταλλάκτες λόγω χρονικῆς μεταβολῆς τῆς εὐαισθησίας τους. Τὸ γεγονός αὐτὸ προκαλεῖ μία διακύμανση τοῦ σήματος, ἐπειδὴ ὁ μεταλλάκτης εἶναι εὐαίσθητος ὄχι μόνον στὸ κύριο φαινόμενο, πού προκαλεῖ τὴν ἀπόκρισή του, ἀλλὰ καὶ σὲ ἄλλες παραμέτρους. Ὅσο πιὸ εὐαίσθητος εἶναι ἓνας μεταλλάκτης, τόσο ἡ σταθερότητα τοῦ ἐπιπέδου θορύβων εἶναι κακή. Π.χ. φωτοαντίσταση ἔχει χαμηλὸ καὶ σταθερὸ ἐπίπεδο θορύβων λόγω τῆς χαμηλῆς τῆς εὐαισθησίας. Ἀντίθετα ὁ φωτοπολλαπλασιαστής παρ' ὅτι εἶναι πολὺ εὐαίσθητος μεταλλάκτης ἐμφανίζει μὲν μεγάλο σῆμα, ἀλλὰ μὲ μεγάλες σχετικὰ διακυμάνσεις στὸ σῆμα τῶν θορύβων. Ἡ διαφορὰ αὐτὴ μεταξύ τῶν δύο μεταλλακτῶν γίνεται πιὸ ἔντονη, ὅταν ὑπάρχουν προβλήματα ὀπτικῆς στεγανότητος κατὰ τὴν διάρκεια τῆς μετρήσεως.

V. 6 Ἐκλεκτικότητα — Ἐξειδίκευση

Ἡ ἐκλεκτικότητα καὶ ἐξειδίκευση ἐνὸς μεταλλάκτη ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν μηχανισμό λειτουργίας του καὶ τὶς εἰδικές παραμέτρους, πού συμμετέχουν στὸν μηχανισμό αὐτόν. Π.χ. ἓνας ἀνιχνευτῆς θερμικῆς ἀγωγιμότητος ἀποκρίνεται στὴν μεταβολὴ τῆς θερμικῆς ἀγωγιμότητος μεταξύ τοῦ ἀερίου δείγματος καὶ τοῦ ἀερίου φορέα. Ὁ μηχανισμὸς λειτουργίας του εἶναι ἡ ἀπαγωγή τῆς θερμότητος ἀπὸ τὸν μεταλλάκτη μέσω τοῦ περιβάλλοντος αὐτὸν ἀερίου. Ἡ ἀπαγωγή ὁμως τῆς θερμότητος εἶναι συνάρτηση τῶν εἰδικῶν ἰδιοτήτων τῶν ἀερίων, δηλ. τῶν διαφορετικῶν συντελεστῶν θερμικῆς ἀγωγιμότητος, πού εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὰ μοριακά τους βάρη. Ὁ μηχανισμὸς λειτουργίας στὴ περίπτωση αὐτὴ δὲν εἶναι ἐξειδικευμένος, ἀλλὰ εἶναι ἴδιος γιὰ ὅλα τὰ ἀέρια. Ἡ διαφοροποίηση στὴν ἀπόκριση τοῦ μεταλλάκτη ἐμφανίζεται, ὅταν ὑπάρχη διαφορὰ στὶς εἰδικές παραμέτρους τῶν ἀερίων. Ὑπάρχει δηλ. ποσοτικὴ διαφορὰ στὴν ἀπόκριση, ἡ ὁποία μπορεῖ νὰ ἐκφρασθῆ μαθηματικὰ μὲ βάση τὴν εὐαισθησία τοῦ ἀνιχνευτοῦ γιὰ τὰ δύο δείγματα.

Στὴ περίπτωση τοῦ μεταλλάκτη χρωματογραφίας τύπου ἰονισμοῦ μὲ φλόγα ὁ μηχανισμὸς λειτουργίας εἶναι πάλι γενικὸς, ἀλλὰ ὑπάρχουν οὐσίες, πού δείχνουν πολὺ λίγη ἢ καθόλου ἀπόκριση στὸν μεταλλάκτη. Τέτοιες οὐσίες εἶναι π.χ. ὁ ἀτμοσφαιρικὸς ἀέρας, τὸ H₂O καὶ τὸ CS₂.



Ὁ μεταλλάκτης συλλήψεως ἠλεκτρονίων (σελ. 116) εἶναι ἐξαιρετικὰ εὐαίσθητος σὲ ὠρισμένα μόρια (π.χ. ἀλκυλαλογονίδια RX , δикаρβονυλικές ἐνώσεις μὲ συζυγῆ καρβονύλια, νιτρίλια RCN , ὄργανομεταλλικές ἐνώσεις), ἐνῶ σὲ ἄλλα μόρια λιγώτερο ἠλεκτραρνητικὰ εἶναι λιγώτερο εὐαίσθητος. Τὰ ἐκλεκτικὰ ἠλεκτρόδια παρουσιάζουν μεγαλύτερη ἐξειδίκευση συγκρινόμενα μὲ ἄλλους μεταλλάκτες λόγω τοῦ εἰδικοῦ μηχανισμοῦ τῆς λειτουργίας τους. Τὸ φαινόμενο τῆς ἰονοανταλλαγῆς, ποῦ συμμετέχει στὸ μηχανισμό λειτουργίας τῶν ἐκλεκτικῶν ἠλεκτροδίων, εἶναι ἓνα πολὺ ἐξειδικευμένο φαινόμενο. Τέλος τὰ ἠλεκτρόδια ἐνζύμων ἔχουν μεγάλο βαθμὸ ἐξειδικεύσεως λόγω τοῦ ὅτι στὸ μηχανισμό τῆς λειτουργίας τους συμμετέχουν ἐνζυματικές ἀντιδράσεις, ποῦ εἶναι πάρα πολὺ ἐξειδικευμένες.

Ὁ πειραματικὸς προσδιορισμὸς τῆς ἐκλεκτικότητας ἐνὸς μεταλλάκτη ὡς πρὸς δύο οὐσίες, ποῦ ἀναλύονται μ' αὐτόν, γίνεται μὲ τὸν ὑπολογισμὸ τοῦ λόγου τῶν ὀρίων ἀνιχνευσιμότητας τῶν δύο οὐσιῶν,

$$\text{Ἐκλεκτικότητα} = Q = \frac{C_{m_1}}{C_{m_2}} \quad (105)$$

ὅπου C_m εἶναι τὰ ὀρια ἀνιχνευσιμότητας τῶν δύο οὐσιῶν 1 καὶ 2. Ἐὰν ὁ λόγος αὐτὸς ἔχει μικρὲς τιμές, ὁ μεταλλάκτης μπορεῖ νὰ μετρήσῃ τὴν οὐσία 1 παρουσία τῆς οὐσίας 2 χωρὶς παρεμπόδιση.

Τέλος πρέπει νὰ σημειωθῇ, ὅτι ἡ ἔννοια τῆς ἐκλεκτικότητας ἐνὸς μεταλλάκτη καὶ ἐνὸς ἀναλυτικοῦ ὄργανου εἶναι διαφορετική. Ἐνας ὀπτικὸς μεταλλάκτης π.χ. φωτοπολλαπλασιαστὴς δὲν ἔχει μεγάλη ἐκλεκτικότητα στὴν ἀπόκριση του σὲ φωτόνια, ποῦ ἔχουν παραπλήσια μήκη κύματος λόγω τοῦ μὴ ἐξειδικευμένου μηχανισμοῦ τῆς παραγωγῆς τῶν φωτοηλεκτρονίων. Ἐνα φασματοφωτόμετρο ὁμοίως, ποῦ χρησιμοποιεῖ τὸν ἴδιο φωτοπολλαπλασιαστή, ἐμφανίζει καλύτερη ἐκλεκτικότητα στὴν ἀπόκρισή του σὲ διάφορα μήκη κύματος, ἐπειδὴ ὑπάρχει καὶ ὁ μονοχρωμάτορας, ποῦ κάνει προηγουμένως τὴν ἐπιλογή τοῦ μήκους κύματος.

V. 7 Καμπύλες Ἀποκρίσεως Συναρτήσεως Μεταβλητῶν Παραμέτρων

Ὁ μηχανισμὸς παραγωγῆς τοῦ σήματος καὶ ἡ ἐμφάνισή του στὴν ἐξοδὸ ἐνὸς μεταλλάκτη μπορεῖ νὰ εἶναι καὶ ἀπλός, ἀλλὰ τίς περισσότερες φορές εἶναι πολὺπλοκος καὶ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τίς συνθηκὲς τοῦ πειράματος. Οἱ πιὸ συνηθισμένες παράμετροι, οἱ ὁποῖες ἐπιδροῦν πάνω στὴν ἀπόκριση ἐνὸς μεταλλάκτη, εἶναι: Ἡ θερμοκρασία, ἡ πίεση, ἡ χημικὴ σύσταση, ἡ κατάσταση φωτισμοῦ του κ.ἀ. Στὴν περίπτωση ἐνὸς φωτοπολλαπλασιαστοῦ ἢ φωτολυχνίας μὲ φωτοκάθοδο καθωρισμένης χημικῆς συστάσεως ἢ καμπύ-



λη απόκρισεως συναρτήσει του μήκους κύματος είναι ένα πολύ χρήσιμο χαρακτηριστικό ποιότητας του φωτοανιχνευτού. Η καμπύλη αυτή εμφανίζει ένα μέγιστο ή ένα πλατώ εύαισθησίας συναρτήσει του μ . κύματος, που η θέση του εξαρτάται από την χημική σύσταση της φωτοευαίσθητης επιφανείας.

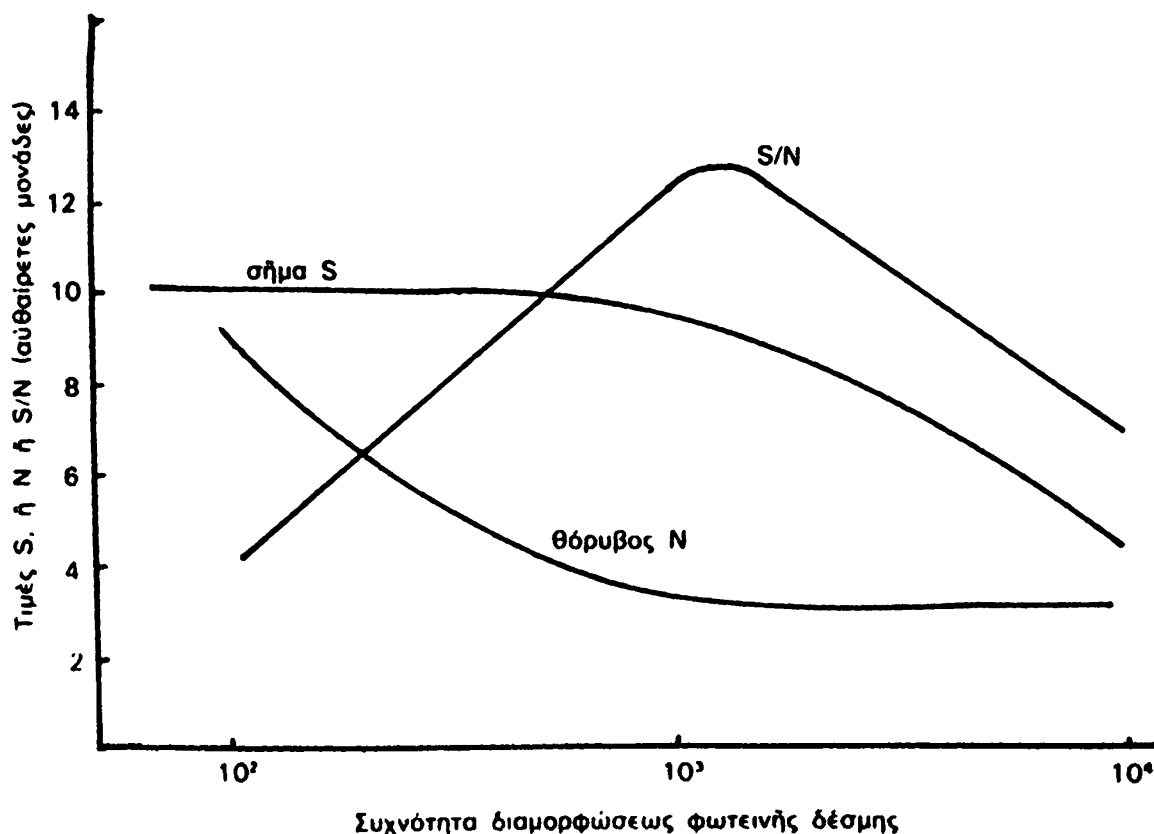
Τα νέου τύπου χρησιμοποιούμενα φασματοφωτόμετρα χρησιμοποιούν φωτοανιχνευτές, οι οποίοι αντί να φωτίζονται συνεχώς δέχονται στην επιφάνειά τους τη φωτεινή ακτινοβολία διακοπτομένη με μια ώρισμένη συχνότητα (διαμόρφωση του φωτεινού σήματος). Αυτό γίνεται ή κατά την κατασκευή φασματοφωτομέτρων διπλής δέσμης ή όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν συστήματα ένισχύσεως συντονισμένα σε μία καθωρισμένη συχνότητα. Στις περιπτώσεις αυτές ή σταθερά χρόνου του μεταλλάκτου τ είναι μια χρήσιμη παράμετρος. Σταθερά χρόνου στην περίπτωση αυτή ονομάζουμε τον χρόνο, μέσα στον οποίο το σήμα έξόδου πέφτει στα 37% ($1/e$ της αρχικής τιμής) της τιμής, που παίρνει, όταν προσπέση ή ακτινοβολία.

Στις φωτολυχνίες κενού με φωτοκάθοδο από αλκαλιμέταλλα και στους φωτοπολλαπλασιαστές οι σταθερές χρόνου βρίσκονται στη περιοχή των $10^{-8} - 10^{-9}$ sec. Αντίθετα φωτολυχνίες αερίου με φωτοκαθόδους αλκαλιμετάλλων δείχνουν σημαντική αδράνεια ακόμη και σε συχνότητα 1 KHz, ή οποία οφείλεται στο σχηματισμό μετασταθερών ατόμων κατά την διάρκεια του φωτισμού. Τα άτομα αυτά εκπέμπουν «καθυστερημένα» ηλεκτρόνια, τα οποία προσθέτουν μια «καθυστερημένη» συνιστώσα στο φωτορεύμα. Η εξάρτηση αυτή του φωτορεύματος από την συχνότητα διαμορφώσεως της φωτεινής δέσμης είναι ιδιαίτερα σοβαρή στην περίπτωση των φωτοαντιστάσεων και φωτοτρανζίστορ. Το σχήμα 89 δείχνει την επίδραση της συχνότητας διαμορφώσεως στην τιμή 1) του σήματος, 2) των θορύβων και 3) του λόγου S/N για την φωτοαντίσταση PbS. Για κάθε τιμή της σταθεράς χρόνου τ υπάρχει μια συχνότητα διαμορφώσεως, όπου ο λόγος S/N παίρνει την μεγαλύτερη τιμή.

Μία άλλη παράμετρος ή οποία είναι κρίσιμη κατά τις φωτομετρικές εργασίες είναι ή θερμοκρασία. Οι φωτοαντιστάσεις, οι φωτοδιόδοι και τα φωτοτρανζίστορ δείχνουν σημαντική εξάρτηση της απόκρισεως τους από την θερμοκρασία. Χαρακτηριστικά ή φωτοαντίσταση PbS δείχνει αύξηση της εύαισθησίας και μετατόπιση του μεγίστου της καμπύλης εύαισθησίας προς τα μεγαλύτερα μ . κύματος, όταν ή θερμοκρασία της φωτοαντιστάσεως μικραίνει. Αντίθετα τα φωτοβολταϊκά στοιχεία και ή φωτοπολλαπλασιαστής έχουν απόκριση σχεδόν ανεξάρτητη από την θερμοκρασία. Αυτό που μεταβάλλεται δραστικά με τη θερμοκρασία στους φωτοπολλαπλασιαστές είναι



τὸ σκοτεινὸ ρεῦμα λόγω αὐξήσεως τοῦ ρυθμοῦ ἐκπομπῆς τῶν θερμικῶν ἠλεκτρονίων ἀπὸ τὴν φωτοκάθοδο.

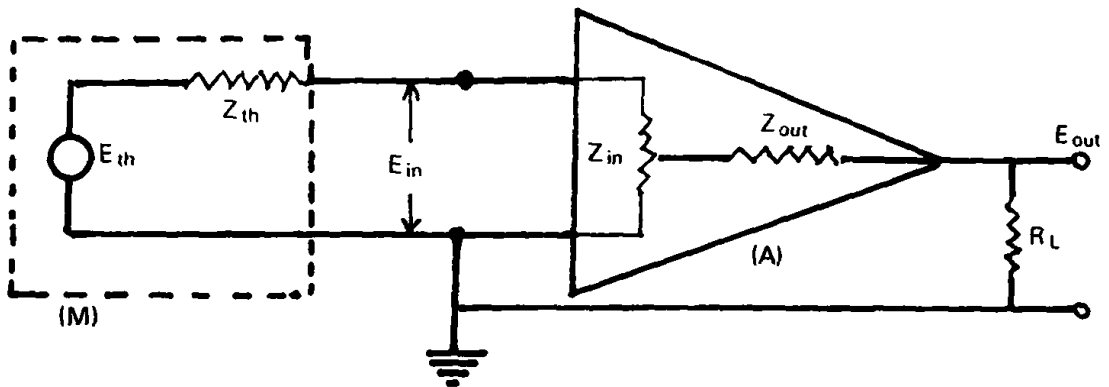


Σχ. 89 Ἐξάρτηση τοῦ σήματος S , τοῦ θορύβου N καὶ τοῦ λόγου S/N μιᾶς φωτοαντιστάσεως PbS ἀπὸ τὴν συχνότητα διαμορφώσεως τῆς φωτεινῆς δέσμης

V. 8 Προσαρμογὴ Μεταλλακτῶν μὲ Ἐνισχυτὰς

Οἱ ἐνισχυταὶ ἠλεκτρικῶν σημάτων εἶναι ἐνδοπεριοχικοὶ μεταλλάκται. Αὐτὸ σημαίνει, ὅτι εἶναι διατάξεις ποὺ δέχονται στὴν εἰσόδὸν τοὺς σῆμα, ποὺ βρίσκεται σὲ ἓνα δεδομένο ἐπίπεδο ἠλεκτρικῆς ἰσχύος καὶ δίνουν στὴν ἐξόδὸν τοὺς πάλι ἠλεκτρικὸ σῆμα σὲ ὑψηλότερο ὅμως ἐπίπεδο ἠλεκτρικῆς ἰσχύος. Δηλαδή ἡ πληροφορία ποὺ περιέχουν τὰ σήματα εἰσόδου, ἐξόδου καὶ ἐνισχυτοῦ βρίσκονται στὴν ἴδια περιοχή. Κάθε ἐνισχυτὴς χαρακτηρίζεται ἀπὸ μιὰ ἐμπέδηση εἰσόδου Z_{in} καὶ μιὰ ἐμπέδηση ἐξόδου Z_{out} . Ἐπίσης οἱ μεταλλάκται σάν πηγές δυναμικοῦ ἢ ρεύματος ἔχουν μιὰ πεπερασμένη τιμὴ ἐσωτερικῆς ἀντιστάσεως ἄλλοτε μικρὴ (κλάσμα τοῦ Ohm) καὶ ἄλλοτε πολὺ μεγάλη (τῆς τάξεως τῶν $M\Omega$, ἠλεκτρόδια). Προκειμένου νὰ ἐνισχύσουμε τὰ μεγέθη δυναμικὸ ἢ ρεῦμα, ποὺ

φέρουν την πληροφορία, πρέπει να γίνει η κατάλληλη επιλογή του ενισχυτού, ώστε να υπάρχει κατάλληλη προσαρμογή μεταξύ των εμπεδήσεων του μεταλλάκτη και του ενισχυτού. Το σχήμα 90 δείχνει ένα γενικό κύκλωμα συνδεσμολογίας ενός μεταλλάκτη (M) με ένα ενισχυτή (A)*



Σχ. 90. Κύκλωμα συνδέσεως μεταλλάκτη (M) με ενισχυτή (A).

Το κύκλωμα που μεσολαβεί μεταξύ της εμπεδήσεως εισόδου Z_{in} και εξόδου Z_{out} του ενισχυτού παραλείπεται λόγω απλότητας. Στο κύκλωμα της πηγής E_{th} και της αντίστασεως Z_{th} και Z_{in} ισχύει η εξής σχέση:

$$E_{in} = \frac{Z_{in}}{Z_{in} + Z_{th}} \cdot E_{th} \quad (106)$$

Αν $Z_{in} \gg Z_{th}$, τότε $E_{in} \approx E_{th}$. Η κατάσταση αυτή είναι ευνοϊκή στη περίπτωση που η χημική πληροφορία, που αποκωδικοποιείται με τον μεταλλάκτη, εκφράζεται με την τιμή του δυναμικού του μεταλλάκτη E_{in} , διότι: 1) Υπάρχει ελάχιστη μείωση της τιμής E_{th} και 2) Μικρές μεταβολές στις τιμές Z_{in} και Z_{th} δεν επιδρούν σημαντικά στην μετρούμενη τιμή. Ο ενισχυτής που εξασφαλίζει τις παραπάνω προϋποθέσεις λέγεται ενισχυτής δυναμικού.

* Τα σύμβολα E_{th} και Z_{th} αντιστοιχούν στο δυναμικό και στην εμπεδήση του κυκλώματος Thevenin. Το κύκλωμα Thevenin προκύπτει από το ομώνυμο θεώρημα κατά το οποίο: κάθε πολύπλοκο ηλεκτρικό κύκλωμα με δύο ακροδέκτες, που αποτελείται από αντιστάσεις (ώμικές, χωρητικές, αυτεπαγωγικές κ.λ.π.) και διάφορες πηγές δυναμικού σε ωρισμένη συχνότητα, μπορεί να περιγραφεί από ένα απλούστερο ισοδύναμο κύκλωμα, που αποτελείται από ένα δυναμικό E_{th} σε σειρά με μία εμπεδήση Z_{th} .



Αντίθετα όταν $Z_{in} \ll Z_{th}$, τότε ή E_{in} είναι ένα μικρό κλάσμα του E_{th} πράγμα, που πρέπει να αποφεύγεται, όταν το μετρούμενο μέγεθος είναι το δυναμικό του μεταλλάκτου. Μεταβολή στην τιμή οποιασδήποτε αντίστασης Z_{in} ή Z_{th} κατά 1% προκαλεί το ίδιο σχετικό σφάλμα στο μετρούμενο δυναμικό.

Στή τελευταία περίπτωση είναι προτιμώτερο να εξετάσουμε το κύκλωμα από απόψεως τιμών ρεύματος αντί δυναμικού. Η τιμή του ρεύματος I_{in} στο κύκλωμα δίνεται από τή σχέση:

$$I_{in} = \frac{E_{th}}{Z_{th} + Z_{in}} \quad (107)$$

Αν ή Z_{in} πάρη πολύ μικρές τιμές σχετικά μέ τήν Z_{th} , τότε ή I_{in} θα πλησιάση τήν τιμή I_s , που αντιστοιχεί στο ρεύμα βραχυκυκλώσεως τής πηγής δηλ.

$$I_{in} \approx I_s = \frac{E_{th}}{Z_{th}}$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (107) τὸ E_{th} μέ τὸ $I_s \cdot Z_{th}$ θὰ ἔχουμε:

$$I_{in} = \frac{Z_{th}}{Z_{th} + Z_{in}} \cdot I_s \quad (108)$$

Η σχέση (108) φανερώνει, ότι για $Z_{in} \ll Z_{th}$ ή τιμή του ρεύματος I_{in} παίρνει τήν οριακή τιμή I_s και θα είναι ανεξάρτητη από μικρές μεταβολές στις έμπεδήσεις. Ο ένισχυτής, τότε λέγεται ένισχυτής ρεύματος. Η συνδεσμολογία ένισχυτοῦ ρεύματος χρησιμοποιείται, όταν ή πληροφορία που αποκωδικοποιή ὁ μεταλλάκτης μετριέται μέ τήν τιμή του ρεύματος.

Η ίδια ανάλυση που περιγράφεται πιο πάνω εφαρμόζεται και στην έμπεδηση έξόδου Z_{out} του ένισχυτή σε σχέση μέ τήν αντίσταση φόρτου R_L που βρίσκεται στην έξοδο του.

Παραδείγματα

1) Ένισχυτής συνδεδεμένος μέ ήλεκτροδίο (pH-μετρο).

Τυπικές τιμές στο κύκλωμα ενός pH-μέτρου είναι $E_{th} = E_{pH} = 1V$, $Z_{th} = 10^9 \Omega$. Τὸ δυναμικό E_{in} θὰ δίνεται από τήν σχέση

$$E_{in} = \frac{Z_{in}}{Z_{in} + 10^9} \cdot E_{pH} \quad (109)$$



Ο παρακάτω πίνακας δίνει τις τιμές του λόγου E_{in} / E_{pH} για διάφορες τιμές της έμπεδήςσεως εισόδου Z_{in} .

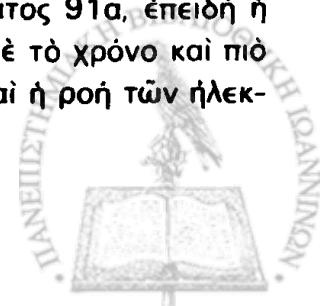
Πίνακας: Επίδραση τιμής Z_{in} πάνω στο λόγο E_{in} / E_{pH}

Z_{in} (Ohms)	E_{in} / E_{pH}
10^6	0,000999
10^7	0,0099
10^8	0,091
10^9	0,5
10^{10}	0,91
10^{11}	0,99
10^{12}	0,999

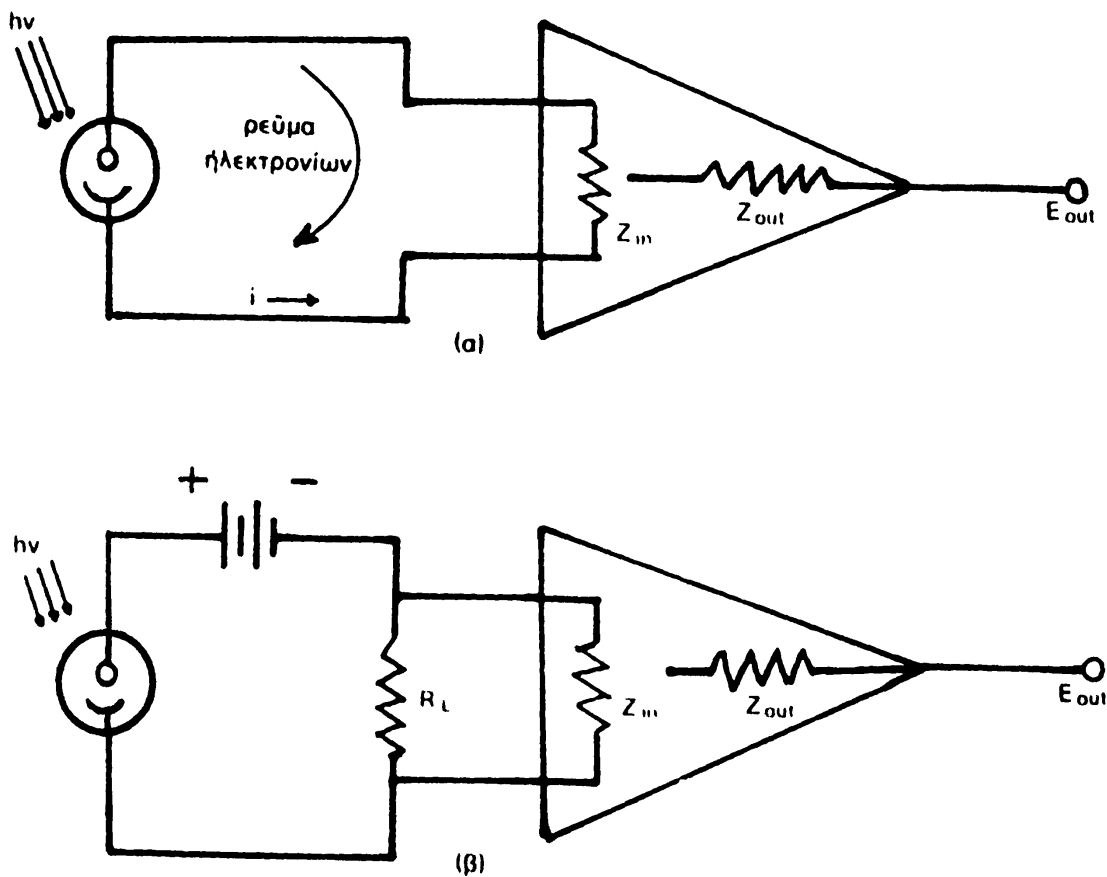
Ο πίνακας δείχνει, ότι η εξασθένηση του σήματος E_{pH} είναι 0,1% για τιμή Z_{in} χίλιες φορές μεγαλύτερη από την τιμή αντίστασεως του ηλεκτροδίου. Στο παραπάνω παράδειγμα, επειδή το μέγεθος που μετράμε δίνεται με την τιμή του δυναμικού E_{pH} του ηλεκτροδίου, πρέπει να χρησιμοποιηθῆ ένισχυτῆς δυναμικού δηλ. πρέπει να ισχύη ἡ σχέση $Z_{in} > > Z_{th}$.

2) Ένισχυτῆς συνδεδεμένος με φωτολυχνία.

Στο σχῆμα 91α και 91β ἔχουμε δύο περιπτώσεις συνδεσμολογίας μιᾶς φωτολυχνίας μ' ἓνα ένισχυτῆ. Ἡ σύνδεση τοῦ σχῆματος 91α εἶναι σύνδεση μεταλλάκτου με ένισχυτῆ δυναμικοῦ και θ' ἀποδείξουμε, ὅτι δὲν μπορεῖ νά χρησιμοποιηθῆ για μέτρηση τῆς έντάσεως φωτεινῆς πηγῆς, ένῳ ἡ συνδεσμολογία τοῦ σχῆματος 91β μετρά ρεῦμα (φωτορεῦμα) σὰν πώση τάσεως στην αντίσταση φόρτου R_L . Ἡ συνδεσμολογία εἶναι ἡ τοῦ ένισχυτοῦ ρεύματος. Ὅταν ἡ φωτοκάθοδος ἀκτινοβοληθῆ με μονοχρωματικὸ φῶς, ἐκπέμπει ἠλεκτρόνια ἐνεργείας, πού ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ μήκος κύματος τοῦ φωτός. Ὅπως γνωρίσαμε σὲ προηγούμενη παράγραφο, ὁ ἀριθμὸς τῶν φωτοηλεκτρονίων εἶναι ἀνάλογος τῶν φωτονίων, πού πέφτουν πάνω στῆ κάθοδο τῆς λυχνίας. Μερικὰ ὅμως ἀπὸ τὰ ἠλεκτρόνια δὲν κατορθώνουν νά φθάσουν στην ἀνοδο, ἀν δὲν ὑπάρχη διαφορά δυναμικοῦ μεταξύ ἀνόδου - καθόδου (ἀνοδος θετικῆ). Στῆ περίπτωση δὲ τοῦ σχῆματος 91α, επειδῆ ἡ αντίσταση εισόδου ἔχει μεγάλη τιμή, ἡ ἀνοδος γίνεται με τὸ χρόνο και πιὸ ἀρνητικῆ, επειδῆ συσσωρεύονται ἠλεκτρόνια σ' αὐτῆν και ἡ ροή τῶν ἠλεκ-



τρονίων σταματᾶ, διότι παύουν νὰ συλλέγωνται ἀπὸ τὴν ἄνοδο. Ἡ διάταξη λοιπὸν τοῦ σχήματος 91 α εἶναι ἀκατάλληλη γιὰ φωτομετρικὲς ἐργασίες. Ἀντίθετα ἡ διάταξη τοῦ σχήματος 91 β ἡ ἀντίσταση εἰσόδου εἶναι μικρὴ καὶ ἡ συλλογὴ τῶν φωτοηλεκτρονίων συνεχίζεται χωρὶς διακοπῆ. Ἡ ἀνάγνωση τῆς E_{out} θὰ βρῆται σὲ γραμμικὴ σχέση μετὰ τὴν φωτεινὴ ἔνταση. Αὐτὴ ἀκριβῶς ἡ γραμμικότης ἐπιδιώκεται στὴ φωτομετρία.

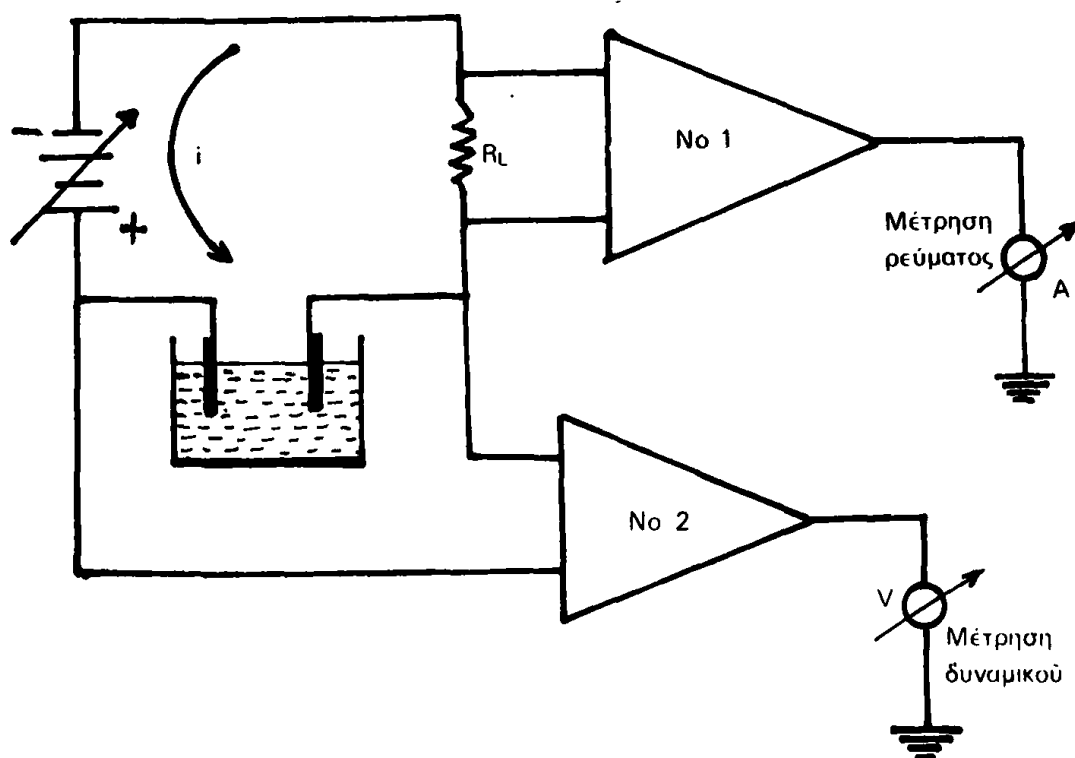


Σχ. 91. (α): Φωτολχνία σὲ σύνδεση μετὰ ἐνισχυτὴ τάσεως
(β) Φωτολχνία σὲ σύνδεση μετὰ μπαταρία, ἀντίσταση φόρτου καὶ ἐνισχυτὴ.

Τέλος θὰ πρέπη νὰ ἀναφερθῆ, ὅτι ὑπάρχουν μεταλλάκται, ὅπου καὶ τὰ δύο μεγέθη δηλ. δυναμικὸ καὶ ρεῦμα περιέχουν χημικὲς πληροφορίες, πού ἐνδιαφέρουν. Στὴν περίπτωση αὐτὴ ἡ συνδεσμολογία θὰ εἶναι ἀνάλογη. Δηλ. τὸ δυναμικὸ θὰ μετρίεται μετὰ συνδεσμολογία ἐνισχυτοῦ δυναμικοῦ καὶ τὸ ρεῦμα μετὰ συνδεσμολογία ἐνισχυτοῦ ρεύματος. Τέτοια περίπτωση ἔχουμε π.χ. στὴ βολταμετρία, ὅπου παίρνομε καμπύλες δυναμικοῦ ρεύματος (ειδικὴ περίπτωση εἶναι ἡ πολαρογραφία). Τὸ δυναμικὸ μᾶς δίνει πληροφο-

ρίες σχετικά με την φύση μιᾶς αντίδρασης, ενώ τὸ ρεῦμα μᾶς δίνει πληροφορίες σχετικά με τὴν συγκέντρωση τῶν σωματιδίων, πού συμμετέχουν στὴν ἀντίδραση.

Τὸ σχῆμα 92 δείχνει μιὰ συνδεσμολογία, πού χρησιμοποιεῖται στὴ βολταμετρία. Ὁ μεταλλάκτης εἶναι ἡ κυψελίδα ἠλεκτρολύσεως, πού γενικά ἔχει μικρὴ ἀντίσταση ἐξόδου (δηλ. $Z_{in} \ll Z_{in}$). Ὁ ἐνισχυτὴς No 1 μετᾷ τὸ ρεῦμα καὶ ὁ ἐνισχυτὴς No 2 μετᾷ τὸ δυναμικὸ στὰ ἄκρα τῶν ἠλεκτροδίων. Ἡ μέτρηση μπορεῖ νὰ γίνη με δύο τρόπους: 1) Χρησιμοποιεῖται ἀκριβῶς γνωστὴ τάση γιὰ τὴν ἠλεκτρόλυση καὶ μετρεῖται τὸ ρεῦμα, πού προκαλεῖται στὸ κύκλωμα. 2) Χρησιμοποιεῖται πηγὴ ρυθμιζομένης ἐντάσεως ρεύματος, καθορίζεται ἐκ τῶν προτέρων γνωστὴ τιμὴ τῆς καὶ μετρεῖται τὸ δυναμικὸ στὰ ἄκρα τῶν ἠλεκτροδίων.



Σχ. 92. Κύκλωμα χρησιμοποιούμενο στὴ Βολταμετρία

VI ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΩΝ

VI. 1. Είσαγωγή

Με την έννοια φασματομετρία έννοοῦμε μιὰ σειρά διαδικασιῶν, κατὰ τὴν ὁποία γίνεται ποιοτικὴ μέτρηση τῆς ἀπορροφῆσεως ἢ τῆς ἐκπομπῆς μιᾶς οὐσίας συναρτῆσει τοῦ μήκους κύματος τῆς ἀπορροφουμένης ἢ τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας. Οἱ σπουδαιότερες τεχνικὲς οἱ ὁποῖες χρησιμοποιοῦνται στὴν Φασματομετρία εἶναι: 1) ἡ φασματομετρία ἀπορροφῆσεως 2) ἡ φασματομετρία ἐκπομπῆς 3) ἡ φασματομετρία Raman 4) ἡ φασματομετρία φθορισμοῦ καὶ 5) ἡ φασματομετρία ἀνακλάσεως. Ἄλλες ἀναλυτικὲς τεχνικὲς, ποὺ ἔχουν τὴν ἀρχὴ τους στὴν ἀλληλεπίδραση τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας μετὰ τὴν ὕλη, εἶναι ἡ φασματομετρία πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ (NMR), ἡ φασματομετρία μικροκυμάτων, ἡ φασματομετρία ἀκτίνων X καὶ γ, ἡ φασματομετρία παραμαγνητικοῦ συντονισμοῦ τοῦ spin τοῦ ἠλεκτρονίου (ESR, EPR), ἡ φασματομετρία Mössbauer κ.λ.π.

Τὰ φάσματα στὴν περιοχὴ τῶν ραδιοσυχνότητων ὀφείλονται μεταξὺ ἄλλων σὲ περιστροφές μορίων ἢ δομικῶν μονάδων σὲ ὑγρὰ καὶ στερεά. Οἱ πιὸ γνωστὲς φασματοσκοπικὲς τεχνικὲς, ποὺ ἀφοροῦν τὴν περιοχὴ αὐτῆ, εἶναι ὁ πυρηνικὸς μαγνητικὸς συντονισμὸς καὶ ὁ πυρηνικὸς τετραπολικὸς συντονισμὸς. Τὰ φάσματα τῆς περιοχῆς τῶν μικροκυμάτων ὀφείλονται σὲ ἀπορρόφηση ἐνεργείας, ποὺ καταναλίσκεται σὲ περιστροφές κυρίως βαρέων μορίων. Τὰ φάσματα αὐτὰ μοιάζουν μετὰ τὰ φάσματα στὴν ἄνω ὑπερύθρο περιοχὴ (far infrared), ποὺ ὀφείλονται ὁμῶς σὲ περιστροφές ἐλαφρῶν μορίων. Γενικώτερα ἡ φασματοσκοπία μικροκυμάτων χρησιμοποιεῖται γιὰ τὴν μέτρηση διπολικῆς ροπῆς ἢ ροπῶν ἀδρανείας ἀπλῶν μορίων στὴν ἀέριο φάση. Μεγαλύτερες ἐνεργειακὲς μεταβολές ποὺ γίνονται σὲ μικρὰ μόρια, ὅπως περιστροφές ἢ δονητικὲς μεταβολές ἐκτάσεως καὶ κάμψεως τοῦ μορίου, δίνουν τὰ φάσματα τῆς ὑπερύθρου περιοχῆς. Ἡ ἐκπομπὴ ἢ ἀπορρόφηση ὑπερύθρου ἀκτινοβολίας συνοδεύει πάντοτε δονήσεις, ποὺ προκαλοῦν μεταβολὴ τῆς διπολικῆς ροπῆς στὸ μόριο. Δονήσεις μετὰ κέντρο συμμετρίας, οἱ ὁποῖες δὲν προκαλοῦν μεταβολὴ στὴν διπολικὴ ροπή, δὲν ἐμφανίζονται στὰ φάσματα ὑπερύθρου (IR, Raman). Ἡ περιοχὴ μήκους κύματος

τῶν φασμάτων υπέρυθρου εἶναι 1-30 μm .

Ἡ φασματοσκοπία συντονισμοῦ τοῦ spin τοῦ ἠλεκτρονίου ποιεῖται γιὰ τὴν *χαρτογράφηση* τῆς κατανομῆς μὴ συνεζευγμένων ἠλεκτρονίων σὲ μόρια ἢ κλάσματα μεγαλύτερων μορίων. Ἡ μέθοδος εἶναι εὐκόλη καὶ μπορεῖ νὰ χρησιμοποιηθεῖ καὶ γιὰ τὴν ἀνίχνευση ἐλευθέρων ριζῶν.

Ὁ βασικὸς μηχανισμὸς τῆς παραγωγῆς τῶν φασμάτων στὴν υπεριώδη καὶ ὄρατὴ περιοχὴ εἶναι μετακινήσεις ἠλεκτρονίων ἀπὸ στοιβάδα σθένους σὲ ὑψηλότερες στοιβάδες ἢ ἀντιστρόφως, πού γίνεται μὲ ἀπορρόφηση ἢ ἐκπομπὴ ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας ἀντιστοίχως.

Πίνακας:

Μερικὲς τεχνικὲς φασματομετρίας μὲ τὶς περιοχὲς μήκους κύματος καὶ ἐνεργείας τῶν φωτονίων.

Εἶδος φασματομετρίας	Περιοχὴ μ . κύματος	Περιοχὴ ἐνεργείας φωτονίου
Ἄκτινων γ	0,01–0,10 \AA	$\sim 1\text{MeV}$
Ἄκτινων X	0,10–10 \AA	0,1 – 10 KeV
Ἐπεριώδης, UV	500 – 10.000 \AA	1 – 25 eV
Ὀρατὴ, VIS		
Ἐπέρυθρος, IR	$2,5 \times 10^{-4}$ – 0,125 cm	0,5 – 0,001 eV
Μικροκυμάτων	0,1 – 10 cm	10^{-3} – 10^{-5} eV
Πυρην. Μαγνητικοῦ Συντονισμοῦ, NMR	5 – 100 m	$\sim 10^{-7}$ eV

Πολὺ μεγάλες ἐνεργειακὲς μεταβολές, πού συνοδεύονται ἀπὸ μετακινήσεις ἠλεκτρονίων ἀπὸ τὴν στοιβάδα σθένους σὲ χαμηλότερες ἠλεκτρονικὲς στοιβάδες, δίνουν τὰ φάσματα τῶν ἀκτινῶν X. Τέλος πυρηνικὲς ἀνακατατάξεις, πού συνοδεύονται μὲ πάρα πολὺ μεγάλες ἐνεργειακὲς μεταβολές, δίνουν τὰ φάσματα τῶν ἀκτινῶν γ . Ὁ παραπάνω πίνακας δείχνει μερικὲς ἀπὸ τὶς τεχνικὲς φασματομετρίας, τὴν περιοχὴ μήκους κύματος λ καὶ τὴν ἐνεργεια τοῦ φωτονίου, πού ἀπορροφεῖται ἢ ἐκπέμπεται κατὰ τὴν γέννηση τῶν ἀντιστοίχων φασμάτων.

VI. 2. Φασματόμετρα

Σὲ ἀντίθεση μὲ ἄλλες γενικὲς ιδιότητες τῆς ὕλης, ἡ ἀπορρόφηση ἢ ἐκπομπὴ ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας ἀποτελεῖ χαρακτηριστικὴ ιδιότητὰ



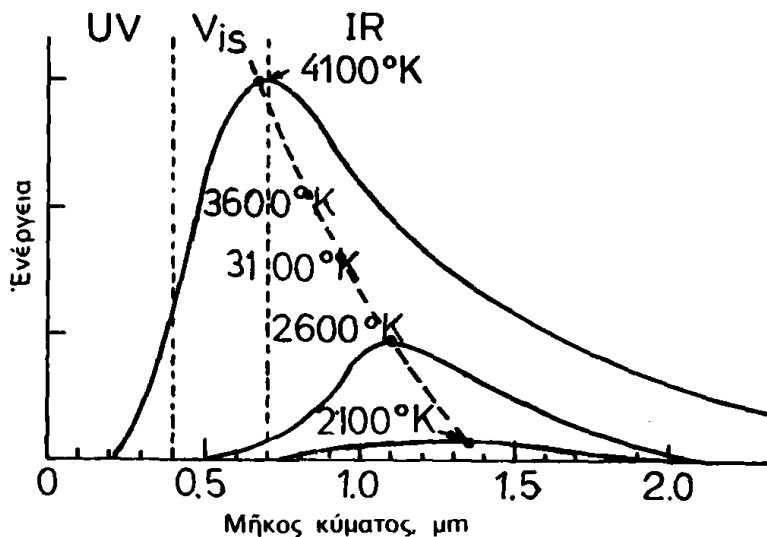
της και μελετάται με είδικα όργανα, που λέγονται φασματόμετρα. Όλα τα φασματόμετρα, ανεξάρτητα από το είδος της ακτινοβολίας που μετρούν, αποτελούνται από τα εξής βασικά τμήματα: 1) πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας 2) τμήμα επιλογής μήκους κύματος και έλέγχου έντάσεως της ακτινοβολίας (φίλτρα, σχισμές είσόδου και έξόδου, μονοχρωμάτορας) 3) τμήμα τοποθετήσεως κυψελίδων δειγμάτων 4) φωτομεταλλάκτη και 5) τμήμα άναγνώσεως ή καταγραφής των μετρήσεων. Τα τμήματα αυτά είναι τοποθετημένα μέσα στα φασματοφωτόμετρα κατά διαφορετικούς τρόπους και σειρά, ή όποια εξαρτάται από τον έπιδιωκόμενο σκοπό. Τα ύλικά κατασκευής του όπτικού συστήματος και άλλες λεπτομέρειες κατασκευής των διαφόρων τμημάτων εξαρτώνται από την περιοχή μήκους κύματος, που μελετούμε με το όργανο. Στις έπόμενες παραγράφους θα άσχοληθούμε με τα τρία πρώτα τμήματα δηλ. με την πηγή φωτός, την διάταξη επιλογής μήκους κύματος και το συγκρότημα κυψελίδων δείγματος.

VI. 2A Πηγές φωτός

Μία ίδανική πηγή φωτός πρέπει να έξετασθει με βάση τα εξής κύρια έπιθυμητά χαρακτηριστικά: 1) Μεγάλη ένταση της έκπεμπομένης ακτινοβολίας. 2) Σταθερότητα της έντάσεως της ακτινοβολίας, ώστε να μην ύπάρχει χρονική μεταβολή της έντάσεως και άλλαγή της φασματικής κατανομής και 3) Ένταση της έκπεμπομένης ακτινοβολίας ανεξάρτητη από το μήκος κύματος. Το πρώτο χαρακτηριστικό έχει σχέση με την εύαισθησία του όργάνου και με την εύκολία της μετρήσεως της ακτινοβολίας. Το δεύτερο χαρακτηριστικό έχει σχέση με την έπαναληπτικότητα άποτελεσμάτων, που μās δίνει το όργανο. Για όργανα, που μπορούν να μετρήσουν συγχρόνως τα μεγέθη I_0 και I , το πρόβλημα της χρονικής σταθερότητας της έντάσεως της πηγής δέν είναι πολύ σοβαρό. Το τρίτο χαρακτηριστικό δέν μπορούμε να το πετύχουμε μόνο με την σωστή έπιλογή του σώματος, που έκπέμπει την ακτινοβολία, λόγω των είδικων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων της ύλης, που συνδέονται με τις χαρακτηριστικές ιδιότητες του μέλανος σώματος.

Όπως δείχνει το σχήμα 93, ή κατανομή της ένεργείας κατά την έκπομπή του μέλανος σώματος συναρτήσεϊ του μήκους κύματος έμφανίζει ένα μέγιστο, του όποιου ή θέση εξαρτάται από την θερμοκρασία.

Θεωρητική μελέτη σχετική με την κατανομή της ένεργείας της ακτινοβολίας του μέλανος σώματος, όπως αυτή έμφανίζεται στο σχήμα 93, οδηγεί στις παρακάτω διαπιστώσεις: 1) Η καμπύλη κατανομής ακτινοβολίας έμφανίζει για κάθε θερμοκρασία ένα μέγιστο σε μήκος κύματος λ_{max} , του όποιου ή τιμή είναι άντιστρόφως άνάλογος της άπολύτου θερμοκρασίας T .



Σχ. 93. Φασματική κατανομή συναρτήσεως τοῦ μήκους κύματος καὶ τῆς θερμοκρασίας στοῦ φάσμο ἐκπομπῆς τοῦ μέλανος σώματος.

Ἡ διαπίστωση αὐτὴ εἶναι γνωστὴ σὰν νόμος τοῦ Wien καὶ ἐκφράζεται ἀπὸ τὴν ἐμπειρικὴ σχέση

$$\lambda_{\max} \cdot T = b = 2898 \quad (114)$$

2) Ἡ ὀλικὴ ἐνέργεια, ποὺ ἐκπέμπεται ἀπὸ τὴν μονάδα ἐπιφανείας τοῦ μέλανος σώματος στὴ μονάδα τοῦ χρόνου (ἰσχύς ἀνὰ μονάδα ἐπιφανείας), ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν τέταρτὴ δύναμη τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας T . Αὐτὸ εἶναι γνωστὸ σὰν νόμος τοῦ Stefan, τοῦ ὁποῦ ἡ μαθηματικὴ ἔκφραση εἶναι

$$J = \sigma \cdot T^4 \quad (115)$$

ὅπου $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$.

3) Ἡ ἐκπεμπομένη ἰσχύς σὲ ὠρισμένη θερμοκρασία εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς πέμπτης δυνάμεως τοῦ μήκους κύματος λ . Αὐτὸ εἶναι γνωστὸ σὰν νόμος τοῦ Planck. Ὁ νόμος τοῦ Planck ἐκφράζεται μαθηματικὰ ἀπὸ τὴν σχέση

$$J_\lambda = E_\lambda \cdot d\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \left[\frac{d\lambda}{e^{\frac{hc}{kT\lambda}} - 1} \right] \quad (116)$$

ὅπου J_λ εἶναι ἡ ἰσχύς τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας ἀνὰ μονάδα ἐπιφανείας μεταξὺ τῶν μηκῶν κύματος λ καὶ $\lambda + d\lambda$, c ἡ ταχύτητα τοῦ φωτός, ἴση μὲ $2,9979 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$, k ἡ σταθερὰ Boltzman, ἴση μὲ



$1,3805 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ και h ή σταθερά του Planck, ίση με $6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$.

Ἡ ολοκλήρωση τῆς ἐξίσωσης (116) ἀπὸ τιμές $\lambda=0$ μέχρι $\lambda=\infty$ μᾶς δίνει τὴν ὁλική ἐνέργεια, ἡ ὁποία ἐκπέμπεται ἀπὸ τὸ μέλαν σῶμα στὴν θερμοκρασία T . Τὸ ἴδιο ἀποτέλεσμα παίρνουμε καὶ μὲ χρήση τῆς ἐξίσωσης (115).

Ἀπὸ τὰ παραπάνω βγαίνει τὸ συμπέρασμα, ὅτι ὑπάρχει μιὰ κατανομή τῆς ἐνεργείας στὸ φάσμα ἐκπομπῆς καὶ ὅτι δὲν εἶναι δυνατόν νὰ κατασκευάσουμε πηγὴ ἀκτινοβολίας, πού νὰ ἔχει τὴν ἴδια ἔνταση σ' ὅλα τὰ μήκη κύματος.

Πηγές συνεχῶν καὶ γραμμωτῶν φασμάτων ἔχουν μεγάλη σπουδαιότητα γιὰ τὴν κατασκευὴ τῶν φασματομέτρων. Οἱ πρῶτες χρησιμοποιοῦνται σὰν πηγές φωτὸς σὲ μεθόδους φασματοφωτομετρίας ἀπορροφῆσεως, πού βασίζονται γενικὰ στὴν ἀλληλεπίδραση ἀκτινοβολίας - ὕλης. Τὰ φάσματα γραμμῶν χρησιμοποιοῦνται περισσότερο γιὰ τὸν χαρακτηρισμὸ καὶ προσδιορισμὸ οὐσιῶν, πού ἐκπέμπουν φῶς.

Ἕνας τρόπος συστηματικῆς κατατάξεως τῶν πηγῶν ἀκτινοβολίας, πού χρησιμοποιοῦνται στὴν φασματομετρία, εἶναι ὁ ἀκόλουθος: α) πηγές ἐξετάσεως τοῦ μετρομένου δείγματος. β) Πηγές διεγέρσεως τοῦ ἐξεταζομένου δείγματος γ) Πηγές - Δείγματα.

α) Πηγές ἐξετάσεως δείγματος. Ἡ κατηγορία αὐτὴ περιλαμβάνει πηγές, πού χρησιμοποιοῦνται γιὰ δειγματοληψία καὶ ἐξέταση τοῦ δείγματος μὲ μέτρηση τῆς ἀπορροφῆσεως τῆς ἀκτινοβολίας τῆς πηγῆς ἀπὸ τὸ δείγμα ἢ μὲ τὴ μελέτη τῶν ἀνακλαστικῶν του ἰδιοτήτων. Ἡ κατηγορία αὐτὴ καλύπτει τὸ μεγαλύτερο τμῆμα τῶν χρησιμοποιουμένων ἀναλυτικῶν ὀργάνων καὶ περιλαμβάνει πηγές, πού ἐκπέμπουν συνεχῆ φάσματα στὴν ὑπεριώδη, ὀρατὴ καὶ ὑπέρυθρο περιοχὴ. Ἐπίσης περιλαμβάνει πηγές γραμμωτῶν φασμάτων μὲ κύριο ἀντιπρόσωπο τὴν λάμπα κοίλης (διατρήτου) καθόδου, πού χρησιμοποιεῖται στὴν φασματομετρία ἀτομικῆς ἀπορροφῆσεως.

Πηγές συνεχοῦς φάσματος. Τρεῖς τύποι πηγῶν συνεχοῦς φάσματος χρησιμοποιοῦνται κυρίως. Αὐτοὶ εἶναι: Λάμπες ἐκκενώσεως, λάμπες πυρακτώσεως καὶ λάμπες κεραμικοῦ ὕλικου ἢ καρβιδίων.

Σὰν φωτεινές πηγές, πού καλύπτουν τὶς ἀνάγκες ἐνὸς φασματοφωτομέτρου γιὰ τὴν περιοχὴ μήκους κύματος 350 nm μέχρι 1500 nm, χρησιμοποιοῦνται ἠλεκτρικῶς θερμαινόμενες ἀντιστάσεις μετάλλων μὲ ὑψηλὸ σημεῖο τήξεως. Οἱ ἀντιστάσεις αὐτές, πού εἶναι νήματα ἢ ἐλάσματα (ταινίες), βρίσκονται κλεισμένες μέσα σὲ γυάλινα περιβλήματα σὲ χαμηλὴ πίεση ἀδρανοῦς ἀερίου καὶ θερμαίνονται στὴ θερμοκρασία τῶν 2500 ἕως 3000°K. Τὰ θερμαινόμενα νήματα ἢ ταινίες τοποθετοῦνται κατακόρυφα μὲ-

σα στο χώρο της λάμπας. Με μηχανικά συστήματα οι λάμπες αυτές είναι δυνατόν να προσανατολίζονται με τις σχισμές του μονοχρωμάτορα, ώστε τα επίπεδά τους να είναι παράλληλα και έτσι τα νήματα να αποδίδουν το μέγιστο της ακτινοβολίας τους στη σχισμή εισόδου. Οι λάμπες αυτές λέγονται λάμπες πυρακτώσεως. Σαν υλικό κατασκευής θερμομενών μεταλλικών ταινιών (νημάτων) χρησιμοποιείται το βολφράμιο, γι' αυτό και οι λάμπες αυτές λέγονται λάμπες πυρακτώσεως βολφραμίου. Το πλάτος της μεταλλικής ταινίας βολφραμίου είναι περίπου 3mm. Προς την περιοχή του υπεριώδους ή ένταση της ακτινοβολίας της λάμπας πυρακτώσεως ελαττώνεται άποτομα για δύο λόγους. 1) Λόγω της κατανομής που προβλέπεται από την εξίσωση Planck και 2) Λόγω απορροφήσεως του υαλίνου τοιχώματος της λάμπας. Λάμπες πυρακτώσεως με παράθυρο από χαλαζία μπορούν να χρησιμοποιηθούν μέχρι μήκους κύματος 250 nm. Έπειδή η ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας μιας λάμπας πυρακτώσεως εξαρτάται από την τρίτη ή τέταρτη δύναμη της τάσεως τροφοδοτήσεως, πρέπει η τάση αυτή να είναι σταθερή, αν θέλουμε να επιτύχουμε το δεύτερο κύριο χαρακτηριστικό των πηγών φωτός δηλ. την χρονική σταθερότητα της έντάσεως. Επίσης πρέπει να σημειωθεί, ότι με την μεταβολή της τάσεως μεταβάλλεται και η θερμοκρασία του θερμομενόμενου νήματος, όποτε έχουμε και μεταβολή της φασματικής κατανομής. Η ζωή της λάμπας δηλ. η διάρκεια λειτουργίας της στην τάση, που δίνεται από τον κατασκευαστή, είναι ένα χαρακτηριστικό ποιότητός της. Ο χρόνος αυτός δίνεται σε ώρες λειτουργίας και ποικίλλει από 200 μέχρι 2000 ώρες ανάλογως της ποιότητος. Μια λάμπα μπορεί να λειτουργήσει σε υψηλότερη τάση τροφοδοτήσεως, όποτε αποδίδει μεγαλύτερη ένταση ακτινοβολίας με μείωση όμως της διάρκειας ζωής της. Π.χ. αύξηση της τάσεως τροφοδοτήσεως κατά 10% πάνω από την κανονική τιμή έχει σαν συνέπεια την αύξηση της έντάσεως της φωτεινής ακτινοβολίας κατά 35% και μείωση των συνολικών ωρών λειτουργίας της κατά 30% περίπου. Με την πάροδο του χρόνου χρησιμοποιήσεως της λάμπας παρατηρείται μετακίνηση μετάλλου από το θερμομένο νήμα προς το υάλινο τοίχωμα της λάμπας υπό μορφήν έκπεμπομένων ατόμων του μετάλλου. Το φαινόμενο αυτό έχει δυο αρνητικά αποτελέσματα στην ποιότητα της λάμπας: α) Μικραίνει τον χρόνο ζωής της λάμπας και β) Μικραίνει την όπτική διαπερατότητα του υαλίνου περιβλήματός της. Τα μειονεκτήματα αυτά διορθώνονται με τις λάμπες πυρακτώσεως βολφραμίου — Αλογόνου. Μέσα στο γυάλινο χώρο μαζί με το αδρανές αέριο βάζουμε και μικρή ποσότητα ιωδίου. Στη θερμοκρασία των 500 — 1000°K, που επικρατεί στα τοίχωμα της λάμπας, το αέριο ιώδιο αντιδρά με το βολφράμιο και σχηματίζει ιωδιούχο βολφράμιο WI_2 , που είναι πητικό. Όταν τά μόρια του WI_2 συναντήσουν το θερμό νήμα, δια-



σπώνται πυρολυόμενα και μ' αυτόν τον τρόπο το W έπαναποτίθεται πάνω στο νήμα. Η διεργασία αυτή συντελεϊ στην αύξηση τής ζωής τής λάμπας.

Γιά τήν περιοχή του έγγυς υπερύθρου χρησιμοποιούνται σε πολλά φασματοφωτόμετρα έκτός από τις λάμπες πυρακτώσεως και φωτεινές πηγές ήμιαγωγών μικρής έπιφανείας, οι όποιοι, όταν διαρρέονται από ηλεκτρικό ρεύμα, εκπέμπουν φώς σε στενή περιοχή του φάσματος. Οι ήμιαγωγοί αυτοί είναι διόδια άρσενιούχου γαλλίου ή μίγματα φωσφορούχου γαλλίου και θειούχου γαλλίου.

Άληθινά συνεχές φάσμα στην υπεριώδη περιοχή έπιτυγχάνεται με διεγερση αερίων μορίων. Όταν π.χ. το ύδρογόνο τοποθετηθεϊ σε κλειστό χώρο και σε μικρή πίεση (3 mm Hg) και προκληθεϊ ηλεκτρική εκκένωση στο χώρο αυτό, τότε κάθε μόριο διεγείρεται και τελικά διασπᾶται σε δύο άτομα ύδρογόνου και ένα φωτόνιο. Ένω ή ενέργεια τών διεγειρομένων μορίων είναι κβαντισμένη, τα εκπεμπόμενα φωτόνια που παράγονται δεν έχουν όλα τήν ίδια ενέργεια, επειδή ή κινητική ενέργεια τών παραγομένων κατά τήν διάσπαση ατόμων δεν είναι κβαντισμένη, αλλά κατανέμεται συνεχώς σε μιά μεγάλη περιοχή. Κατά τήν έπανάσύνδεση τών ατόμων του ύδρογόνου σε μόρια παράγεται το συνεχές φάσμα με χρησιμη περιοχή 170-330 nm. Το φάσμα αυτό χρησιμοποιεϊται σαν πηγή άκτινοβολίας στην υπεριώδη περιοχή. Η χρησιμη περιοχή τής λάμπας ύδρογόνου περιορίζεται προς τα μικρότερα μήκη κύματος, επειδή ο χαλαζίας άπορροφεϊ το φώς κάτω από 185 nm. Η άντικατάσταση του ύδρογόνου με δευτέριο έχει σαν συνέπεια τον τριπλασιασμό τής έντάσεως τής άκτινοβολίας τής λάμπας. Υπάρχουν δύο τύποι λυχνιών εκκενώσεως ύδρογόνου. Ο ένας τύπος εφαρμόζει ύψηλη τάση 2000 – 6000 V σε ηλεκτρόδια άλουμινίου. Ο τύπος αυτός, λόγω τής ύψηλης θερμοκρασίας που άναπτύσσεται, χρειάζεται ψύξη με νερό ιδιαίτερα, όταν άπαιτεϊται μεγάλη ίσχύς άκτινοβολίας. Αντίθετα ο τύπος χαμηλής τάσεως 40–60V δημιουργεϊ ένα τόξο μεταξύ ενός θερμαιομένου ηλεκτροδίου και ενός άλλου μεταλλικοῦ ηλεκτροδίου. Το πιο ένδιαφέρον κατασκευαστικό χαρακτηριστικό τών λυχνιών εκκενώσεως είναι το μηχανικό διάφραγμα μεταξύ καθόδου και άνόδου, το όποιο περιορίζει τήν εκκένωση σε μιά πολύ μικρή διαδρομή μέσα στο χώρο του αερίου. Η άνοδος τοποθετεϊται πολύ κοντά στο διάφραγμα, το όποιο δημιουργεϊ έναν ίσχυρά άκτινοβολούντα χώρο σχήματος σφαίρας διαμέτρου 1,0 – 1,5 mm στο άνοιγμα, που βρίσκεται προς το μέρος τής καθόδου. Σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, δηλ. πέρα από 360 nm, ή λάμπα ύδρογόνου εκπέμπει διάφορες γραμμές, οι όποιες κάθονται πάνω στο συνεχές φάσμα, που είναι σημαντικά έξασθενισμένο. Οι γραμμές αυτές είναι πολύ χρησιμες για τον έλεγχο και τήν βαθμονόμηση τής κλίμακας του μονοχρωμάτορα (π.χ. γραμμή 656,3 nm του ύδρογόνου).

Μιά άλλη πηγή συνεχούς ακτινοβολίας με μεγάλη ένταση είναι η λάμπα έκκενώσεως Xeποπ. Η λάμπα Xeποπ αποτελείται από ένα περίβλημα χαλαζία με δύο ηλεκτρόδια βολφραμίου. Το περίβλημα είναι γεμάτο με το εύγενές αέριο Xe σε πίεση 10 ατμοσφαιρών. Η διέγερση των ατόμων του Xe γίνεται με τόξο, σχεδόν σημειακό, που δημιουργείται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Η χρήσιμη περιοχή του συνεχούς φάσματος της λάμπας είναι 270 - 400 nm.

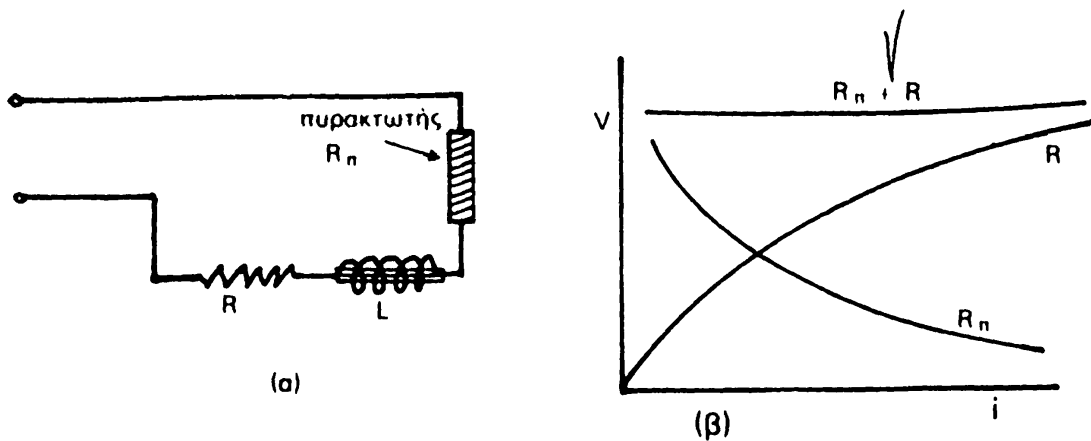
Πηγές φωτός για φασματόμετρα υπέρυθρου (IR). Στην υπέρυθρο περιοχή, πάνω από 2 μm , υπάρχουν οι περισσότερες δυσκολίες για την κατασκευή φωτεινών πηγών. Οι δυσκολίες προέρχονται από το γεγονός, ότι τα υλικά, που πρέπει να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή των πηγών, δεν συμπεριφέρονται σαν ιδανικά μέλανα σώματα λόγω των συνθηκών θερμοκρασίας, που επικρατούν στις πηγές. Αυτό έχει σαν συνέπεια την μη κανονική κατανομή των φασμάτων έκπομπής ιδιαίτερα για μετρήσεις σε πολύ μεγάλα μήκη κύματος.

Πυρακτωτής Global. Είναι μια θερμαινόμενη ράβδος SiC, η οποία θερμαίνεται ηλεκτρικά στην θερμοκρασία των 1300°C περίπου. Η περιοχή μήκους κύματος που εκπέμπει είναι 1,0 - 4,0 μm . Έπειδή η λειτουργία της γίνεται στον αέρα, για να αποφύγουμε την καταστροφή της ράβδου SiC, εφαρμόζουμε ψύξη με κρύο νερό. Γι' αυτό η ράβδος είναι καλυμμένη σχεδόν ολοκληρωτά με έναν ψυκτικό μανδύα. Μειονέκτημα του πυρακτωτή Global είναι, ότι με τον χρόνο λειτουργίας του αυξάνεται η αντίσταση της ράβδου SiC, οπότε απαιτείται συνεχώς ρύθμιση της τάσεως τροφοδοσίας. Το μέγιστο της καμπύλης αποδόσεως του πυρακτωτή Global είναι στα 2 μm πράγμα, το οποίο επιτρέπει την χρησιμοποίησή του και πάνω από 15 μm . Σαν υλικό κατασκευής της πηγής αυτής χρησιμοποιείται τελευταία το πυριτιούχο μολυβδαίνιο, το οποίο επιτρέπει την λειτουργία της λάμπας στην θερμοκρασία των 1450°C.

Πυρακτωτής Nernst. Αποτελείται από σύρμα συνιστάμενο από ZrO_2 και Y_2O_3 , που θερμαίνεται στους 1500°C. Το υλικό αυτό έχει αρνητικό θερμικό συντελεστή αντίστασεως και υπάρχει φόβος αυτοκαταστροφής του πυρακτωτή, έπειδή κατά την λειτουργία του η θερμοκρασία αυξάνεται συνεχώς. Για να αποφύγουμε την καταστροφή του συνδέουμε εν σειρά με τον πυρακτωτή αντίσταση R με θετικό συντελεστή, ώστε το ένα φαινόμενο να αντισταθμίζει το άλλο. Η αντίσταση R λέγεται *αντίσταση έκτονώσεως* (Ballast). Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται σημαντική σταθερότητα στην θερμοκρασία της λάμπας.

Το σχήμα 94α δείχνει το ηλεκτρικό κύκλωμα λειτουργίας του πυρακτωτή Nernst και το σχήμα 94β τις χαρακτηριστικές των αντιστάσεων του πυρακτωτή R, της αντιστάσεως έκτονώσεως R και του συνδυασμού τους.





Σχ. 94 (α): Συνδεσμολογία πυρακτωτή Nernst. (β): Χαρακτηριστικές $V-i$ του πυρακτωτή R_n της αντίστασως έκτονώσεως R και του συνδυασμού τους.

Ένα άλλο μειονέκτημα του πυρακτωτή Nernst είναι ο περιορισμός στην διάμετρο της ράβδου, απ' την οποία είναι κατασκευασμένος, σε λιγώτερο από 1 mm. Στην άπω υπέρυθρο περιοχή, όπου χρειάζονται ισχυρές έντασεις της πηγής, οι στενές αυτές ράβδοι είναι άνεπαρκείς για να καλύψουν με το είδωλό τους την έντελως άνοικτη σχισμή του φασματοφωτομέτρου. Η αναπτυσθείσα όμως τεχνολογία των κεραμικών υλικών επιτρέπει σήμερα την παρασκευή καθαρότερων και περισσότερο ομοιογενών υλικών, τα οποία μπορούν να δώσουν ράβδους διαμέτρου μέχρι 2 mm με καλές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Ο πυρακτωτής Nernst εκπέμπει ακτινοβολία στην περιοχή 0,4 – 2,0 μm

Λάμπα κεραμικό υλικού – Nichrome. Αποτελείται από κεραμική ράβδο, στην οποία είναι περιτυλιγμένο σύρμα κατασκευασμένο από κράμα Ni – Cr (Nichrome). Το σύρμα Nichrome θερμαίνεται ηλεκτρικά, οπότε το κεραμικό εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία. Η θερμοκρασία λειτουργίας της λάμπας είναι 1100°C και η περιοχή, που καλύπτει το φάσμα έκπομπής, 0,8 – 2,5 μm .

Επειδή τα παραπάνω υλικά δεν είναι ιδανικά μέλανα σώματα, δεν μπορούν να εφαρμοσθούν υψηλότερες θερμοκρασίες σ' αυτά, γιατί θα έχουμε: 1) έκπομπή στο ορατό και υπεριώδες (παράσιτο φως) 2) μικρή ζωή των πηγών και γ) κατανάλωση μεγάλου ποσού ενέργειας.

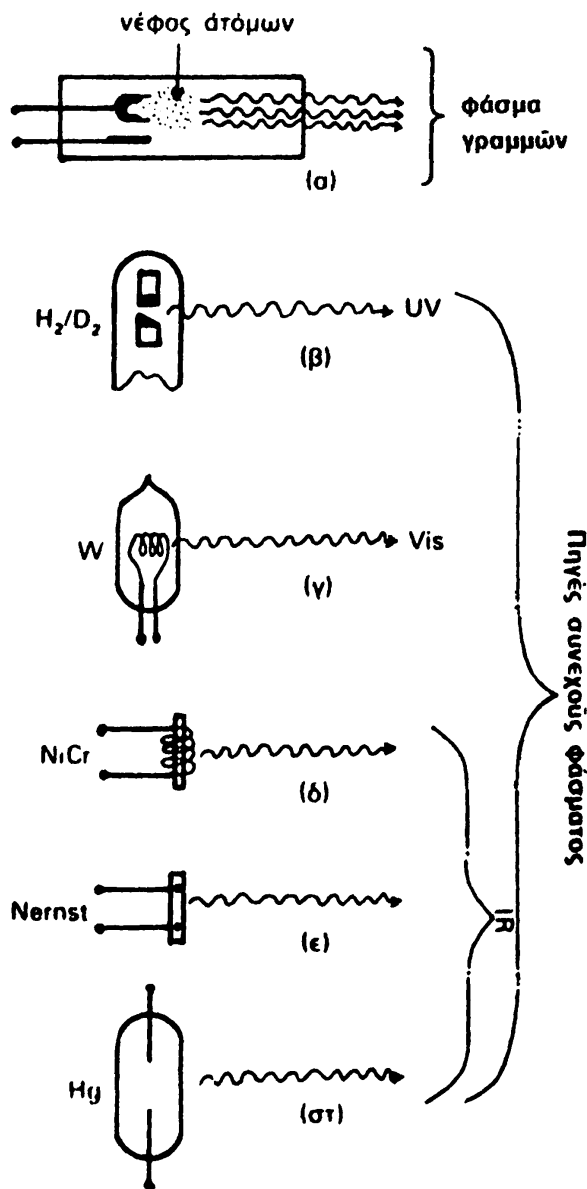
Για την άπω υπέρυθρο περιοχή, δηλ. πάνω από 50 μm , δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σαν πηγές λάμπες πυρακτώσεως με υλικά του τύπου του μέλανος σώματος, επειδή η ακτινοβολία τους ελαττώνεται με την τετάρτη δύναμη του μήκους κύματος. Χρήσιμες πηγές στην περιοχή αυτή είναι οι λάμπες τόξων άτμων υδραργύρου σε υψηλές πιέσεις μέσα σε περιβλήματα από χαλαζία. Το κύριο μέρος της ακτινοβολίας στην περιοχή αυτή

προέρχεται από τη διέγερση, που δημιουργείται με το τόξο στο πλάσμα των ατμών Hg. Επίσης ένα μικρό ποσοστό της ακτινοβολίας προέρχεται από την έκπομπή του έρυθροπυρουμένου χαλαζία.

Πηγές γραμμωτών φασμάτων. Στην περιοχή της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (Φ.Α.Α.) χρησιμοποιούνται λάμπες κοίλης καθόδου (Hollow Cathode Lamps), οι οποίες εκπέμπουν φάσματα γραμμών του στοιχείου, που προσδιορίζουμε. Οι κορυφές (γραμμές) των ατομικών φασμάτων έχουν πλάτη της τάξεως του $0,02 \text{ \AA}$, γι' αυτό για την μέτρηση της απορρόφησης του άτομοποιημένου δείγματος πρέπει να χρησιμοποιηθεί ακτινοβολία φασματικού πλάτους της ίδιας περιοχής, ώστε να αποφευχθεί μείωση της ευαισθησίας και της γραμμικότητας στην καμπύλη αναφοράς. Τόσο στενές φασματικές γραμμές είναι αδύνατο να έπιτευχθούν με τους συνήθεις μονοχρωμάτορες και με πηγές συνεχών φασμάτων συνήθους έντασεως. Οι λάμπες κοίλης καθόδου αποτελούνται από ένα ύαλινο κύλινδρο, μέσα στον οποίο βρίσκεται ένα εύγενές αέριο σε πίεση μερικῶν Torrς και δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος) συντηγμένα στο ένα άκρο του κυλίνδρου (σχῆμα 95α). Ἡ κάθοδος έχει σχῆμα κυλίνδρου ανοικτοῦ στο ένα άκρο και έπιστρωμένου έσωτερικά με το στοιχείο, για τον προσδιορισμό του οποίου πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ἡ λάμπα. Ἡ άνοδος αποτελείται από ισχυρό σύρμα βολφραμίου ἢ νικελίου. Όταν έφαρμοσθεῖ τάση 100 — 400 V μεταξύ άνόδου και καθόδου, τὸ εύγενές αέριο ίονίζεται λόγω της ηλεκτρικής έκκενώσεως και τὰ ίοντα του αερίου πέφτουν πάνω στην έπιφάνεια της καθόδου υπό την επίδραση του ηλεκτροστατικοῦ πεδίου. Μ' αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται διεγερμένα άτομα του μετάλλου, που προσδιορίζεται, τὰ όποια αποδιεγειρόμενα εκπέμπουν τὸ χαρακτηριστικό ατομικό φάσμα. Λάμπες κοίλης καθόδου μπορούν να κατασκευασθούν από ένα στοιχείο (ἢ κατάλληλη ένωση του) ἢ μίγμα ένώσεων διαφόρων στοιχείων, όποτε χαρακτηρίζονται αντίστοιχα σάν *λάμπες ένός στοιχείου* ἢ *λάμπες πολλῶν στοιχείων*. Σε συνδυασμό με τὴ λυχνία κοίλης καθόδου χρησιμοποιεῖται συνήθως και ένας μονοχρωμάτορας, για να αποκλείει τις ανεπιθύμητες γραμμές του φάσματος και τὴν συνεχῆ του συνιστώσα, χωρίς αυτός να έχει καμιά επίδραση πάνω στο πλάτος της ίδιας της γραμμής, που έχει έπιλεγεί για τὴν αναλυτική έργασία. Για τὴν αὐστηρῆ έπιλογή από τὸ φάσμα μόνο των αναλυτικῶν γραμμῶν μπορεί να έφαρμοσθεῖ και ἡ μέθοδος της διαμορφώσεως του φάσματος έκπομπής μιᾶς λάμπας κοίλης καθόδου από μιᾶ δεύτερη ὁμοιά της. Ἡ άποκατάσταση λειτουργίας και διακοπῆς της δεύτερης λάμπας γίνεται περιοδικά με μιᾶ καθωρισμένη συχνότητα. Ἡ ακτινοβολία της πρώτης λάμπας περνά μέσα από τὴ δεύτερη. Όταν τὸ φωτομετρικό σύστημα είναι συντονισμένο στην συχνότητα διακοπῆς της δεύ-



τερης λάμπας, τότε αυτό ανταποκρίνεται μόνο στις αναλυτικές γραμμές. Με την τεχνική αυτή βελτιώνεται ο λόγος S/N και καθιστά περιττή τη χρήση μονοχρωμάτορα. Σάν πηγές φωτός ενός φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν, εκτός από τις λάμπες κοίλης καθόδου, πηγές συνεχούς ακτινοβολίας πολύ μεγάλης έντασης, φλόγες και λυχνίες έκκενώσεως αερίου, όπου η διέγερση γίνεται με ακτινοβολία ραδιοσυχνότητας.



Σχ. 95. Σύμβολο πηγών εξέτασης του δείγματος, που δείχνουν και την αρχή λειτουργίας τους (α): Λάμπα κοίλης καθόδου, (β): Λάμπα H_2/D_2 , (γ): Λάμπα βολφραμίου, (δ): Λάμπα Nichrome, (ε): Πυρακτωτής Nernst (στ): Λάμπα τόξου Hg.

Για σχετικά πτητικά στοιχεία, όπως το As, Se, Pb κ.ά, κατασκευάζονται λάμπες κοίλης καθόδου, όπου τα άτομα του στοιχείου διεγείρονται χωρίς ηλεκτρόδια (electrodeless discharge lamps), αλλά με ακτινοβολία ραδιοσυχνότητας. Μειονεκτήματα των λυχνιών αυτών είναι η διαπλάτυνση των γραμμών των φασμάτων έκπομπής πράγμα, που μειώνει την ευαισθησία της μεθόδου.

Το σχήμα 95 δείχνει μια σειρά πηγών του τύπου εξέτασεως του δείγματος και την φασματική περιοχή χρησιμοποιήσεώς τους.

β) Πηγές διεγέρσεως δείγματος. Στην κατηγορία των πηγών διεγέρσεως δείγματος ανήκουν διάφορες διατάξεις, οι οποίες εκπέμπουν ακτινοβολία διεγέρσεως του εξεταζομένου δείγματος, το οποίο μετά εκπέμπει χαρακτηριστική ακτινοβολία βάσει της οποίας γίνεται η ποιοτική ή η ποσοτική ανάλυσή του. Τεχνικές που απαιτούν τη χρήση τέτοιων πηγών είναι κυρίως η μοριακή και άτομική φθορισμομετρία και η φασματοσκοπία Raman.

Για τη μοριακή φθορισμομετρία χρησιμοποιούνται δύο τύποι πηγών: 1) πηγές γραμμών μικρής σχετικά ισχύος και 2) πηγές συνεχών φασμάτων ισχυρών εντάσεων. Στα φθορισμόμετρα με φίλτρα χρησιμοποιούνται συνήθως λάμπες εκκενώσεως υδραργύρου σε χαμηλές πιέσεις. Αντίθετα στα φθορισμόμετρα με μονοχρωμάτορα, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως για λήψη φασμάτων φθορισμού με απαιτήσεις διαχωρισμού γραμμών, που βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους, οι χρησιμοποιούμενες πηγές πρέπει να είναι ισχυρές. Αυτό συμβαίνει, γιατί για να πετύχουμε υψηλή διακριτική ικανότητα πρέπει να κρατήσουμε τα φασματικά πλάτη των ταινιών των δύο μονοχρωματόρων, για τη διέγερση και την έκπομπή, σε πολύ μικρές τιμές. Οι πηγές που χρησιμοποιούνται στην περίπτωση αυτή είναι πηγές τόξων Hg, Xe ή Xe – Hg σε υψηλές πιέσεις. Τα φάσματα, που εκπέμπουν τα τόξα αυτά, είναι άντιστοίχως ισχυρά διαπλατυσμένες γραμμές, συνεχή φάσματα με πλατειά κατανομή ή συνεχή φάσματα με επικαθήμενες πλατειές γραμμές. Η ισχύς των πηγών αυτών είναι 75 watt μέχρι μερικά kilowatts. Πρόβλημα των πηγών αυτών είναι η σταθερότητα της εντάσεως της ακτινοβολίας, η οποία είναι καλύτερη σε τόξα, που λειτουργούν με συνεχή παρά με εναλλασσόμενη τάση. Κατά την τεχνική της άτομικής φθορισμομετρίας απαιτείται η δημιουργία του νέφους των ατόμων. Αύτη συνήθως γίνεται με φλόγα, με διαμορφωμένες λάμπες κοίλης καθόδου ή με παλμική θέρμανση με Laser. Επίσης στην άτομική φθορισμομετρία είναι αναγκαία η προσαρμογή και η ταύτιση του μήκους κύματος της διαγειρούσης πηγής και της γραμμής απορροφήσεως του δείγματος, με ακρίβεια πολύ μικρού κλάσματος του Ångstrom. Η πιο κατάλληλη πηγή στην περίπτωση αυτή είναι η λάμπα κοίλης καθόδου. Μειονέκτημα όμως της λάμπας αυτής είναι η μικρή

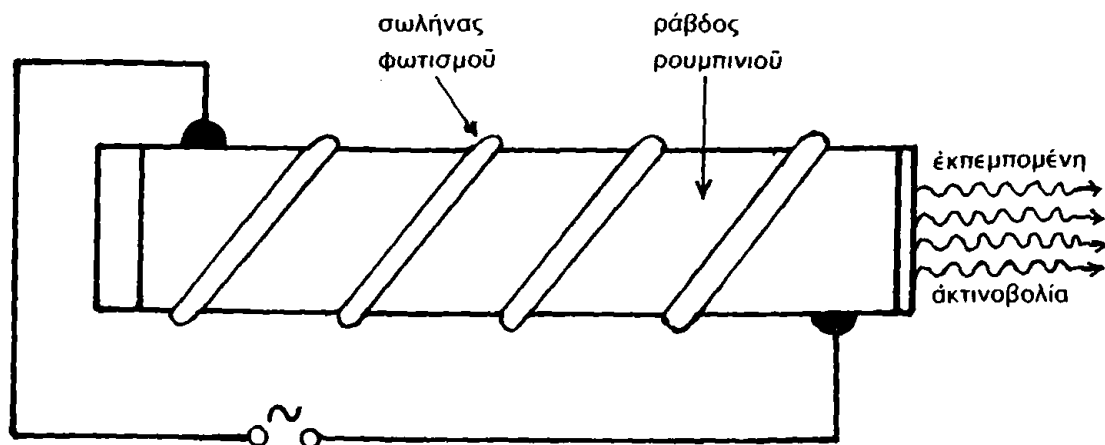


της ένταση. Ἡ ανάπτυξη λυχνιῶν ἐκκενώσεως ἀερίου με μικροκύματα ἔδωσε μεγάλη ὠθηση στὴν φθορισμομετρία ἀτομικοῦ φθορισμοῦ. Οἱ πηγές αὐτές περιέχουν τὸ στοιχεῖο ἢ ἓνα πτητικὸ ἄλας τοῦ μέσα σ' ἓνα κλειστὸ σωλῆνα ἀπὸ χαλαζία μήκους 2-3 cm, ποὺ περιέχει καὶ ἀργό. Ἡ πηγή ἀκτινοβολεῖται με μικροκύματα, ὁπότε ἐκπέμπει ἰσχυρὴ ἀτομικὴ γραμμὴ ἀπὸ τὸ πλάσμα τοῦ ἀτμοῦ τοῦ στοιχείου.

Τὸ πρόβλημα τῶν πηγῶν γιὰ τὴν φασματοσκοπία Raman, ὅπου ἀπαιτοῦνται ἀκτινοβολίες ἰσχυρῆς ἐντάσεως καὶ μεγάλης συγκεντρώσεως, λύθηκε με τὴν ανάπτυξη καὶ ἐφαρμογὴ τῶν Lasers.

Laser. Ἡ λέξη *Laser* προέρχεται ἀπὸ τὰ ἀρχικὰ τῶν λέξεων *Light amplification by stimulated emission of radiation*. Ὁ πρῶτος Laser, ποὺ ἀναφέρθηκε τὸ 1960 καὶ ἐξακολουθεῖ νὰ ἀποτελεῖ τὸ καλύτερο παράδειγμα, ἀποτελεῖται ἀπὸ μία ράβδο ρουμπινιοῦ (μῖγμα Al_2O_3 με μικρὴ ποσότητα Cr_2O_3). Τὰ ἄκρα τῆς ράβδου εἶναι λεῖες ἐπιφάνειες ἐντελῶς παράλληλες μεταξύ τους. Τὸ ἓνα ἄκρο τῆς ράβδου εἶναι ἐπιμεταλλωμένο με Ag καὶ δρᾷ σάν τέλεια ἀνακλαστικὴ ἐπιφάνεια, ἐνῶ τὸ ἄλλο ἄκρο ἔχει ἓνα ἐλαφρότερο στρώμα Ag, ἔτσι ὥστε νὰ εἶναι διαπερατὸ ἀπὸ τὸ φῶς κατὰ 10–20% καὶ νὰ ἀνακλᾷ πρὸς τὸ ἐσωτερικὸ τὸ ὑπόλοιπο φῶς. Τὸ βασικὸ φαινόμενο, πᾶνω στὸ ὁποῖο στηρίζεται ἡ λειτουργία τοῦ Laser, εἶναι ἡ ἐξαναγκασμένη ἐκπομπὴ (stimulated emission of radiation). Τὸ σχῆμα 96 δείχνει τὴν βασικὴ διάταξη τῶν διαφόρων τμημάτων ἐνὸς Laser. Τὰ δραστικὰ σωματίδια τοῦ Laser, τὰ ὁποῖα ἐκπέμπουν τὴν ἐνισχυμένη ἀκτινοβολία, διεγείρονται πρῶτα ἠλεκτρικὰ ἢ ὀπτικά με λάμπα ἐκκενώσεως ἀερίου, ποὺ τοποθετεῖται κάθετα πρὸς τὸν ἄξονα τοῦ κυλινδρικοῦ σώματος τοῦ Laser σὲ μορφή σπείρας. Τὸ στάδιο τῆς διεγέρσεως λέγεται χαρακτηριστικὰ *δντληση* (pumping), ἐπειδὴ γίνεται δντληση φωτονίων ἀπὸ τὸν Laser, τὰ ὁποῖα ἀργότερα ἐκπέμπει ἐνισχυμένα. Προτοῦ ἀρχίσει ἡ ἐκπομπὴ φωτονίων ἀπὸ τὸν Laser, δημιουργεῖται μιά ἰσορροπία μεταξύ τῶν πληθυσμῶν τῶν διεγερμένων καὶ μὴ διεγερμένων δραστικῶν σωματιδίων τοῦ Laser τέτοια, ποὺ τὰ διεγερμένα γίνονται περισσότερα (ἀναστροφὴ πληθυσμῶν, population inversion). Μηχανισμοὶ κρούσεως μεταξύ τῶν διαφόρων ἀτόμων ὁδηγοῦν σὲ μερικὴ ἀποδιέγερση, σὲ μιά μετασταθερὴ κατάσταση, ἀπ' τὴν ὁποῖα γίνεται ἡ ἐξαναγκασμένη ἐκπομπὴ ἀκτινοβολίας. Μερικὰ ἀπὸ τὰ ἄτομα ἐκπέμπουν αὐθόρμητα ἀκτινοβολία, με τὴν ὁποῖα ἀρχίζει ἡ λειτουργία τοῦ Laser. Ἡ ἀκτινοβολία αὐτὴ διεγείρει ἄλλα ἤδη διεγερμένα ἄτομα Cr καὶ προκαλεῖ ἐξαναγκασμένη ἐκπομπὴ φωτονίων. Τὸ σχῆμα 97α δείχνει τὰ ἐνεργειακὰ ἐπίπεδα τοῦ ἀτόμου τοῦ χρωμίου, ἐνῶ τὸ σχῆμα 97β δείχνει τὸν μηχανισμό, με τὸν ὁποῖο γίνεται ἡ ἐνίσχυση τῶν φωτονίων στὴ ράβδο τοῦ ρουμπινιοῦ με ἐξαναγκασμένη ἐκπομπή.



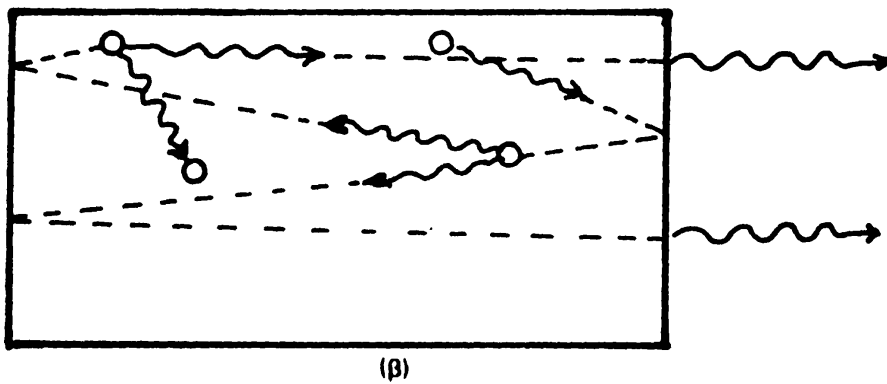
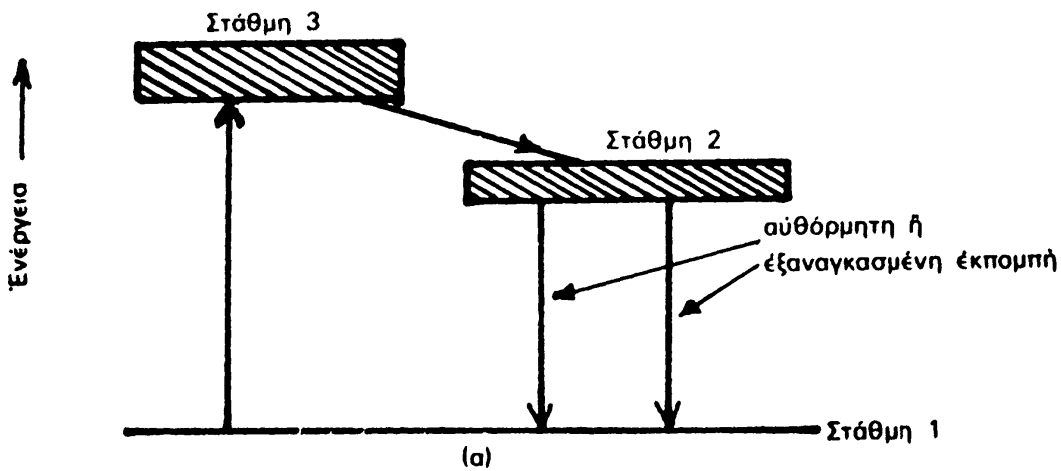


Σχ. 96. Σχηματική διάταξη ενός Laser ρουμπινιού.

Ἡ ἀκτινοβολία ποὺ ἐκπέμπεται ἀπὸ ἓνα Laser ἔχει μιὰ σειρά ἀπὸ ιδιότητες, ποὺ δὲν ὑπάρχουν σὲ ἄλλες πηγές ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας: Εἶναι αὐστηρὰ *μονοχρωματικὴ*, διότι ὁ μηχανισμὸς παραγωγῆς τῆς μέσα στὸ σῶμα τοῦ Laser εἶναι ὁ συντονισμὸς μιᾶς χαρακτηριστικῆς συχνότητος (κβαντισμένα ἐνεργειακὰ ἐπίπεδα). Τὸ ἐκπεμπόμενο φῶς εἶναι *σύγχρονο* (coherent), διότι μόνον διεγερμένα σωματίδια, ποὺ βρίσκονται σὲ φάση μὲ τὸ στάσιμο κῦμα ἀνάμεσα στὰ δύο κάτοπτρα τοῦ Laser, μποροῦν νὰ συνεισφέρουν φωτόνια. Τὸ χαρακτηριστικὸ αὐτὸ ἐπιτρέπει τὴ συγκέντρωση τῆς ἀκτινοβολίας σὲ πολὺ μικρὸ χῶρο μέσα στὸ δείγμα. Ἡ *ἐνταση* τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας εἶναι *μεγάλη*, ἐπειδὴ γίνεται σύγχρονη διέγερση ἐνὸς μεγάλου ἀριθμοῦ σωματιδίων μέσα στὸ σῶμα τοῦ Laser. Τέλος ἡ *κατεύθυνση* τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας εἶναι αὐστηρὰ *καθωρισμένη*, ἐφ' ὃσον μόνον φωτόνια, ποὺ κινουῦνται ὁμοαξονικὰ μὲ τὸν ἄξονα τοῦ κυλινδρικοῦ σώματος τοῦ Laser, συνεισφέρουν στὴν ἐκπεμπομένη ἀκτινοβολία.

Lasers μποροῦν νὰ κατασκευασθοῦν καὶ μὲ ἄλλες δραστικὲς οὐσίες ὅπως π.χ. ὀξείδιο τοῦ νεοδυμίου καθὼς καὶ ἄλλα ὑγρά ἢ ἀέρια σώματα. Πολὺ γνωστὸς εἶναι ὁ Laser He-Ne, τοῦ ὁποῖου ἡ λειτουργία εἶναι ἡ ἐξῆς: Γίνεται διέγερση τῶν ἀτόμων ἠλίου, μὲ ἠλεκτρικὴ ἐκκένωση, στὴν μετασταθερὴ triplet κατάστασή του, ἡ ὁποία βρίσκεται ὑψηλότερα ἀπὸ τὴν διεγερμένη κατάσταση τοῦ ἀτόμου Ne μόνον κατὰ 313 cm^{-1} . Ἡ σύγκρουσις διεγερμένων ἀτόμων He καὶ ἀτόμων Ne ὁδηγεῖ στὴ μεταφορὰ ἐνεργείας πρὸς τὸ He στὸ Ne, τὸ ὁποῖο διεγείρεται. Ἀκολουθεῖ μετὰ ἐξαναγκασμὸς ἐκπομπῆς ἀκτινοβολίας ἀπὸ τὰ ἄτομα τοῦ Ne σὲ δύο μῆκη κύματος $632,8$ καὶ 1153 nm . Ἔτσι ὁ Laser αὐτὸς ἀποτελεῖ χρήσιμη μονοχρωματικὴ πηγή στὴν ὁρατὴ περιοχὴ. Ὁ παρακάτω πίνακας δίνει τὰ χαρακτηριστικὰ μιᾶς σειράς διαφόρων Lasers.





Σχ. 97 (α). Ένεργειακές στάθμες στο άτομο του χρωμίου (β). Μηχανισμός ενίσχυσης φωτονίων στο Laser ρουμπινίου.

Πίνακας: Χαρακτηριστικές παράμετροι μερικῶν Lasers

Laser	Μήκος κύματος έκπομπής (Å)	Τυπική Ισχύς (watts)
Ρουμπινίου	6943	1-10 MW
He-Ne	6328	0,08
Καδμίου	4416	0,20
Ar-Kr	4480	0,50

Τά παραπάνω παραδείγματα άφοροϋν Lasers μονοχρωματικούς, που εκπέμπουν μία ή μικρό άριθμό χαρακτηριστικων γραμμων. Τελευταία έχουν κατασκευασθῆ διάφοροι τύποι Lasers με δραστικά συστατικά διάφορα οργανικά χρώματα, οι όποιοι μπορούν να συντονισθοϋν σε διάφορα μήκη κύματος. Ἡ διέγερση τών Lasers αυτών γίνεται με έναν παλμικό Laser άζώτου.

γ) Πηγές — Δείγματα. Στην κατηγορία πηγών δειγμάτων υπάγονται αντικείμενα, που είναι τά ίδια πηγές τῆς μετροϋμενης χαρακτηριστικῆς άκτινοβολίας. Παραδείγματα πηγών τοϋ τύπου αϋτοϋ είναι διάφορα άκτινοβόλο οϋράνια σώματα καθώς και αντικείμενα γήϊνης προελεύσεως, που εκπέμπουν χαρακτηριστική άκτινοβολία. Ἡ ίδια ή γῆ π.χ. άποτελεῖ μία πηγή υπερϋθρου άκτινοβολίας, όταν παρατηρεῖται από τὸ διάστημα. Στην κατηγορία αϋτῆ τών πηγών υπάγονται και τά ηλεκτρικά τόξα διαφόρων μετάλλων και τά πλάσματα διαφόρων αερίων σε ύψηλή πίεση, που διεγείρονται με άκτινοβολία τῆς περιοχῆς τών ραδιοσυχνοτήτων.

VI. 2B. Σταθεροποίηση τῆς έντάσεως τών πηγών φωτός.

Ἡ σημασία τῆς σταθερότητος τῆς έντάσεως φωτεινῆς πηγῆς φασματοφωτομέτρου για τὴν ακρίβεια τών μετρήσεων είναι προφανῆς και έχει τονισθεῖ σε προηγούμενη παράγραφο. Ἡ σημασία αϋτῆ φαίνεται και από μία άπλη διερεύνηση τοϋ νόμου τοϋ Beer.

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot b \cdot c. \quad (117)$$

Ἄν ἡ σχέση (117) χρησιμοποιηθῆ για τὴν εϋρεση συγκεντρώσεως, γράφεται:

$$c = -\frac{1}{\epsilon \cdot b} \log \frac{I}{I_0} = -\frac{1}{\epsilon \cdot b} \log T \quad (118)$$

Ἡ σχέση αϋτῆ μᾶς δείχνει, ότι ἂν ἡ ένταση τοϋ φωτός I_0 δέν παραμένει σταθερή για τὸ χρονικό διάστημα, που μεσολαβεῖ μεταξύ τῆς ρυθμίσεως τοϋ 100% και τῆς μετρήσεως τοϋ δείγματος, τότε ἡ συγκέντρωση c θά βρεθεῖ λανθασμένη, γιατί τὸ μέγεθος T (Διαπερατότητα) πρέπει να υπολογισθῆ με βάση μία νέα ρύθμιση τοϋ 100 τοϋ όργάνου. Τὸ συμπέρασμα αϋτὸ είναι ιδιαίτερα όρθό, όταν δέν χρησιμοποιοϋμε φασματοφωτόμετρα διπλῆς δέσμης. Ἡ χρησιμοποίηση σταθερών φωτεινών πηγών είναι ιδιαίτερα άπαραίτητη κατά τὴν εφαρμογή κινητικων μεθόδων ανάλυσεως. Στην τελευταία περίπτωση ἡ ένταση τῆς φωτεινῆς πηγῆς πρέπει να είναι άπαλλαγμένη και από όποιαδήποτε έναλλασσόμενη συνιστώσα (κυμάτωση - Ripple).



α. Τροφοδοτικά. Ἡ λήψη σταθερῶν φωτεινῶν ἐντάσεων γίνεται μὲ κατάλληλη τροφοδότηση τῶν πηγῶν μὲ τροφοδοτικὰ συνεχοῦς τάσεως μεγάλης σταθερότητας καὶ ἀπαλλαγμένης ἀπὸ θορύβους ἢ ἄλλες μὴ συνεχεῖς συνιστώσες.

Γιὰ τὴν κατασκευὴ ἑνὸς τροφοδοτικοῦ, ποῦ νὰ δέχεται μιὰ ἐναλλασσόμενη τάση καὶ νὰ μᾶς δίνει μιὰ σταθερὴ συνεχὴ τάση, χρειάζονται οἱ ἐξῆς βασικὲς μονάδες: 1) Μετασχηματιστὴς γιὰ τὴν μετατροπὴ τῆς ἐναλλασσόμενης τάσεως τῆς γραμμῆς σὲ ἐναλλασσόμενη τάση τιμῆς στὴν ἐπιθυμητὴ περιοχὴ. 2) Ἄνορθωτὴς, ὁ ὁποῖος μετατρέπει τὴν ἐναλλασσόμενη τάση σὲ παλμικὴ συνεχὴ τάση (ἀνόρθωση μισοῦ ἢ ὀλοκλήρου κύματος). 3) Ἡλεκτρικὸ φίλτρο (συνήθως RC), γιὰ τὴν ἐξομάλυνση τῆς παλμικῆς συνεχοῦς τάσεως καὶ 4) Σταθεροποιητὴς γιὰ τὸν ἔλεγχο, τὴν αὐστηρότερη σταθεροποίηση καὶ τὴν ἀπαλλαγὴ τῆς τάσεως ἀπὸ θορύβους.

Τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 98 δείχνει τὰ βασικὰ τμήματα, ἀπ' τὰ ὁποῖα ἀποτελεῖται ἓνα τροφοδοτικὸ καὶ τίς λειτουργίες, ποῦ γίνονται στὰ τμήματα αὐτά.

Τὰ σπουδαιότερα χαρακτηριστικὰ ποιότητος ἑνὸς τέτοιου τροφοδοτικοῦ εἶναι: α) Ἡ τιμὴ τάσεως ἐξόδου V_{dc} , β) ἡ ἐσωτερικὴ του ἀντίσταση R_s , γ) ἡ ἀστάθεια τῆς τάσεως ἐξόδου, ποῦ ἀναφέρεται καὶ σὰν θόρυβος % καὶ δ) τὰ ὄρια τιμῶν ρεύματος, μέσα στὰ ὁποῖα παρέχει σταθεροποιημένη τάση. Τὰ πρῶτα τρία τμήματα ἑνὸς τροφοδοτικοῦ δηλ. ὁ μετασχηματιστὴς, ὁ ἀνορθωτὴς καὶ τὰ ἠλεκτρικὰ φίλτρα εἶναι ἀπαραίτητα καὶ ὑπάρχουν σ' ὁποιοδήποτε τροφοδοτικὸ. Τὸ τέταρτο τμῆμα δηλ. ὁ σταθεροποιητὴς εἶναι ἀπαραίτητο γιὰ περιπτώσεις, ποῦ οἱ ἀπαιτήσεις σταθεροποιήσεως εἶναι μεγάλες, ὅπως π.χ. στὴν τροφοδότηση φωτεινῶν πηγῶν φασματοφωτομέτρων, στὴν περίπτωση ἠλεκτρολύσεων ὑπὸ σταθερὰ τάση κ.λπ. Ἡ σταθεροποίηση εἶναι ἀναγκαία καὶ ὅταν πολλὲς ἠλεκτρονικὲς μονάδες τροφοδοτοῦνται ἀπὸ τὸ ἴδιο τροφοδοτικὸ.

Δὲν θὰ ἀσχοληθοῦμε στὸ σημεῖο αὐτὸ μὲ τὰ τρία πρῶτα τμήματα ἑνὸς τροφοδοτικοῦ παρὰ μόνο μὲ ἐκεῖνο τὸ χαρακτηριστικὸ ποιότητος, ποῦ ἔχει σχέση μὲ τοὺς θορύβους, ποῦ μένουν μετὰ τὴν ἐξομάλυνση ἀπὸ τὸ φίλτρο. Οἱ θόρυβοι αὐτοὶ ἀναφέρονται καὶ σὰν κυμάτωση τῆς τάσεως ἐξόδου (Ripple).

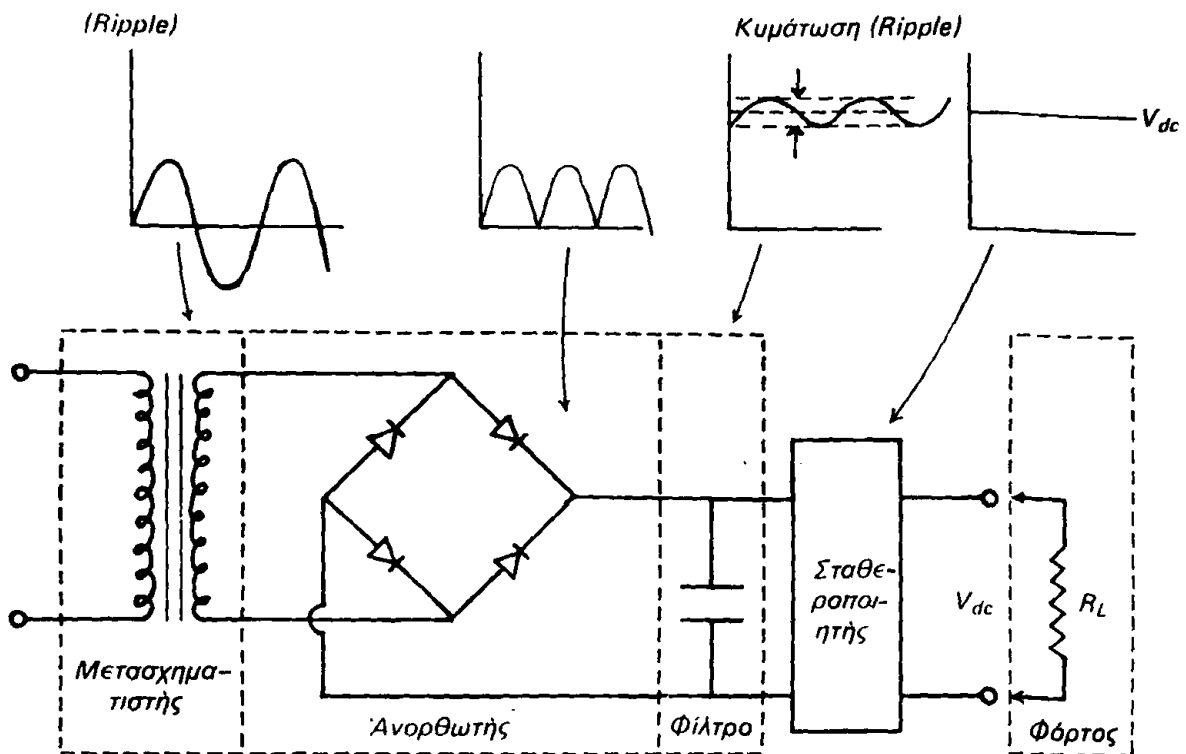
Ἡ ἐξομάλυνση εἶναι τόσο πιὸ ἐπιτυχής, ὅσο ἡ σταθερὰ χρόνου RC τοῦ φίλτρου εἶναι μεγάλη σὲ σχέση μὲ τὴν περίοδο T τῆς παλμικῆς συνεχοῦς τάσεως, ποῦ παράγεται στὸν ἀνορθωτὴ ($\tau = RC \ll T$).

Τὸ μέγεθος τῆς κυματώσεως δίνεται ἀπὸ τὴν σχέση:

$$V_r = \frac{V_{dc}}{2\sqrt{3 \cdot f \cdot C \cdot R_L}} \quad (119)$$

ὅπου V_{dc} εἶναι ἡ συνεχὴς συνιστώσα τῆς τάσεως ἐξόδου τοῦ τροφοδοτικοῦ, f εἶναι ἡ συχνότητα τῆς παλμικῆς συνεχοῦς τάσεως, C εἶναι





Σχ. 98. Βασικά τμήματα ενός σταθεροποιημένου τροφοδοτικού συνδεδεμένου με τόν φόρτο.

ή χωρητικότητα του πυκνωτού και R_L ή αντίσταση φόρτου. Επίσης αποδεικνύεται, ότι η τιμή της συνεχούς συνιστώσας στην έξοδο του τροφοδοτικού είναι:

$$V_{dc} = 1.4 V_{rms} - \frac{i_L}{2f \cdot C} \quad (120)$$

όπου V_{rms} είναι η ενεργός τιμή της τάσεως έξοδου στον άνορθωτή και i_L είναι η μέση τιμή ρεύματος στην αντίσταση φόρτου.

Έπειδή $i_L \approx V_{dc} / R_L$, αντικαθιστώντας το i_L στην εξίσωση (120), παίρνουμε:

$$V_{dc} = 1.4 V_{rms} [1 - 1 / (2f \cdot C \cdot R_L)] \quad (121)$$

Παράδειγμα: Για ένα τροφοδοτικό τύπου γέφυρας, όπου $V_{rms} = 20V$, $f = 2 \times 50 = 100Hz$, $C = 1.000\mu F$ και $R_L = 1.000 \Omega$ ή σχέση (121) δίνει:

$$V_{dc} = 1.4 \times 20 [1 - 1 / (2 \cdot 100 \cdot 1.000 \cdot 10^{-6} \cdot 1.000)] = 27,86V$$

Η τιμή της κυμάτωσης, που εμφανίζεται σαν θόρυβος, υπολογίζεται από τη σχέση:

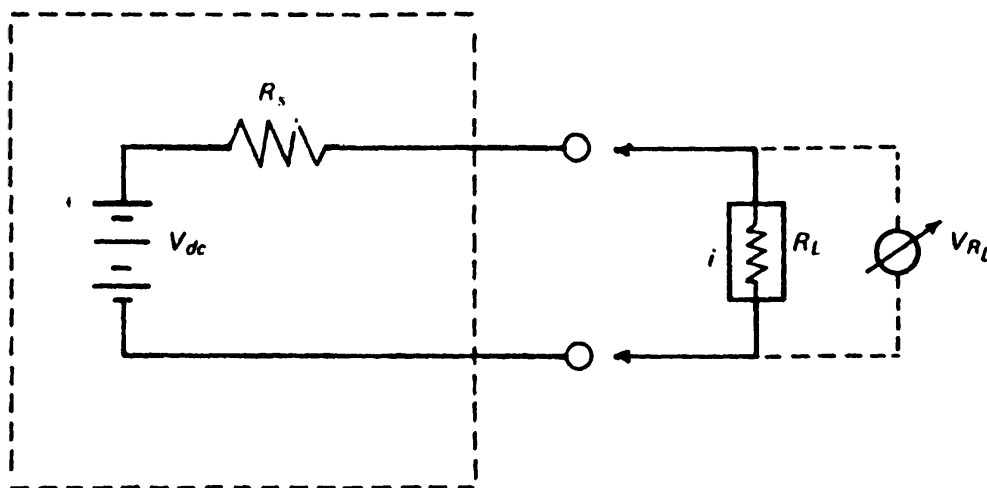
$$V_r = \frac{27,86}{2 \sqrt{3 \cdot 100 \cdot 1000 \cdot 10^{-6} \cdot 1000}} = 0,08 V_{rms}$$

ή 0,23 V (κορυφή σε κορυφή)

Ή % συμμετοχή τῶν θορύβων στὴν τάση ἐξόδου εἶναι:

$$N = (V_r / V_{dc}) \cdot 100 = \frac{8}{27,86} = 0,3\%$$

β. Σταθεροποιηταί. Ὅπως εἶναι γνωστό, κάθε τροφοδοτικό μπορεί νὰ ἀποδοθεῖ μὲ ἰσοδύναμο κύκλωμα Thevenin κατὰ τὸ σχῆμα 99.



Σχ. 99. Ἴσοδύναμο κύκλωμα Thevenin ἑνὸς τροφοδοτικοῦ συνδεδεμένου μὲ τὴν ἀντίσταση φόρτου.

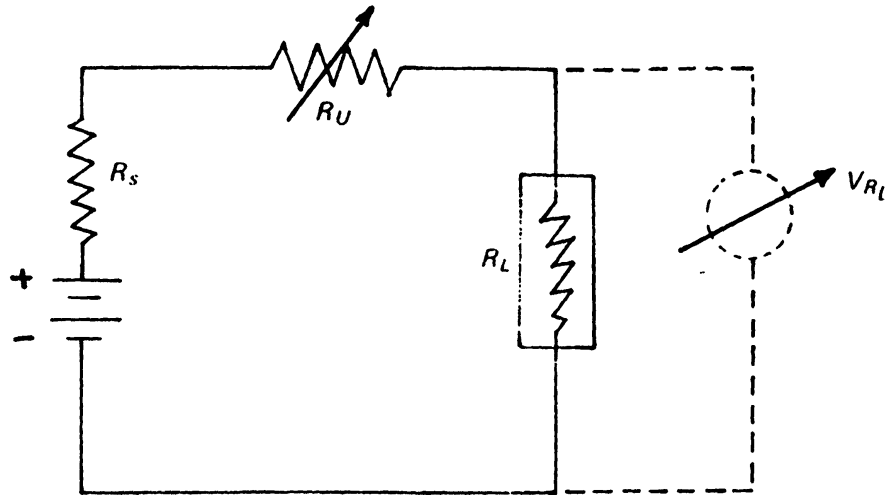
Λόγω τῆς πεπερασμένης τιμῆς τῆς ἐσωτερικῆς ἀντιστάσεως R_s τοῦ τροφοδοτικοῦ, ἡ τάση V_{RL} στὴν ἀντίσταση φόρτου R_L θὰ εἶναι μικρότερη ἀπὸ τὴν V_{dc} , ὅσο μεγαλύτερη εἶναι ἡ τιμὴ τοῦ ρεύματος i

$$V_{RL} = V_{dc} - iR_s \quad (122)$$

Ἡ σχέση (122) δείχνει, ὅτι κάθε μεταβολὴ τοῦ ρεύματος i μεταβάλλει καὶ τὴν τιμὴ V_{RL} . Αὐτὴ ἐξαρτᾶται καὶ ἀπὸ τὶς σχετικὲς τιμές τῶν R_L καὶ R_s . Ἡ ἴδια σχέση δείχνει, ὅτι καὶ ὁποιαδήποτε μεταβολὴ τῆς V_{dc} θὰ συνεπάγεται καὶ μεταβολὴ τῆς V_{RL} . Γιὰ νὰ ἐλέγχουμε πλήρως τὴν τιμὴ V_{RL} , πρέπει νὰ μπορούμε νὰ ἐξουδετερώνουμε κάθε μεταβολὴ τῆς V_{dc} ἢ/καὶ τῆς τιμῆς τοῦ ρεύματος i .

Ἕνας γενικὸς τρόπος γιὰ τὸν ἐλεγχὸ καὶ τὴ σταθεροποίηση τῆς τάσεως V_{RL} εἶναι νὰ συνδέσουμε σὲ σειρά μὲ τὴν R_L μιὰ ἀντίσταση R_U , τῆς ὁποίας ἡ τιμὴ νὰ μπορεῖ νὰ μεταβάλλεται αὐτόματα πρὸς τὴν κατεύθυνση, πού ἐξουδετερώνει ὁποιαδήποτε μεταβολὴ τῆς V_{dc} ἢ i .

Το σχήμα 100 δείχνει την αρχή λειτουργίας ενός τέτοιου συστήματος σταθεροποίησης.

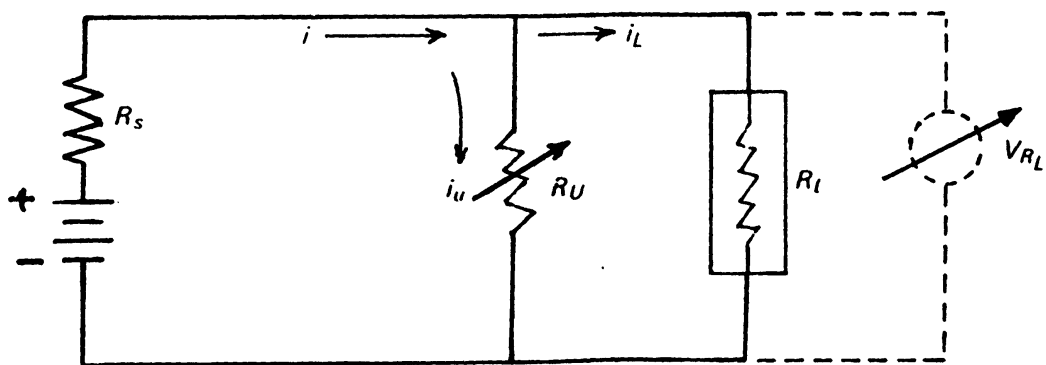


Σχ. 100. Αρχή σταθεροποίησης με σύνδεση έν σειρά μεταβαλλομένης αντίστασης R_U .

Η τάση V_{RL} θα δίνεται από τη σχέση:

$$V_{RL} = V_{dc} - i_L (R_S + R_U) \quad (123)$$

Άλλος τρόπος έλεγχου της τάσεως V_{RL} είναι με μεταβαλλομένη αντίσταση R_U , που συνδέεται παράλληλα. Η αρχή δείχνεται στο σχήμα 101.



Σχ. 101. Αρχή σταθεροποίησης με παράλληλη σύνδεση μεταβαλλομένης αντίστασης R_U .

Η τάση V_{RL} στην περίπτωση του σχήματος 101 δίνεται από τη σχέση:

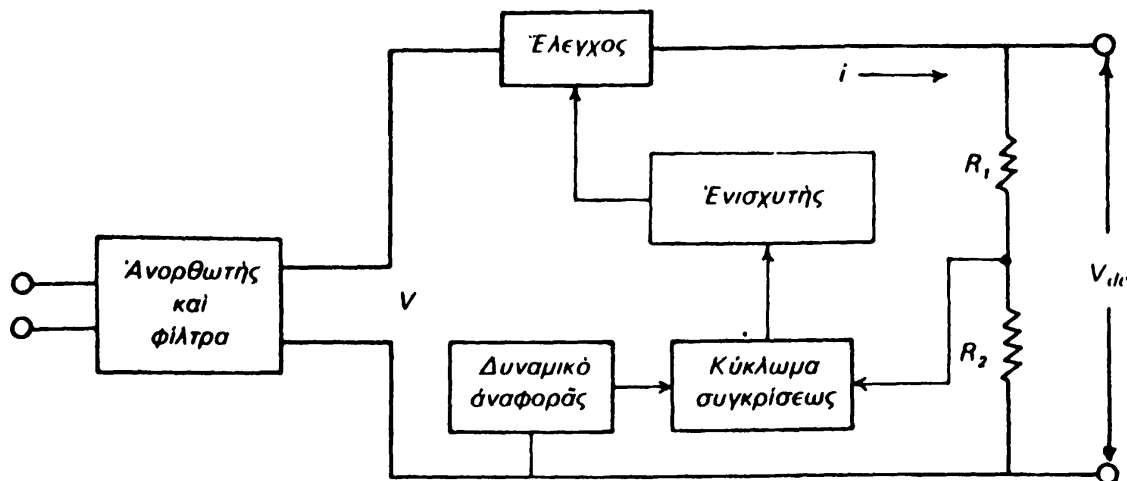
$$V_{RL} = V_{dc} - \left(i_L \cdot \frac{R_U + R_L}{R_U} \right) \cdot R_S \quad (124)$$

Διατάξεις που μεταβάλουν την τιμή της αντίστασής τους, ώστε να κρατούν σταθερή την V_{dc} και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κυκλώματα σταθεροποίησης σαν αντίσταση R_U , είναι τα διόδια Zener και οι



παλαιότερα χρησιμοποιούμενες λυχνίες αίγλης (glow tubes).

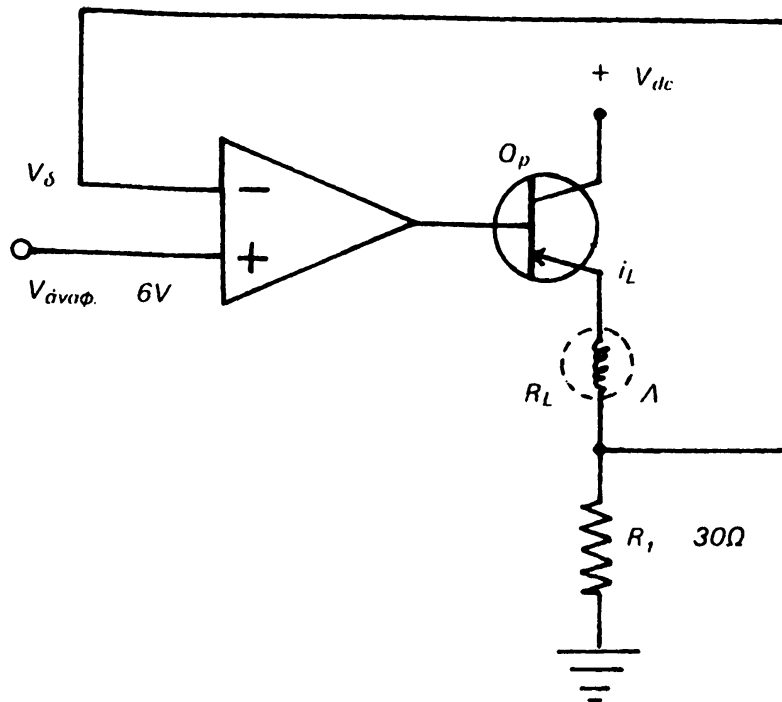
Τò σχήμα 102 δείχνει ένα γενικευμένο συνοπτικό διάγραμμα τροφοδοτικού με σύστημα αυτόματου σταθεροποιήσεως.



Σχ. 102. Γενικευμένο συνοπτικό διάγραμμα τροφοδοτικού-σταθεροποιητού.

Τò τμήμα «έλεγχος» είναι τò στοιχείο, τού όποιου ή αντίσταση μεταβάλλεται ανάλογα με τò σήμα έξοδου τού ένισχυτού πρòς τήν κατεύθυνση, πού εξασφαλίζει σταθερό ρεύμα στòn κλάδο τών αντιστάσεων $R_1 + R_2$ και παρέχει σταθερή τάση V_{dc} . Τò κύκλωμα συγκρίσεως δίνει στήν έξοδό του τήν διαφορά μεταξύ τής τιμής μιάς σταθερής τάσεως αναφοράς $V_{αναφ.}$ και τής πτώσεως τάσεως iR_2 . Όταν π.χ. ή iR_2 είναι μικρότερη από τήν $V_{αναφ.}$, ή έξοδος τού συγκριτού μετά τήν ένισχυση προκαλεί μείωση τής αντίστασης τού στοιχείου έλέγχου, ώστε νά μεγαλώσει ή τιμή τού ρεύματος i .

Μεγάλη έφαρμογή στήν κατασκευή κυκλωμάτων έλέγχου τάσεων ή ρευμάτων βρίσκουν οι τελεστικοί ένισχυταί. Ένα τέτοιο κύκλωμα έλέγχου ρεύματος τροφοδοτήσεως πηγής φασματοφωτομέτρου με χρήση τελεστικού ένισχυτού δείχνεται στο σχήμα 103. Η αντίσταση φόρτου R_L στήν προκειμένη περίπτωση είναι ο λαμπτήρας Λ , άλλα στή θέση αυτή θά μπορούσε νά τοποθετηθεί οποιοδήποτε σύστημα, πού χρειάζεται σταθερό ρεύμα. Τò ρεύμα i_L στήν αντίσταση φόρτου παρέχεται από ένα μη σταθεροποιημένο τροφοδοτικό τάσεως V_{dc} μέσα από ένα τρανζίστορ Q_p . Η αντίσταση R_1 χρησιμεύει για τήν «δειγματοληψία» και καθορίζει τήν τιμή τού ρεύματος στο φόρτο R_L . Τò ρεύμα μέσα από τήν αντίσταση R_1 είναι σχεδόν ίσο με τò ρεύμα i_L (λόγω τής μεγάλης αντίστασεως εισόδου τού τελεστικού ένισχυτού). Ίσχύει $V_\delta = V_{αναφ.}$ και έπειδή $V_\delta = i_L \cdot R_1$, συνεπάγεται



Σχ. 103. Κύκλωμα για τόν έλεγχο τροφοδοτήσεως μιās πηγής φασματοφωτομέτρου Λ. Στην περίπτωση αυτή τó ρεύμα παραμένει σταθερό και ίσο με 200 mA ($i_L = 6V/30\Omega$).

$$i_L = \frac{V_{\text{αναφ.}}}{R_1} \quad (125)$$

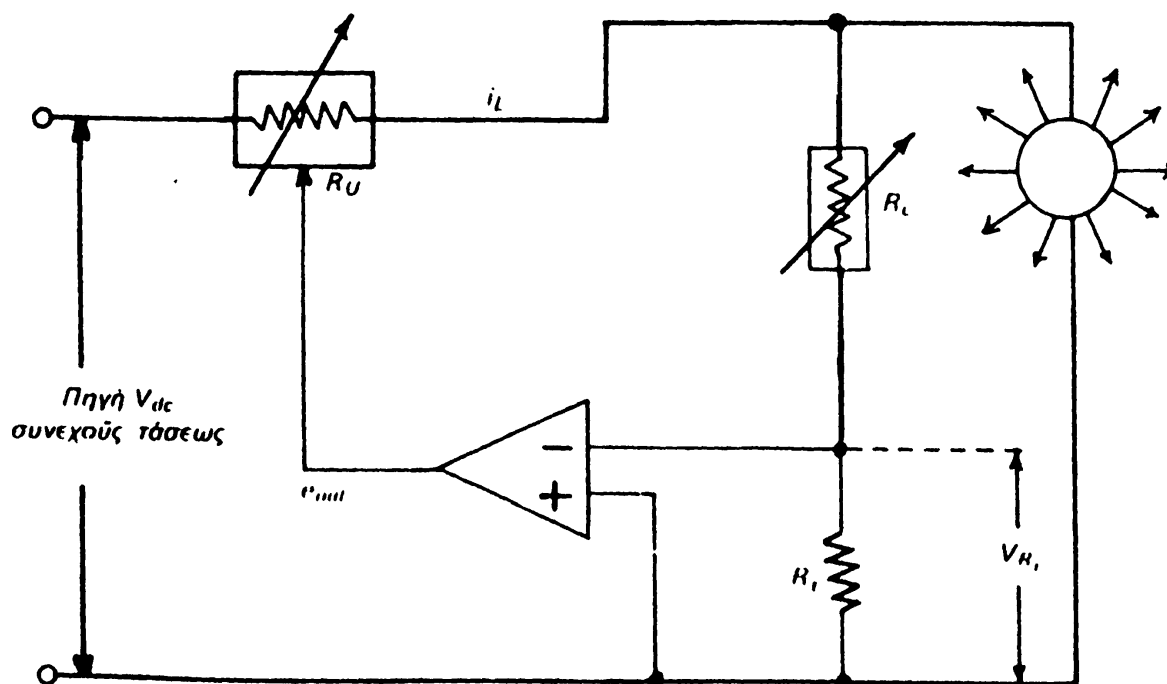
Έτσι τó ρεύμα φόρτου μπορεί νά καθορισθῆ ἀκριβῶς ἀπό τήν τιμή τῆς $V_{\text{αναφ.}}$ καί τῆς ἀντίστασης R_1 . Ὄποιαδήποτε μεταβολή στοῦ ρεύμα i_L συνεπάγεται μεταβολή τῆς V_δ στήν ἀναστρέφουσα εἴσοδο τοῦ τελεστικοῦ ἐνισχυτοῦ, πού ἔχει σάν ἀποτέλεσμα τήν μεταβολή τῆς τάσεως ἐξόδου του πρὸς τήν ἀντίθετη κατεύθυνση καί στήν συνέχεια τήν μεταβολή τοῦ ρεύματος, πού περνᾷ μέσα ἀπό τὸ τρανζίστορ ἰσχύος.

γ. Ὀπτική ἐπανατροφοδότηση (optical feedback). Ἡ ἀρχή τῆς ὀπτικῆς ἐπανατροφοδοτήσεως πού ἐφαρμόζεται γιά τήν σταθεροποίηση τῆς ἐντάσεως φωτεινῆς πηγῆς φασματοφωτομέτρου δείχνεται στοῦ σχῆμα 104. Ἡ πηγή Λ τροφοδοτεῖται με τήν συνεχῆ τάση V_{dc} , ἡ ὁποία σταθεροποιεῖται σέ προηγούμενα στάδια. Ἡ τροφοδότηση γίνεται μέσα ἀπό τήν ἀντίσταση R_U , τῆς ὁποίας ἡ τιμή μπορεί νά μεταβάλλεται ἀνάλογα με τήν τιμή e_{out} , πού φθάνει σ' αὐτήν ἀπό τήν ἐξοδο τοῦ τελεστικοῦ ἐνισχυτοῦ. Ἡ ἀντίσταση R_U μπορεί π.χ. νά εἶναι ἓνα τρανζίστορ ἰσχύος καί ἡ e_{out} ὁδηγεῖται στή βάση τοῦ τρανζίστορ, μεταβάλλοντας κατ' αὐτὸν τὸν τρόπο τήν τιμή τῆς R_U .



Ἡ φωτοαντίσταση R_c εἶναι ἓνα φωτοκύτταρο CdS ἢ μιὰ φωτολυχνία καὶ δέχεται ἓνα μικρὸ τμῆμα τῆς φωτεινῆς ἀκτινοβολίας τῆς πηγῆς Λ . Ἐὰν θεωρήσουμε, ὅτι αὐξάνεται ἡ φωτεινὴ ἔνταση τῆς λάμπας ἀπὸ τυχαία αἰτία, ἡ αὐξηση αὐτὴ θὰ προκαλέσει ἐλάττωση στὴν τιμὴ τῆς ἀντιστάσεως R_c . Ἀποτέλεσμα τῆς μεταβολῆς αὐτῆς θὰ εἶναι ἡ αὐξηση τοῦ ρεύματος στὸν κλάδο $R_c + R_1$ καὶ κατὰ συνέπεια αὐξηση τῆς πτώσεως τάσεως V_{R_1} κατὰ μῆκος τῆς R_1 . Ἡ αὐξηση τῆς V_{R_1} ἐμφανίζεται ἀντεστραμμένη στὴν ἐξοδο τοῦ ἐνισχυτοῦ καὶ ἐπομένως θὰ ἔχουμε μείωση τῆς e_{out} . Ἐὰν ὅμως ἡ τάση e_{out} ἐπιδρᾷ ἀντίστροφα στὴν τιμὴ τῆς ἀντιστάσεως R_U , θὰ ἔχουμε αὐξηση τῆς τιμῆς τῆς ἀντιστάσεως R_U καὶ ἐπομένως μείωση τοῦ ρεύματος φόρτου i_L . Βλέπουμε λοιπόν, ὅτι ἀρχικὴ αὐξηση τῆς φωτεινῆς ἐντάσεως τῆς πηγῆς Λ διορθώνεται πρὸς τὴν σωστὴ κατεύθυνση αὐτόματα καὶ μὲ μεγάλη ταχύτητα ἀποκρίσεως.

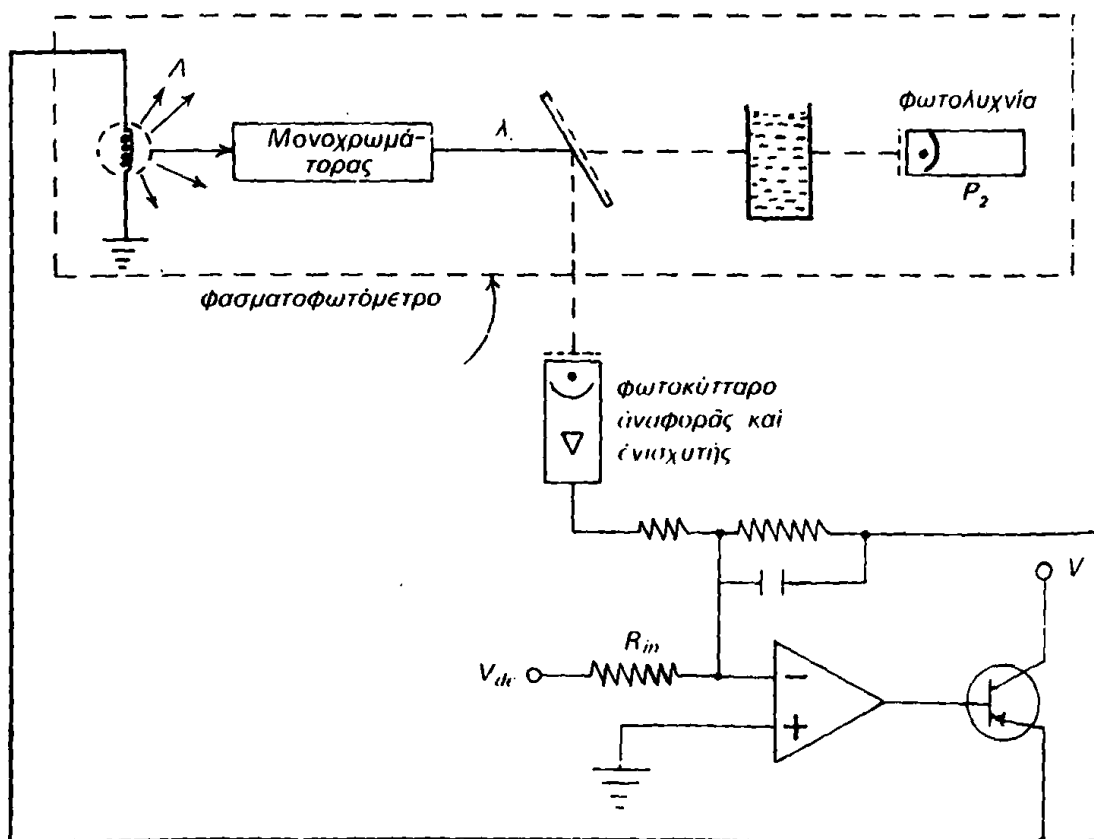
Στὸ σχῆμα 105 δείχεται μιὰ ἄλλη διάταξη σταθεροποιήσεως ἐντάσεως πηγῆς φασματοφωτομέτρου. Ἐπειδὴ ἡ φωτολυχνία ἀναφορᾶς τοποθετεῖται μετὰ τὸν μονοχρωμάτορα, ἡ διάταξη μπορεῖ νὰ ἐξουδετερώσει μεταβολές, ποὺ ὀφείλονται καὶ στὴν πηγὴ φωτὸς καὶ στὸ φωτοκύτταρο. Ἔτσι διορθώνονται οἱ πρὸς κάτω μεταβολές:



Σχ. 104 Κυκλωμα ἰσχυρῆς ἐπανατροφοδοτήσεως γιὰ τὴ σταθεροποίηση λάμπας φωτεινῆς πηγῆς φασματοφωτομέτρου

1) Μεταβολές στην ένταση της λάμπας ενώ μεταβάλλεται το μήκος κύματος π.χ. κατά την σάρωση ενός φάσματος. 2) Μεταβολή στην ένταση της λάμπας, που οφείλεται σε παλαίωσή της (π.χ. μεταβολή της τιμής της R_L) ή σε μεταβολές στην τιμή V του δικτύου της πόλεως. 3) Μεταβολή της ευαισθησίας του φωτοκυττάρου, που οφείλεται σε μεταβολή του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. 4) Μεταβολές που οφείλονται σε παλαίωση των φωτολυχνιών, αν και δεν είναι πιθανόν να γίνεται η παλαίωση των δύο φωτολυχνιών στο ίδιο βαθμό.

Στο σημείο αυτό θα ήταν χρήσιμο να υπενθυμίσουμε, ότι η αρχή της επανατροφοδότησεως χρησιμοποιείται και στην κατασκευή του ποτενσιομετρικού καταγραφέα (σελ. 7). Η διαφορά των σερβομηχανισμών που αναφέραμε εκεί και των συστημάτων επανατροφοδότησεως (ηλεκτρονικής ή οπτικοηλεκτρονικής), που αναφέρουμε στη θέση αυτή, βρίσκεται στην ταχύτητα άποκρίσεως, που είναι πολύ μεγαλύτερη στην τελευταία περίπτωση.



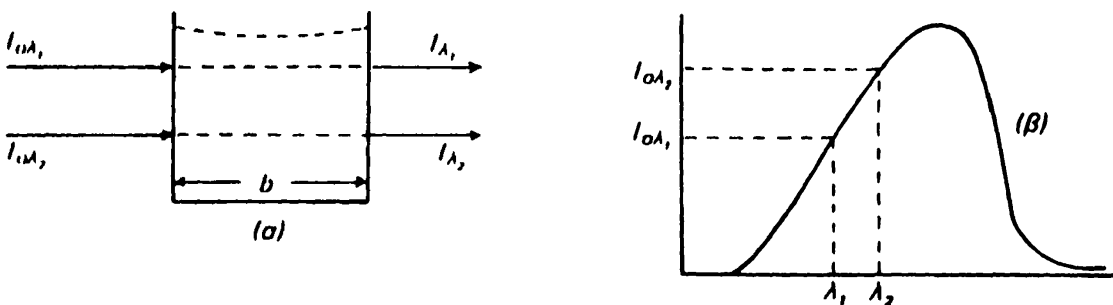
Σχ 105. Σύστημα σταθεροποιήσεως φωτεινής πηγής φασματοφωτομέτρου.

VI. 2Γ. Τμήμα επιλογής μήκους κύματος και έλέγχου έντασεως τής μονοχρωματικής ακτινοβολίας.

α. Είσαγωγή

Ἡ χρησιμοποίηση μονοχρωματικῆς ακτινοβολίας ἢ ζώνης μικροῦ πλάτους τοῦ φάσματος, γιά τήν ἐκτέλεση διαφόρων φασματοφωτομετρικῶν ἐργασιῶν ἔχει πολλὰ πλεονεκτήματα καί εἶναι ἀναγκαία γιά τόν περιορισμό τῶν φωτομετρικῶν σφαλμάτων:

1) Ὁ νόμος τοῦ Beer π.χ. ἰσχύει αὐστηρά μόνον γιά μονοχρωματική ακτινοβολία, ὅπως ἀποδεικνύεται ἀπό τήν παρακάτω μαθηματική ἀνάλυση. Ἄν στό σχῆμα 106 θεωρήσουμε μιὰ δέσμη ἀποτελούμενη ἀπό δύο μήκη κύματος λ_1 καί λ_2 , πού πέφτουν πάνω σέ μιὰ κυψελίδα καί ἀπορροφοῦνται ἀπό δείγμα πάχους b cm, θά ἰσχύουν οἱ σχέσεις:



Σχ. 106 (α). Ἀπορρόφηση ακτινοβολίας δύο μηκῶν κύματος ἀπό δείγμα πάχους b cm (β) φασματική κατανομή πηγῆς καί θέση τῶν λ_1 , λ_2 πάνω σ' αὐτήν.

$$I_0 = I_{0\lambda_1} + I_{0\lambda_2} \quad (126)$$

$$I = I_{\lambda_1} + I_{\lambda_2} \quad (127)$$

ὅπου I_0 καί I εἶναι ἀντίστοιχα ἡ ὅλική ἔνταση τῆς προσπίπτουσας καί διερχόμενης ἀπό τὸ δείγμα ακτινοβολίας. Δηλ. ἡ συνολική ἔνταση τῆς προσπίπτουσας καί ἐξερχόμενης ακτινοβολίας εἶναι τὸ ἄθροισμα τῶν ἐντάσεων τῶν ακτινοβολιῶν μήκους κύματος λ_1 καί λ_2 πρὸ ἢ μετὰ τήν ἀπορρόφησης τους.

Κάθε μιὰ ἀπό τίς δύο ακτινοβολίες ἀπορροφεῖται ἀπό τὸ δείγμα μέ μοριακὸ συντελεστή ϵ_{λ_1} καί ϵ_{λ_2} , ὅποτε γιά τήν ἔνταση I θά ἰσχύει ἡ σχέση:

$$I = I_{0\lambda_1} \cdot 10^{-\epsilon_{\lambda_1} bc} + I_{0\lambda_2} \cdot 10^{-\epsilon_{\lambda_2} bc} \quad (128)$$

Ἡ μέση τιμὴ τῆς διαπερατότητος πού μετρεῖται ἀπό τὸν ἀνιχνευτή, θά εἶναι:

$$\bar{T} = \frac{I}{I_0} = \frac{I_{0\lambda_1} \cdot 10^{-\epsilon_{\lambda_1} bc} + I_{0\lambda_2} \cdot 10^{-\epsilon_{\lambda_2} bc}}{I_{0\lambda_1} + I_{0\lambda_2}} \quad (129)$$

ή

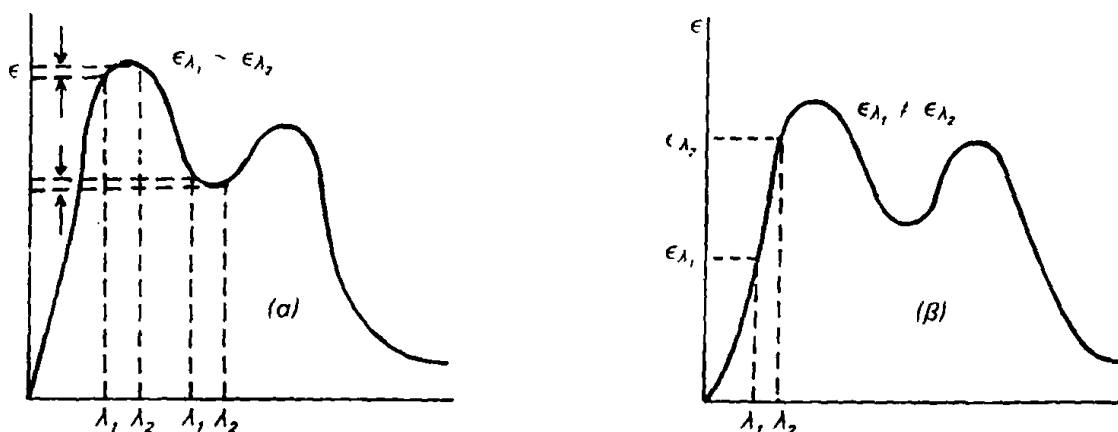
$$A = -\log \bar{T} = \epsilon_{\lambda_1} b \cdot c + \log(I_{0\lambda_1} + I_{0\lambda_2}) - \log [I_{0\lambda_1} + I_{0\lambda_2} \cdot 10^{-(\epsilon_{\lambda_2} - \epsilon_{\lambda_1}) \cdot b \cdot c}] \quad (130)$$

Από την τελευταία σχέση παρατηρούμε, ότι οι λογαριθμικοί όροι που υπάρχουν σ' αυτήν καταστρέφουν την γραμμικότητα στο νόμο του Beer και ότι μόνον, όταν οι συντελεστές μοριακής απορροφήσεως ϵ_{λ_1} και ϵ_{λ_2} είναι ίσοι, αποκαθίσταται η γραμμικότητα μεταξύ απορροφήσεως και συγκεντρώσεως c .

Τότε η σχέση (130) εκφράζει τον νόμο του Beer:

$$A = \epsilon_{\lambda} \cdot b \cdot c \quad (131)$$

Πρέπει λοιπόν η να εργασθούμε με ιδανική μονοχρωματική δέσμη ή να χρησιμοποιήσουμε κατά το δυνατόν στενή ζώνη της δέσμης εργαζόμενοι σε μέγιστα ή ελάχιστα του φάσματος απορροφήσεως, όπου $\epsilon_{\lambda_1} \approx \epsilon_{\lambda_2}$. Οι σχέσεις αυτές φαίνονται στο σχήμα 107.



Σχ. 107. Φάσμα απορροφήσεως ουσίας. (α): Όρθη επιλογή μήκους κύματος για την εφαρμογή του νόμου του Beer. (β): Λανθασμένη επιλογή του μήκους κύματος.

2) Η χρησιμοποίηση κατά το δυνατόν μονοχρωματικής δέσμης είναι απαραίτητη για την ειδίκευση των μετρήσεων, δηλ. προκειμένου να απαλλαγούμε από παρεμποδίσεις ουσιών, που απορροφούν σε μήκος κύματος κοντά σ' αυτό που μετρούμε.

3) Τέλος με το να περιορίσουμε την δέσμη σ' αυτό το τμήμα του φάσματος απορροφήσεως μιας ουσίας, όπου εμφανίζεται το μέγιστο της α-



πορροφήσεώς της, έπιτυγχάνουμε μεγαλύτερη μεταβολή άπορροφήσεως άνά μονάδα συγκεντρώσεως δηλ. αύξάνουμε τήν εύαισθησία τής αναλυτικής μεθόδου.

Τά συστήματα μέ τά όποία άποκόπτουμε «μονοχρωματική» άκτινοβολία ή στενή ζώνή άπό ένα φάσμα έκπομπής μιās φωτεινής πηγής είναι τά *Όπτικά φίλτρα* και οι *Μονοχρωμάτορες*.

β. Όπτικά φίλτρα.

Τά όπτικά φίλτρα είναι συστήματα, πού άπομονώνουν στενές ή πλατειές ζώνες ή άποκόπτουν ζώνες ή όλόκληρες περιοχές του φάσματος έκπομπής διαφόρων πηγών φασματοφωτομέτρων.

Άνάλογα μέ τήν άρχή κατασκευής και λειτουργίας τους τά όπτικά φίλτρα χωρίζονται σέ έγχρωμα όπτικά φίλτρα (colored filters) και φίλτρα συμβολής (interference filters).

Τά έγχρωμα όπτικά φίλτρα είναι πλακίδια άπό έγχρωμες διαυγείς ουσίες, όπως ύαλοι, πλαστικά ή ζελατίνη, τά όποία αφήνουν νά περάσει φώς άπό μέσα τους έκλεκτικά, δηλ. έπιτρέπουν νά περνά φώς σέ μεγαλύτερο ποσοστό γιά ώρισμένες περιοχές του όρατου φάσματος άπ' ότι γιά άλλες. Μιά μεγάλη κατηγορία έγχρωμων φίλτρων κατασκευάζεται άπό μίγματα ύάλων, πού περιέχουν έγχρωμα όξειδία διαφόρων μετάλλων άνάλογα μέ τήν περιοχή χρήσεως του φίλτρου. Επίσης κατασκευάζονται έγχρωμα φίλτρα άπό ύλικό ζελατίνη ή διάφορα πλαστικά μέσα, στα όποία διαλύονται διάφορες έγχρωμες όργανικές ουσίες ή όξειδία μετάλλων. Τά έγχρωμα φίλτρα, πού κατασκευάζονται μέ βάση τά πιό πάνω συστήματα, αφήνουν σχετικά πλατειές περιοχές του φάσματος νά περάσουν μέσα άπ' αυτά.

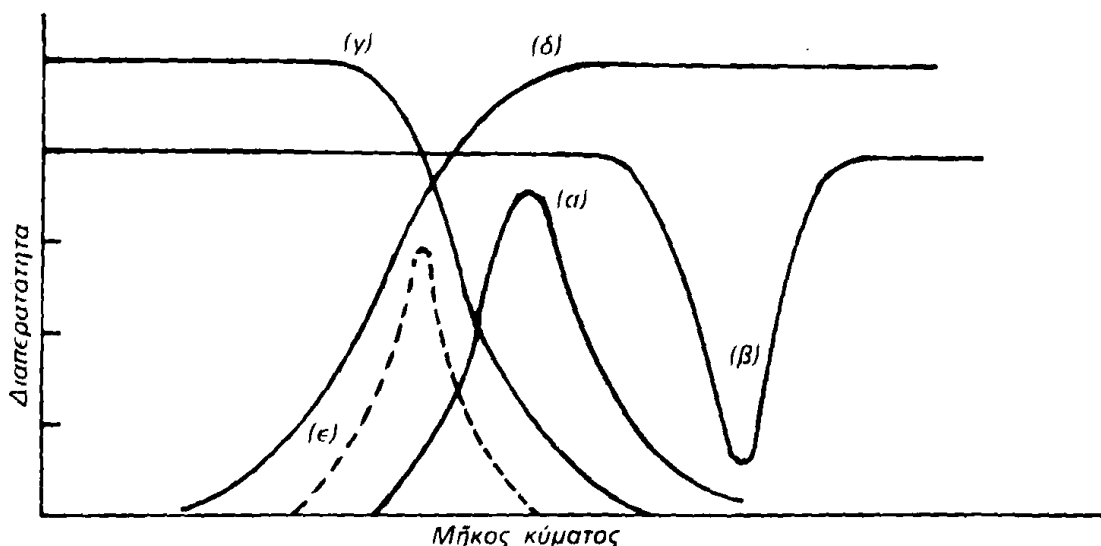
Άνάλογα μέ τή μορφή τής φασματικής περιοχής, πού αφήνουν νά περάσει, τά φίλτρα χωρίζονται σέ:

α) Φίλτρα διελεύσεως ζώνης (band-pass filters). Τά φίλτρα αυτά αφήνουν νά περάσει μιιά ζώνη του φάσματος και ή φασματική τους κατανομή έχει τήν μορφή του σχήματος 108(α).

β) Φίλτρα άποκοπής ζώνης (band cutoff filters). Τά φίλτρα αυτά αφήνουν νά περάσει όλόκληρο τό φάσμα και άποκόπτουν μιιά ζώνη σέ ώρισμένη περιοχή του φάσματος (σχήμα 108(β)).

γ) Φίλτρα άποκοπής περιοχής (cutoff filters). Τά φίλτρα αυτά άποκόπτουν μιιά όλόκληρη περιοχή του φάσματος κάτω άπό ή πάνω άπό ένα ώρισμένο μήκος κύματος. Η φασματική τους κατανομή είναι σιγμοειδής και δείχνεται στα σχήματα 108(γ) και 108(δ).

Άνάλογα μέ τό πλάτος τής ζώνης τά φίλτρα διελεύσεως ζώνης κατατάσσονται συστηματικά σέ: 1) φίλτρα πλατειάς ζώνης (broad-band filters) μέ φασματικό πλάτος 500 Å ή και μεγαλύτερο, 2) φίλτρα στενής ζώνης (narrow-band filters) μέ φασματικό πλάτος μικρότερο άπό 500 Å και 3) «μονοχρωματικά» φίλτρα. Τά φίλτρα του τελευταίου τύπου προκύπτουν ά-



Σχ. 108. Διάφοροι τύποι φίλτρων. (α): Φίλτρο διελεύσεως ζώνης. (β): Φίλτρο άποκοπής ζώνης. (γ), (δ): Φίλτρα άποκοπής περιοχής. (ε): «μονοχρωματικά» φίλτρα.

πό συνδυασμό δύο φίλτρων άποκοπής, άπ' τά όποία τó ένα άπομονώνει τήν περιοχή μεγάλων και τó άλλο μικρών μήκων κύματος. Μέ τόν τρόπο αυτό άπομονώνονται στενές ζώνες μέ πλάτος μικρότερο άπό 300 Å (σχ. 108ε). Μειονέκτημα τής τεχνικής αυτής είναι ή σχετικά μικρή άπόδοση των φίλτρων άπό άποψη διαπερατότητας, ή όποία σε πολύ δυσμενείς περιπτώσεις φτάνει μόνο τó 10% στό μέγιστο τής ζώνης.

Γενικώς τά έγχρωμα φίλτρα έχουν σχετικά πλατειές ζώνες και μικρές τιμές διαπερατότητας. Τά μειονεκτήματα αυτά των έγχρωμων φίλτρων ύάλου ή ζελατίνης διορθώνονται μέ τά λεγόμενα φίλτρα συμβολής, τά όποία δείχνουν και στενότερες ζώνες στην φασματική τους κατανομή και έχουν μεγάλες τιμές διαπερατότητας.

Φίλτρα συμβολής.

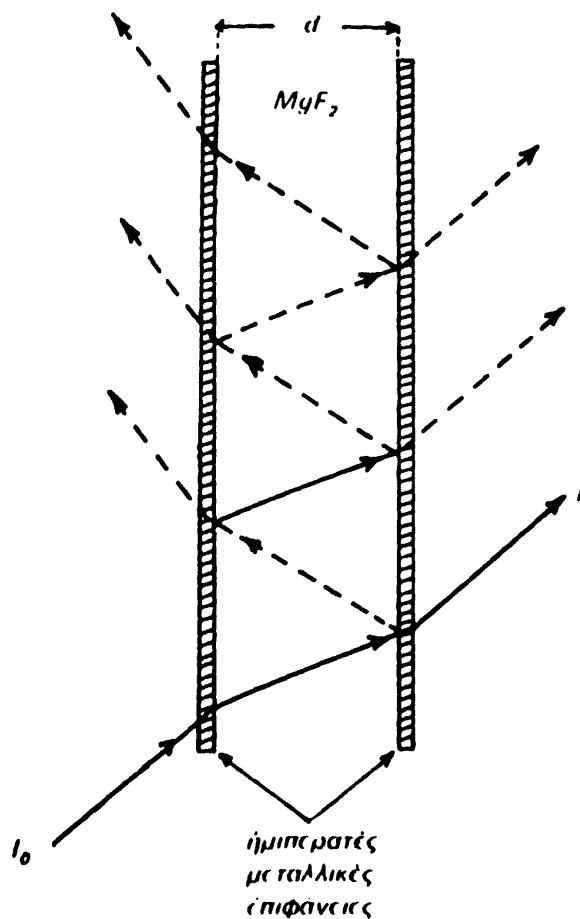
Ή άρχή λειτουργίας των φίλτρων συμβολής στηρίζεται στό γνωστό άπό τήν όπτική φαινόμενο τής συμβολής. Σε αντίθεση μέ τά έγχρωμα φίλτρα ύάλου, ή λειτουργία των όποιων στηρίζεται στην άπορροφήση μεγάλου μέρους τής όρατής άκτινοβολίας, τά φίλτρα συμβολής άνακλόνουν τή μεγαλύτερη περιοχή του φάσματος, ένώ τó ποσοστό τής διερχομένης άκτινοβολίας είναι σχετικά μικρό. Τó ποσοστό αυτό όμως περιορίζεται σε μιá πολύ στενή περιοχή μηκών κύματος (στενή ζώνη). Τά φίλτρα συμβολής λέγονται και φίλτρα τύπου Fabry-Perot (F.P).

Ή συμβολή στα φίλτρα F.P έπιτυγχάνεται ως άποτέλεσμα πολλαπλών ανακλάσεων πάνω σε δυό κατοπτρικές έπιφάνειες μέ πολύ ύψηλό συντελεστή άνακλάσεως. Οί έπιφάνειες είναι όπτικά ήμιδιαπερατές και περιέχουν ένα λεπτό στρώμα διαπερατού ύλικού χαμηλού δείκτη διαθλάσεως. Τó



διαπερατό αυτό υλικό σ' αναλογία με τὰ αντίστοιχα φαινόμενα στο ηλεκτρικό πεδίο ονομάζεται «διηλεκτρικό». Το διηλεκτρικό είναι συνήθως MgF_2 και οι μεταλλικές επιφάνειες είναι ένα έλαφρό στρώμα Ag. Για τὸν σχηματισμὸ ὄλων αὐτῶν τῶν στρωμάτων, τὰ ὁποῖα συνήθως εἶναι πάρα πολὺ λεπτά, χρησιμοποιοῦνται τεχνικές ἐναποθέσεως τῶν υλικῶν με θερμική ἐξάτμιση σέ ὑψηλὸ κενό. Στὴν πράξη ἡ κατασκευὴ ἑνὸς φίλτρου γίνεται ὡς ἑξῆς: Μιὰ ὑάλινη πλάκα χρησιμοποιεῖται σὰν φορέας γιὰ τὴν ἐναπόθεση λεπτοῦ μεταλλικοῦ στρώματος. Στὴ συνέχεια ἀποτίθεται πάλι με ἐξάτμιση πάνω στο μεταλλικὸ στρώμα τὸ στρώμα τοῦ «διηλεκτρικοῦ» καὶ πάνω σ' αὐτὸ ἡ δεύτερη μεταλλικὴ ἐπιφάνεια.

Τέλος γιὰ τὴν προστασία τοῦ τελευταίου μεταλλικοῦ στρώματος τοποθετεῖται μιὰ δεύτερη ὑάλινη πλάκα. Ὅλα τὰ στρώματα πρέπει φυσικὰ νὰ εἶναι ἀπόλυτα ὁμοιόμορφα καὶ νὰ ἔχουν τὸ καθορισμένο πάχος ὑπολογισμένο με μεγάλη ἀκρίβεια. Τὸ σχῆμα 109 δείχνει τὴν ἀρχὴ λειτουργίας ἑνὸς φίλτρου συμβολῆς καὶ τὴν πορεία, ποὺ ἀκολουθοῦν οἱ ἀνακλῶμενες καὶ διαθλῶμενες ὀπτικές ἀκτίνες.



Σχ 109). Κατασκευὴ καὶ ἀρχὴ λειτουργίας ἑνὸς φίλτρου συμβολῆς.

Ἡ σχέση μεταξύ μήκους κύματος λ , πάχους d καὶ δείκτη διαθλάσεως n τοῦ διηλεκτρικοῦ σ' ἕνα φίλτρο συμβολῆς δίνεται ἀπὸ τὴν ἐξίσωση:

$$2d = \frac{m \cdot \lambda}{n} \quad (131)$$

Τὸ m εἶναι ἕνας ἀκέραιος ἀριθμὸς 1, 2, 3, ... καὶ δείχνει τὴν φασματικὴ τάξη.

Παράδειγμα ὑπολογισμοῦ τοῦ πάχους d ἑνὸς φίλτρου. Ἀπὸ τὸ σχῆμα 109 γίνεται φανερό, ὅτι οἱ διάφορες ἀκτίνες μετὰ τὸ πέρασμά τους ἀπὸ τὸ στρώμα τοῦ διηλεκτρικοῦ προστίθενται, ὅταν ἡ διαφορά φάσεώς τους εἶναι 2π . Τὸ λεπτότερο στρώμα διηλεκτρικοῦ, ποῦ μπορεῖ νὰ προκαλέσει διαφορά φάσεως 2π , εἶναι

$$d = \frac{\lambda_1}{2n}$$

ὅπου n εἶναι ὁ δείκτης διαθλάσεως καὶ λ_1 τὸ μῆκος κύματος τῆς φασματικῆς ζώνης πρώτης τάξεως ($m=1$). Γιά δείκτη διαθλάσεως $n=1,3$ καὶ γιά ζώνη πρώτης τάξεως $\lambda_1 = 520\text{nm}$ τὸ ἀπαιτούμενο πάχος ὑπολογίζεται σὲ 200nm ἢ $0,0002\text{mm}$. Τὸ ἴδιο στρώμα «διηλεκτρικοῦ» θὰ ἀπομονώσῃ ζώνη $\lambda_2 = 260\text{nm}$. Γιά νὰ πάρουμε ζώνη δευτέρας τάξεως ($m=2$) στὰ 520nm , τὸ πάχος πρέπει νὰ εἶναι $d = 2 \times 0,0002 = 0,0004\text{mm}$.

Ἡ κατανομὴ τῆς ἐντάσεως I τοῦ φωτὸς συναρτῆσει τοῦ μήκους κύματος λ δίνεται ἀπὸ τὴν σχέση:

$$I = \frac{T^2}{(1-R)^2 + 4R\eta\mu^2 \pi \frac{\lambda_1}{\lambda}} \cdot I_0 \quad (132)$$

ὅπου T καὶ R εἶναι ἀντίστοιχα ἡ διαπερατότητα καὶ ἡ ἀνακλαστικότητα τοῦ ἑνὸς μεταλλικοῦ στρώματος, I_0 εἶναι ἡ ἐνταση τοῦ προσπίπτοντος φωτὸς μῆκους κύματος λ καὶ λ_1 εἶναι τὸ μῆκος κύματος, ὅπου τὸ φίλτρο ἔχει μέγιστο διαπερατότητας στὴν κορυφὴ πρώτης φασματικῆς τάξεως. Ὅπως ἔχουμε ἀναφέρει προηγουμένως, τὸ λ_1 προσδιορίζεται ἀπὸ τὸ πάχος d καὶ τὸν δείκτη διαθλάσεως τοῦ διηλεκτρικοῦ στρώματος (ἐξίσωση 131 γιά $m=1$). Γιά μῆκος κύματος $\lambda=\lambda_1$ ἡ σχέση (132) δίνει:

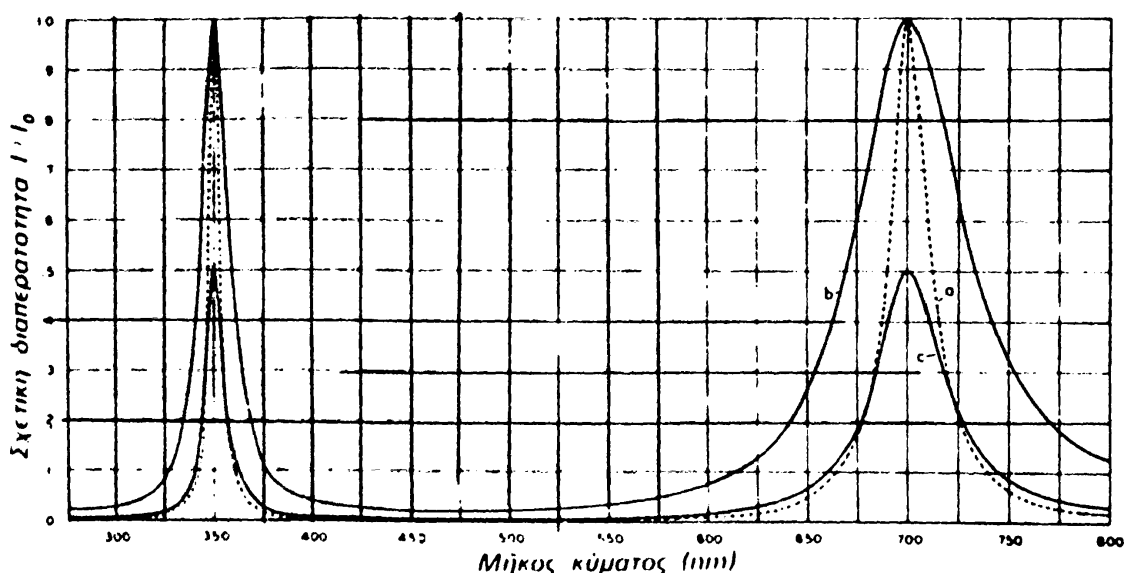
$$I_{\max} = \frac{T^2}{(1-R)^2} \cdot I_0 \quad (133)$$

ἐνῶ γιά $\lambda=2\lambda_1$ καὶ $\lambda=2/3 \lambda_1$ τὸ διερχόμενο φῶς ἔχει τὴν ἐλάχιστη ἐνταση, ποῦ δίνεται ἀπὸ τὴν σχέση:

$$I_{\min} = \frac{T^2}{(1+R)^2} \cdot I_0 \quad (134)$$



Στο σχήμα 110 δίνεται γραφικά η σχετική διαπερατότητα του φίλτρου δηλ. ο λόγος I/I_0 σε συνάρτηση με το μήκος κύματος λ . Το διάγραμμα αυτό δίνεται για $\lambda_1 = 700$ nm. Η καμπύλη (a) αντιπροσωπεύει περιπτώσεις, όπου $T = 0,10$ και $R = 0,90$, ενώ στην καμπύλη (b) $T = 0,25$ και $R = 0,75$. Όπως φαίνεται στο ίδιο σχήμα, η κατανομή είναι τόσο στενότερη (μικρό πλάτος ζώνης), όσο υψηλότερη είναι η τιμή της ανακλαστικότητας του μεταλλικού στρώματος. Για πιο πραγματικές καταστάσεις, όπου π.χ. $R = 0,83$ και $T = 0,12$ (υπάρχει 5% απώλεια φωτός στα διάφορα στρώματα), η σχετική διαπερατότητα στο μέγιστο βρίσκεται πολύ χαμηλότερα, όπως δείχνει η καμπύλη (c) του σχήματος 110.



Σχ 110 Σχετική διαπερατότητα I/I_0 ενός φίλτρου συμβολής σε συνάρτηση με το μήκος κύματος λ για υποτιθέμενη τιμή $\lambda_1 = 700$ nm. (έξληξη στα κείμενα).

Όπως φαίνεται από το σχήμα 110 και όπως υπολογίζεται από τις εξισώσεις (131) και (132), με ένα φίλτρο τύπου F.P μπορεί κανείς να απομονώσει περισσότερες από μία ζώνες. Ζώνες με τὰ ίδια ύψη εμφανίζονται εκτός από τὴ θέση λ_1 και στις θέσεις $1/2 \lambda_1$, $1/3 \lambda_1$, κ.λπ. Ἐν π.χ. τὸ μεγαλύτερο μήκος κύματος, στὸ ὁποῖο εμφανίζεται μέγιστο ἐντάσεως (ζώνη πρώτης τάξεως λ_1) εἶναι 700 nm, τότε θὰ ἐμφανιστοῦν μέγιστα και στὰ μήκη κύματος $\lambda_2 = 350$ nm (δευτέρας τάξεως ζώνη), $\lambda_3 = 233$ nm (τρίτης τάξεως ζώνη) κ.λπ. Ἐν σ' ἕνα ὠρισμένο φίλτρο κάνουμε χρήση τῆς ζώνης πρώτης τάξεως, τότε ὅλες οἱ ζώνες ποὺ βρίσκονται πρὸς τὰ μικρότερα μήκη κύματος πιθανὸν νὰ εἶναι ἀνεπιθύμητες, διότι παρεμποδίζουν. Ἐν χρησιμοποιηθῇ κάποια ζώνη ἀνωτέρας τάξεως, τότε πιθανὸν νὰ ἔχουμε ἀνεπιθύμητες παρεμβολές ταινιῶν και πρὸς τὰ μικρότερα και πρὸς τὰ μεγαλύτερα μήκη κύματος. Π.χ. τὰ φίλτρα δευτέρας τάξεως ἔχουν ζώνες σὲ μήκη κύματος



$2\lambda_2$ και $2/3 \lambda_2$. ενώ τα πλησιέστερα ελάχιστα βρίσκονται στις θέσεις $4/3 \lambda_2$ και $4/5 \lambda_2$.

Η χρήση φασματικών ζωνών ανώτερας τάξεως είναι πολλές φορές προτιμώτερη λόγω του μικρότερου ήμιεύρους, που εμφανίζουν. Έχει όμως δύο σοβαρά μειονεκτήματα: α) εμφανίζονται παρεμποδίζουσες φασματικές ζώνες και από τις δύο πλευρές μηκών κύματος και β) Οι παρεμποδίζουσες βρίσκονται πλησιέστερα προς την χρησιμοποιούμενη ζώνη και δεν είναι πάντοτε εύκολο να απομονωθούν. Αν π.χ. χρησιμοποιήσουμε ζώνη πρώτης τάξεως στα 500 nm, ή πρώτη ζώνη που παρεμποδίζει βρίσκεται προς τα μικρότερα μήκη κύματος δηλ. στα 250 nm. Αν χρησιμοποιήσουμε ζώνη δευτέρας τάξεως στα 500nm, τότε οι πλησιέστερες παρεμποδίζουσες ζώνες θα είναι στα 1.000 nm και στα 333 nm. Για ζώνη τρίτης τάξεως στα 500 nm οι πλησιέστερες ζώνες που θα παρεμποδίζουν θα είναι στα 750 και στα 375 nm. Τέλος για ζώνη τετάρτης τάξεως στα 500 nm οι πλησιέστερες ζώνες θα είναι στα 666 και 400 nm.

Οι ανεπιθύμητες φασματικές ζώνες ανάλογα με την περιοχή τους μπορεί να εξουδετερωθούν είτε με απορρόφηση από τα ίδια τα υλικά του φίλτρου (π.χ. απορρόφηση από την ύαλο ζωνιών, που βρίσκονται στην υπεριώδη περιοχή) είτε από την μικρότερη συνήθως εύαισθησία των ανιχνευτών στα μήκη κύματος των παρεμποδίζουσών ζωνών (π.χ. τα φωτοκύτταρα αποκρίνονται πολύ λίγο στην υπέρυθρο περιοχή). Για τον ίδιο σκοπό μπορούν να χρησιμοποιηθούν συμπληρωματικά έγχρωμα οπτικά φίλτρα υάλων ή φίλτρα αποκοπής.

Η απόρριψη των μη επιθυμητών ζωνών αποτελεί χαρακτηριστικό ποιότητας του φίλτρου και εκφράζεται επί τοις εκατόν (π.χ. 0,5%, 0,2% κ.λπ.) που δείχνει το ποσοστό του φωτός, που περνά από το φίλτρο σε μήκη κύματος έξω από την περιοχή της επιθυμητής ζώνης. Η ανάλυση που έγινε πιο πάνω αφορά περίπτωση, κατά την οποία το φως από την πηγή πέφτει κάθετα στην επιφάνεια του φίλτρου. Όταν το φως πέφτει πλάγια, τότε οι ζώνες όχι μόνο μετατοπίζονται προς τα μικρότερα μήκη κύματος, αλλά δείχνουν και μια πλατύτερη φασματική κατανομή, δηλ. μεγαλύτερο ήμιεύρος ζώνης. Το ποσοστό της μετατοπίσεως του μεγίστου μπορεί να βρεθεί από πίνακες ή να υπολογισθεί από την εξίσωση:

$$\lambda_{\phi} = \lambda_{\perp} \cdot \frac{(n^2 - n^2 \phi)^{1/2}}{n} \quad (135)$$

όπου ϕ είναι η γωνία προσπτώσεως του φωτός σε μοίρες, λ_{ϕ} το μήκος κύματος για γωνία προσπτώσεως ϕ , λ_{\perp} το μήκος κύματος για κάθετο πρόσπτωση και n ο δείκτης διαθλάσεως.

Π α ρ ά δ ε ι γ μ α : Για $\lambda_{\perp} = 4.700 \text{ \AA}$, $\phi = 6,5^\circ$, $n = 1,45$ θα έχουμε:



$$\lambda_{6,5} = \frac{4.700 \cdot |(1,45)^2 - (0,11320)^2|^{1/2}}{1,45}$$

$$= 4.700 \times 0,99694 = 4.689 \text{ \AA}$$

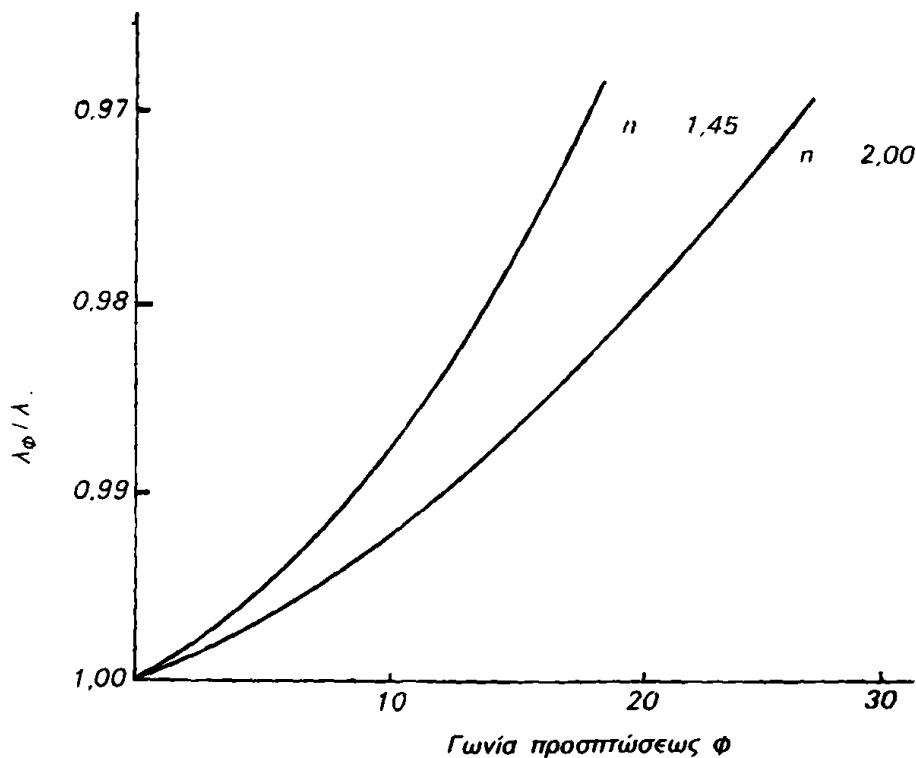
Ο πίνακας που ακολουθεί δίνει την μετατόπιση του μήκους κύματος του μεγίστου μιᾶς φασματικής κατανομῆς συναρτήσεως τῆς γωνίας προσπτώσεως ϕ καὶ τοῦ δείκτου διαθλάσεως n .

Πίνακας: Μεταβολὴ τοῦ μεγίστου φασματικῆς κατανομῆς φίλτρου συναρτήσεως τῆς γωνίας ϕ καὶ τοῦ δείκτου διαθλάσεως n .

Γωνία προσπτώσεως ϕ , μοῖρες	Δείκτης διαθλάσεως		
	$n = 1,45$	$n = 2,0$	$n = 2,3$
0,5	0,999982	0,999990	0,999993
1,0	0,999928	0,999962	0,999971
2,0	0,999710	0,999848	0,999885
4,0	0,998842	0,999392	0,999540
10,0	0,992803	0,996224	0,997146
11,80	0,990000	—	—
16,39	—	0,990000	—
18,93	—	—	0,990000
20,0	0,971783	0,985269	0,988882
45,0	0,873034	0,935414	0,951568

Παράδειγμα ἐφαρμογῆς τοῦ πίνακα: Γιὰ νὰ βροῦμε τὸ πραγματικὸ λ ἐνὸς μεγίστου φασματικῆς ζώνης $\lambda_{\perp} = 6200 \text{ \AA}$ γιὰ γωνία $\phi = 4^{\circ}$, βλέπουμε στὸ πίνακα στὴ στήλη $n = 1,45$ καὶ γιὰ γωνία 4° . Ὁ συντελεστὴς μετατροπῆς εἶναι 0,99884. Τὸ $\lambda_{4^{\circ}} = 0,99884 \times 6200 = 6192,8 \text{ \AA}$. Τὸ σχῆμα 111 δείχνει τὴ γραφικὴ παράσταση τῆς συναρτήσεως $\lambda_{\phi} / \lambda_{\perp} = (n^2 - n^2 \phi^2)^{1/2} / n$ γιὰ δύο τιμὲς δείκτου διαθλάσεως $n = 1,45$ καὶ $n = 2,00$.

Τέλος πρέπει νὰ τονισθεῖ, ὅτι στὰ χαρακτηριστικὰ ποιότητος ἐνὸς φίλτρου μπορεῖ νὰ ἔχει ἐπίδραση καὶ ἡ θερμοκρασία. Ἡ ἐπίδραση αὐτὴ ὀφείλεται σὲ φαινόμενα διαστολῶν τοῦ «διηλεκτρικοῦ» στρώματος. Ἡ σπουδαιότερη ἐπίδραση εἶναι ἡ μετατόπιση τοῦ μεγίστου πρὸς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Ἡ μετατόπιση αὐτὴ εἶναι μικρὴ καὶ ἀνέρχεται συνήθως σὲ 0,003% ἀνὰ 1° C .



Σχ. 111. Μετατόπιση ονομαστικού μήκους κύματος λ , συναρτήσει της γωνίας ϕ για δύο φίλτρα με διηλεκτρικό διαφορετικού δείκτη διαθλάσεως.

Σφηνοειδή φίλτρα. Όταν το στρώμα του «διηλεκτρικού» άποτεθεί σε σχήμα λεπτής σφήνας ανάμεσα σε δυο ήμιπερατές μεταλλικές επιφάνειες, τότε το φίλτρο συμβολής που προκύπτει δίνει φασματικές ζώνες με μέγιστα σε διαφορετικά μήκη κύματος ανάλογα με το σημείο προσπτώσεως της δέσμης του συνεχούς φάσματος. Αυτό είναι προφανές, διότι σε κάθε σημείο του σφηνοειδούς φίλτρου το πάχος d του διηλεκτρικού είναι διαφορετικό και σύμφωνα με την εξίσωση (131) θα αντιστοιχεί σε διαφορετικό μήκος κύματος.

Ένα τέτοιο φίλτρο σε συνδυασμό με μια λεπτή σχισμή μπορεί να αντικαταστήσει ένα πρίσμα ή ένα φράγμα ως διασπείρον στοιχείο σ' ένα μονοχρωμάτορα.

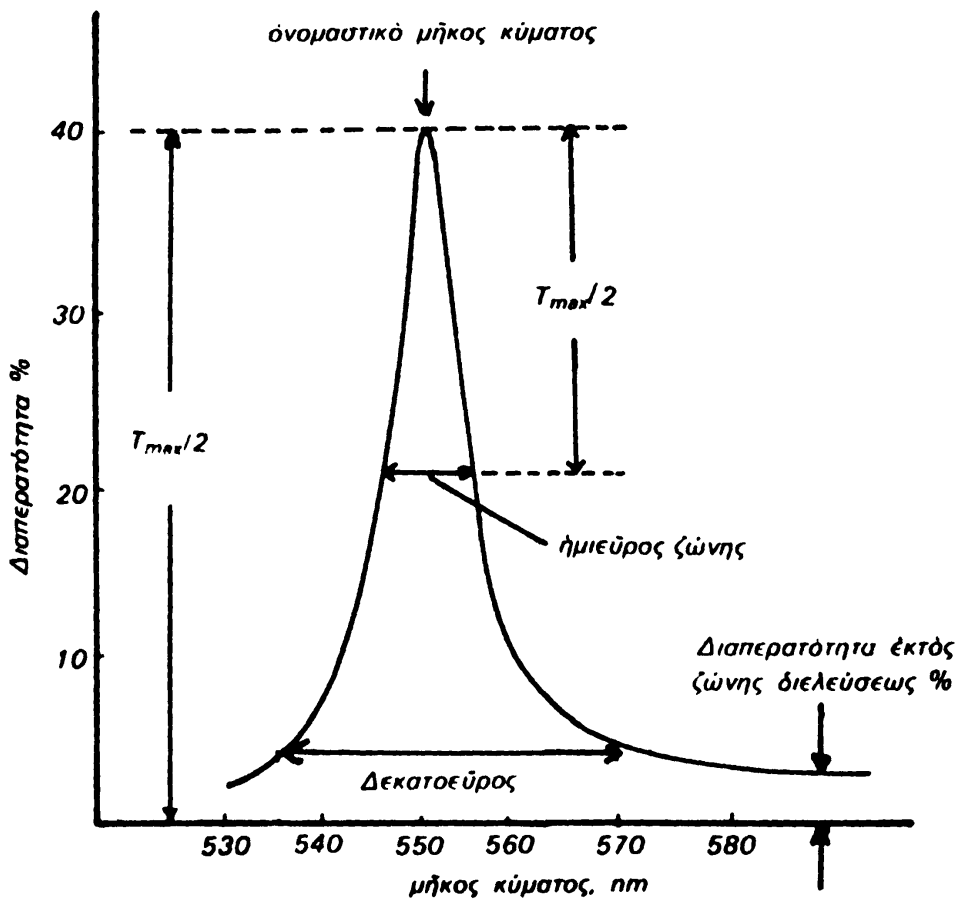
Επίσης υπάρχουν φίλτρα συμβολής πολλαπλών στρωμάτων (συνήθως 5-25) από διηλεκτρικά μικρής και μεγάλης τιμής δείκτη διαθλάσεως, τα οποία τοποθετούνται έναλλάξ. Τα χαρακτηριστικά ποιότητας των φίλτρων αυτών είναι: α) πολύ μικρό ήμιεϋρος ζώνης (40 Å περίπου) και β) τιμές $T_{\max} = 60-90\%$. Μειονεκτήματα των φίλτρων αυτών είναι το ύψελό κόστος τους και οι μεγάλες διαπερατότητες σε μη επιθυμητή περιοχή του όπτικού φάσματος.



Χαρακτηριστικά ποιότητας οπτικών φίλτρων

Για τις περισσότερες χρήσεις μέτρο ποιότητας μιᾶς φασματικῆς ζώνης φίλτρου εἶναι ὁ λόγος τῆς διαπερατότητος στὸ ἐπιθυμητὸ μῆκος κύματος πρὸς τὴν διαπερατότητα σ' ὅλα τὰ ὑπόλοιπα μῆκη κύματος, στὰ ὁποῖα ἀνταποκρίνεται ὁ χρησιμοποιούμενος ἀνιχνευτῆς.

Στὸ σχῆμα 112 δείχνονται οἱ σπουδαιότερες παράμετροι, πού συνδέονται μὲ τὴν πῶ πάνω ποιότητα τῆς φασματικῆς ζώνης καὶ φέρονται σάν χαρακτηριστικά ποιότητας ἑνὸς ὀπτικοῦ φίλτρου.



Σχ. 112 Φασματικὴ ζώνη φίλτρου ὅπου δείχνονται τὰ σπουδαιότερα χαρακτηριστικά ποιότητάς του

1) Ὀνομαστικὸ μῆκος κύματος λ (nominal wavelength ἢ peak wavelength). Εἶναι τὸ μῆκος κύματος, στὸ ὁποῖο ἀντιστοιχεῖ τὸ μέγιστο τῆς διαπερατότητος τοῦ φίλτρου.

2) Μεγίστη διαπερατότητα T_{max} . Εἶναι τὸ μέγιστο τῆς διαπερατότητος τῆς χρήσιμης φασματικῆς ζώνης τοῦ φίλτρου, πού ἀντιστοιχεῖ στὸ ὀνομαστικὸ μῆκος κύματος. Δίνεται ὡς % διαπερατότητα ἢ ὡς

κλάσμα μονάδος. Δείχνει τὸν λόγὸ τῶν ἐντάσεων I/I_0 τῆς διερχομένης καὶ προσπίπτουσας ἀκτινοβολίας μήκους κύματος ἴσου μὲ τὸ ὀνομαστικὸ μήκος κύματος τοῦ φίλτρου. Ὅσο μεγαλύτερη εἶναι ἡ διαπερατότητα T_{max} , τόσο καλύτερο εἶναι τὸ ὀπτικὸ φίλτρο.

3) Ἡμιεὺρος ζώνης (half peak band width, HPBW). Λέγεται καὶ *πραγματικὴ φασματικὴ ζώνη* καὶ εἶναι ἡ περιοχὴ μήκους κύματος, ὅπου ἡ διαπερατότητα τοῦ φίλτρου εἶναι τουλάχιστον τὸ 50% τῆς διαπερατότητος στὸ μέγιστο.

4) Δεκατοεὺρος ζώνης. Εἶναι ἡ περιοχὴ μήκους κύματος τῆς φασματικῆς ζώνης τοῦ φίλτρου, ὅπου ἡ διαπερατότητα παραμένει μεγαλύτερη ἀπὸ τὸ 10% τῆς διαπερατότητος στὸ μέγιστο.

Στὸ σχῆμα 112 οἱ τιμὲς γιὰ τὰ χαρακτηριστικὰ ποὺ ὀρίζονται πρὶν πάνω εἶναι: $T_{max} = 40\%$, $\lambda = 550$ nm, ἡμιεὺρος ζώνης = 8 nm, Δεκατοεὺρος ζώνης = 30 nm.

5) Ποσοστὸ διαπερατότητος ἐκτὸς φασματικῆς ζώνης. Τὸ χαρακτηριστικὸ αὐτὸ δίνει τὸ ποσοστὸ ὅλης τῆς ἀκτινοβολίας, ποὺ περνᾷ ἀπὸ τὸ φίλτρο καὶ βρίσκεται ἔξω ἀπὸ τὴν χρήσιμη φασματικὴ ζώνη. Γιὰ φίλτρα καλῆς ποιότητος τὸ ποσοστὸ αὐτὸ εἶναι πολὺ μικρὸ καὶ φθάνει σὲ τιμὲς μικρότερες τοῦ 2%.

Σὰν χαρακτηριστικὸ ποιότητος πολλὲς φορές δίνεται καὶ ἡ ἀπόσταση $\Delta\lambda$ μεταξὺ δύο φασματικῶν κορυφῶν (ἐλεύθερη φασματικὴ περιοχὴ).

Γιὰ νὰ δεῖξει τὸ σχῆμα μιᾶς φασματικῆς ζώνης δηλ. ἂν ἡ κατανομὴ εἶναι συμμετρικὴ (Gauss) ἢ ἀσύμμετρος, ἂν οἱ δύο πλευρὲς μεταβάλλονται ἀπότομα, ὁ κατασκευαστὴς δίνει σὲ πίνακα τὸ πλάτος τῆς ζώνης σὲ διάφορα σημεῖα τιμῶν διαπερατότητος. Τὸ πλάτος αὐτὸ δίνεται ὡς πολλαπλάσιο τοῦ ἡμιεὺρους ζώνης. Ὁ πίνακας ποὺ ἀκολουθεῖ δίνει τὸ χαρακτηριστικὸ αὐτὸ γιὰ δύο φίλτρα μὲ τιμὲς ἡμιεὺρους ζώνης 30 καὶ 100 Å καὶ γιὰ τιμὲς T , ποὺ ἀντιστοιχοῦν σὲ 50%, 10%, 1%, 0,1% καὶ 0,01% τῆς T_{max} .

Πίνακας: Φασματικὰ πλάτη φίλτρων σὲ διάφορες τιμὲς διαπερατότητος.

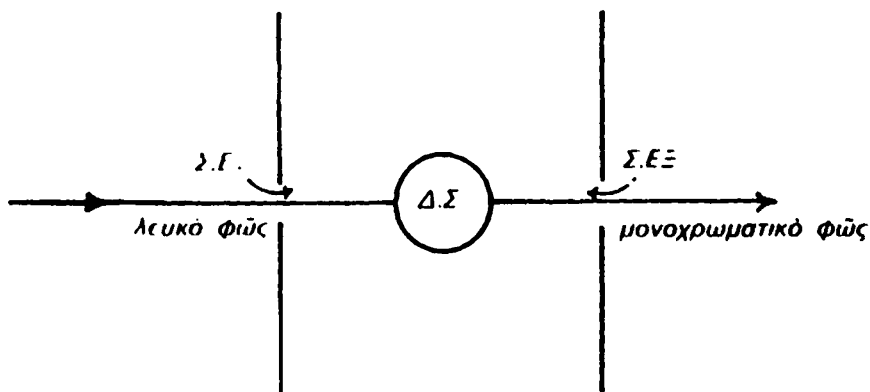
% T_{max}	Πλάτος φασματικῆς ζώνης σὲ πολλαπλάσια τοῦ ἡμιεὺρους ζώνης	
	Ἡμιεὺρος 30 Å	Ἡμιεὺρος 100 Å
50	1,0	1,0
10	2,3	1,8
1	3,8	2,2
0,1	7,0	3,2
0,01	11,0	5,5



γ. Μονοχρωμάτορες

Μονοχρωμάτορας ονομάζεται οπτική διάταξη, με την οποία μπορούμε να αποκόψουμε ζώνες από φάσματα έκπομπής συνήθως πολύ στενότερες απ' ό,τι με τα φίλτρα. Η σημαντικότερη διαφορά τους από τα φίλτρα, που εξετάστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, είναι ότι το μήκος κύματος της φασματικής ζώνης που απομονώνεται μπορεί να μετακινείται σ' όλη την περιοχή του φάσματος έκπομπής της πηγής. Άλλα χαρακτηριστικά ενός μονοχρωμάτορα είναι συνήθως η δυνατότητα αυτόματης σαρώσεως του φάσματος έκπομπής της φωτεινής πηγής.

Τα βασικά τμήματα απ' τα οποία αποτελείται ένας μονοχρωμάτορας είναι α) το διασπείρον στοιχείο, το οποίο είναι ένα οπτικό πρίσμα ή οπτικό φράγμα, β) το οπτικό σύστημα κατόπτρων, φακών και διαφραγμάτων που χρησιμοποιούνται για τη σωστή κατεύθυνση, συγκέντρωση και περιορισμό της οπτικής δέσμης πριν και μετά την ανάλυσή της και γ) Οι σχισμές εισόδου και εξόδου. Ένα συνοπτικό διάγραμμα ενός μονοχρωμάτορα δείχνει το σχήμα 113.



Σχ 113 Συνοπτικό διάγραμμα που δείχνει τα βασικά τμήματα ενός μονοχρωμάτορα. (Σ.Ε.) σχισμή εισόδου, (Σ.ΕΞ) σχισμή εξόδου, (Δ.Σ) διασπείρον στοιχείο.

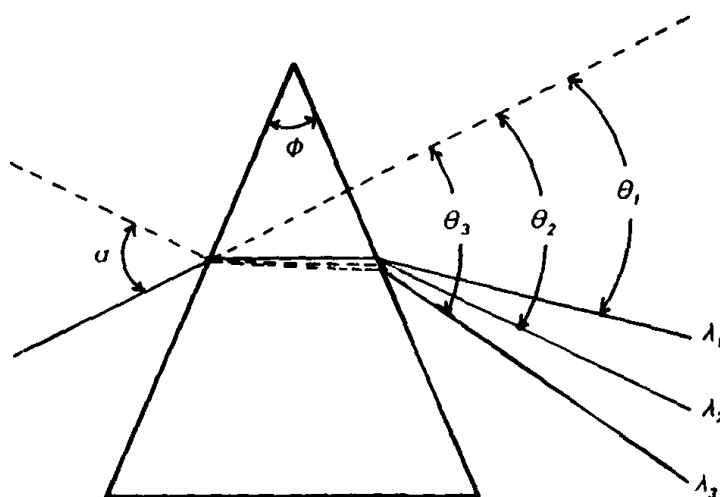
Ανάλογα με τη φύση του διασπείροντος στοιχείου οι μονοχρωμάτορες χωρίζονται σε μονοχρωμάτορες πρίσματος και μονοχρωμάτορες φράγματος. Επίσης υπάρχουν μονοχρωμάτορες, που έχουν και τους δύο τύπους διασπείροντος στοιχείου συγχρόνως.

Στην διαδικασία λήψεως ακριβών και επαναλήψιμων φασματικών δεδομένων αλληλεπιδρούν διάφοροι κατασκευαστικοί και θεωρητικοί παράγοντες ενός μονοχρωμάτορα. Η φύση του διασπείροντος στοιχείου, το πλάτος της δέσμης, το σχήμα και το άνοιγμα των σχισμών εισόδου και εξόδου, η γεωμετρική διάταξη των τμημάτων αυτών σε σχέση με το υπόλοιπο οπτικό σύστημα, ή ταχύτητα σαρώσεως του φάσματος κ.λπ., υπαγορεύονται πολ-

λές φορές από την κατανομή τῶν φασματικῶν ζωνῶν τοῦ δείγματος (φυσικὸ εὖρος ζωνῶν, ἀπόσταση ζωνῶν) καὶ τὴν θέση τους πάνω στὸ φάσμα τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας. Γιὰ τὸν λόγο αὐτὸ στὶς ἐπόμενες παραγράφους θὰ μελετήσουμε τοὺς παράγοντες αὐτοὺς, διότι ὁ χειριστὴς ἑνὸς φασματοφωτομέτρου πρέπει νὰ εἶναι ἐνήμερος γιὰ τὸν ρόλο τῶν παραμέτρων αὐτῶν καὶ γιὰ τὸ ἀποτέλεσμα μιᾶς καλῆς ἢ κακῆς ἐπιλογῆς των πάνω στὴν ποιότητα τῆς ἐργασίας του.

Ὀπτικά πρίσματα

Ὅταν τὸ διασπείρον στοιχεῖο σ' ἔναν μονοχρωμάτορα εἶναι ἓνα ὀπτικὸ πρίσμα, ἡ προσπίπτουσα δέσμη ἀναλύεται κατὰ τὸ σχῆμα 114.



Σχ. 114. Ἀνάλυση μιᾶς πολυχρωματικῆς δέσμης φωτὸς ἀπὸ ἓνα πρίσμα. Τὰ α καὶ θ εἶναι ἀντίστοιχα οἱ γωνίες προσπίπτειας καὶ ἐκτροπῆς. Ἡ γωνία τοῦ πρίσματος εἶναι ϕ .

Τὸ κυριώτερο χαρακτηριστικὸ ποιότητος ἑνὸς πρίσματος, ποὺ χρησιμοποιεῖται γιὰ τὸν σκοπὸ αὐτό, εἶναι ἡ γωνιακὴ του διασπορά D (angular dispersion). Αὐτὴ εἶναι ὁ ρυθμὸς μεταβολῆς τῆς γωνίας ἐκτροπῆς θ μὲ τὸ μῆκος κύματος λ ($d\theta/d\lambda$). Ἡ γωνιακὴ διασπορά τοῦ πρίσματος μπορεῖ νὰ δοθεῖ ὡς:

$$D = \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{d\theta}{dn} \cdot \frac{dn}{d\lambda} \quad (136)$$

Ὁ παράγων $dn/d\lambda$ εἶναι ἡ διασπορά τοῦ ὑλικοῦ τοῦ πρίσματος δηλ. ἡ μεταβολὴ τοῦ δείκτη διαθλάσεως μὲ τὸ μῆκος κύματος. Τὸ μέγεθος $d\theta/dn$ ἔχει σχέση μὲ τὶς διαστάσεις τοῦ πρίσματος καὶ τὸ μῆκος τῆς πλευρᾶς του, ποὺ καλύπτεται ἀπὸ τὴν προσπίπτουσα δέσμη. Στὴν πράξη τὸ μέγεθος $d\theta/dn$ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν γωνία ϕ τοῦ πρίσματος καὶ τὶς διαστάσεις τῆς βά-



σεώς του. Όσο μεγαλύτερη είναι η γωνιακή διασπορά του πρίσματος, τόσο περισσότερο θα απέχουν μεταξύ τους δύο συνεχόμενα μήκη κύματος στο αναλυόμενο φως. Το χαρακτηριστικό αυτό του πρίσματος καθορίζει και τη γραμμική διασπορά L ($L = ds / d\lambda$), που δίνεται σε μονάδες $\text{mm} \cdot \text{nm}^{-1}$ και αναφέρεται σαν χαρακτηριστικό ποιότητας του μονοχρωμάτορα. Όπως είναι φανερό η γραμμική διασπορά εξαρτάται και από την απόσταση f της επιφάνειας παρατήρησης του είδωλου από το πρίσμα. Η σχέση μεταξύ γραμμικής και γωνιακής διασποράς είναι:

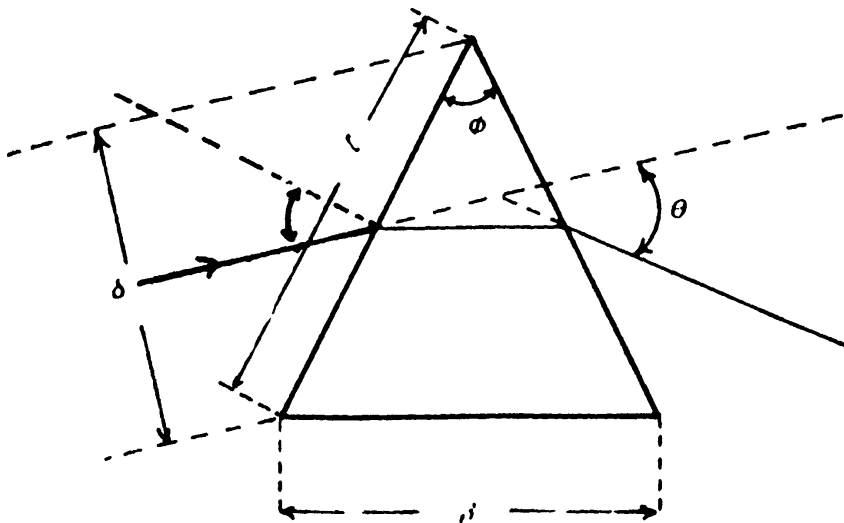
$$L = f \cdot D \quad (137)$$

Η σχέση (137) αποδεικνύεται εύκολα, αν χρησιμοποιήσουμε τη γνωστή σχέση $s = f \cdot \theta$, που ισχύει για τον υπολογισμό του μήκους χορδής s του τόξου μικρής γωνίας θ από την ακτίνα f .

Για την καταλληλότητα πρίσματος στην κατασκευή ενός μονοχρωμάτορα εκτός από την γωνιακή διασπορά $d\theta/d\lambda$ σημαντικό χαρακτηριστικό του είναι και η διακριτική ικανότητα του πρίσματος R . Η τελευταία ορίζεται ως:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (138)$$

όπου $\Delta\lambda$ είναι η διαφορά δύο παραπλήσιων γραμμών σ' ένα φάσμα, οι οποίες μόλις μπορούν να διακριθούν μεταξύ τους. Από γνωστές γεωμετρικές και τριγωνομετρικές σχέσεις στο πρίσμα του σχήματος 115, που δείχ-



Σκ 115 Πορεία μονοχρωματικής δέσμης πάχους δ σ' ένα πρίσμα γωνίας κορυφής ϕ . βό-
σειες β και πλευράς l

νει την πορεία μιᾶς μονοχρωματικῆς δέσμης πλάτους δ , ἐξάγονται τελικὰ γιὰ τὴν γωνιακὴ διασπορὰ καὶ τὴν διακριτικὴ ἰκανότητα οἱ ἐξῆς σχέσεις:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{\beta}{\delta} \cdot \frac{dn}{d\lambda} \quad (139)$$

$$R = \beta \cdot \frac{dn}{d\lambda} = \delta \cdot \frac{d\theta}{d\lambda} \quad (140)$$

ὅπου β τὸ μῆκος τῆς βάσεως τοῦ πρίσματος.

Ὑλικά κατασκευῆς τῶν πρισμάτων ἀνάλογα μὲ τὴν περιοχὴ μήκους κύματος, στὴν ὁποία θὰ χρησιμοποιηθοῦν, εἶναι: 1) Συνηθισμένη ὑάλος γιὰ τὴν περιοχὴ ὁρατοῦ δηλ. 400 – 1.000 nm. 2) Χαλαζίας ἢ Alumina (τεχνητὸ Ζαφεῖρι) γιὰ περιοχὴ 200 – 400 nm καὶ 3) Διάφορα ἄλατα ὅπως NaCl, KBr, CsBr γιὰ μῆκη κύματος μεγαλύτερα ἀπὸ 3 μ δηλ. τῆς περιοχῆς IR.

Ὁ χαλαζίας, ὅπως εἶναι γνωστὸ, ἐμφανίζει τὸ φαινόμενο τῆς διπλῆς διαθλάσεως. Γιὰ νὰ ἀποφύγουμε τὸ σφάλμα αὐτὸ σὲ μονοχρωμάτορες πρισμάτων, χρησιμοποιοῦμε διάφορες διατάξεις στὸ ὀπτικὸ σύστημα τοῦ μονοχρωμάτορα: Στὴ διάταξη Cornu, ποὺ δείχνει τὸ σχῆμα 116α, χρησιμοποιοῦμε διπλὸ πρίσμα (κάθε ἥμισυ εἶναι γωνίας κορυφῆς 30°). Στὴ διάταξη Littrow ἀποφεύγουμε τὸ σφάλμα τῆς διπλῆς διαθλάσεως μὲ τὸ νὰ ἀφήσουμε τὴ δέσμη νὰ περάσει δυὸ φορές μέσα ἀπὸ τὸ πρίσμα. Ἡ διάταξη αὐτὴ δείχνεται στὸ σχῆμα 116β.

Ὀπτικὰ φράγματα

Γιὰ τὴν ἀνάλυση τοῦ φωτὸς μὲ τὰ ὀπτικὰ φράγματα γίνεται ἐφαρμογὴ τοῦ φαινομένου τῆς παραθλάσεως καὶ τῆς συμβολῆς τοῦ φωτὸς. Ἡ χρῆση ὀπτικῶν φραγμάτων ἐκτὸς τῶν ἄλλων πλεονεκτημάτων ποὺ ἔχει στὴν κατασκευὴ μονοχρωματόρων εἶναι καὶ ἀναγκαία, διότι γιὰ τὶς περιοχὲς μήκους κύματος $\lambda < 120$ nm (ὑπεριώδης περιοχὴ) καὶ $\lambda > 50\mu$ (IR περιοχὴ) δὲν ὑπάρχει κανένα κατάλληλο ὑλικὸ γιὰ τὴν κατασκευὴ πρισμάτων.

Ὑπάρχουν φράγματα παραθλάσεως καὶ φράγματα ἀνακλάσεως. Στους μονοχρωμάτορες χρησιμοποιοῦνται συνήθως φράγματα ἀνακλάσεως, ποὺ κατασκευάζονται ἀπὸ μεταλλικὰ κάτοπτρα, στὶς ἐπιφάνειες τῶν ὁποίων χαρασσονται παράλληλες γραμμές. Οἱ ἐπιφάνειες αὐτές χρησιμοποιοῦνται σὰν μῆτρες γιὰ τὴν ἀνατύπωση ἄλλων φραγμάτων, μειώνοντας ἔτσι τὸ κόστος τῆς κατασκευῆς τους.

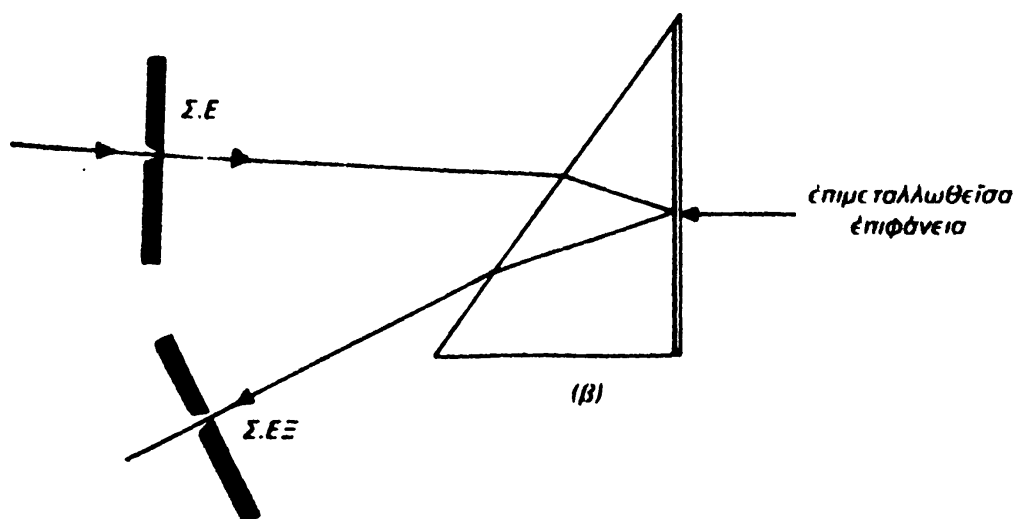
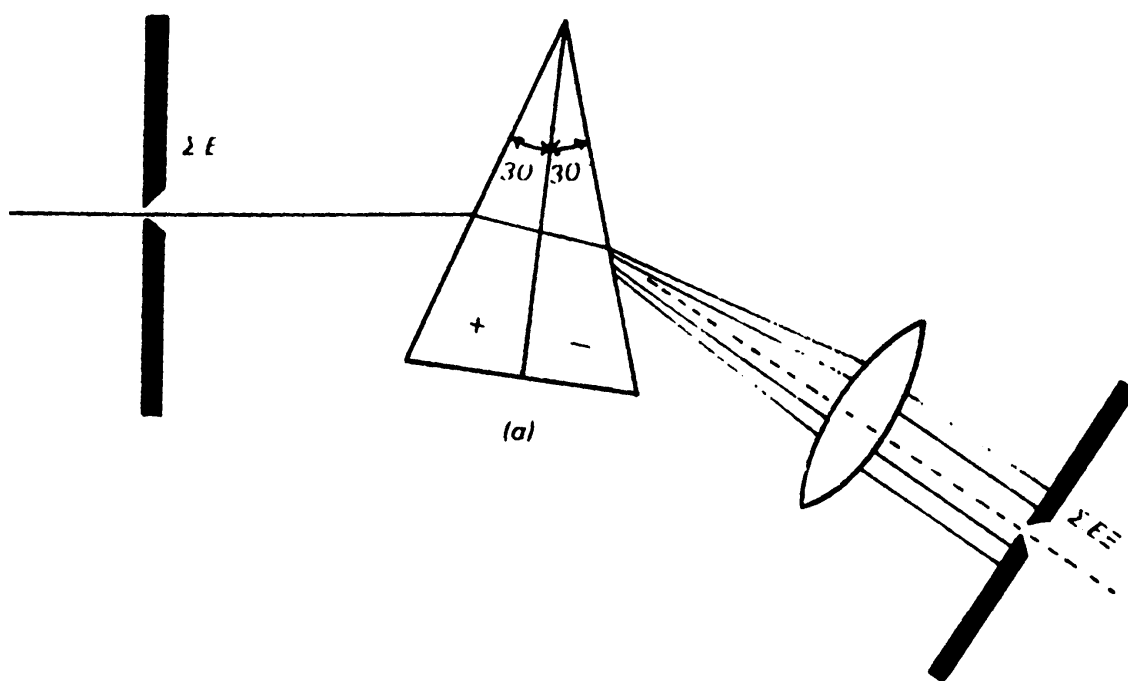
Ἡ ἀνάκλαση τῆς προσπίπτουσας δέσμης φωτὸς σ' ἓνα τέτοιο ὀπτικὸ φράγμα καὶ ἡ ἀπόκλιση τῆς δέσμης δείχνεται στὸ σχῆμα 117.

Ἡ διαφορὰ τῶν ὀπτικῶν διαδρομῶν $AB = \delta \eta \mu$ (τῶν ἀκτίνων 1 καὶ 2) καὶ $\Gamma\Delta = \delta \eta \mu \theta$ (τῶν ἀκτίνων 3 καὶ 4) καθορίζει, ἂν θὰ ὑπάρξει «καταστροφικὴ» ἢ «ἐνισχυτικὴ» συμβολὴ τοῦ φωτὸς. Ὄταν ἡ διαφορὰ $(AB) - (\Gamma\Delta)$ εἶναι ἴση μὲ ἀκέραιο πολλαπλάσιο τοῦ μήκους κύματος λ , τότε ἔχουμε ἐνισχυτικὴ



συμβολή. Για διαφορά όπτικής διαδρομής που ίσοῦται με περίπτο πολλαπλάσιο μισοῦ μήκους κύματος ἔχουμε «καταστροφική συμβολή» και δέν ἐμφανίζεται καμιά ἀκτίνα.

Ἡ σχέση που συνδέει τή γωνία προσπίσεως α , τήν γωνία θ με τήν ὁποία ἐμφανίζεται ἡ δέσμη μήκους κύματος λ και τήν σταθερά του φράγματος d εἶναι:



Σχ 116. Διηλεκτικά μινωχρωματόρων πρίσματος. (α) Διάταξη Cornu. (β) Διάταξη Littrow.

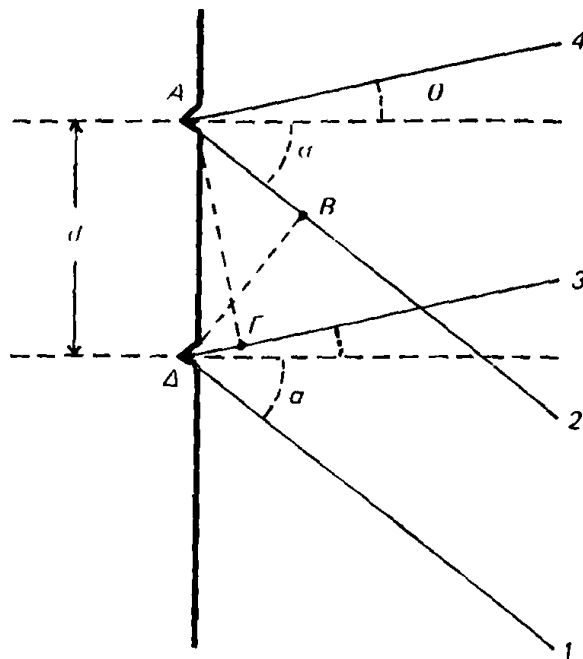


$$m\lambda = d(\eta\mu\alpha \pm \eta\mu\theta) \quad (141)$$

όπου μ είναι ακέραιος αριθμός 1, 2, 3, ... που δείχνει την τάξη του φάσματος. Ίσχύει το άλγεβρικό σήμα (-) ή (+) ανάλογα, αν η ανακλώμενη δέσμη βρίσκεται πρὸς τὸ ἀντίθετο ἢ στὸ ἴδιο μέρος μὲ τὴν προσπίπτουσα, σὲ σχέση μετὰ τὴν κάθετο στὴν ἐπιφάνεια τοῦ κατοπτρικοῦ φράγματος. Ἡ γωνία θ θὰ εἶναι διαφορετικὴ γιὰ τὰ διάφορα μήκη κύματος στὴν περίπτωση, πού ἡ προσπίπτουσα ἀκτινοβολία δὲν εἶναι μονοχρωματικὴ. Τὰ μικρὰ μήκη κύματος σχηματίζουν μικρότερη γωνία ἀπ' ὅτι τὰ μεγαλύτερα. Ὅπως φαίνεται ἀπὸ τὴν ἐξίσωση (141), φάσματα διαφορετικῶν τάξεων εἶναι δυνατόν νὰ ὑπερκαλύπτονται μερικῶς, διότι γιὰ δύο δοθεῖσες τιμὲς τῶν α καὶ θ ἓνα μέγιστο πρώτης τάξεως μήκους κύματος λ_1 θὰ συμπίπτει μὲ τὰ μέγιστα δευτέρας τάξεως μήκους κύματος $\lambda_1/2$ καὶ τρίτης τάξεως μήκους κύματος $\lambda_1/3$.

Τὰ φάσματα διαφόρων φασματικῶν τάξεων μποροῦν νὰ διαχωριστοῦν μὲ προεπιλογή μὲ ἓνα πρίσμα, μὲ παρεμβολὴ διαφόρων ὀπτικῶν φίλτρων ἢ μὲ χρησιμοποίηση ἀνιχνευτῶν, πού εἶναι εὐαίσθητοι σὲ ὠρισμένη φασματικὴ περιοχὴ.

Ἡ γωνιακὴ διάσπορά γιὰ ἓνα ὀπτικὸ φράγμα δίνεται ἀπὸ τὴ σχέση:



λχ. 117. Πύρσις μονοχρωματικῆς δέσμης μετὰ τὴν πρόσπτωσή της μὲ γωνία α σὲ ὀπτικὸ φράγμα. Ἡ σταθερὰ τοῦ φράγματος d εἶναι ἡ ἀπόσταση μετὰξὺ δύο χαραγῶν.



$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m}{d \sin\theta} \quad (142)$$

Ἡ σχέση (142), πού προκύπτει ἀπὸ τὴ διαφορίζηση τῆς ἐξίσωσης (141) γιὰ σταθερὴ γωνία προσπτώσεως α δείχνει, ὅτι ἡ γωνιακὴ διασπορὰ εἶναι τόσο μεγαλύτερη, ὅσο μεγαλύτερη εἶναι ἡ τάξη τοῦ φάσματος. Γιὰ γωνία $\theta=0$ ἡ γωνιακὴ διασπορὰ παίρνει τὴν ἐλάχιστη τιμὴ (συν $0=1$), πού εἶναι:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m}{d} = \text{σταθερὴ} \quad (143)$$

Ἡ σχέση (143) δείχνει, ὅτι ἡ διασπορὰ εἶναι σταθερὴ καὶ ὅτι ἡ τιμὴ τοῦ μήκους κύματος εἶναι γραμμικὴ συνάρτηση τῆς γωνίας θ . Τὸ συμπέρασμα αὐτό, ὅπως εἶδαμε, δὲν ἰσχύει γιὰ τὰ πρίσματα. Γιὰ τὴ γραμμικὴ διασπορὰ τοῦ φράγματος ἰσχύει καὶ πάλι ἡ σχέση (137). Ἡ διακριτικὴ ἰκανότητα R ἐνὸς φράγματος εἶναι:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \delta \frac{d\theta}{d\lambda} \quad (144)$$

ὅπου δ εἶναι τὸ πάχος τῆς προσπίπτουσας δέσμης καὶ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ μῆκος l τοῦ φράγματος. Ἰσχύει ἡ σχέση:

$$\delta = l \sin\theta = N \cdot d \cdot \sin\theta \quad (145)$$

ὅπου καὶ πάλι d εἶναι ἡ σταθερὰ τοῦ φράγματος καὶ N εἶναι ὁ συνολικὸς ἀριθμὸς τῶν χαραγῶν πάνω στὸ φράγμα. Συνδυασμὸς τῶν ἐξισώσεων (142), (144) καὶ (145) δίνει:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = N \cdot d \cdot \sin\theta \cdot \frac{m}{d \cdot \sin\theta} = mN \quad (146)$$

Ἡ ἐξίσωση (146) δείχνει, ὅτι στὰ ὀπτικά φράγματα ἡ διακριτικὴ ἰκανότητα ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν τάξη τοῦ φάσματος καὶ ἀπὸ τὸν συνολικὸ ἀριθμὸ τῶν χαραγῶν πάνω στὴν ἐπιφάνεια τοῦ φράγματος. Ἐνα σημαντικὸ συμπέρασμα εἶναι ἀκόμη, ὅτι ἡ διακριτικὴ ἰκανότητα εἶναι ἀνεξάρτητη ἀπὸ τὸ μῆκος κύματος. Ἡ ἰδιότητα αὐτὴ κάνει τὰ ὀπτικά φράγματα νὰ προτιμοῦνται τῶν πρισμάτων ὡς διασπεύροντα στοιχεῖα σὲ μονοχρωμάτορες.

Παραδείγματα ἐφαρμογῶν τῶν ἐξισώσεων τῶν φραγμάτων.

Παράδειγμα 1: Νὰ βρεθῆ τὸ μῆκος κύματος, πού ἀνακλᾶται μὲ γωνία $\theta=5^\circ$ γιὰ γωνία προσπτώσεως $\alpha=30^\circ$ καὶ ἀριθμὸ χαραγῶν 1000 ἀνὰ 1 mm.

Ἡ σταθερὰ τοῦ φράγματος εἶναι $d=1/1000 = 10^{-3}$ mm. Γιὰ φάσμα πρῶτης τάξεως ($m=1$) ἡ ἐξίσωση (141) δίνει:

$$\begin{aligned}\lambda &= 10^{-3} (\eta_{\mu} 30^\circ - \eta_{\mu} 5^\circ) \text{ mm} \\ &= 10^{-3} (0,5 - 0,087) = 0,413 \times 10^{-3} \text{ mm} \\ &= 413 \text{ nm.}\end{aligned}$$

Παράδειγμα 2: Να βρεθῆ ἡ σταθερὰ τοῦ φράγματος d καὶ ὁ ἀριθμὸς N τῶν χαραγῶν σ' ἓνα φράγμα διαστάσεων $6 \times 4 \text{ cm}$, πού εἶναι ἀπαραίτητος γιὰ νὰ διακριθοῦν μ' αὐτὸ οἱ δυὸ γραμμὲς νατρίου $\lambda_1 = 589,3 \text{ nm}$ καὶ $\lambda_2 = 589,9 \text{ nm}$ (οἱ χαραγὲς εἶναι παράλληλες πρὸς τὴν μικρότερή του διάσταση).

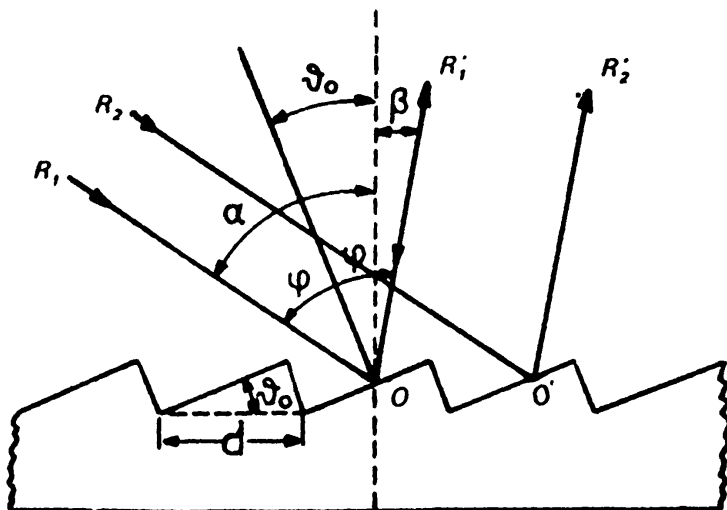
Εἶναι $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = 0,6 \text{ nm}$. Ἐφαρμογὴ τῆς ἐξίσωσης (146) γιὰ $m=1$ δίνει:

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = \frac{589,6}{0,6} = 983 = N$$

$$d = \frac{6 \text{ cm}}{983} = 6,1 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

Ὅπως ἀναφέραμε πρὶν ἀπάνω, τὰ ὀπτικά φράγματα λόγω τῆς σταθερᾶς καὶ μεγάλης διακριτικῆς τους ἱκανότητος προτιμοῦνται ἀπὸ τὰ πρίσματα ἰδιαίτερα σὲ πειραματικὲς ἐργασίες, ὅπως εἶναι ἡ διευκρίνιση δομῶν σὲ φάσματα δονήσεων καὶ περιστροφῶν τῶν μορίων, ἡ διάκριση γραμμῶν σὲ πολύπλοκα φάσματα, ὁ διαχωρισμὸς πολλαπλῶν γραμμῶν (multipletts) κ.λπ. Μειονεκτοῦν ὁμῶς ἐναντι τῶν πρισμάτων λόγω τῆς μικρῆς τους φωτεινῆς ἀποδόσεως, πού ὀφείλεται στὴν διασπορὰ τῆς φωτεινῆς ἰσχύος καὶ σὲ φάσματα ἀνωτέρας τάξεως πού παράγουν. Τὸ μειονέκτημα αὐτὸ ἐξουδετερώνεται σήμερα μὲ τὰ λεγόμενα φράγματα εἰδικῆς χαράξεως ἢ φράγματα ECHELETTE. Τὸ σχῆμα 118 δείχνει τὴν γεωμετρικὴ διάταξη ἑνὸς φράγματος τύπου ECHELETTE. Τὰ φράγματα αὐτὰ ἔχουν χαραγὲς σχήματος V , τῶν ὁποίων τὰ τοιχώματα εἶναι ἀνισα. Τὸ ἓνα τοίχωμα εἶναι σχεδὸν ὀριζόντιο καὶ ὅσο τὸ δυνατόν μακρὺ, ἐνῶ τὸ ἄλλο εἶναι κοντὸ καὶ σχεδὸν κατακόρυφο πρὸς τὴν μακροσκοπικὴ ἐπιφάνεια τοῦ φράγματος. Ἡ γωνία θ_0 , τὴν ὁποία σχηματίζει ἡ μακρύτερη ἐπιφάνεια μὲ τὴν μακροσκοπικὴ ἐπιφάνεια τοῦ φράγματος, λέγεται γωνία εἰδικῆς χαράξεως. Ἡ τιμὴ τῆς θ_0 ἐπιλέγεται ἔτσι, ὥστε ἡ ἀνακλῶμενη ἀκτινοβολία ἀπὸ τὴν μεγάλη πλευρὰ γιὰ ἓνα συγκεκριμένο μῆκος κύματος λ_0 νὰ ἔχει τὴν ἴδια κατεύθυνση μὲ αὐτὴν, πού προκύπτει κανονικὰ ἀπὸ τὸ φράγμα καὶ πού ἀκολουθεῖ τὴν ἐξίσωση (141) τοῦ φράγματος. Ἀποτέλεσμα αὐτῆς τῆς εἰδικῆς χαράξεως εἶναι, ὅτι τὸ μῆκος κύματος λ_0 στὸ φάσμα μιᾶς ὠρισμένης τάξεως ἐμφανίζεται μὲ μεγαλύτερη ἔνταση ἀπ' ὅτι γιὰ ὅλα τὰ ὑπόλοιπα μῆκη κύματος. Τότε λέμε, ὅτι τὸ φράγμα εἶναι εἰδικὰ χαραγμένο (blazed) γιὰ τὸ μῆκος κύματος λ_0 . Ἀλλάζοντας τὴν γωνία χαράξεως κατασκευάζονται διάφορα φράγματα μὲ συγκέντρωση τῆς φωτεινῆς ἐντάσεως σὲ ἄλλες περιοχὲς μῆκους κύματος.





Σχ. 118. Χάραξη φράγματος τύπου ECHELETTE και πορεία τής προσπίπτουσας και ανακλώμενης ακτίνας.

Το σχήμα 118 δείχνει την σχετική θέση των προσπίπτουσων και ανακλωμένων ακτίνων σ' ένα φράγμα τύπου ECHELETTE. Από καθαρά γεωμετρικές σχέσεις αποδεικνύεται ο τύπος, που ισχύει για ένα τέτοιο φράγμα ειδικής χαράξεως. Από το σχήμα 118 έχουμε: $\phi = \alpha - \theta_0 = \beta + \theta_0$ ή $2\theta_0 = \alpha - \beta$ και τελικά

$$\theta_0 = \frac{\alpha - \beta}{2} \quad (147)$$

Οι διαφορές των όπτικων διαδρομών στην προσπίπτουσα δέσμη είναι $(R_2O' - R_1O) = d \eta\mu\alpha$ και στην ανακλώμενη $(R_1'O - R_2'O) = d \eta\mu\beta$. Η ολική διαφορά στις όπτικές διαδρομές είναι $\Delta = d\eta\mu\alpha - d\eta\mu\beta$.

Όταν η διαφορά Δ είναι ακέραιο πολλαπλάσιο ενός μήκους κύματος λ , αυτό θα εμφανίζεται με γωνία β δηλ. θα ισχύει και πάλι η γνωστή εξίσωση των φραγμάτων $m\lambda = d(\eta\mu\alpha - \eta\mu\beta)$.

Όταν η γωνία β βρίσκεται πρὸς τὸ ἴδιο μέρος με τὴν γωνία προσπίπτουσας ὡς πρὸς τὸν μακροσκοπικὸ ἀξονα τοῦ φράγματος, θα ισχύει ἀντίστοιχα ἡ σχέση $m\lambda = d(\eta\mu\alpha + \eta\mu\beta)$ καὶ γενικά:

$$m\lambda = d(\eta\mu\alpha \pm \eta\mu\beta) \quad (148)$$

Παράδειγμα ἐφαρμογῆς τοῦ τύπου (148). Για $\lambda = 400\text{nm}$, $\alpha = 0^\circ$ καὶ ἀριθμὸ χαραγῶν 1000 ἀνά 1 mm, θα ισχύει: $d = 1/1000 \text{ mm/χαραγ.} = 10^{-4} \text{ cm/χαραγ.}$, $\eta\mu 0^\circ = 0$ καὶ

$$\eta\mu\beta = \frac{1 \times 400 \times 10^{-7} \text{ cm}}{10^{-4} \text{ cm}} - 0 = 0,40$$

καί $\beta=23,6^\circ$. Στην περίπτωση αυτή τὸ φράγμα ἔχει γωνία εἰδικῆς χαράξεως $\theta_0 = (0 - 23,6)/2$ ἢ $\theta_0 = -11,8^\circ$ καὶ τὸ μῆκος κύματος εἰδικῆς χαράξεως λ_0 θὰ εἶναι:

$$\begin{aligned}\lambda_0 &= 10^{-4} (\eta\mu 0^\circ - \eta\mu 11,8^\circ) \\ &= 204,5 \text{ nm}\end{aligned}$$

Δηλ. τὸ φράγμα θὰ συγκεντρώνει τὴν μεγαλύτερη ἔνταση στὰ 204,5 nm.

Ὅπως καὶ στοὺς μονοχρωμάτορες πρισμάτων, ἔτσι καὶ στοὺς μονοχρωμάτορες φραγμάτων ὑπάρχουν διάφορες διατάξεις τοῦ ὀπτικοῦ συστήματος ἀνάλογα μὲ τὸν κατασκευαστὴ, τὸν ἐπιδιωκόμενο σκοπὸ καὶ τὸ κόστος τοῦ ὄργανου. Οἱ σπουδαιότερες ἀπὸ αὐτὲς εἶναι ἡ διάταξη Czerny-Turner καὶ ἡ διάταξη Ebert, ποὺ δείχνονται ἀντίστοιχα στὰ σχήματα 119 καὶ 121.

Διάταξη Czerny-Turner. Στὴ διάταξη αὐτὴ τὸ ἄθροισμα τῶν γωνιῶν τῆς προσπίπτουσας καὶ τῆς παραθλώμενης δέσμης παραμένει σταθερὸ δηλ. $(\alpha+\beta) = \text{σταθερὸ}$, λόγω τῆς γεωμετρικῆς θέσεως τῶν κατόπτρων, τοῦ φράγματος καὶ τῶν σχισμῶν εἰσόδου καὶ ἐξόδου. Ἀπὸ τὸ σχῆμα 119 βλέπουμε, ὅτι πρέπει νὰ ἰσχύουν οἱ σχέσεις $\phi = (\alpha+\beta)/2$ καὶ $\theta = (\alpha-\beta)/2$. Τότε ἡ σχέση $m\lambda = d (\eta\mu\alpha - \eta\mu\beta)$ γράφεται:

$$\begin{aligned}m\lambda &= 2d\eta\mu\frac{\alpha-\beta}{2} \cdot \text{συν}\frac{\alpha+\beta}{2} \\ &= 2d\eta\mu\theta \cdot \text{συν}\phi\end{aligned}\quad (149)$$

Στὴν ἐξίσωση (149) ἡ μόνη μεταβλητὴ εἶναι ἡ γωνία θ δηλ. ἡ γωνία, ποὺ σχηματίζει ἡ μακροσκοπικὴ κάθετος τοῦ φράγματος κατὰ τὴν περιστροφή του μὲ τὸν ἄξονα συμμετρίας τοῦ συστήματος. Αὐτὸ σημαίνει, ὅτι τὸ μῆκος κύματος λ ποὺ φθάνει κάθε φορὰ στὴ σχισμὴ ἐξόδου εἶναι συνάρτηση μόνο τῆς γωνίας αὐτῆς.

Ἄν διαφορίσουμε τὴ σχέση (149) ὡς πρὸς θ , προκύπτει ἡ σχέση (150), ποὺ δίνει τὴ γωνιακὴ διασπορὰ τοῦ φράγματος

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m}{2d\sigma\text{υν}\theta \cdot \text{συν}\phi}\quad (150)$$

Ἐπειδὴ γιὰ μικρὲς τιμὲς τῆς γωνίας θ τὸ $\sigma\text{υν}\theta$ παραμένει σταθερὸ, ἡ διασπορὰ τοῦ φράγματος θὰ παραμείνει σταθερὰ κατὰ τὴν σάρωση (τὸ $\sigma\text{υν}\phi$ εἶναι σταθερὸ, γιατί ἡ γωνία ϕ εἶναι καθωρισμένη).

Αὐξηση τῆς γωνίας θ ἀπὸ 5° σὲ 12° ἔχει σὰν ἀποτέλεσμα ἐλάττωση τῆς τιμῆς τοῦ $\sigma\text{υν}\theta$ ἀπὸ 0,996 σὲ 0,978 δηλ. σχετικὴ ἐλάττωση περίπου 5%. Γιὰ αὐξηση τῆς θ στὶς 22° τὸ $\sigma\text{υν}\theta = 0,927$ δηλ. σχετικὴ ἐλάττωση



7%. Η σχέση (150) δείχνει ακόμα, ότι η γωνιακή διασπορά αυξάνεται γραμμικά με την τάξη του φάσματος και με τον αριθμό των χαραγών ανά μονάδα μήκους ($1/d$). Η γραμμική διασπορά σε μια τέτοια διάταξη καθορίζεται από τη σχέση:

$$\frac{ds}{d\lambda} = \frac{s}{\Delta\lambda} = \frac{m \cdot f}{2 d \sin\theta \cdot \sin\phi} \quad (151)$$

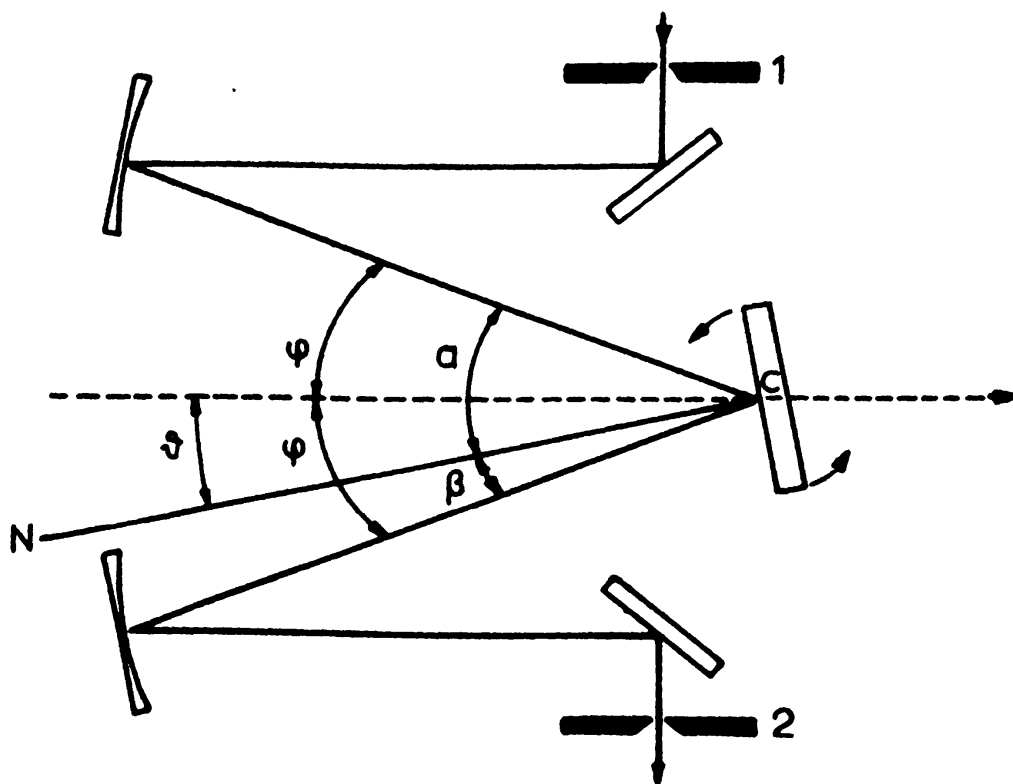
όπου f είναι η απόσταση μεταξύ φράγματος και σχισμής εξέδου σε mm και s το μηχανικό εύρος της σχισμής.

Παράδειγμα εφαρμογής εξισώσεων (149) και (151)

Για φράγμα 1180 χαραγών/mm και γωνίας $\phi = 17,5^\circ$ σε διάταξη Czerny-Turner, η εξίσωση (149) δίνει για γωνία στροφής του φράγματος $\theta = 20^\circ$

$$\lambda = 2 \cdot (1/1180) \cdot \eta\mu 20^\circ \cdot \sin 17,5^\circ \text{ ή } \lambda = 553 \text{ nm.}$$

Για σχισμή εξέδου μηχανικού πλάτους $s = 0,01 \text{ mm}$ και απόστασής της από το φράγμα $f = 700 \text{ mm}$ η εξίσωση (151) δίνει φασματικό εύρος ζώνης $\Delta\lambda$ που υπολογίζεται ως εξής:



Σχ. 119. Διάταξη Czerny-Turner με την πορεία της δέσμης απ' τη σχισμή εισόδου (1) μέχρι τη σχισμή εξέδου (2). N είναι η μακροσκοπική κάθετος του φράγματος.

$$\frac{s}{\Delta\lambda} = \frac{700}{2 \times 8,5 \times 10^{-4} \cdot \text{συν}20^\circ \cdot \text{συν}17,5^\circ} = 45,9 \times 10^4 \text{ mm} \cdot \text{nm}^{-1}$$

$$\eta \Delta\lambda = \frac{0,01 \text{ mm}}{45,9 \times 10^4 \text{ mm} \cdot \text{nm}^{-1}} = 0,022 \text{ nm} = 0,22 \text{ \AA}$$

Στο όπτικό σύστημα που δίνεται στη διάταξη Czerny-Turner του σχήματος 119 οι δέσμες εισόδου και εξόδου είναι δεδομένης διεύθυνσεως. Το γεγονός αυτό κάνει δυνατή την εφαρμογή ενός σχετικά απλού μηχανισμού για την περιστροφή του φράγματος, ώστε να διαβάζουμε γραμμικά το μήκος κύματος σε μία κλίμακα. Ο μηχανισμός αυτός δείχνεται στο σχήμα 120 και αποτελείται από μία ράβδο, πάνω στην οποία είναι προσαρμοσμένο το φράγμα και την οποία κινεί ένας μηχανισμός. Η λειτουργία του μηχανισμού αυτού είναι να μετατρέπει μία ομαλή γραμμική κίνηση σε μία ήμιτονοειδή κυκλική. Έπειδή η εξίσωση για το φράγμα, που εφαρμόζεται στη διάταξη Czerny-Turner (εξίσωση 149), δίνει το μήκος κύματος στη σχισμή εξόδου ανάλογο του ημιτόνου της γωνίας περιστροφής του φράγματος θ , η ράβδος μετατρέπει την περιστροφική κίνηση ενός κοχλία στη θέση K έτσι, ώστε το φράγμα που βρίσκεται πακτωμένο σ' αυτήν να δίνει γραμμικά μεταβαλλόμενο μήκος κύματος στη σχισμή. Στο σχήμα 120 δίνονται καλύτερα οι πιο πάνω σχέσεις. Συμβολίζουμε μέ:

$X=NP$ την γραμμική απόσταση που διανύει η ράβδος.

P την μετακίνηση του κοχλία για μία περιστροφή του.

N τον αριθμό των περιστροφών του κοχλία

r το μήκος της ράβδου

θ την γωνία στροφής του φράγματος

Τότε ισχύουν οι σχέσεις:

$$\eta\mu\theta = \frac{X}{r} = \frac{NP}{r} \quad (152)$$

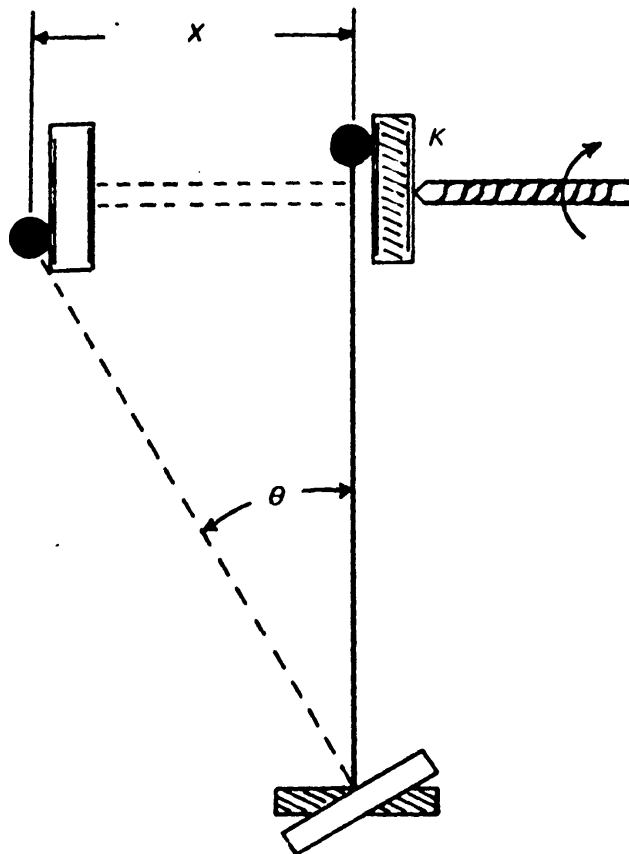
$$\text{συν}\phi = C \text{ (σταθερή και καθωρισμένη δέσμη εξόδου)} \quad (153)$$

και η εξίσωση (149) δίνει:

$$\lambda = \left(\frac{2d}{m} \cdot \frac{C \cdot P}{r} \right) \cdot N = \left(\frac{2d}{m} \cdot \frac{C}{r} \right) \cdot X \quad (154)$$

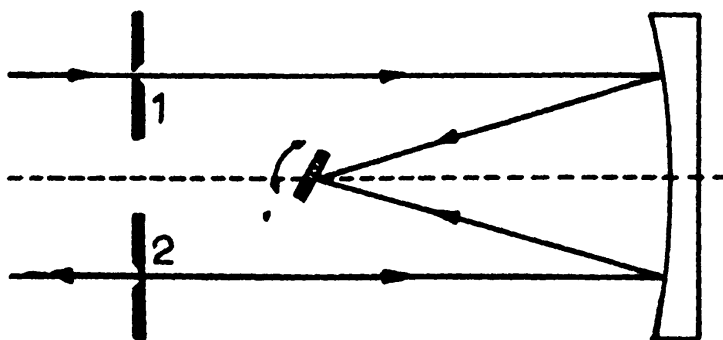
Όπως φαίνεται από την εξίσωση (154), το μήκος κύματος που φθάνει από το φράγμα στη σχισμή εξόδου είναι μια απλή γραμμική συνάρτηση του αριθμού των στροφών του κοχλία ή γραμμική συνάρτηση της μετακίνσεως του σημείου K κατά X.





Σχ. 120. Μηχανισμός περιστροφής φράγματος στη διάταξη Czerny-Turner.

Διάταξη Ebert. Η διάταξη Ebert, που είναι από τις πρώτες που χρησιμοποιήθηκαν σε συμπαγή όργανα, έχει ένα επίπεδο κατοπτρικό φράγμα, το οποίο τοποθετείται απέναντι από ένα σφαιρικό κάτοπτρο μεγάλης έστιακής απόστασης. Η σχετική θέση του φράγματος, κατόπτρου και σχισμών φαίνονται στο σχήμα 121. Οι δύο σχισμές είναι τοποθετημένες στο έστιακό έ-



Σχ. 121. Πορεία ακτίνων και γεωμετρική θέση των διαφόρων τμημάτων στη διάταξη Ebert.

πίπεδο του σφαιρικού κατόπτρου. Το φως που περνά από την σχισμή εισόδου ανακλάται στο επάνω μέρος του κατόπτρου και κατευθύνεται στο φράγμα. Το ανακλώμενο φως προσπίπτει στο κάτω μέρος του σφαιρικού κατόπτρου και εστιάζεται πάνω στη σχισμή εξόδου.

Σε διατάξεις που χρησιμοποιούνται για την υπεριώδη περιοχή 180-50 nm υπάρχουν ιδιαίτερα κατασκευαστικά προβλήματα. Εκτός από την επιλογή του υλικού κατασκευής πρίσματος (LiF χρησιμοποιείται μέχρι τα 120 nm) υπάρχει πρόβλημα εύρεσης καταλλήλων ανακλαστικών επιφανειών.

Η ανακλαστική ικανότητα στην περιοχή αυτή ακόμη και των καλύτερων ανακλαστικών επιφανειών (κάτοπτρα Al καλυμμένα με MgF_2) δεν υπερβαίνει τα 70% για μήκη κύματος 120 nm και το 15% για μήκη κύματος 50 nm. Ένα δεύτερο πρόβλημα στους μονοχρωμάτορες στην περιοχή αυτή είναι οι διαστάσεις και η στεγανότητα. Λόγω απορροφήσεως της υπεριώδους ακτινοβολίας από τον ατμοσφαιρικό αέρα και ιδιαίτερα το όξυγόνο, κάτω από 180 nm ο χώρος των μονοχρωματόρων αυτών πρέπει να μπορεί να έκκενώνεται από αέρα. Η διόρθωση των προαναφερθέντων μειονεκτημάτων γίνεται με χρήση σφαιρικών φραγμάτων, τα οποία μειώνουν αισθητά τις διαστάσεις του οπτικού συστήματος.

Σχισμές εισόδου και εξόδου

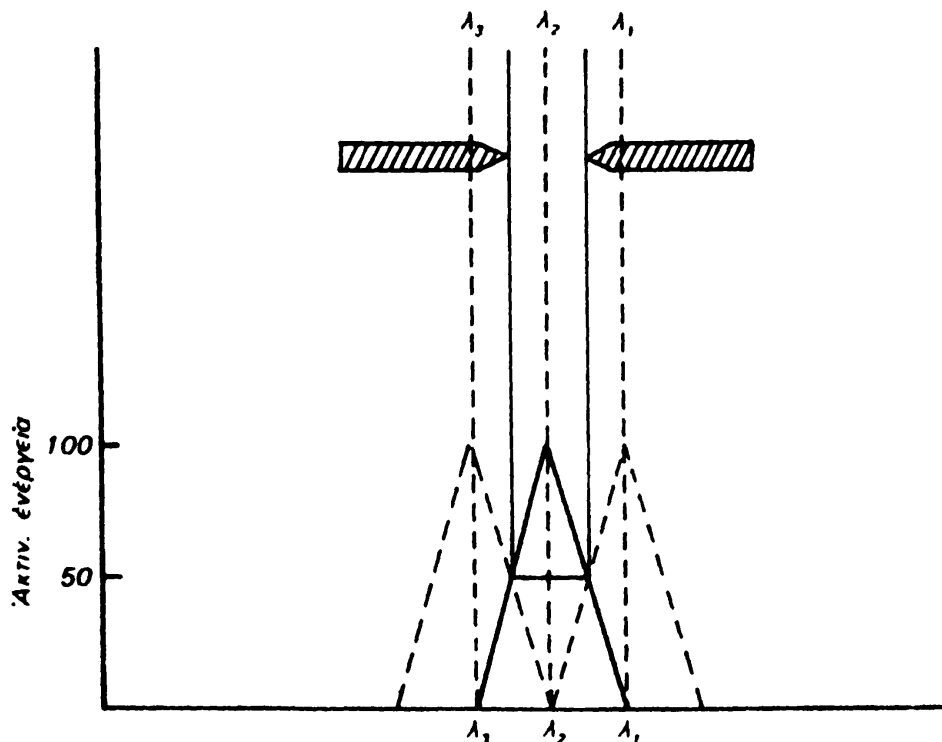
Οι σχισμές παίζουν έναν καθοριστικό ρόλο στην διακριτική ικανότητα ενός μονοχρωμάτορα. Το πραγματικό εύρος ζώνης που παράγει ένας μονοχρωμάτορας (λέγεται και φασματικό εύρος σχισμής ή ημιεύρος ζώνης μονοχρωμάτορα) εξαρτάται κυρίως από την γωνιακή διασπορά του διασπείροντος πρίσματος ή φράγματος, αλλά και από το μηχανικό πλάτος των σχισμών εισόδου και εξόδου. Οι περισσότεροι μονοχρωμάτορες είναι ξεοπλισμένοι με συστήματα αλλαγής του πλάτους των σχισμών για να μπορούν να αλλάζουν το πραγματικό εύρος ζώνης, όταν αυτό κρίνεται απαραίτητο από τον στόχο της πειραματικής εργασίας. Στενή σχισμή εξόδου χρησιμοποιούμε π.χ., όταν θέλουμε να χωρίσουμε πάνω σ' ένα φάσμα κορυφές, που βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Έπειδή η υπερβολική ελάττωση της σχισμής έχει δυσμενή επίδραση στην ευαισθησία και ακρίβεια των αναλυτικών μεθόδων, στην ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιούμε μεγάλα πλάτη σχισμών.

Οι σχισμές κατασκευάζονται από μεταλλικά ελάσματα, που καταλήγουν σε σφηνοειδείς άκρες και τοποθετούνται το ένα απέναντι στο άλλο σε μορφή σιαγώνας. Κατά την τοποθέτηση των ελασμάτων πρέπει να λαμβάνεται πρόνοια, ώστε οι άκρες να είναι παράλληλες μεταξύ τους και να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Σε μερικούς μονοχρωμάτορες η απόσταση των δύο άκρων είναι σταθερή, ενώ σ' άλλους μπορεί να μεταβληθεί και να καθοριστεί ακριβώς μ' έναν μικρομετρικό μηχανισμό. Όταν οι δύο σχισμές φωτίζονται, δίνουν είδωλα σχήματος ορθογωνίου παραλληλεπίπεδου, τα οποία με τη



σειρά τους παίζουν τον ρόλο φωτεινών πηγών. Έτσι όταν η σχισμή εισόδου φωτίζεται από την πηγή φωτός του φασματοφωτομέτρου, αυτή αντιστοιχεί με μια νέα φωτεινή πηγή, το είδωλο της οποίας εστιάζεται πάνω στο επίπεδο της σχισμής εξόδου με ένα οπτικό σύστημα φακών και κατόπτρων. Όταν οι επιφάνειες των ανοιγμάτων των σχισμών εισόδου και εξόδου είναι ίσες, το είδωλο της πρώτης καλύπτει ακριβώς την επιφάνεια της δεύτερης. Κατά την σάρωση του φάσματος έκπομπής της πηγής εμφανίζεται πάνω στην σχισμή εξόδου μια σειρά ειδώλων, που το καθένα αντιστοιχεί σε μια στενή περιοχή μήκους κύματος κεντρικής τιμής λ_0 .

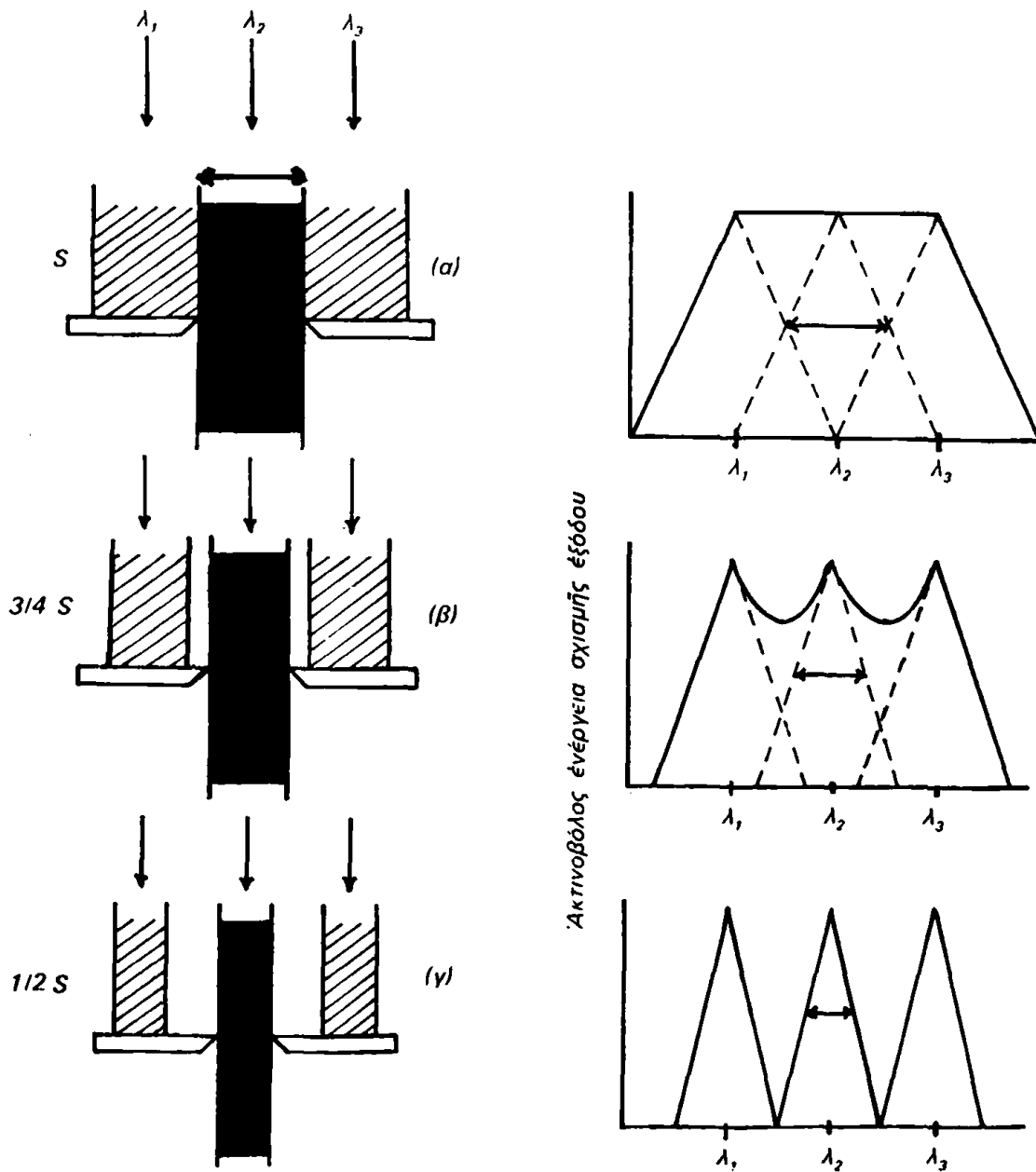
Το σχήμα 122 δείχνει την περίπτωση «μονοχρωματικής» ζώνης μήκους κύματος λ_2 , που φθάνει στη σχισμή εξόδου. Αν η θέση επιλογής μήκους κύματος στην κλίμακα του μονοχρωμάτορα είναι λ_2 , το είδωλο της σχισμής εισόδου καλύπτει ακριβώς την σχισμή εξόδου. Έπιλογή μήκους κύματος στις θέσεις λ_1 ή λ_3 έχει σαν αποτέλεσμα την μετακίνηση του ειδώλου έξω από τη σχισμή. Στο σχήμα 122 δείχνεται ακόμα η κατανομή της ακτινοβόλου ενέργειας, που βλέπει ένας ανιχνευτής ακριβώς πίσω από τη σχισμή εξόδου, συναρτήσει της επιλογής μήκους κύματος στην κλίμακα του μονο-



Σχ 122 Κατανομή ενέργειας στην επιφάνεια της σχισμής εξόδου για ίσες επιφάνειες σχισμών εισόδου και εξόδου και σταθερή διασπορά του διασπείροντος στοιχείου. Όταν η δέσμη είναι μονοχρωματική (λ_2), το μεσαίο τρίγωνο δείχνει την ενεργειακή κατανομή για διάφορες θέσεις επιλογής μήκους κύματος στον μονοχρωμάτορα.

χρωμάτορα. Ἡ μορφή τῆς κατανομῆς αὐτῆς εἶναι τριγωνικὴ ἢ ἂν δὲν εἶναι ἰδανικὴ καὶ ὑπεισέρχονται φαινόμενα παραθλάσεως στὶς σχισμές, ἡ κατανομὴ εἶναι Gauss.

Μὲ βάση τὸ σχῆμα 122 μπορεῖ νὰ ὁρισθεῖ τὸ φασματικὸ εὖρος ζώνης (spectral band width ἢ spectral slit width). Αὐτὸ εἶναι ἡ διαφορὰ



Σχ. 123. Ἐπίδραση τοῦ πλάτους τῆς σχισμῆς S στὴ διακριτικὴ ἰκανότητα. Ἡ σχισμὴ εἰσόδου, ὑποτίθεται, ὅτι φωτίζεται μὲ τρία ἰσαπέχοντα μῆκη κύματος $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ἴσης ἐντάσεως.

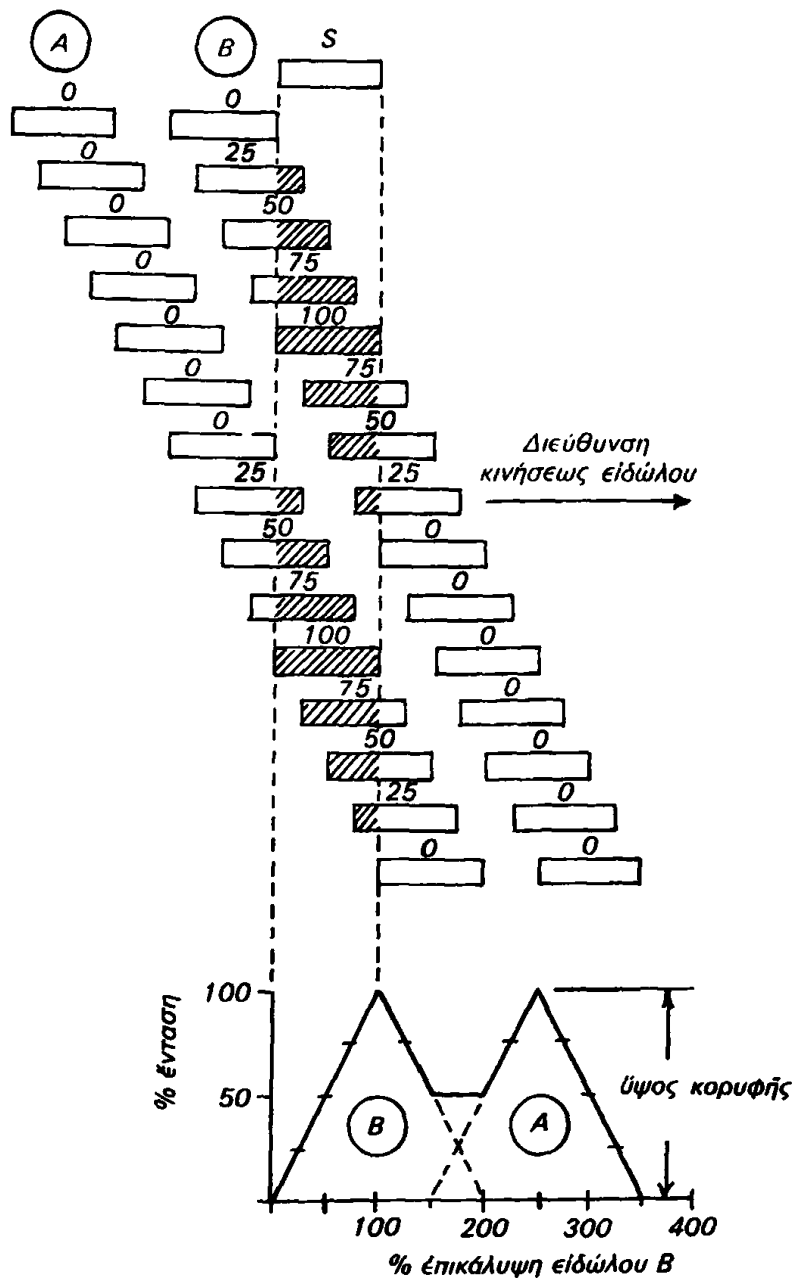


μεταξύ δύο θέσεων έπιλογής μήκους κύματος (σε μονάδες μήκους κύματος, nm ή Å), οι οποίες περιλαμβάνουν ολόκληρο τὸ εἶδωλο τῆς σχισμῆς εἰσόδου, πού καλύπτει τὴν σχισμὴ ἐξόδου.

Γιὰ διαφορετικὰ πλάτη τῶν σχισμῶν εἰσόδου καὶ ἐξόδου τὸ σχῆμα τῆς ἐνεργειακῆς κατανομῆς εἶναι ἀντὶ τριγωνικὸ τραπεζοειδές.

Κατὰ τὸν φωτισμὸ τῆς σχισμῆς εἰσόδου μὲ συνεχὴ ἀκτινοβολία $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ κ.λπ. ἡ ἐνεργειακὴ κατανομὴ πάνω στὴ σχισμὴ ἐξόδου καὶ ἡ συμμετοχὴ σ' αὐτὴν τῶν διαφόρων μηκῶν κύματος εἶναι συνάρτηση τῶν διαστάσεων τῆς σχισμῆς ἐξόδου καὶ τοῦ ἐπιλεγέντος μήκους κύματος στὴν κλίμακα τοῦ μονοχρωμάτορα.

Στὸ σχῆμα 123 στὴ σχισμὴ ἐξόδου φθάνει τὸ εἶδωλο τῆς σχισμῆς εἰσόδου, πού φωτίζεται μὲ ἀκτινοβολία τριῶν μηκῶν κύματος $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ἴσης ἐντάσεως. Στὴν περίπτωσι (α) τὸ πραγματικὸ εὖρος τοῦ μονοχρωμάτορα (effective band width), πού καθορίζεται ἀπὸ τὴ σχισμὴ ἐξόδου (πλάτους s), εἶναι ἀκριβῶς ἴσο μὲ τὴν ἀπόστασι $\lambda_2 - \lambda_1$ ἢ $\lambda_3 - \lambda_2$. Ὄταν στὸν μονοχρωμάτορα ἐπιλεγεῖ μήκος κύματος λ_2 , ἡ ζώνη λ_2 καλύπτει ἀκριβῶς ολόκληρὴ τὴν ἐπιφάνειά τῆς σχισμῆς. Μετακίνηση σὲ μικρότερα ἢ μεγαλύτερα μήκη κύματος ἐλαττώνει τὴν ένταση λ_2 , ἀλλὰ αὐξάνει ἀντίστοιχα τὴν ένταση τῆς λ_1 ἢ λ_3 κατὰ τὸ ἴδιον πῶσό. Ὅπως φαίνεται στὸ δεξιὸ τμήμα τοῦ σχήματος, τὰ τρία μήκη κύματος δὲν μποροῦν νὰ διακριθοῦν μεταξύ τους. Στὴν περίπτωσι (β) τοῦ ἴδιου σχήματος τὸ μηχανικὸ πλάτος καὶ τῶν δύο σχισμῶν ἐλαττώθηκε στὰ τρία τέταρτα τοῦ ἀρχικοῦ. Τὸ ἀντίστοιχο σχῆμα στὸ δεξιὸ τμήμα δείχνει μερικὴ διάκρισι τῶν τριῶν γραμμῶν. Τέλος ὅταν τὸ μηχανικὸ πλάτος τῶν σχισμῶν γίνετὶ τὸ μισὸ τοῦ ἀρχικοῦ (μισὸ τῆς ἀποστάσεως $\lambda_2 - \lambda_1$ ἢ $\lambda_3 - \lambda_2$), ἐπιτυγχάνεται πλήρης διάκρισι τῶν κορυφῶν $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$. Τὸ συμπέρασμα πού βγαίνει ἀκόμα ἀπὸ τὸ σχῆμα 123 εἶναι, ὅτι ὁ βαθμὸς διαχωρισμοῦ μεταξύ δύο πλησίον εὑρισκομένων ζωνῶν, πού καθορίζει καὶ τὴν διακριτικὴ ἱκανότητα τοῦ ὀργάνου, ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν περιοχὴ μήκους κύματος, πού δέχονται οἱ σχισμὲς καὶ πού εἶναι ἀνάλογη μὲ τὶς μηχανικὲς τὸς διαστάσεις. Τὸ συμπέρασμα αὐτὸ ἐπιβεβαιώνεται καὶ μὲ τὸ ἀκόλουθο πείραμα, πού ἀπεικονίζεται στὸ σχῆμα 124. Οἱ δύο ζώνες A καὶ B ἔχουν ἡ καθεμιὰ εὖρος 20 Å καὶ ἀπέχουν μεταξύ τους ἀπόστασι $\lambda_2 - \lambda_1 = 30 \text{ \AA}$. Οἱ ζώνες αὐτὲς σχηματίζονται στὴ σχισμὴ εἰσόδου σάν εἶδωλα, τὰ ὁποῖα κινοῦνται κατὰ μήκος τῆς ἐπιφάνειας τῆς σχισμῆς ἐξόδου πού καθορίζει μὲ τὶς μηχανικὲς τὸς διαστάσεις (S) εὖρος ζώνης μονοχρωμάτορα 20 Å. Τὸ ἀποτέλεσμα, πού φαίνεται στὸ κάτω μέρος τοῦ σχήματος 124, εἶναι ἓνα ζεῦγος κορυφῶν, πού χωρίζονται μὲ μιὰ κοιλάδα, έντάσεως τὸ μισὸ τῆς έντάσεως κάθε κορυφῆς. Μὲ ἐλάττωση τῶν μηχανικῶν διαστάσεων τῶν σχισμῶν, ὥστε αὐτὲς νὰ καθορίζουν εὖρος ζώνης μονοχρωμάτορα 10 Å, οἱ δύο κορυφὲς διαχωρίζονται έντελῶς. Στὸ σχῆμα 124 τὰ γραμμοσκιασμένα τμήματα τῶν κινουμένων ζωνῶν A καὶ B μὲ τοὺς ἀριθμοὺς, πού βρίσκονται πάνω ἀπ' αὐτά, δίνουν γιὰ κάθε χρονικὴ στιγμὴ τὰ ποσοστὰ ἐπικαλύψεως



Σχ. 124. Κίνηση διπλού είδώλου πάνω στην επιφάνεια της σχισμής έξοδου.

κάθε ζώνης με τη σχισμή έξοδου. Η διάκριση λοιπόν των δύο κορυφών είναι δυνατή μόνο με ελάττωση των μηχανικών διαστάσεων της σχισμής.

Το εύρος ζώνης μονοχρωμάτορα (ή φασματικό εύρος ζώνης) W ορίζεται μαθηματικά και από το μηχανικό πλάτος της σχισμής έξοδου S (mm) και την γραμμική διασπορά L ($\text{mm} \cdot \text{nm}^{-1}$). Η εξίσωση που συνδέει τα τρία αυτά μεγέθη είναι:

$$W = S \times L^{-1}$$

Αν η γραμμική διασπορά του μονοχρωμάτορα είναι $L = 0,2 \text{ mm/nm}$ και το εύρος ζώνης του μονοχρωμάτορα είναι $W = 1 \text{ nm}$, τότε το άνοιγμα της σχισμής S θα είναι $S = W \times L = 1 \text{ nm} \times 0,2 \text{ mm/nm} = 0,2 \text{ mm}$. Αν είναι γνωστή ή γωνιακή διασπορά $d\theta/d\lambda$ ($\text{rad}\cdot\text{nm}^{-1}$), η σχέση (155) γράφεται:

$$W = \frac{S}{f(d\theta/d\lambda)} \quad (156)$$

όπου f είναι η απόσταση του επιπέδου εστίασεως της σχισμής έξόδου από το διασπείρον στοιχείο σε mm.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονισθεί, ότι η βελτίωση της διακριτικής ικανότητας ενός μονοχρωμάτορα με διαρκή μείωση των μηχανικών διαστάσεων της σχισμής δεν μπορεί να συνεχισθεί άπεριόριστα. Αίτια για τον περιορισμό αυτό είναι το φαινόμενο της παραθλάσεως τύπου Fraunhofer, που εμφανίζεται σε σχισμές του τύπου αυτού. Όπως φαίνεται στο σχήμα 125, όταν η σχισμή γίνει μικρότερη από μία τιμή, δεν εμφανίζεται ένα μόνο είδωλο, αλλά πολλά άλλα με μικρότερη ένταση. Αυτό συμβαίνει, γιατί η σχισμή δρα σαν ένα σύνολο σημειακών πηγών, που εκπέμπουν σε διάφορες κατευθύνσεις. Οι ακτίνες που εκπέμπονται παράλληλα προς την αρχική δέσμη, δίνουν την κεντρική κορυφή λόγω ενισχυτικής συμβολής. Αντίθετα οι ακτίνες που εκπέμπονται με γωνία θ σχηματίζουν ένα ελάχιστο έντασεως λόγω καταστροφικής συμβολής. Η εξάρτηση μεταξύ της γωνίας θ , του μηχανικού πλάτους της σχισμής και του μήκους κύματος λ δίνεται από την εξίσωση:

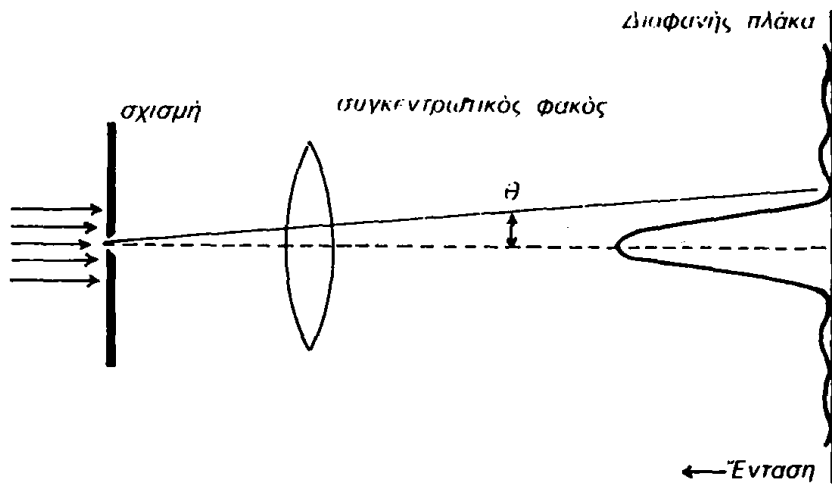
$$\eta\mu\theta = \frac{\lambda}{S} \quad (157)$$

Η σχέση (157) κάνει δυνατή την ακριβή μέτρηση του ανοίγματος S μίας σχισμής, όταν το φως που χρησιμοποιούμε είναι μονοχρωματικό και γνωστού μήκους κύματος λ (π.χ. Laser). Όπως φαίνεται ακόμα από τη σχέση (157) και το σχήμα 125, απ' τη στιγμή που θα αρχίσει να εμφανίζεται το φαινόμενο της παραθλάσεως σε μία σχισμή, ή συνεχιζόμενη σμίκρυνσή της δεν βελτιώνει την διακριτική ικανότητα του όργανου, γιατί ελάττωση του S σημαίνει αύξηση του θ , δηλ. πλάτυνση της μεσαίας κορυφής και μείωση της διακριτικής ικανότητας.

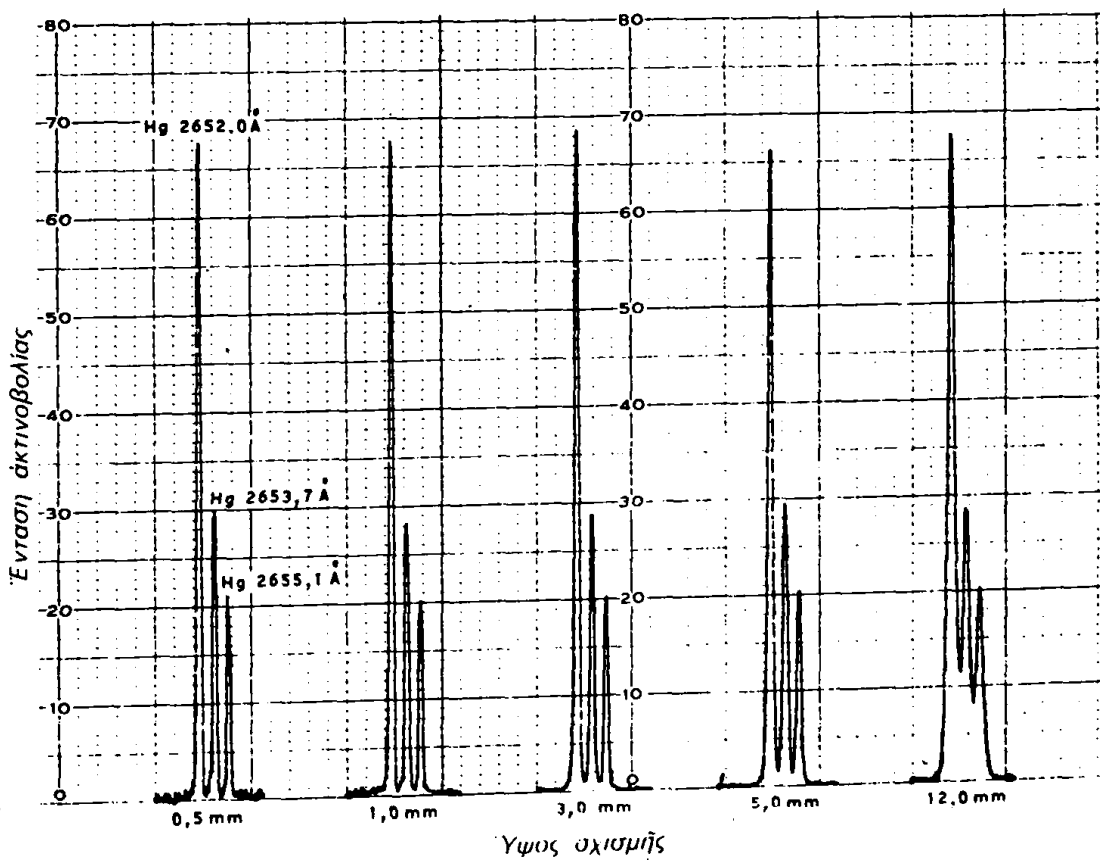
Ένας άλλος ρόλος των σχισμών εισόδου και έξόδου είναι η ρύθμιση της ένεργειας, που αφήνουν να περάσει απ' αυτές. Η λειτουργία αυτή των σχισμών γίνεται ιδιαίτερα κρίσιμη, όταν ο λόγος σήματος προς θόρυβο (S/N) φτάσει τις όριακές τιμές, που επιτρέπονται για την ακρίβεια της μεθόδου.

Και το ύψος των σχισμών πιθανόν να έχει επίδραση στην διακριτική ικανότητα ενός μονοχρωμάτορα. Η επίδραση αυτή οφείλεται στην παρα-





Σχ. 125. Φαινόμενα παραθλάσεως Fraunhofer σε σχισμή.



Σχ. 126. Επίδραση ύψους σχισμής στη διακριτική ικανότητα. Φάσμα έκπομπής Hg, άνοιγμα σχισμής 0,01 mm, που αντιστοιχεί σε εύρος ζώνης μονοχρωμάτορα 0,5 Å.



μόρφωση, που παθαίνουν τα όρθογώνια είδωλα των σχισμών από το όπτικό σύστημα φακών και κατόπτρων. Το ύψος των σχισμών σ' ένα μονοχρωμάτορα καθορίζεται με τοποθέτηση διαφόρων διαφραγμάτων. Συνήθεις τιμές είναι 0,5mm, 1mm, 3mm ή 5mm. Η επίδραση των παραμορφώσεων των ειδώλων είναι σημαντική για σχισμές ύψους μεγαλύτερου από 3mm και πλάτους μικρότερου των 20μ (0,02mm). Το σχήμα 126 δείχνει μια τέτοια επίδραση στη διάκριση των γραμμών του φάσματος έκπομπής λάμπας εκκενώσεως υδραργύρου.

Χαρακτηριστικά Ποιότητας Μονοχρωματόρων

Τα γενικά χαρακτηριστικά ποιότητας ενός μονοχρωμάτορα εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά ποιότητας των διαφόρων τμημάτων, που τον αποτελούν δηλ. τα χαρακτηριστικά του διασπείροντος στοιχείου των σχισμών και του όπτικού συστήματος. Κατά την αγορά ενός μονοχρωμάτορα τά ειδικά χαρακτηριστικά που πρέπει να ληφθούν υπ' όψη είναι:

1. Οπτική Διάταξη. Οι σπουδαιότερες διατάξεις μονοχρωματόρων πρίσματος και φράγματος έχουν ήδη έκτεθει και τα σπουδαιότερα πλεονεκτήματα ή μειονεκτήματα έχουν έπισημανθει.

2. Έστιακή Απόσταση. Αυτή δίνεται συνήθως σε mm και καθορίζει, όπως περιγράψαμε σε προηγούμενες παραγράφους, τη γραμμική διασπορά του μονοχρωμάτορα. Όσο μεγαλύτερη είναι η έστιακή απόσταση f , τόσο μεγαλύτερη είναι η γραμμική διασπορά του μονοχρωμάτορα για την ίδια γωνιακή διασπορά του διασπείροντος στοιχείου.

Έστιακές αποστάσεις 0,5 – 1,0m είναι συνηθισμένες στους μονοχρωμάτορες, που υπάρχουν στο εμπόριο. Η έστιακή απόσταση f δεν μπορεί να μεγαλώσει υπερβολικά, γιατί ελαττώνεται, όπως είναι γνωστό, η ένταση της ακτινοβολίας, που φθάνει στη σχισμή έξόδου αντίστροφα με το τετράγωνο του f . Όταν η πηγή που χρησιμοποιείται είναι μεγάλης έντάσεως, τότε το f μπορεί να πάρει μεγάλες τιμές, όπως συνέβαινε στους παλαιότερα κατασκευαζόμενους φασματογράφους, που διέθεταν για πηγές ηλεκτρικά τόξα.

3. Χρήσιμη Περιοχή Μήκους Κύματος. Το χαρακτηριστικό αυτό στους μονοχρωμάτορες πρίσματος εξαρτάται από το υλικό κατασκευής του πρίσματος, στους μονοχρωμάτορες φράγματος από τον αριθμό των χαραγών ανά μονάδα μήκους και από τις ανακλαστικές ιδιότητες του υλικού κατασκευής του φράγματος και των κατόπτρων. Χρήσιμη περιοχή για τα φασματοφωτόμετρα όρατου-υπεριώδους είναι 190-1.000 nm. Η περιοχή αυτή μπορεί να επεκταθεί σε χαμηλότερα μήκη κύματος (κάτω από 180 nm), αν στον χώρο του μονοχρωμάτορα απομακρύνεται με ρεύμα άζωτου το όξυγόνο, που απορροφεί την υπεριώδη ακτινοβολία.

4. Διακριτική Ικανότητα ή Δύναμη. Το χαρακτηριστικό αυτό ποιότητας είναι από τά σημαντικότερα και εξαρτάται από την διακριτική ικανότητα ($R = \lambda/\Delta\lambda$) του διασπείροντος στοιχείου.

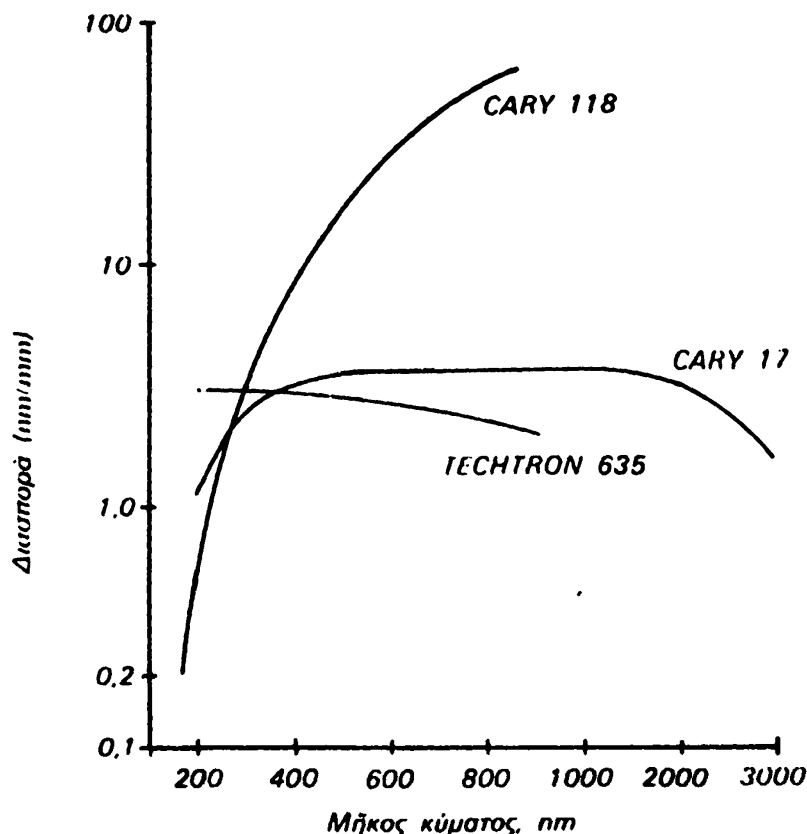
Οι παράγοντες που καθορίζουν την διακριτική Ικανότητα του πρίσματος ή φράγματος εξετάσθηκαν σε προηγούμενες παραγράφους. Ἡ διακριτική Ικανότητα μονοχρωμάτορα είναι ἡ ἐλάχιστη περιοχή μηκῶν κύματος μεταξύ φασματικῶν ζωνῶν ἀπορροφήσεως ἢ ἐκπομπῆς (φάσματα γραμμῶν), οἱ ὁποῖες μπορούν νά διαχωρισθοῦν μέ τόν μονοχρωμάτορα. Στήν πράξη, τὸ χαρακτηριστικὸ αὐτὸ ποιότητος ἀναφέρεται γιὰ τὸ ἴδιο τὸ φασματοφωτόμετρο, ὁπότε ἡ ὀριακὴ τιμὴ τῆς διακριτικῆς του Ικανότητος ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φασματικὴ καθαρότητα καὶ τὴν ἔνταση τῆς δέσμης, πού περνᾷ τὴ σχισμὴ ἐξόδου, σὲ συνδυασμὸ μέ τὴν εὐαισθησία τοῦ ἀνιχνευτοῦ γιὰ ἓνα συγκεκριμένο μῆκος κύματος (ἢ περιοχή). Ἡ φασματικὴ καθαρότητα τῆς ἐξερχομένης ἀπὸ τόν μονοχρωμάτορα δέσμης ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν γωνιακὴ διασπορὰ τοῦ διασπείροντος στοιχείου, ἀπὸ τὴν ἐστιακὴ ἀπόσταση f καὶ ἀπὸ τὸ πλάτος (μηχανικὸ) τῆς σχισμῆς ἐξόδου S . Ἡ φασματικὴ καθαρότητα μετρεῖται μέ τὸ φασματικὸ εὖρος σχισμῆς ἢ ζώνης, πού εἶναι ἡ περιοχή μήκους κύματος πού βλέπει ὁ ἀνιχνευτής. Ἡ ἀναγκαιότητα τῆς εἰσαγωγῆς τῆς ἔννοιας πραγματικὸ εὖρος ζώνης ὀφείλεται στὸ γεγονός, ὅτι ἡ ἐξερχόμενη ἀπὸ τὴ σχισμὴ ἐξόδου φωτεινὴ δέσμη δὲν εἶναι μονοχρωματικὴ, ἀλλὰ καλύπτει μιὰ περιοχή $\Delta\lambda$, πού ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ πλάτος τῆς σχισμῆς καὶ ἀπλώνεται πρὸς τὶς δυὸ μεριές τοῦ μήκους κύματος ἐπιλογῆς στήν κλίμακα τοῦ μονοχρωμάτορα.

Ἐνας μονοχρωμάτορας φράγματος παράγει σχεδὸν σταθερὴ διασπορὰ σ' ὅλη τὴν περιοχή τοῦ φάσματος. Ἐτσι μιὰ σχισμὴ ἐξόδου σταθεροῦ εὗρους διαχωρίζει ζώνη ἀκτινοβολίας μέ σταθερὸ φασματικὸ εὖρος. Ἀντίθετα ἓνας μονοχρωμάτορας πρίσματος ἀναλύει τὸ φῶς μέ γωνιακὴ διασπορά, πού ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν περιοχή μήκους κύματος. Τὰ μεγάλα μῆκη κύματος βρίσκονται πιὸ συμπυκνωμένα ἀπ' ὅτι τὰ μικρά. Στήν τελευταία περίπτωση τὸ φασματικὸ εὖρος σχισμῆς δὲν θὰ εἶναι σταθερὸ, ἀλλὰ θὰ καθορίζεται ἀπὸ πίνακες ἢ διαγράμματα, πού συνοδεύουν τὸ ὄργανο. Ἡ γραφικὴ παράσταση τῆς διασπορᾶς σὲ συνάρτηση μέ τὸ μῆκος κύματος λέγεται καμπύλη διασπορᾶς τοῦ μονοχρωμάτορα (dispersion curve). Τὸ σχῆμα 127 δίνει τὴν ἐξάρτηση αὐτὴ γιὰ μιὰ σειρά φασματοφωτομέτρων.

Τὸ φασματοφωτόμετρο τύπου TECHTRON 635 χρησιμοποιεῖ φράγμα ὡς διασπείρον στοιχεῖο, τὸ CARY 118 ἔχει δύο πρίσματα καὶ τὸ CARY 14 ἢ 17 ἔχει συνδυασμὸ πρίσματος-φράγματος.

Τὸ γεωμετρικὸ σχῆμα τῶν ἀκμῶν στὶς σχισμὲς τοῦ μονοχρωμάτορα καὶ τὰ διάφορα σφάλματα ἢ ἀποκλίσεις τῶν ὀπτικῶν τμημάτων ἔχουν σάν ἀποτέλεσμα τὴν ἐξάρτηση τοῦ φασματικοῦ εὗρους τῆς σχισμῆς ἐκτὸς ἀπὸ τὰ χαρακτηριστικὰ διασπορᾶς τοῦ πρίσματος ἢ φράγματος καὶ ἀπὸ ἄλλους παράγοντες. Οἱ σπουδαιότεροι ἀπ' αὐτοῦς εἶναι: α) Μὴ σύμπτωση εἰδώλων τῶν σχισμῶν λόγω παραμορφώσεων. Ὄταν χρησιμοποιοῦνται σχισμὲς μεγάλου σχετικὰ ὕψους, τὸ διασπείρον στοιχεῖο, οἱ φακοὶ καὶ τὰ κάτοπτρα προκαλοῦν καμπύλωση στὸ εἶδωλο τῆς σχισμῆς εἰσόδου μέ ἀποτέλεσμα νά





Σχ. 127. Καμπύλη διασποράς για σταθερό μηχανικό πλάτος σχισμής. Το γινόμενο της διασποράς και του μηχανικού πλάτους της σχισμής σε mm δίνει την τιμή του φασματικού εύρους της σχισμής (ή κλίμακα μ.κ. αλλάζει μετά τα 1.000 nm).

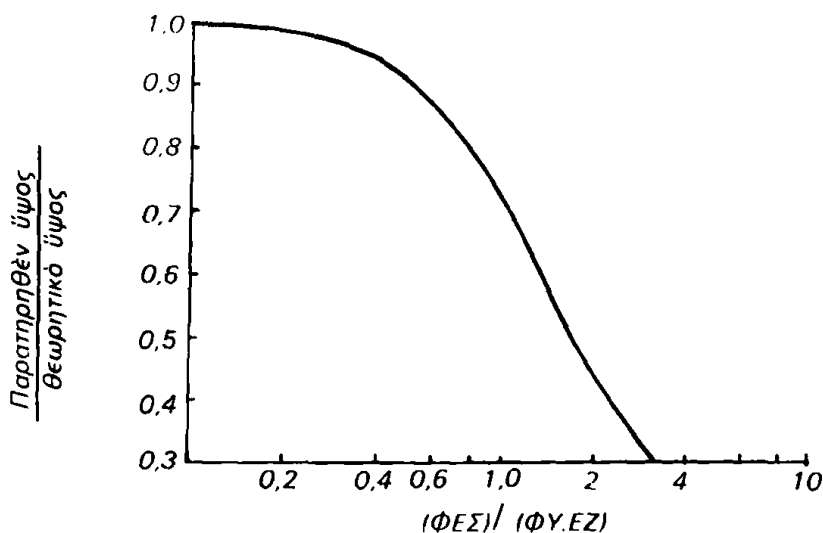
μην υπάρχει έπικάλυψη 100% των δύο σχισμών. Το ελάττωμα αυτό, που έχει σαν συνέπεια την πλάτυνση της φασματικής ζώνης, διορθώνεται με μηχανική καμπύλωση και των δύο σχισμών έτσι, ώστε μετά την παραμόρφωσή τους από το οπτικό σύστημα να έπικαλύπτονται. 2) Φαινόμενα παραθλάσεως. Τα φαινόμενα αυτά μεγαλώνουν το φασματικό εύρος σχισμής, όπως είδαμε στην σελ. 205. Το σφάλμα αυτό εξαρτάται από το μήκος κύματος και είναι σχετικά μικρό.

Αν συμβολίσουμε το σφάλμα καμπυλότητας σχισμών με (ΣΚΣ) και το σφάλμα παραθλάσεως με (ΣΠ), τότε το συνολικό φασματικό εύρος σχισμής (ΦΕΣ) θα είναι:

$$(\Phi \epsilon \Sigma) = (L \times S) + (\Sigma \text{Κ}\Sigma) + (\Sigma \text{Π}) \quad (158)$$

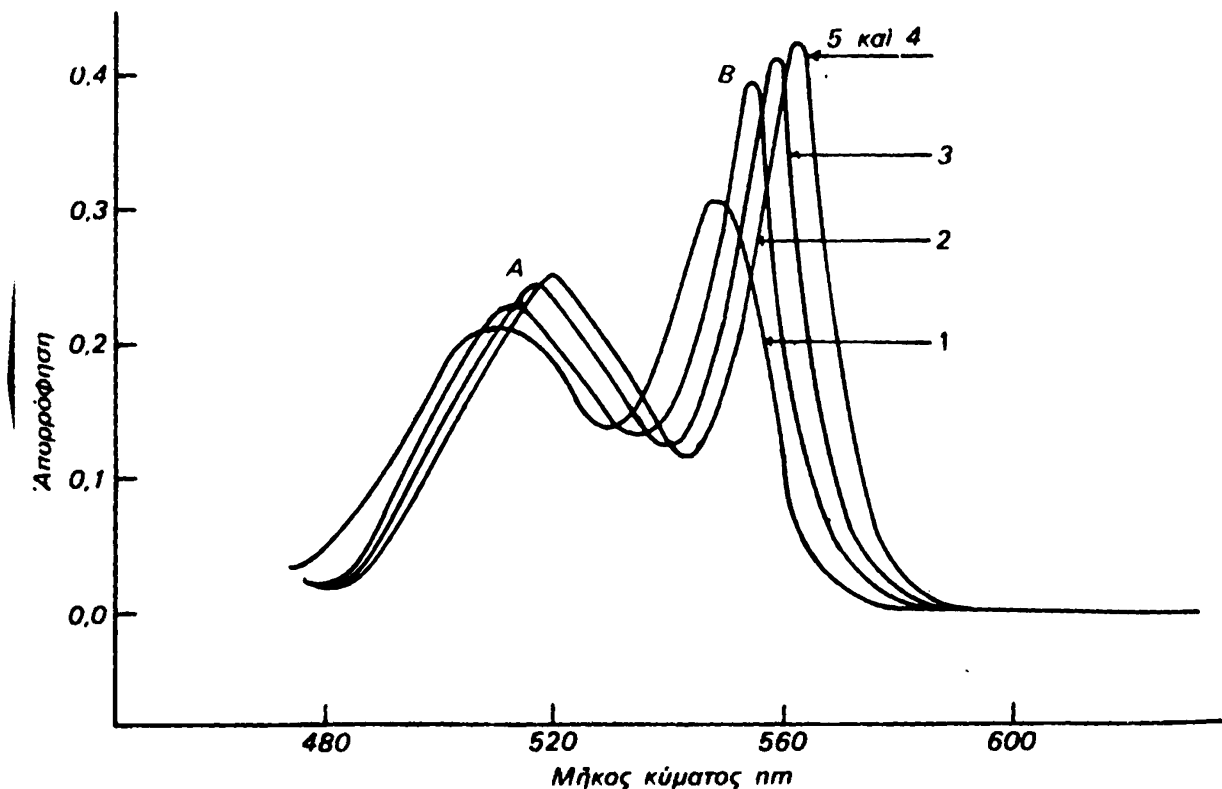
Π.χ. για το φασματοφωτόμετρο CARY 118, στα 500 nm και για σχισμή $S = 0,1 \text{ mm}$ βρίσκουμε από το σχήμα 127 $L \times S = 20 \text{ (nm/mm)} \times 0,1 \text{ mm} = 2,0 \text{ nm}$. Η συμμετοχή στο φασματικό εύρος σχισμής των πιο πάνω σφαλμάτων είναι $(\Sigma \text{Κ}\Sigma) = 0,02 \text{ nm}$ και $(\Sigma \text{Π}) = 0,025$. Το συνολικό φασματικό εύρος σχισμής θα είναι $(\Phi \epsilon \Sigma) = 2,0 + 0,02 + 0,025 = 2,045 \text{ nm}$.

Σε κάθε φασματική ζώνη του μετρουμένου φάσματος απορροφήσεως ή έκπομπής υπάρχει επίσης ένα μέγεθος, το οποίο υπαγορεύει το άνοιγμα της σχισμής. Το μέγεθος αυτό είναι το φυσικό εύρος ζώνης (ΦΥ.ΕΖ). Σ' όλες τις μετρήσεις πρέπει το άνοιγμα της σχισμής να είναι τέτοιο, ώστε το φασματικό εύρος σχισμής (ΦΕΣ), να είναι πολύ μικρότερο του φυσικού εύρους ζώνης (ΦΥ.ΕΖ) του φάσματος. Το σχήμα 128 δείχνει την εξάρτηση του σχετικού ύψους μιᾶς κορυφῆς φάσματος απορροφήσεως συναρτήσεως του λόγου (ΦΕΣ)/(ΦΥ.ΕΖ). Όπως φαίνεται από το σχήμα, όταν το φασματικό εύρος σχισμής είναι το 1/10 τῆς φυσικῆς φασματικῆς ζώνης, ἡ διαφορά από τὸ ἀληθές ὕψος εἶναι σχεδὸν μηδέν (<0,5%).



Σχ. 128. Ἐπίδραση τοῦ σχετικοῦ φασματικοῦ εὗρους ζώνης στὸ μέγιστο κορυφῆς μιᾶς ζώνης φάσματος ἀπορροφήσεως.

5. Ἡ Δυνατότητα Ἐπιλογῆς Ταχύτητας Σαρώσεως τοῦ Φάσματος. Ἡ ταχύτητα σαρώσεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴ μορφή τοῦ φάσματος καὶ ἀπὸ τὰ φυσικὰ εὗρη τῶν διαφόρων κορυφῶν τοῦ φάσματος. Ἡ ἐπίδραση τῆς ταχύτητος σαρώσεως στὴν ποιότητα καὶ πιστότητα ἑνὸς φάσματος φαίνεται στὸ σχήμα 129. Ἡ ταχύτητα σαρώσεως σ' ἓναν μονοχρωμάτορα ἐκφράζεται συνήθως σὲ nm/sec. Αὐξηση τῆς ταχύτητος σαρώσεως συνεπάγεται τὰ ἑξῆς τρία σφάλματα: α) Διεύρυνση τῶν ζωνῶν τοῦ φάσματος, δηλ. αὐξηση τοῦ ἡμιεὗρους ζώνης. β) Ἐλάττωση τοῦ μέγιστου ἀπορροφήσεως τῶν κορυφῶν καὶ γ) Μετατόπιση τοῦ μέγιστου τῶν κορυφῶν πρὸς μικρότερα μήκη κύματος. Ὁ γενικὸς κᾶνονας γιὰ τὴν χρησιμοποίηση σωστῆς ταχύτητος σαρώσεως κατὰ τὴν λήψη ἑνὸς φάσματος εἶναι, ὅτι ἡ ταχύτητα σαρώσεως (nm/sec) δὲν πρέπει νὰ εἶναι μεγαλύτερη ἀπὸ τὸ 1/10 τοῦ φυσικοῦ εὗρους τῆς ζώνης σ' ἓνα δευτερόλεπτο.



Σχ. 129. Επίδραση της ταχύτητας σαρώσεως στην πιστότητα ενός φάσματος με δύο κορυφές A και B

Έπειδή με την αύξηση της ταχύτητας σαρώσεως εξοικονομούμε σε πολλές περιπτώσεις χρόνο χωρίς μεγάλες απώλειες σε πιστότητα του φάσματος και έπειδή σ' ώρισμένες έρευνητικές εργασίες (ποιοτική παρακολούθηση διαφόρων σωματιδίων στις κινητικές μεθόδους) ή μεγάλη ταχύτητα σαρώσεως είναι χρήσιμη, θά πρέπει ένας μονοχρωμάτορας νά διαθέτει την δυνατότητα έπιλογής της.

6. Η Παράσιτη Άκτινοβολία. «Παράσιτη άκτινοβολία» ένδς μονοχρωμάτορα (Stray light) είναι ο λόγος της έντάσεως της φωτεινής άκτινοβολίας όλων των μηκών κύματος, που βρίσκονται έξω από τó μήκος κύματος έπιλογής στην κλίμακα του μονοχρωμάτορα, πρós την ένταση που έχει ή δέσμη του έπιλεγέντος μήκους κύματος λ και φθάνει στην σχισμή έξόδου. Ο λόγος των έντάσεων αυτών συμβολίζεται με τó γράμμα S. Η παράσιτη άκτινοβολία έχει τις εξής πηγές προελεύσεως: 1) Άκτινοβολία προερχόμενη από ανάκλαση ή διάχυση πάνω στην έπιφάνεια του διασπειροντος στοιχείου. 2) Άκτινοβολία που διαχέεται, ανάκλάται ή παραθλάται πάνω στις άκμές των σχισμών. 3) Άκτινοβολία που προέρχεται από ανάκλαση πάνω στις έσωτερικές έπιφάνειες του μονοχρωμάτορα και που κατορθώνει νά φθάσει την σχισμή έξόδου. 4) Άκτινοβολία που προέρχεται ά-

πὸ διαχύσεις πάνω στὰ διάφορα σωματίδια ἢ κόνεις, πού αἰωροῦνται στὸ χῶρο τοῦ μονοχρωμάτορα καὶ πάνω στὶς ἀνώμαλες ἢ κατεστραμμένες ἐπιφάνειες τῶν διαφόρων ὀπτικῶν τμημάτων του. 5) Ἀπὸ πιθανὴ κακὴ ὀπτικὴ στεγανότητα τοῦ μονοχρωμάτορα. Τὸ φάσμα τῆς παράσιτης ἀκτινοβολίας εἶναι συνεχές. Στὴν παράσιτη ἀκτινοβολία τῆς πιδὸ πάνω προελεύσεως πρέπει νὰ προστεθεῖ καὶ ἓνα ποσοστὸ, πού προέρχεται ἀπὸ φάσματα ἀνωτέρας τάξεως καὶ ἀπὸ φαινόμενα παραθλάσεως Fraunhofer στὶς ἀκμές τῶν σχισμῶν (σελίς 205).

Ἡ παράσιτη ἀκτινοβολία προκαλεῖ ἀρνητικὲς ἀποκλίσεις στὸ νόμο τοῦ Beer. Τὸ σχετικὸ μέγεθος αὐτῶν τῶν ἀποκλίσεων εἶναι ἓνα μέτρο τοῦ ποσοῦ τῆς παράσιτης ἀκτινοβολίας, πού φθάνει στὸν ἀνιχνευτὴ. Ἡ ἐπίδραση τοῦ % ποσοστοῦ τῆς παράσιτης ἀκτινοβολίας στὸν νόμο τοῦ Beer φαίνεται στὸ σχῆμα 130. Τὸ φωτομετρικὸ σφάλμα E , πού συνεπάγεται ἡ παράσιτη ἀκτινοβολία, ὑπολογίζεται ἀπὸ τὴν ἐξίσωση:

$$E = 100 \times \frac{(A_0 - A)}{A_0} \quad (159)$$

ὅπου A ἡ παρατηρουμένη (μετρούμενη) ἀπορρόφηση τοῦ δείγματος καὶ A_0 ἡ ἀληθὴς (γιὰ παράσιτη ἀκτινοβολία 0%). Ἡ καμπύλη τοῦ σχήματος 130 εἶναι ἡ γραφικὴ παράσταση τῆς σχέσεως:

$$A = \log \frac{1 + S}{10^{-A_0} + S} = \log \frac{1 + S}{T_0 + S} \quad (160)$$

ὅπου T_0 εἶναι ἡ θεωρητικὴ διαπερατότητα τοῦ δείγματος ($T_0 = 10^{-A_0} = 10^{-\epsilon bc}$). Ἡ % παράσιτη ἀκτινοβολία $S \times 100$ ὑπολογίζεται ἀπὸ τὴ σχέση:

$$\% \text{ παράσιτη ἀκτινοβολία} = 100 \cdot S = \frac{1 - 10^{-(A_0 - A)}}{10^{-(A_0 - A)} - 10^{-A_0}} \times 100 \quad (161)$$

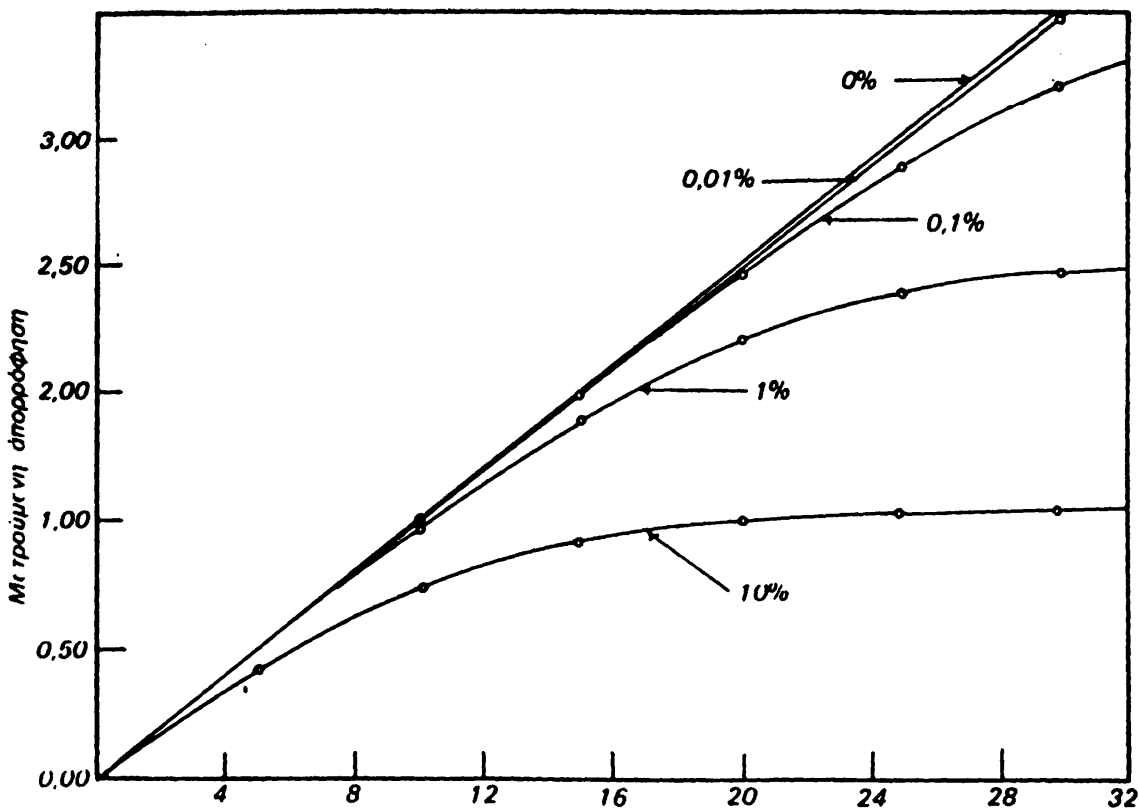
Ἡ σχέση (161) χρησιμοποιεῖται γιὰ τὴν πειραματικὴ μέτρηση τῆς παράσιτης ἀκτινοβολίας.

Παράδειγμα: Ἡ παράσιτη ἀκτινοβολία πού φθάνει στὸν ἀνιχνευτὴ εἶναι $S = 0,0125$ ἢ 1,25%. Ἡ θεωρητικὴ τιμὴ διαπερατότητος δείγματος εἶναι $T_0 = 0,2$ ($T\% = 20$). Σύμφωνα μὲ τὴ σχέση (160) ἡ πειραματικὰ μετρούμενη ἀπορρόφηση θὰ εἶναι:

$$A = \log \frac{1 + 0,0125}{0,2 + 0,0125} = 0,678$$

$$\text{Ἡ } A_0 = \log \frac{1}{T_0} = \log \frac{1}{0,2} = \log 5 = 0,699$$





Σχ. 130. Επίδραση της παράσιτης ακτινοβολίας στον νόμο του Beer. Οι καμπύλες που έχουν υπολογισθεί θεωρητικά δείχνουν τις αρνητικές αποκλίσεις για διάφορα ποσοστά παράσιτης ακτινοβολίας.

Το % φωτομετρικό σφάλμα είναι:

$$E = 100 \times \frac{(0,699 - 0,678)}{0,699} \approx 3\%$$

Το φωτομετρικό σφάλμα, λόγω παράσιτης ακτινοβολίας, αυξάνεται με αύξηση της απορροφήσεως του μετρούμενου δείγματος. Αυτό είναι φανερό, διότι η απόλυτη τιμή της παράσιτης ακτινοβολίας, που φθάνει στον ανιχνευτή, είναι ανεξάρτητη της απορροφήσεως του δείγματος (ή ελάχιστα μεταβαλλόμενη). Η σχετική της τιμή θα είναι μικρή για μικρές απορροφήσεις (μεγάλη διαπερατότητα) και μεγάλη για μεγάλες απορροφήσεις (μικρή διαπερατότητα).

Για τη διόρθωση του σφάλματος παράσιτης ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές. Μία απ' αυτές (άρκετα δαπανηρή) είναι η χρησιμοποίηση δύο μονοχρωμάτων στη σειρά ή δύο αναλυτικών στοιχείων στον ίδιο μονοχρωμάτορα (π.χ. φωσματοφωτόμετρο CARY 14 ή 17,

BECKMAN IR—9 κ.ά.). Ἡ παράσιτη ἀκτινοβολία στὴν περίπτωση αὐτὴ περιορίζεται στὴν τετραγωνικὴ ρίζα τῆς παράσιτης ἀκτινοβολίας, ποὺ ἀντιστοιχεῖ στὴν περίπτωση, ποὺ χρησιμοποιοῦμε ἓνα μονοχρωμάτορα. Ἐνας σχετικὰ φθηνὸς τρόπος μειώσεως τοῦ σφάλματος ἀπὸ τὴν παράσιτη ἀκτινοβολία εἶναι ἡ χρησιμοποίηση ὀπτικῶν φίλτρων. Τὰ φίλτρα αὐτὰ τοποθετοῦνται στὴ σχισμὴ εἰσόδου ἢ στὴ σχισμὴ ἐξόδου τοῦ μονοχρωμάτορα. Στὴν πρώτη περίπτωση τὰ φίλτρα ἀποκόπτουν μεγάλη περιοχὴ τοῦ ἀρχικοῦ φάσματος, ποὺ δὲν ἐνδιαφέρει γιὰ τὴν μέτρηση καὶ εἶναι ὑποψήφιο νὰ δώσει παράσιτη ἀκτινοβολία, ἐνῶ στὴν δευτέρη περίπτωση ἀφήνουν νὰ περάσει μιὰ στενὴ ζώνη, ποὺ περιέχει καὶ τὸ ἐπιλεγέν μήκος κύματος καὶ ἀποκόπτουν τὴν παράσιτη ἀκτινοβολία. Τὰ σφάλματα παράσιτης ἀκτινοβολίας εἶναι πολὺ μεγάλα, ὅταν μετροῦμε κοντὰ στὰ ὅρια τῆς χρήσιμης περιοχῆς μήκους κύματος τοῦ φασματοφωτομέτρου.

δ. Βαθμονομήσεις Μονοχρωματόρων

Στοὺς μονοχρωμάτορες ἡ ἐπιλογή μήκους κύματος γίνεται μὲ μιὰ κλίμακα, ἡ ὁποία συνῶεται μὲ τὸ μηχανικὸ ἢ ἠλεκτρομηχανικὸ σύστημα ἐπιλογῆς. Ἐπίσης οἱ σχισμὲς εἰσόδου καὶ ἐξόδου μπορεῖ νὰ εἶναι σταθεροῦ ἢ μεταβλητοῦ ἀνοίγματος, ἐλεγχομένου μὲ αὐτόματο ἠλεκτρομηχανικὸ σύστημα.

Ὁ ἔλεγχος τῆς ὀρθῆς λειτουργίας τῶν μηχανισμῶν αὐτῶν καὶ τῆς βαθμονομήσεως τῶν κλιμάκων πρέπει νὰ γίνεται ἀπὸ τὸν χειριστὴ τοῦ ὀργάνου κατὰ χρονικὰ διαστήματα.

1. Βαθμονόμηση τῆς κλίμακος ἐπιλογῆς μήκους κύματος. Ὁ ἔλεγχος καὶ ἡ βαθμονόμηση τῆς κλίμακος μήκους κύματος ἐνὸς μονοχρωμάτορα γίνεται μὲ στενὲς φασματικὲς γραμμὲς προτύπων πηγῶν, τῶν ὁποίων τὸ μήκος κύματος γνωρίζουμε ἀκριβῶς. Στὴν ὀρατὴ καὶ ὑπεριώδη περιοχὴ οἱ καλύτερες πηγὲς γιὰ τὸν ἔλεγχο τῆς βαθμονομήσεως τῆς κλίμακος εἶναι διάφορες λυχνίες ἐκκενώσεως ἀερίων σὲ χαμηλὲς πιέσεις καὶ μεγάλης σταθερότητος (π.χ. λάμπα Hg). Σχετικὰ καθαρὲς γραμμὲς καὶ μὲ ἱκανοποιητικὲς ἐντάσεις παίρνουμε καὶ μὲ λάμπες κοίλης καθόδου (σελ. 160) τῶν στοιχείων Cd, Zn, He, Ne, Rb κ.λπ. Μὲ τὶς λάμπες αὐτὲς ἐλέγχουμε τὴ βαθμονόμηση γιὰ τὴν περιοχὴ 194–233 nm. Γιὰ τὴν ἴδια περιοχὴ ἡ βαθμονόμηση μπορεῖ νὰ γίνῃ καὶ μὲ ὑάλινα ἐγχρωμα φίλτρα, ποὺ περιέχουν ὀξειδία σπανίων γαιῶν. Τὸ φίλτρο Χολμίου (Ho) π.χ. δίνει 8 στενὲς ζώνες ἀπορροφήσεως, ποὺ ἐπεκτείνονται σ' ὀλόκληρὴ τὴν ὀρατὴ καὶ ὑπεριώδη περιοχὴ. Σὲ φασματομέτρα ὀρατοῦ-ὑπεριώδους, ποὺ διαθέτουν πηγὴ ὑδρογόνου ἢ δευτερίου, μπορεῖ νὰ χρησιμοποιηθεῖ γιὰ βαθμονόμηση ἡ γραμμὴ 656,3 nm, ποὺ βρίσκεται ἔξω ἀπὸ τὴν περιοχὴ ἐκπομπῆς τοῦ συνεχοῦς φάσματος τῶν πηγῶν αὐτῶν (βλέπε καὶ σελ. 151). Γιὰ τὴν περιοχὴ IR χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης διάφορες γραμμὲς Hg (μέχρι 2,3 μm) ἢ καὶ γραμμὲς ἀ-



πορροφήσεως διαφόρων αερίων, όπως H_2O , CO_2 , NH_3 (περιοχή μέχρι 40 μm).

Πολλοί κατασκευαστές συνοδεύουν τα φασματοφωτόμετρα IR με φιλμ πολυστιρενίου, που δείχνει πολλές στενές κορυφές απορροφήσεως στην υπέρυθρη περιοχή. Ο πίνακας που ακολουθεί δείχνει μια σειρά καταλλήλων φασματικών γραμμών σε \AA (με ακρίβεια ενός δεκαδικού ψηφίου), οι οποίες καλύπτουν σχεδόν ολόκληρη την υπεριώδη και ορατή περιοχή.

Πίνακας: Φασματικές γραμμές για τον έλεγχο της κλίμακος μήκους κύματος ενός μονοχρωμάτορα.

Hg	Ne	He	H_2 / D_2	Cd
1.942,3	5.330,8	3.888,6	4.101,7	2.677,6
2.301,1	5.852,5	4.741,5	4.340,5	3.261,1
2.378,3	6.143,1	4.921,9	4.861,3	3.610,5
2.446,9	6.402,2		6.562,8	4.799,5
2.752,8	6.929,5		4.859,9	5.085,0
2.803,5	7.245,2		(D_2)	6.438,5
3.125,7			6.561,0	7.346,2
4.046,6			(D_2)	
4.358,4				
5.790,7				

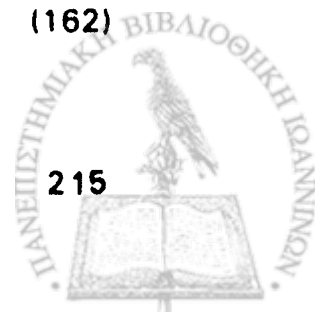
2. Βαθμονόμηση της κλίμακος επιλογής πλάτους της σχισμής. Για την βαθμονόμηση αυτή είναι απαραίτητη η χρήση αυστηρά μονοχρωματικής πηγής. Οι Laser Xe-Ne ή Ar μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σκοπό αυτό. Η οπτική διάταξη δείχνεται στο σχήμα 131.

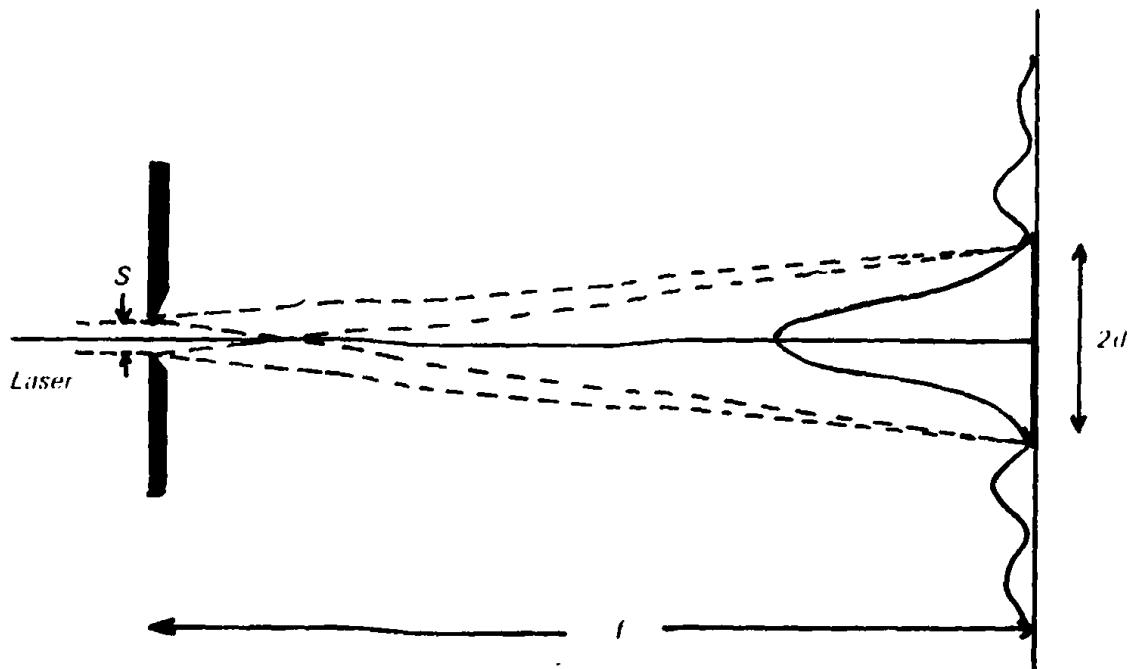
Τοποθετούμε μία λευκή επιφάνεια πλάτους $2d$ σε απόσταση f από τη σχισμή και την πηγή Laser, όπως φαίνεται στο σχήμα 131 και κλίνουμε έντελώς την σχισμή. Μετά ανοίγουμε προσεκτικά σιγά-σιγά την σχισμή χρησιμοποιώντας το κουμπι άλλαγής θέσεως της κλίμακος και παρατηρούμε την λευκή επιφάνεια. Το άνοιγμα της σχισμής συνεχίζεται μέχρις ότου η λευκή επιφάνεια καλυφθεί από τη ζώνη πρώτης τάξεως του φάσματος παραθλάσεως, όπως φαίνεται στο σχήμα.

Στο σημείο αυτό διαβάζουμε την ένδειξη στην κλίμακα επιλογής της σχισμής. Αν S είναι το μηχανικό πλάτος της σχισμής (mm) και λ το μήκος κύματος της μονοχρωματικής ακτινοβολίας, τότε θα ισχύει η σχέση:

$$d = f \cdot \frac{\lambda}{S}$$

(162)





Σχ. 131. Οπτική διάταξη για τη βαθμονόμηση τῆς κλίμακας ἐπιλογῆς τῆς σχισμῆς.

Γιὰ $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ (Laser He-Ne), $f = 150 \text{ mm}$, $2d = 30 \text{ mm}$ βρίσκουμε:

$$S = 150 \times \frac{6.328 \times 10^{-7}}{15} = 6.328 \times 10^{-6} \text{ mm}$$

$$\text{ἢ } S \approx 6,33 \mu$$

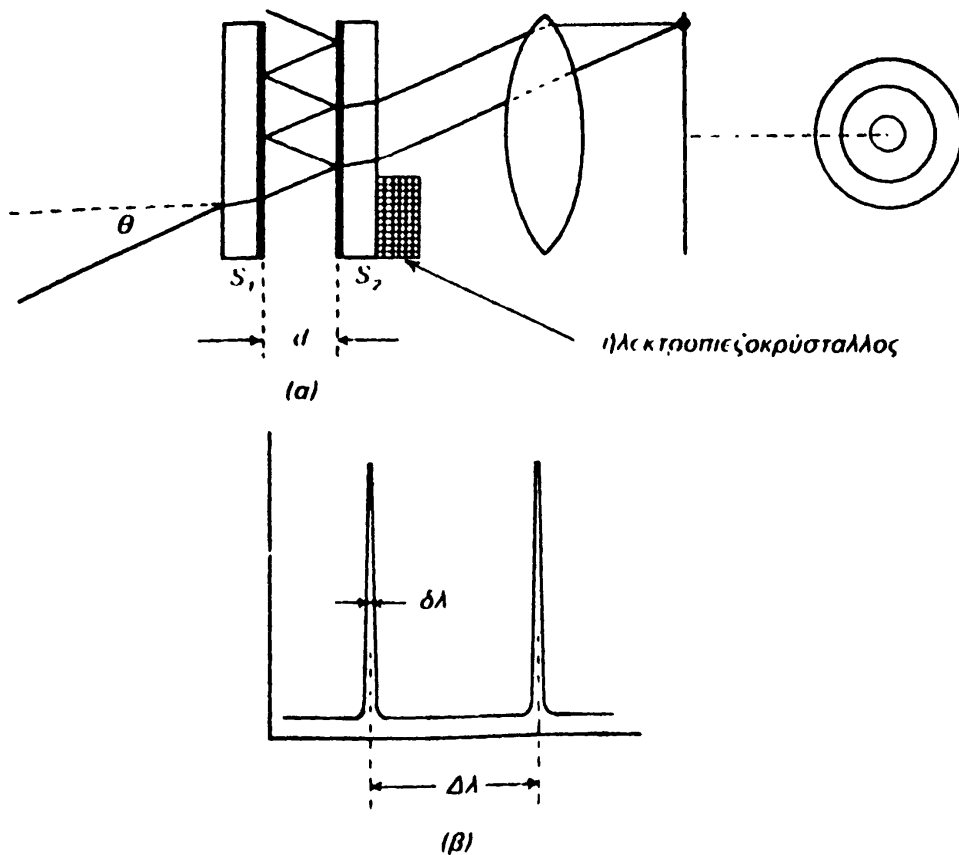
Τὸ ἀποτέλεσμα $6,33 \mu$ πρέπει νὰ συμφωνεῖ μετὰ τὴν ἔνδειξη στὴν κλίμακα ἐπιλογῆς.

ε. Συμβολόμετρο Fabry-Perot

Τὸ συμβολόμετρο Fabry-Perot (F.P) στηρίζεται στὴν ἴδια ἀρχὴ λειτουργίας τῶν φίλτρων συμβολῆς, δηλ. στὴν συμβολὴ ποὺ παθαίνουν ἀκτίνες μετὰ ἀπὸ πολλαπλὲς ἀνακλάσεις μετὰξὺ δύο παραλλήλων πλακῶν μετὰ ὑψηλὲς τιμὲς ἀνακλαστικότητος. Οἱ πλάκες αὐτὲς στὴν περίπτωσι τοῦ συμβολομέτρου F.P χωρίζονται μετὰ ἀέρα. Στὸ εἶδωλο ποὺ παράγεται στὴν ἐξοδὸ ἐνὸς τέτοιου στοιχείου, μποροῦν νὰ ἐμφανισθοῦν ὅλες οἱ κορυφὲς ἐνὸς πολυπλόκου φάσματος, ὅταν μεταβληθεῖ συνεχῶς ἡ ἀπόστασι τῶν δύο πλακῶν.

Τὰ πλεονεκτήματα ἐνὸς τέτοιου διασπείροντος στοιχείου εἶναι προφανῆ: Ἄν ὑπάρχουν οἱ προϋποθέσεις αὐστηροῦ καθορισμοῦ τῶν ὀπτικῶν παραμέτρων, ὅπως ἡ παραλληλότητι καὶ ἡ μεγάλη ἀνακλαστικότητι τῶν πλα-





Σχ 132 Αρχή λειτουργίας συμβολομέτρου Fabry-Perot: (α) Σχηματική πορεία ακτίνων (β) όρισμός ελεύθερης φασματικής περιοχής $\Delta\lambda$ και ήμιεύρους $\delta\lambda$.

κων, μπορεί νά γίνει λεπτομερής σάρωση ενός φάσματος μέ μιá σταθερή και συνεχή μεταβολή τής απόστάσεως d .

Τό συμβολόμετρο F.P. δείχνεται στό σχήμα 132α. Αποτελείται άπό δύο ήμιπερατές έπαργυρωμένες ύάλινες πλάκες S_1 και S_2 , πού περικλείουν ένα στρώμα άερα πάχους d . Λόγω τής πολύ ύψηλής ανάκλαστικότητας τών πλακών κάθε είσερχόμενη δέσμη ανάκλāται πολλές φορές (μέχρι 60) και διασπāται σέ αντίστοιχο άριθμό παραλλήλων δεσμών. Οί δέσμες αυτές συμβάλλουν ένισχυτικά ή καταστροφικά και άπομένει εκείνη ή άκτινοβολία, γιά τήν όποία ίσχύει ή σχέση:

$$m \cdot \lambda = 2d n \text{ συν}\theta \quad (163)$$

όπου θ είναι ή γωνία προσπίψεως, n ό δείκτης διαθλάσεως του άερος, d ή απόσταση τών πλακών και m ή φασματική τάξη. Άπό τή σχέση (163) είναι φανερό, ότι μπορεί νά γίνει ή σάρωση του φάσματος τής προσπίπτουσας δέσμης, άν μεταβληθῆ μέ σταθερή ταχύτητα και συνεχώς ή απόσταση d μ' έναν άκριβή μηχανισμό. Τό σχήμα 132β δείχνει τό διαχωρισμό δύο κο-

ρυφῶν, πού ἔχουν ἀπόσταση $\Delta\lambda$. Τὸ ἡμιεῦρος τῶν κορυφῶν εἶναι $\delta\lambda$ καὶ ἔχει σχέση μετὰ τὴν διακριτικὴ δύναμη τοῦ συμβολομέτρου F.P. Ἡ ἀπόσταση $\Delta\lambda$ τῶν δύο κορυφῶν ὀνομάζεται ἐλεύθερη φασματικὴ περιοχὴ καὶ γιὰ $\theta \ll 90^\circ$ δίνεται ἀπὸ τὴν σχέση:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2d} \quad (164)$$

Λόγω τῆς μεγάλης ἀνακλαστικότητος τῶν ἐπιφανειῶν ἡ φασματικὴ τάξη m μπορεῖ νὰ πάρει ὑψηλὰς τιμὰς 50-60. Αὐτὸ ἀντανაკλᾷ σ' ἓνα χαρακτηριστικὸ ποιοτικὸς τοῦ συμβολομέτρου, πού λέγεται Finesse (F). Ἡ Finesse ὀρίζεται ὡς ὁ λόγος τῆς ἐλεύθερης φασματικῆς περιοχῆς $\Delta\lambda$ πρὸς τὸ ἡμιεῦρος $\delta\lambda$ μιᾶς κορυφῆς (σχῆμα 132β).

$$F = \frac{\Delta\lambda}{\delta\lambda} \quad (165)$$

Ἡ Finesse γιὰ ἓνα ἰδανικὸ συμβολόμετρο F.P. ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν ἀνακλαστικὴν ἰκανότητα R τῶν πλακῶν S_1 καὶ S_2 καὶ δίνεται ἀπὸ τὴν σχέση:

$$F = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (166)$$

ὅπου R εἶναι ἡ ἀνακλαστικότης τῶν ἐπιφανειῶν. Γιὰ $R = 0,97$ (97%) ἡ τιμὴ τῆς F εἶναι περίπου 100. Στὴν πράξη οἱ τιμὲς τῆς F εἶναι μικρότερες λόγω ἀνωμαλιῶν πάνω στὶς ἀνακλαστικὰς ἐπιφάνειες καὶ ἄλλων σφαλμάτων, πού ὀφείλονται στὴν μὴ αὐστηρὴ παραλληλόλητα τῶν ἐπιφανειῶν καὶ στὸν μηχανισμό σαρώσεως.

Ἡ σάρωση φάσματος μετὰ συμβολόμετρο F.P. γίνεται ἢ μετὰ συνεχὴ μεταβολὴ τῆς ἀποστάσεως d μετὰ τὴν ἀπομάκρυνση τῆς μιᾶς πλάκας ἢ μετὰ συνεχὴ μεταβολὴ τοῦ δείκτου διαθλάσεως τοῦ ἀερίου στρώματος μετὰ μεταβολὴ τῆς πιέσεως. Στὰ τελευταῖου τύπου συμβολόμετρα ἡ συνεχὴς μεταβολὴ τῆς ἀποστάσεως d γίνεται μετὰ τοποθέτηση τῆς μιᾶς ἐπιφάνειας S_2 σ' ἓνα ἠλεκτροπιεζοκρυστάλλο, ὁ ὁποῖος τροφοδοτεῖται μετὰ μιᾶς πριονωτῆς τάσεως, πού μεταβάλλεται ἀπὸ 250-400V ἀνάλογα μετὰ τὴν περιοχὴ γραμμικῆς λειτουργίας τοῦ ἠλεκτροπιεζοκρυστάλλου. Ἡ περίοδος τῆς πριονωτῆς τάσεως εἶναι περίπου 30 min (βλέπε σελ. 126).

Λόγω τῆς μεγάλης διακριτικῆς ἰκανότητος ἐνὸς τέτοιου συστήματος ἀναλύσεως φασμάτων μποροῦν νὰ διακριθοῦν κορυφές, πού βρίσκονται σὲ ἀπόσταση χιλιοστῶν τοῦ Ångstrom. Π.χ. γιὰ διακριτικὴ δύναμη $A = 10^6$ καὶ μέτρηση στὰ 4000 Å, μποροῦμε νὰ διακρίνουμε γραμμές, πού βρίσκονται δεξιὰ ἢ ἀριστερὰ ἀπὸ τὴν κεντρικὴ γραμμὴ $\lambda_0 = 4000 \text{ Å}$, $\pm 0,004 \text{ Å}$. Γιὰ τιμὴ Finesse $F = 100$ θὰ εἶχαμε $\Delta\lambda = 100 \times 0,004/2 = 0,2 \text{ Å}$, δηλ. ἡ ἐλεύθερη φασματικὴ περιοχὴ εἶναι μόνον 0,2 Å. Αὐτὸ σημαίνει, ὅτι γιὰ τὴν ἀξιοποίηση τῆς ὑψηλῆς διακριτικῆς ἰκανότητος ἐνὸς συμβολομέτρου F.P.



χρειάζεται μιὰ προηγούμενη χονδρική ἀνάλυση τοῦ φάσματος μέ ἓνα ὀπτικό φράγμα.

Ἡ διακριτική δύναμη τοῦ συμβολομέτρου F.P., ὅταν ληφθῆ ὑπὲρ ὀψη καὶ ἡ Finesse, δίνεται ἀπὸ τὴν σχέση:

$$A = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{2d}{\lambda} \cdot F \quad (167)$$

Π.χ. γιὰ $d = 1 \text{ cm}$ $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ καὶ Finesse $F = 40$ ἡ σχέση (167) δίνει $A = (2 \times 1 \times 40) / (5000 \times 10^8) = 1,6 \times 10^6$.

Τὸ συμβολόμετρο F.P. χρησιμοποιεῖται σὲ νέους κλάδους φασματοσκοπίας, ὅπως εἶναι ἡ φασματοσκοπία συμβολῆς (Interference Spectroscopy), ἰδιαίτερα στὴν περιοχή I.R. καὶ Raman καὶ ἡ φασματοσκοπία Brillouin.

VI. 2Δ. Διαμέρισμα Κυψελίδων

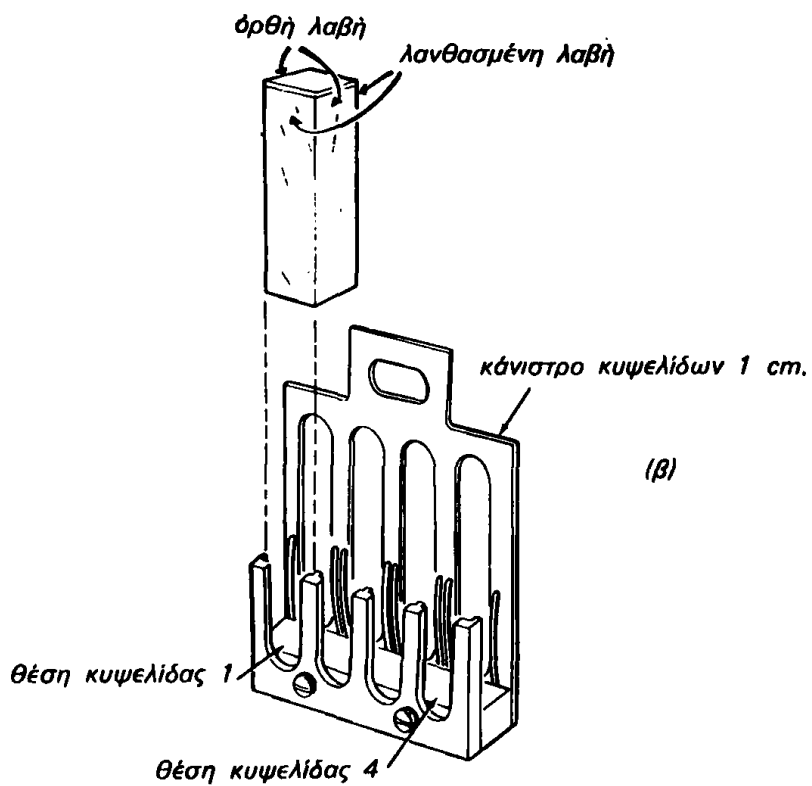
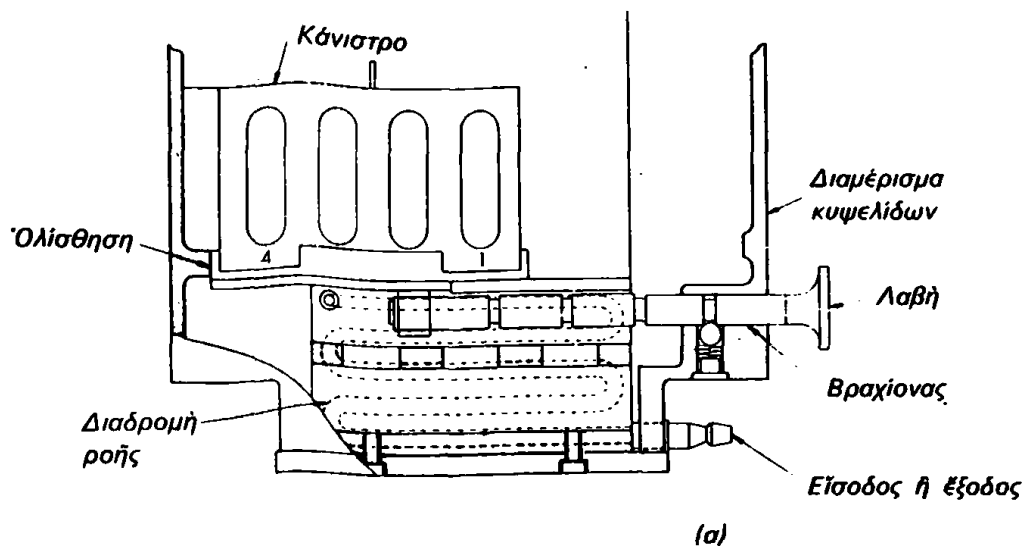
α. Γενικότητες

Τὸ Διαμέρισμα Κυψελίδων (Cell Compartment) εἶναι ὁ χῶρος, ὅπου τοποθετοῦμε τὸ δείγμα, ποῦ πρόκειται νὰ μετρηθεῖ, εἴτε αὐτὸ εἶναι στερεὸ εἴτε ὑγρὸ ἢ ἀέριο. Ἡ κατασκευή τοῦ τμήματος αὐτοῦ σ' ἓνα φασματοφωτόμετρο διαφέρει, ἀνάλογα μέ τὸν ἐπίδιωκόμενο σκοπὸ καὶ τὴν φασματική περιοχή, ποῦ καλύπτει τὸ φασματοφωτόμετρο.

Στὰ φασματοφωτόμετρα ἀπορροφήσεως ἢ ἐκπομπῆς στὴν ὑπεριώδη, ὄρατὴ ἢ IR περιοχή τὸ διαμέρισμα κυψελίδων ἀποτελεῖται συνήθως ἀπὸ ἓναν χῶρο, μέσα στὸν ὁποῖο τοποθετεῖται τὸ στήριγμα προσαρμογῆς τῶν στερεῶν δειγμάτων ἢ μιὰ βάση πάνω στὴν ὁποία τοποθετεῖται ἓνα κἀνιστρο κυψελίδων (cell holder ἢ cell basket). Τὸ κἀνιστρο μπορεῖ νὰ δεχθῆ ὠρισμένο ἀριθμὸ κυψελίδων (συνήθως τεσσάρων) καὶ μ' ἓνα μηχανισμὸ νὰ μετακινηθῆ καὶ νὰ τοποθετήσῃ κάθε κυψελίδα σὲ μιὰ καθωρισμένη θέση μέ ἓναν ἀκριβῶς ἐπαναλήψιμο τρόπο. Τὸ σχῆμα 133α δείχνει ἓναν τύπο κινητῆς τράπεζας τοποθετήσεως τοῦ κἀνίστρου καὶ τὸ σχῆμα 133β δείχνει κἀνιστρο τεσσάρων κυψελίδων καὶ τὸν τρόπο τοποθετήσεως τῶν κυψελίδων σ' αὐτὸ.

Τὰ χαρακτηριστικὰ ποιότητος, ποῦ πρέπει νὰ ἔχει ἓνα διαμέρισμα κυψελίδων, εἶναι τὰ ἑξῆς: 1) Νὰ μπορεῖ νὰ δεχθῆ κυψελίδες διαφόρων διαστάσεων 2) Νὰ μπορεῖ νὰ δεχθῆ διάφορες βοηθητικές διατάξεις, ὅπως συστήματα ἀναδεύσεως, διηθήσεως, ἐλέγχου θερμοκρασίας κ.λπ. 3) Νὰ μπορεῖ νὰ δεχθῆ σὲ μιὰ θέση, ποῦ βρίσκεται πρὸ ἢ μετὰ τὴν κυψελίδα, φίλτρα ἢ διαφράγματα γιὰ τὸν ἐλεγχο τῆς δέσμης καὶ γιὰ τὴν ρύθμιση τῆς ἐντάσεως καὶ τῶν διαστάσεων τῆς. 4) Νὰ διαθέτει ἀρκετὸ ἐλεύθερο χῶρο, ὁ ὁποῖος νὰ μπορεῖ νὰ χρησιμοποιηθεῖ γιὰ προσθήκες, ποῦ εἶναι ἀπαραίτητες σὲ εἰδικές πειραματικές ἐργασίες, γιὰ νὰ μπορούν νὰ ἐπεκταθοῦν οἱ δυνα-





Σχ. 133. (α) Τράπεζι τοποθέτησεως κανίστρου με σύστημα θερμοστατήσεως (β) Κάνιστρο για κυψελίδες 1 cm. Δείχνεται ή όρθή και λανθασμένη λαβή για τοποθέτηση.

τότητες του ὄργανου. Ἡ ἀνάγκη γιὰ τέτοιες προσθήκες ἐμφανίζεται π.χ., ὅταν στὸν χῶρο αὐτὸ θέλουμε νὰ τοποθετήσουμε εἰδικὴ κυψελίδα γιὰ ἐφαρμογὴ κινητικῶν μεθόδων ἀναλύσεως ἢ φασματοφωτομετρικῶν ὀγκομετρήσεων 5) Νὰ ἔχει ὀπτικὴ στεγανότητα. 6) Νὰ προστατεύει κατὰ ἀσφαλῆ τρόπο τὸν ἀνιχνευτὴ, ποὺ βρίσκεται πίσω ἀπὸ αὐτό, ὥστε νὰ μὴν δέχεται ὁ ἀνιχνευτὴς φῶς, ὅταν ἐπιτελοῦνται διάφορες ἐργασίες στὸν ἀνοικτὸ χῶρο τοῦ διαμερίσματος κυψελίδων.

Τὸ διαμέρισμα κυψελίδων στὰ φασματοφωτόμετρα τοποθετεῖται σὲ κάποια θέση μεταξὺ τῆς πηγῆς φωτὸς καὶ τοῦ ἀνιχνευτοῦ. Συνήθως θέση του εἶναι μετὰ τὸν μονοχρωμάτορα καὶ ἀμέσως πρὸ τοῦ ἀνιχνευτοῦ. Ὅταν βρίσκεται πρὶν ἀπὸ τὸν μονοχρωμάτορα, τότε περνᾷ ὅλο τὸ φῶς τῆς πηγῆς μέσα ἀπὸ τὸ δεῖγμα. Ἡ ἀκτινοβολία ποὺ προκύπτει ἀπὸ σκέδαση στὴν περίπτωση αὐτὴ δὲν φθάνει τὸν ἀνιχνευτὴ, γιὰτὶ ἀπομονώνεται ἀπὸ τὸν μονοχρωμάτορα ποὺ ἀκολουθεῖ. Ἐπειδὴ ὅμως δημιουργεῖται παράσιτη ἀκτινοβολία ἀπὸ πιθανὸ φθορισμὸ καὶ φωτοχημικὲς ἐπιδράσεις στὸ δεῖγμα, τὸ διαμέρισμα κυψελίδων τοποθετεῖται συνήθως μετὰ τὸν μονοχρωμάτορα ἰδιαίτερα, ὅταν ἐργαζόμαστε στὴν ὑπεριώδη ἢ ὄρατὴ περιοχὴ. Ἡ διάταξη αὐτὴ, πλὴν τῶν ἄλλων πλεονεκτημάτων ποὺ ἀναφέραμε, ἐλαττώνει καὶ τὶς πιθανότητες σφαλμάτων λόγω ὑπερθερμάνσεως τῆς κυψελίδας ἢ ἄλλων ἀνεπιθύμητων ἀλληλεπιδράσεων μεταξὺ τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας καὶ τοῦ δειγματος.

Ἡ κινητὴ τράπεζα τοποθετήσεως τῶν κυψελίδων εἶναι κατασκευασμένη ἔτσι, ὥστε νὰ μπορεῖ νὰ δεχθεῖ κἀνίστρα γιὰ κυψελίδες διαφόρων μεγεθῶν. Ἡ μετακίνησή της γίνεται κλιμακωτὰ καὶ ὄχι συνεχῶς, ὥστε ἡ θέση τῶν κυψελίδων νὰ εἶναι αὐστηρὰ καθωρισμένη καὶ ἐπαναλήψιμη. Κάτω ἀπὸ τὴ βάση, ὅπου τοποθετεῖται τὸ κἀνίστρο, ὑπάρχει σὲ ὠρισμένα διαμερίσματα κυψελίδων σύστημα θερμοστατήσεως καὶ ἀναδεύσεως, συνθηκῆς ἀπαραίτητες κατὰ τὴν ἐφαρμογὴ κινητικῶν μεθόδων ἀναλύσεως.

β. Κυψελίδες (Cells ἢ Cuvets)

Ἡ κυριώτερη λειτουργία μιᾶς κυψελίδας ἀπορροφήσεως εἶναι νὰ περιέχει ἓνα ὑγρὸ ἢ ἀέριο δεῖγμα σ' ἓνα ἀκριβὲς καὶ ἐπαναλήψιμο σχῆμα καὶ νὰ ἐπιτρέπει τὴν παρεμβολὴ του στὴν πορεία τῆς ὀπτικῆς δέσμης κατὰ ἀκριβὴ καὶ ἐπαναλήψιμο τρόπο. Οἱ κυψελίδες γιὰ ὑγρά ἢ ἀέρια ἔχουν παράλληλες καὶ ἐπίπεδες διαπερατὲς ἐπιφάνειες, ποὺ χωρίζονται ἀπὸ μιὰ ἀκριβῶς γνωστὴ ἀπόσταση, ποὺ λέγεται ὀπτικὴ διαδρομὴ τῆς κυψελίδας b (Light path of the cell). Ἀέρια δείγματα ἀπαιτοῦν μιὰ ἀεροστεγὴ κυψελίδα μὲ κατάλληλες βαλβίδες γιὰ τὸ γέμισμα καὶ ἀδειασμὸ της. Συνήθως οἱ κυψελίδες ἀερίων δειγμάτων ἔχουν μεγαλύτερες ὀπτικὲς διαδρομές, ἐπειδὴ τὰ ἀέρια δείγματα ἔχουν μικρότερο ἀριθμὸ ἀπορροφούντων μορίων ἀνὰ μονάδα ὄγκου.

Τὰ παράθυρα τῶν κυψελίδων δὲν πρέπει νὰ ἐμφανίζουσι μετρήσιμη ἀπορρόφηση στὴν περιοχὴ μήκους κύματος, ποὺ γίνεται ἡ μέτρηση.

Γιὰ ἀκρίβεια στὶς μετρήσεις μας χρησιμοποιοῦμε ἀντικρυσμένους κυψελίδες (matched cells), δηλ. κυψελίδες ποὺ ἔχουν διαλεχτεῖ, ὥστε νὰ εἶναι ἴσης ὀπτικῆς διαδρομῆς. Ὁ τύπος καὶ τὸ μέγεθος τῆς κυψελίδας ἐπιλέγεται μὲ βάση τὰ ἑξῆς δεδομένα: 1) Τὴν φύση τοῦ δείγματος (στερεό, ὑγρό, ἀέριο). 2) Τὴν φασματικὴν περιοχὴν στὴν ὁποία μετροῦμε. 3) Τὴν συγκέντρωση τοῦ σωματιδίου ποὺ ἀπορροφεῖ καὶ 4) Τὴν ἀκρίβεια καὶ ἐπαναληπτικότητα ποὺ ἀπαιτεῖ ἡ ἐργασία.

Οἱ κυψελίδες κατασκευάζονται μὲ συγκόλληση πλακῶν χαλαζία ἢ εἰδικῆς ὑάλου, γύρω ἀπὸ μιὰ τετραγωνικὴ ἢ ὀρθογώνια βάση, χρησιμοποιώντας κατάλληλες κόλλες. Ἐπίσης μποροῦν νὰ κατασκευασθοῦν ἀπὸ τῆγμα χαλαζία μὲ χρῆση καταλλήλων μητρῶν. Ὁ πρῶτος τρόπος εἶναι φθηνότερος κατὰ 10-15%, ἀλλὰ λόγω τῶν διαβρωτικῶν ἐπιδράσεων τῶν διαφόρων δειγμάτων εἶναι δυνατὸν νὰ προσβληθοῦν οἱ ἐλεύθερες ἐπιφάνειες τῆς κόλλας καὶ νὰ προκληθῇ καταστροφή τῆς μὲ συνέπεια τὴν μὴ στεγανότητα τῆς κυψελίδας ἢ τὴν μόλυνση τῶν δειγμάτων.

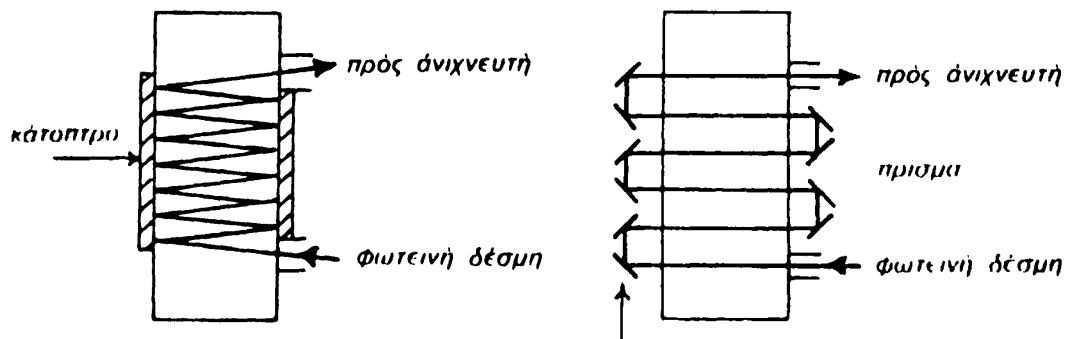
Ὁ δεύτερος τρόπος, ἐκτὸς τοῦ ὅτι ἀποφεύγει τὴν χρῆση συγκολλητικῶν οὐσιῶν μὲ τὶς συνέπειές τῆς, ἐξασφαλίζει ἀκρίβεια στὴν ὀπτικὴ διαδρομὴ $\pm 0,01$ mm. Σὲ περιπτώσεις ποὺ δὲν ἀπαιτεῖται μεγάλη ἀκρίβεια χρησιμοποιοῦνται κυψελίδες ἀπὸ πλαστικὲς διαφανεῖς οὐσίες, οἱ ὁποῖες εἶναι οἰκονομικώτερες.

Σήμερα ὑπάρχει στὸ ἐμπόριο μεγάλη ποικιλία κυψελίδων σὲ διάφορα σχήματα: τετραγωνικὲς, ὀρθογώνιες, κυλινδρικές, κυψελίδες μὲ εἰδικὴ ὑάλου γιὰ ἀποφυγὴ σκεδασμοῦ τοῦ φωτός, καθὼς καὶ κυψελίδες συνεχοῦς ροῆς διαφόρων τύπων μὲ χωνιά καὶ ἄλλες συνδέσεις ὑαλίνων σωληνώσεων γιὰ διευκόλυνση ὠρισμένων ἐργασιῶν. Ὄταν ἡ ποσότητα τοῦ δείγματος εἶναι μικρὴ καὶ πρέπει νὰ γίνουσι χημικὲς κατεργασίαι προτοῦ μετρηθεῖ (ἀραιώσεις, ἀνάπτυξη χρώματος, ρύθμιση pH) μὲ προσθήκη ἀντιδραστηρίων, χρησιμοποιοῦνται κυψελίδες, ποὺ εἶναι βαθμολογημέναι μὲ μιὰ χαραγὴ, ὅπως οἱ ὀγκομετρικὲς φιάλες.

Κυψελίδες ἀπορροφήσεως μεγάλης ὀπτικῆς διαδρομῆς καὶ κυψελίδες πολλαπλῶν διαδρομῶν. Γιὰ μέτρηση ἰχνοστοιχείων στὶς καταλυτικὲς ἀντιδράσεις ἢ μέτρηση πολὺ ἀραιῶν διαλυμάτων ἢ μέτρηση οὐσιῶν μὲ πολὺ μικρὸ μοριακὸ συντελεστὴ ἀπορροφήσεως χρειάζονται μεγάλες ὀπτικὲς διαδρομὲς γιὰ νὰ πάρουμε μετρήσιμες ἀπορροφήσεις. Μιὰ σωστὴ προσέγγιση στὸ πρόβλημα εἶναι καὶ ἡ ἐφαρμογὴ κινητικῶν μεθόδων ἀναλύσεως, ὅπου μετρεῖται ἡ ταχύτητα μεταβολῆς τῆς ἀπορροφήσεως καὶ ὄχι ἡ ἀπόλυτη τιμὴ τῆς. Ἐπίσης χρησιμοποιοῦνται κυψελίδες τῶν 5 ἢ 10 cm, ὥστε τὸ b νὰ εἶναι μεγάλο. Γιὰ τὸν ἴδιο σκοπὸ ὅμως μποροῦν νὰ χρησιμοποιηθοῦν κυψελίδες μὲ συστήματα ἀνακλάσεως, ὥστε νὰ ἀναγκάσουμε τὴν δέσμη νὰ περάσει πολλὰς φορὰς μέσα ἀπὸ τὸ δείγμα. Δύο τέτοιαι ἀνακλαστικὲς δια-



τάξεις δείχνονται στο σχήμα 134. Οι διατάξεις αυτές εξασφαλίζουν αύξηση της απορροφήσεως χωρίς αύξηση των διαστάσεων της κυψελίδας.



Σχ 134 Κυψελίδες απορροφήσεως πολλαπλών διαδρομών.

γ. Σφάλματα στο διαμέρισμα κυψελίδων

Αν θέλουμε να αξιοποιήσουμε όλες τις δυνατότητες ακριβείας ενός φασματοφωτομέτρου, αποφεύγοντας σφάλματα, που μπορεί να προέλθουν από το διαμέρισμα κυψελίδων, πρέπει να προσέξουμε τα εξής:

1) Να εξασφαλίσουμε οπτική στεγανότητα στο χώρο του διαμερίσματος απορρίπτοντας οποιαδήποτε άλλη ακτινοβολία εκτός απ' αυτή, που περνά τη σχισμή εξόδου του μονοχρωμάτορα και πέφτει πάνω στην κυψελίδα με το δείγμα.

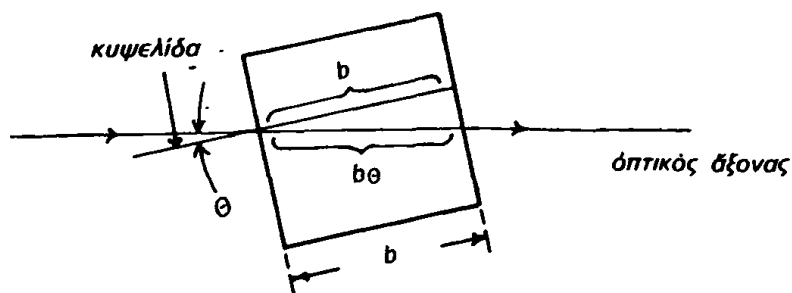
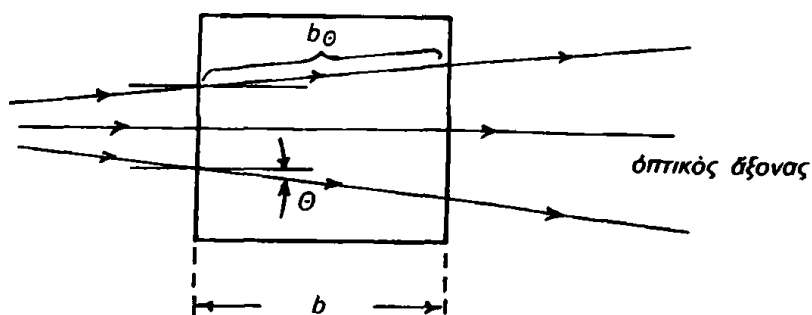
2) Να χρησιμοποιήσουμε την κατάλληλη κυψελίδα για κάθε περίπτωση. Εκτός από τον τύπο της ύαλου κατασκευής, που καθορίζεται από την φασματική περιοχή, πρέπει ή κυψελίδα με την οπτική της διαδρομή να εξασφαλίζει διαπερατότητα 5-90% (ή 1,3-0,05A) για το μήκος κύματος, που μετρούμε. Οι κυψελίδες που χρησιμοποιούνται για φασματοφωτομετρία έχουν συνήθως μόνο δύο διαφανείς παράλληλες πλευρές, ενώ στην νεφελομετρία και φθορισμομετρία οι έπιφάνειες είναι συνήθως όλες διαφανείς.

3) Να χρησιμοποιήσουμε όσο το δυνατόν καθαρές κυψελίδες, απαλλαγμένες από ρωγμές, ανεπιθύμητες χαραγές και άλλα σφάλματα, που προέρχονται από κακή μεταχείριση των κυψελίδων. Όπως είναι γνωστό κάθε ύαλινη έπιφάνεια απορροφεί ανόργανες ουσίες και μπορεί να μολυνθεί εύκολα. Χρωματισμένες έπιφάνειες κυψελίδων έπιδρούν στην ακρίβεια των φωτομετρικών έργασιών. Μολύνσεις των έπιφανειών των κυψελίδων μπορούν να προκληθούν από εξάτμιση του διαλύτη, από σκόνες και από στρώματα λίπους. Οι μολύνσεις αυτές έλαττώνουν την διαπερατότητα των κυψελίδων, αλλά μπορεί να μολύνουν και το ίδιο το δείγμα. Για να αποφύγουμε ανεπιθύμητες χαραγές πάνω στις έπιφάνειες των κυψελίδων πρέπει

να αποφεύγουμε να τρίβουμε τις κυψελίδες μεταξύ τους ή πάνω σε σκληρές επιφάνειες.

4) Να τοποθετούμε τις κυψελίδες πάνω στο κάνιστρο έτσι, ώστε η δέσμη να πέφτει στο σωστό ύψος από τη βάση της και κάθετα προς τις δύο διαφανείς επιφάνειές της. Το σήμα του οίκου κατασκευής (αν υπάρχει) να βρίσκεται πάντοτε προς την μεριά της προσπίπτουσας δέσμης. Η οπτική διαδρομή b καθορίζεται αρχικά από τις διαστάσεις της κυψελίδας. Όταν όμως δεν τοποθετήσουμε σωστά την κυψελίδα, λόγω μηχανικού σφάλματος του κάνιστρου ή λόγω μη καλής εφαρμογής της στο κάνιστρο, έχουμε σφάλματα που δείχνονται με τα σχήματα 135 α και β. Τα σφάλματα αυτά έχουν επίδραση στην τιμή του μεγέθους b και η κυψελίδα εμφανίζεται με λανθασμένη οπτική διαδρομή τιμής b_{θ} . Και στις δύο περιπτώσεις του σχήματος 135 η οπτική διαδρομή δίνεται από τη σχέση:

$$b_{\theta} = \frac{b}{\sin\theta} \quad (168)$$



Σχ. 135. Σφάλματα από μη καθετότητα των επιφανειών της κυψελίδας στην οπτική δέσμη. (α) Αποκλίνουσα ή συγκλίνουσα δέσμη (β) Γωνιακή απόκλιση της κυψελίδας από τον οπτικό άξονα.

όπου b είναι η μηχανική απόσταση των δύο παραλλήλων επιφανειών της κυψελίδας και b_{θ} η όπτική διαδρομή, με την οποία εμφανίζεται στην πραγματικότητα λόγω των πιό πάνω σφαλμάτων. Το φωτομετρικό σφάλμα (Φ.Σ) και στις δύο περιπτώσεις είναι:

$$(\text{Φ.Σ})\% = \left(\frac{1}{\text{συν}\theta} - 1 \right) \times 100 \quad (169)$$

Για γωνία $\theta = 46'$ στο σχήμα 135 θα έχουμε φωτομετρικό σφάλμα 0,09%.

Άλλη αίτια σφάλματος που προέρχεται από την κυψελίδα είναι η απώλεια φωτός λόγω πολλαπλών ανακλάσεων μέσα στην κυψελίδα. Όταν το φως περνά από ένα μέσο σ' ένα άλλο, ένα κλάσμα του ανακλάται στη διαχωριστική επιφάνεια. Όταν η γωνία προσπτώσεως είναι μηδέν, το κλάσμα αυτό δίνεται από τη σχέση:

$$f = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (170)$$

όπως απέδειξε πρώτος ο Fresnel. Τα n_1 και n_2 είναι οι δείκτες διαθλάσεως των δύο όπτικων μέσων (π.χ. αέρας - τοίχωμα κυψελίδας, τοίχωμα κυψελίδας - δείγμα κ.λπ.). Η απώλεια αυτή του φωτός δεν ισοσταθμίζεται με την μέτρηση του διαλύτου (κατά την ρύθμιση του 100% T του όργάνου), επειδή οι δείκτες διαθλάσεως του διαλύτου και διαλύματος πιθανόν να διαφέρουν. Το σφάλμα αυτό είναι πολύ μικρό και ανέρχεται σε 0,6% για μήκος κύματος 500 nm και απορρόφηση $A=1$. Για το ίδιο μήκος κύματος το σφάλμα ελαττώνεται με αύξηση της απορροφήσεως. Έτσι για $A=0,05$ είναι 2,5%, ενώ για $A=2,00$ είναι 0,3%.

Όπως είδαμε, όλα τα σφάλματα που συζητήθηκαν πιό πάνω είναι πάρα πολύ μικρά και για τις περισσότερες φασματοφωτομετρικές εργασίες είναι άμελητά. Ιδιαίτερα μικρά είναι τα σφάλματα αυτά, όταν η διατομή της όπτικής δέσμης είναι μικρή σε σχέση με την ευαίσθητη επιφάνεια του όπτικού ανιχνευτή και οι επιφάνειες των κυψελίδων δεν προκαλούν μεγάλες αποκλίσεις των ακτίνων, ώστε αυτές να πέφτουν πάνω στην ευαίσθητη περιοχή του ανιχνευτή.

The page contains extremely faint and illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the document. The text is arranged in several horizontal lines across the page.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

A. ΒΙΒΛΙΑ

1. **K. Abresch und I. Classen**, "Die Coulometrische Analyse", Verlag Chemie, Weinheim, 1961.
2. **E.J. Bair**, "Introduction to Chemical Instrumentation", McGraw-Hill, New York, 1962.
3. **H.H. Bauer, G.D. Christian and J.E. O'Reilly**, "Instrumental Analysis", Allyn and Bacon, London, 1978.
4. **E. Bayer**, "Gas-Chromatographie", Springer-Verlag, Berlin, 1962.
5. **J.J. Brophy**, "Basic Electronics for Scientists", McGraw-Hill, New York, 1966.
6. **A.J. Diefenderfer**, "Principles of Electronics Instrumentation", Saunders, London, 1979.
7. **R.A. Durst**, Editor, "Ion-Selective Electrodes", NBS Special Publication 314, 1969.
8. **G.W. Ewing**, "Instrumental Methods of Chemical Analysis", McGraw-Hill, New York, 1975.
9. **R.B. Fischer and D.G. Peters**, "A Brief Introduction to Quantitative Chemical Analysis", W.B. Saunders, London, 1969.
10. **G.C. Guilbault and L.G. Harris**, "Instrumental Analysis Manual", Marcel Dekker, New York, 1970.
11. **Θ.Π. Χατζηϊωάννου**, "Εργαστηριακά Άσκήσεις Ποσοτικής Αναλυτικής Χημείας", Αθήναι, 1980.
12. **G. Hesse**, "Chromatographisches Praktikum, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1968.
13. **J. Heyrovsky**, "Polarographisches Praktikum" Springer-Verlag, 1960.
14. **M.I. Καραγιάννη**, "Σημειώσεις Χημικής Οργανολογίας", Αθήναι 1976.
15. **M.I. Καραγιάννη**, "Εργαστηριακά Άσκήσεις Χημικής Οργανολογίας", Αθήναι, 1972.
16. **C.T. Kenner**, "Instrumental and Separation Analysis", Merrill Co., Columbus, 1973.
17. **G. Kortum**, "Kolorimetrie Photometrie und Spektrometrie", Springer-Verlag, Berlin, 1962.
18. **A. Κουϊμτζή**, "Μαθήματα – Άσκήσεις Ένοργάνου Χημικής Αναλύσεως", Τόμος Ι, Θεσσαλονίκη, 1979.
19. **G. Kraft**, "Elektrische Methoden der Chemischen Analyse", Umschau Verlag, Frankfurt, 1962.
20. **N. Lakshminarayanaiah**, "Membrane Electrodes", Academic Press, New York, 1976.
21. **H.V. Malmstadt, C.G. Enke and S.R. Grouch**, "Digital Electronics for Scientists", Benjamin Inc., London, 1969.



22. **H.V. Malmstadt, C.G. Enke and S.R. Grouch**, "Electronic Measurements for Scientists", Benjamin Inc., London, 1974.
23. **C.K. Mann, T.J. Vickers and W.M. Gulick**, "Instrumental Analysis", Harper and Row, London 1974.
24. **H.M. McNair and E.J. Boneli**, "Basic Gas Chromatography", Varian Aerograph Edition, 1969.
25. **F. Oehme**, "Angewandte Konduktometrie", Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1961.
26. **E.D. Olsen**, "Modern Optical Methods of Analysis", McGraw-Hill, New York, 1975.
27. **C.N. Reilley and D.T. Sawyer**, "Experiments for Instrumental Methods" McGraw-Hill, New York, 1961.
28. **A.J. Senzel**, "Instrumentation in Analytical Chemistry", Articles from Volumes 41-44 of Analytical Chemistry, A.C.S., Washington D.C. 1973.
29. **D.A. Skoog and D.M. West**, "Principles for Instrumental Analysis", Holt, Rinehardt and Winston, New York, 1971.
30. **D.A. Skoog and D.M. West**, "Fundamentals of Analytical Chemistry", Holt, Rinehardt and Winston, New York, 1975.
31. **R. Stock and C.B.F. Rice**, "Chromatographic Methods", Chapman and Hall, London 1974.
32. **H.A. Strobel**, "Chemical Instrumentation", Addison-Wesley, London, 1973.
33. **B.H. Vasos and G.W. Ewing**, "Analog and Digital Electronics for Scientists", Wiley-Interscience, New York, 1972.
34. **H.F. Walton and J. Rens**, "Modern Chemical Analysis and Instrumentation", M. Dekker, New York, 1973.
35. **B. Welz**, "Atom Absorptions-Spektroskopie", Verlag Chemie, Weinheim, 1972.
36. **H.H. Willard, L.L. Merrit and J.A. Dean**, "Instrumental Methods of Analysis" Van Nostrand, London, 1974.
37. **E.B. Wilson, Jr.**, "An Introduction to Scientific Research" McGraw-Hill, New York, 1952.

B. ΑΡΘΡΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΟ ΘΕΜΑ ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

1. **J.E. Barney**, "The Meaning of Sensitivity in Trace Analysis", Talanta, 14, 1363, 1967.
2. **R.W. Burnett**, "Errors in Ultraviolet and Visible Spectrophotometric Measurements Caused by Multiple Reflections in the Cell", Anal. Chem., 45, 383, 1973.
3. **P.G. Cath and A.M. Peabody**, "High-Speed Current Measurements", Anal. Chem. 43, 91A, 1971.
4. **R.A. Chapman**, "Semiconductor Light-Emitting Diodes", Anal. Chem., 42, 69A, 1970.



5. **R.D. Conlon**, "Liquid Chromatography Detectors", *Anal. Chem.* 41, 107A, 1969.
6. **R.B. Cook and R. Jankow**, "Effects of Stray Light in Spectroscopy", *J. Chem. Educ.* 49, 405, 1972.
7. **Th. Coor**, "Signal to Noise Optimization in Chemistry-Part One", *J. Chem. Educ.*, 45, 533A, 1968.
8. **W.D. Ellis**, "Anodic Stripping Voltametry", *Chem. Educ.* 50, 131A, 1973.
9. **C.G. Enke**, "Data Domains - An Analysis of Digital and Analog Instrumentation Systems and Components", *Anal. Chem.* 43, 69A, 1971.
10. **G.W. Ewing**, "Laboratory Integrators", *J. Chem. Educ.* 49, 333A, 1972.
11. **W.P. Ferren**, "Anodic Stripping Voltametry", *Intern. Lab.*, Sept./Oct., 55-64, 1978.
12. **F. Galland**, "Fused Optical Cells", *Intern. Lab.*, Nov./Dec., 53-54, 1979.
13. **R. Herruf and C. Kimball**, "Temperature Compensation Using Thermistor Networks", *Anal. Chem.*, 42, 73A, 1970.
14. **C.H. Hartman**, "Gas Chromatography Detectors", *Anal. Chem.*, 43, 113A, 1971.
15. **A. Hell**, "Radiation Sources for Optical Spectroscopy", *Anal. Chem.* 43, 79A, 1971.
16. **T.E. Hewitt and H.L. Perdue**, "Theory of Photometric Errors Applied to the Design and Evaluation of a High-Performance Filter Photometer", *Clin. Chem.* 21, 243, 1975.
17. **G.M. Hieftje**, "Signal-to-Noise Enhancement Through Instrumental Techniques. Part I, Signals, Noise and S/N Enhancement in the Frequency Domain", *Anal. Chem.*, 44, 81A, 1972.
18. **G.M. Hieftje**, "Signal-to-Noise Enhancement Through Instrumental Techniques. Part II, Signal Averaging Boxcar Integration and Correlation Techniques", *Anal. Chem.* 44, 69A, 1972.
19. **C.F. Hiskey**, "Principles of Precision Colorimetry", *Anal. Chem.*, 12, 1440, 1949.
20. **C.F. Hiskey, J. Rabinowitz, and I.G. Young**, "Principles of Precision Colorimetry - Measuring Maximum Precision Attainable with Commercial Instruments", *Anal. Chem.*, 22, 1464, 1950.
21. **C.F. Hiskey and I.G. Young**, "Principles of Precision Colorimetry. Absorption Law Deviations in Measurements of Relative Transmittance", *Anal. Chem.*, 23, 1196, 1951.
22. **J.D. Ingle, Jr. and S.R. Grouch**, "Signal-to-Noise Ratio Comparison of Photomultipliers and Phototubes", *Anal. Chem.*, 43, 1331, 1971.
23. **J.D. Ingle, Jr. and S.R. Grouch**, "Signal-to-Noise Ratio Theory of Fixed-Time Spectrophotometric Reaction Rate Measurements", *Anal. Chem.* 45, 333, 1973.
24. **D.G. Larsen, P.R. Rony and J.A. Titus**, "Microcomputer Interfacing", *Intern. Lab.*, July/August, 73-76, 1977.



25. **H. Levinstein**, "Infrared Detectors", *Anal. Chem.* 41, 81A, 1969.
26. **H. Malissa**, "Automation in Analytical Chemistry", *Journées Intern. de Chemie Analytique*, Nov. 220-226, 1967.
27. **H. Malissa**, "Automation in und mit der Analytischen Chemie IV", *Z. Anal. Chem.*, 256(1), 7-14, 1971.
28. **H.V. Malmstadt and S.R. Grouch**, "Systems for Automatic Direct Readout of Rate Data", *J. Chem. Educ.*, 43, 340, 1966.
29. **H.V. Malmstadt, M.L. Franklin and G. Horlick**, "Photon Counting for Spectrophotometry", *Anal. Chem.*, 44, 63A, 1972.
30. **S.M. McCown and C.M. Earnest**, "Gas Chromatographic Detectors, a Syllabus of Errors", *Intern. Lab.*, May/June, 37-47, 1978.
31. **R.G. McKee**, "A Modular Approach to Chemical Instrumentation", *Anal. Chem.*, 42, 91A, 1970.
32. **G.A. Morton, H.M. Smith and H.R. Krall**, "The Performance of High-Gain First-Dynode Photomultipliers", Paper presented at 15th IEEE Nuclear Science Symposium, Montreal Canada, Oct., 23-25, 1968.
33. **J.G. Nikelly and Max Blumer**, "Gas Chromatography Columns, Intern. Lab.", Jan./Feb., 21-26, 1974.
34. **S.P. Perone and J.F. Eagleston**, "On-Line Digital Computer Applications in Gas Chromatography", *J. Chem. Educ.*, 48, 438, 1971.
35. **S. Phang and B.J. Steel** "Some Characteristics of Several Commercially Available Cation-Responsive Glass Electrodes", *Anal. Chem.*, 44, 2230, 1972.
36. **E.D. Olsen and C.C. Foreback**, "Automated Spectrophotometric Titrations", *J. Chem. Educ.*, 43, 206, 1972.
37. **Δ.Σ. Παπασταθόπουλος, Μ. Κουπάρης, Κ. Εύσταθίου και Θ.Π. Χατζηϊωάννου**, "Εκλεκτικά Ήλεκτρόδια Ίόντων", *Χημ. Χρονικά (Γεν. Έκδοση)*, 44, 40-53, 1979.
38. **G.A. Rechnitz**, "New Directions for Ion-Selective Electrodes", *Anal. Chem.*, 41, 109A, 1969.
39. **R.E. Simon and B.F. Williams**, "Secondary-Electron Emission", *IEEE Transaction on Nuclear Science*, Vol. NS-15(3), 167, 1968.
40. **W. Slavin**, "Stray Light in Ultraviolet, Visible and Near-Infrared Spectrophotometry", *Anal. Chem.*, 35, 561, 1963.
42. **J.E. Stewart**, "Analog Computation in Fast Chemical Kinetics Using a Digital Transient Recorder", *Chem. Instrum.*, 4(1), 43-45, 1972.
41. **R.G. Smith**, "Tunable Lasers", *Anal. Chem.*, 41, 75A, 1969.
43. **R.F. Tusting, Q.A. Kerns and H.K. Knudsen**, "Photomultiplier Single-Electron Statistics, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 9, 118, 1962.
44. **J.L. Walker, Jr.**, "Ion Specific Liquid Ion Exchanger Microelectrodes", *Anal. Chem.*, 43, 89A, 1971.
45. **L. Walker and E. Amador**, "A Linear Absorbance Converter for Continuous-Flow Colorimeters", *Clin. Chem.*, 18, 568, 1972.



46. **T.E. Weichselbaum, W.H. Plump, Jr., and H.B. Mark Jr.**, "Instrumentation of a Spectrophotometric System Designed for Kinetic Methods of Analyses", *Anal. Chem.*, 41, 103.A, 1969.
47. **B.Welz**, "Grundlagen und Leistungsfähigkeit der Atom - Absorptions - Spektroskopie", *Chemie - Technik*, 1, 373, 1972.



[The page contains several paragraphs of text that are extremely faint and illegible due to the quality of the scan. The text appears to be organized into distinct sections, possibly separated by headings or sub-sections, but the specific content cannot be discerned.]



ΑΛΦΑΒΗΤΙΚΟ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ

Alumina 190

Άνακλαστική ικανότητα 200, 218

Άνιχνευσιμότητα 128

Άνιχνευτής άπορροφήσεως VIS, UV 118

— Αργού-β άκτινοβολίας 114

— Ένεργού διατομής 115

— He ή Ne 115

— Θερμικής άγωγιμότητος 101, 105, 106

— Ίονισμού 110

— Ίονισμού με φλόγα 101, 105, 111, 112

— Ίονισμού με β-άκτινοβολία 105, 111, 113

— Ίονισμού με θερμικά ηλεκτρόνια 111

— Ίονισμού με ηλεκτρική εκκένωση 111

— Μετρήσεως άγωγιμότητος 118, 119

— Μετρήσεως δείκτου διαθλάσεως 118

— Μετρήσεως θερμότητος προσροφήσεως 118, 119

— Συλλήψεως ηλεκτρονίων 105, 116

— Ύπερήχων 105, 117

— Χρωματογραφίας 99

Άντίσταση έκτονώσεως 158

— Φόρτου 168

Άντληση 163

Άπαρίθμηση φωτονίων 39

Άπαριθμητής 11

Άπόκριση άνιχνευτού θερμικής άγωγιμότητος 109

Άπόκριση κατά Nernst 71

Άπόκριση φασματική 29, 30

Άπόσπαση - Έστιακή 207

Άποφασιστικά δεδομένα 5

Άριθμός θεωρητικών πλακών 92

Βαθμονόμηση 86

— Μονοχρωμάτορος 157, 214

— Κλίμακος 214, 215, 216

Βαλβίδες διακλαδώσεως 89

Wien-Νόμος 154

Βολόμετρα 24

Βολταμετρία 150

Βρόχος γειώσεως 136

Γέφυρα Wheatstone 107, 108, 119

Γραμμικότης 31, 127, 133, 134

Γραμμική διασπορά 189, 204, 205

Γραμμική περιοχή 133, 134

Γωνία είδικής χαράξεως 194

Γωνιακή διασπορά 188, 192

Deemter 94, 95, 97

Δεκατοεϋρος 186

Decibel 142

Διάγραμμα συνοπτικό 6

Διαιρέτης τάσεως 4, 10

Διακριτής ώθήσεων 42

Διακριτική ικανότητα 189, 193, 207

Διαμέρισμα κυψελίδων 219, 220

Διαπερατότητα 166

— Μεγίστη 185

Διαπεριοχική μεταβολή 15

Διασπορά γραμμική 189

— γωνιακή 188

Διάταξη Ebert 199

— Cornu 190, 191

— Littrow 190, 191

— Czerny-Turner 196, 197, 199

Διαφορικός μετασχηματιστής 121

Διαφοριστής άνιχνευτής 100, 101

Διαχωριστική ικανότητα 92, 93

Διηλεκτρικό 179, 180

Δονητής 11

Δυναμική γραμμική περιοχή 134

Δυναμικό άποσυνθέσεως 79

— μισού κύματος 81

— ύγρας συνδέσεως 47

Δύνοδοι 32



- Έκλεκτικά ηλεκτρόδια 45
 Έκλεκτικότητα 127, 142
 Έλεύθερη φασματική περιοχή 186, 217, 218
 Έμπέδηση εισόδου 74, 145
 — έξόδου 145
 Ebert — Διάταξη 199
 Ένδοπεριοχική μεταβολή 15
 Ένισχυτής διαφορικός 7
 — Δυναμικού 146
 — Ρεύματος 147
 Έξαρωτής δείγματος 87
 Έξαναγκασμένη έκπομπή 163, 164
 Έξειδίκευση 142
 Έξισωση Ilkovic 80
 — Μεταλλάκτου 17
 — Nernst 47
 Έργο ιονισμού 99
 Έστιακή απόσταση 207
 Εύαισθησία 127, 128, 129
 — Φωτοπολλαπλασιαστού 32
 Εύρος ζώνης μονοχρωμάτορα 204
 — Πραγματικό 200
 — Φασματικό 202, 204
 — Φυσικό 210
 ECHELETE - φράγμα 194, 195

 Zener 170

 Ηλεκτρικές εκκενώσεις 135
 Ηλεκτρικό σήμα 12
 Ηλεκτρόδιο αερίων 63
 — Ag-AgCl 68
 — Άναφορας 47, 66
 — Έκλεκτικό 45, 143
 — Ενζύμων 62, 143
 — Έτερογενούς μεμβράνης 58
 — φθοριούχων 56
 — Καλομέλανος 66, 81
 — Μεμβράνης υγρού ιονοανταλλάκτου 59
 — Όξυγόνου 69
 — Σταγονικό υδραργύρου 45, 78, 79
 — Στερεάς καταστάσεως 55
 — Υάλου 46, 49
 Ημιεύρος 186

 Thevenin 146, 169
 Θερμική αγωγιμότητα 99

 Θερμική σταθερά χρόνου 23
 Θερμικός συντελεστής αντίστασεως 107, 110
 Θερμίστορ 22, 106, 107
 Θερμοζεύγη 18
 Θερμόμετρα αντίστασεως 21
 Θόρυβοι 31 127, 135
 — Θερμικοί 137
 — Ηλεκτρικοί 13
 — Shot 137, 140
 — Johnson 137
 Θωράκιση 135
 Θεωρία-φωτοηλεκτρική 25

 Καθαρόμετρο 101, 108
 Καθυστερημένα ηλεκτρόνια 144
 Καμπύλη αποκρίσεως 71
 — Διασποράς 208, 209
 Καταγραφέας ποτενσιομετρικός 6, 174
 Kwantes 95
 Κβαντική απόδοση 34
 Κινητή φάση 83
 Keulemans 95
 Cornu-Διάταξη 190, 191
 Κύκλωμα Thevenin 146, 169
 Κυμάτωση 166
 Κυψελίδες 220
 — Αντικρυσμένες 222

 Λάμπα βολφραμίου-άλογόνου 156
 — Έκκενώσεως 158
 — Ένός στοιχείου 160
 — Κεραμικού υλικού 159
 — Κοίλης καθόδου 155, 160, 162
 — Πολλών στοιχείων 160
 — Πυρακτώσεως 156
 — Τόξου Hg 161
 Langmuir 84
 Laser 162, 163
 Littrow - Διάταξη 190, 191

 Martin 83
 Μέθοδος μικτών διαλυμάτων 73
 Μεμβράνη υάλου 49
 — Ιδιότητες 54
 — Σύσταση 50
 — Υγροσκοπικότητα 53
 Μεταγωγή αερίου 107
 Μεταλλάκται ένδοπεριοχικοί 145
 — Θερμοκρασίας 17



- Κρυσταλλικοί 24
- Μηχανικοί 121
- Ύγρης χρωματογραφίας 118
- Μεταλλάκτης εισόδου 12
- Έλκυσμού 124
- Έξόδου 15
- Θλίψεως 124
- Ηλεκτρικής χωρητικότητας 123
- Ηλεκτρομαγνητικός 121
- Ηλεκτροχημικός 45
- Όπτικός 25
- Στρέψεως 124
- Μεταλλάκτου βαθμονόμηση 17
- Μετατροπείας αναλογικού-ψηφιακού 10
- Μηχανικό πλάτος σχισμής 204
- Beer - νόμος 166, 175
- Boltzman 154
- Μνήμη ηλεκτροδίου 74
- Μονοχρωμάτορες 177, 187
- Πρίσματος 187
- Φράγματος 187
- Μοριακή διάχυση 95
- Nernst 84
- Πυρακτωτής 158
- Nichrome 159
- Nyquist, H. 137
- Νόμος Wien 154
- Beer 166, 175
- Planck 154
- Stefan 154
- Όλίσθηση 74, 127
- Όλοκληρωτής άνιχνευτής 100, 103
- Όνομαστικό μήκος κύματος 185
- Όργανολογία άερίου χρωματογραφίας 86
- Όπτικά φίλτρα 177
- Φράγματα 190
- Όπτική διάταξη 207
- Έπανοτροφοδότηση 172
- Πακετταρισμένες στήλες 97
- Παράγων διαχωρισμού 92
- Παράσιτη άκτινοβολία 211, 212, 213
- Πορεμπόδιση 73
- Περιοχές πληροφοριών 12
- Περιοχή αναλογικού σήματος 12
- Χρόνου 13
- Ψηφιακή 13
- Πεχάμετρα 76
- Πηγές γραμμωτών φασμάτων 159
- Δείγματα 166
- Διεγέρσεως δείγματος 162
- Έξετάσεως δείγματος 155
- Συνεχοῦς φάσματος 155
- Πηγή φωτός 153
- Πιεζοηλεκτρικός μεταλλάκτης 125, 217, 218
- Πιονόμετρα 76
- Plank 154, 155
- Πολαρογράφημα 81
- Πολαρογραφία 78
- Πολικά ὑλικά 98
- Ποτενσιόμετρο 74
- Πραγματικό εύρος ζώνης 200, 208
- Μονοχρωμάτορα 203
- Πρίσματα-Όπτικά 188
- Προσαρμογή μεταλλακτών 145
- Πυρακτωτής Globar 158
- Nernst 158
- Raman - Φασματομετρία 151
- Ρεύμα άνοδικό 27, 28, 29
- Διαχύσεως 79
- Σκοτεινό 37, 145
- Ροόμετρο 86
- Septum 88
- Σερβοκινητήρας 8
- Σκοτεινό ρεύμα 37, 145
- Shot 138, 140
- Synge 83
- Σταγονικό ηλεκτρόδιο Hg 45, 78, 79, 81
- Σταθερά καταναλώσεως 23
- Σταθερά χρόνου 10, 144
- Θερμική 23
- Boltzman 154
- Planck 155
- Σταθεροποιείται 169
- Σταθμικός άνιχνευτής 104
- Στατική φάση 83
- Stefan 154
- Στήλες 86, 91
- Πακετταρισμένες 97
- Τριχοειδών σωλήνων 98
- Στροβιλώδης διάχυση 95
- Συμβολόμετρο Fabry-Perot 216
- Συνοπτικό διάγραμμα 6
- Συντελεστής δαιδαλώδους διαδρομής 95
- Έκλεκτικότητας 72

- Σύστημα άνιχνεύσεως με κινούμενο σύρμα 120
 Συχνότητα διαμορφώσεως 144
 Σφάλμα αλκαλικό 50, 52
 — Διαμερίσματος κυψελίδων 223
 — Καμπυλότητας σχισμών 209
 — Όξέος 53
 — Παραθλάσεως 209
 — Φωτομετρικό 213
 Σχισμή εισόδου 200
 — Έξόδου 200
 Σχίστης 90

 Ταχύμετρο 123
 Ταχύτητα άποκρίσεως 10, 31
 — Ήχου 99
 — Σαρύσεως 210, 211
 Τεμαχιστής 8
 Τιτλοδοτηταί άνιχνευταί 104
 Τμήμα ένέσεως 87
 Τροφοδοτικά 167
 Tswett 84
 Czerny-Turner Διάταξη 196, 197, 199

 Ύστέρηση ήλεκτροδίου 74
 Ύψος σχισμής 205, 206

 Fabry-Perot 126, 216
 Φασματική τάξη 180
 Φασματικό εύρος ζώνης 202
 — Σχισμής 208, 209
 Φασματόμετρα 152
 Φασματομετρία 151
 — Ανακλάσεως 151
 — Απορροφήσεως 151
 — Έκπομπής 151
 — Raman 151
 — Φθορισμού 151
 — Ύπερύθρου 151
 Φασματοσκοπία συντονισμού Spin (E.S.R.) 152
 Φθοροανθρακούχο πλαστικό 59
 Φίλτρα άποκοπής ζώνης 177
 — Άποκοπής περιοχής 177
 — Διελεύσεως ζώνης 177
 — Όπτικά 177
 — Πλατειάς ζώνης 177
 — Στενής ζώνης 177
 — Συμβολής 177, 178, 179
 — Σφηνοειδή 184
 Finesse 218
 Φράγματα όπτικά 190
 — ECHELETE 194, 195
 Fraunhofer - παράθλαση 205, 206
 Fresnel 225
 Freundlich 84
 Φως σύγχρονο 164
 Φωταγωγικά κύτταρα 25
 Φωτοαντίσταση PbS 144
 Φωτοβαλταϊκά κύτταρα 26
 Φωτοηλεκτρική θεωρία 25
 Φωτοκύτταρα 25, 35, 173
 Φωτολυχνίες 25, 27
 — άερίου 25, 26, 31
 — κενού 25, 26
 Φωτομετρικό σφάλμα 213
 Φωτοπολλαπλασιαστής 25, 32
 Φωτοτρανζίστορς 26

 Henry 84
 Χημικός ίονισμός 112
 Χρήσιμη περιοχή μήκους κύματος 207
 Χρόνος άνόδου 40
 — άποκρίσεως 73, 127, 131, 132
 Χρωματογράφημα 99
 Χρωματογραφία άέρια 85
 — Άέρια-στερεά 85
 — Άέρια-ύγρη 85
 — Επί χάρτου 83
 — Κατανομής 84
 — Κατανομής ύγρου 84
 — Όρισμός 83
 — Προσροφήσεως 84
 — Προσροφήσεως ύγρου 84
 — Tswett 84
 Χρωματογραφική στήλη 86, 91
 Ψηφιακό μιλλιβολτόμετρο 10

