

Fasit til oppgaver til eksamen KJ1060 (analytisk)

- a) Den naturlige (intrinsic) bredden av atomlinjer er $\sim 10^{-4}$ nm, mens de linjebreddene som erfares i atomabsorpsjonspektrometri er 10–100 ganger større. Forklar årsaken til dette. Hva er årsaken til at emisjonslinjene fra strålingskilden er smalere enn absorpsjonslinjene i atomabsorpsjonspektrometri og hvorfor er dette en fordel?

Hovedårsaken til øket bredde på atomlinjene i AAS er Doppler effekt og trykkutbredning.

Doppler effekten skyldes at atomer som beveger seg i strålingsveien vil absorbere stråling ved litt forskjellige bølgelengder avhengig av hvordan atomene beveger seg i forhold til strålingskilden. Et atom som beveger seg mot strålingskilden "opplever" at strålingen har større frekvens enn den egentlig har og absorberer dermed ved en lavere frekvens enn om atomet hadde stått stille. Det blir motsatt for atomer som beveger seg fra strålingskilden.

**Doppler linjebredde ($\lambda\delta$) er tilnærmet lik $\lambda (7 \times 10^{-7}) (T/M)^{1/2}$
Hvor T = temp (K) og M er massen til atomet
(komm: forlanger ikke at dere husker uttrykket).**

Trykkutbredning skyldes kollisjon mellom atomene. Kollisjonen forkorter levetiden til eksitert tilstand. Usikkerheten i frekvens av atomabsorpsjon og emisjon er avhengig av kollisjonsfrekvensen mellom atomene og er proporsjonal med trykket.

Emisjonslinjene er smalere enn absorpsjonslinjene fordi trykk og temperatur i hulkatodelampen er mye lavere enn i flammen (hvor atomene som er gjenstand for absorpsjon befinner seg).

Det er fordel at emisjonlinjen er smalere enn absorpsjonslinjen for å få overensstemmelse med Beers lov, som teoretisk gjelder for monokromatisk stråling.

- b) Definer begrepet gitteroppløslighet (resolution of grating). Hvilken oppløslighet trengs for å skille følgende to bølgelengder: 228,812 nm og 228,802 nm? Hva er forskjellen i energi mellom disse to bølgelengdene?

Oppløsligheten til et gitter (R) ved en gitt bølgelengde λ er $\lambda/\Delta\lambda$ hvor

$\Delta\lambda$ er avstanden mellom to bølgelengder som akkurat kan skilles fra hverandre (to topper regnes som adskilte dersom dalen mellom de to toppene er ca $\frac{3}{4}$ av høyden på toppene).

$$R = 228,8\text{nm}/0,010 \text{ nm} = 22880$$

For å skille bølgelengdene 228,812 nm og 228,802 nm trengs en gitteroppløslighet på 22880

$\lambda_1 = 228,812 \text{ nm}$ tilsvarer i energi: $E = h c/\lambda = 8,681562 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

$\lambda_2 = 228,802 \text{ nm}$ tilsvarer i energi: $E = h c/\lambda = 8,681942 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Forskjellen i energi $\lambda_2 - \lambda_1 = 3,79 \cdot 10^{-23} \text{ J}$

- c) Mange kjemiske forbindelser absorberer elektromagnetisk stråling (e.m.s.) i det ultrafiolette området og bare få i det synlige området. Likevel er de fleste kvantitative analysemetoder (UV-synlig molekylspektroskopi) basert på måling av absorbans av synlig e.m.s. Forklar årsaken til dette.

Reelle prøver inneholder som oftest flere kjemiske forbindelser. Fordi mange av disse absorberer e.m.s. i UV-området (og ikke i synlig) og har brede absorpsjonsbånd vil det sjeldent være mulig å måle en forbindelse uten interferens fra en annen kjemisk forbindelse (som absorberer stråling ved samme bølgelengde).

Den kjemiske forbindelsen som skal bestemmes (analytten) kan tilsettes et selektivt reagens som reagerer med analytten og danner en farget forbindelse. Dersom overføringer er kvantitativ (og en del andre betingelser er oppfylt) kan måling av den dannede forbindelsen (ved maks absorbans for forbindelsen i synlig området) gi nøyaktige analyseresultater for analytten.

- d) I en kjemisk analysemetode basert på molekylabsorpsjonspektrometri ble 0,267 g av en forbindelse med molekylmasse 337,69 g/mol løst i 100 ml etanol. 2 ml av denne løsningen ble deretter overført til en 100 ml målekolbe og fortynnet til 100 ml merket. Den fortynnede løsningen ble målt i en 2,00 cm kyvette ved 438 nm (den bølgelengden som ga maksimal absorpsjon). Den målte absorbansen var 0,728. Finn den molare absorptiviteten til forbindelsen ved 438 nm.

Beers lov benyttes $A = \epsilon b c \Rightarrow \epsilon = A/bc$

A = 0,728

B = 2,00 cm

C = $15,813 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

\Rightarrow den molare absorptivitet ved 438 nm for forbindelsen er $2302 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$