

A11

FLAMEMISSION

MÅLSÄTTNING:

Att illustrera hur spektroskopi kan användas för kvalitativ och kvantitativ kemisk analys. Man mäter förekomst av grundämnen i en provlösning, samt bestämmer halten för något ämne med hjälp av referenslösningar.

FÖRBEREDELSE:

Baskunskaper i atomers energistruktur (kvantisering).

Namn.....	Kurs.....
Utförd den.....	Handledare.....
Godkänd den.....	av.....

AVSIKT

- Ge exempel på användning av flamemissionsspektroskopi för kvalitativ kemisk analys.
- Bestämma kvantitativt förekomsten av olika ämnen i ett antal olika provlösningar.

1 INLEDNING

Ett flertal mycket användbara analysmetoder bygger på växelverkan mellan ljus och materia. De energier vid vilken växelverkan sker, är karakteristiska för olika ämnen. Detta är grunden för användande av ljus för **kvalitativ analys**. Vidare är intensiteter uppmätta vid dylik växelverkan nära relaterade till ämnenas koncentration. Detta kan utnyttjas för **kvantitativ analys**.

Då ett metallsalt införes i en låga erhåller man i vissa fall en färgning av lågan. Således färgas lågan gul av Na, röd av Sr och Li, grön av Ba och Cu osv. Detta fenomen studerades närmare första gången i mitten av 1700-talet av den engelske vetenskapsmannen Thomas Mellville. Han fann, att det gula ljus som erhöles då bl.a. salpeter och havssalt infördes i en spritlåga ej var kontinuerligt utan bestod av diskreta spektrallinjer. Dessa linjer var typiska för det ämne som infördes i lågan. Det borde därför vara möjligt att använda dessa karakteristiska linjer för **kvalitativ analys**. Omkring år 1870 ansåg sig även en grupp vetenskapsmän kunna använda metoden för **kvantitativ analys** av natrium. Man jämförde visuellt ljusintensiteten från två lågor. I den ena lågan tillfördes en lösning med känd mängd natriumsalt och den andra en okänd halt. Metoden vidareutvecklades omkring 1930 av svensken Lundegårdh. Han konstruerade olika brännare utrustade för injicering av provet i flamman och elektronisk utrustning för mätning av det emitterade ljuset. Denna analysmetod där man studerar det emissionsspektrum som utsänds från ämnen i en låga kallas **flamemissionsspektroskopi**.

Vi skall i denna laboration studera hur man kan använda flamemissionsspektrometri för kvalitativ kemisk analys. Atomabsorptionsspektrometri, som utgör en annan mycket viktig analysmetod, studeras utförligt i F4-kurserna: Industriella fysikaliska analysmetoder samt Atom-och molekylspektroskopi.

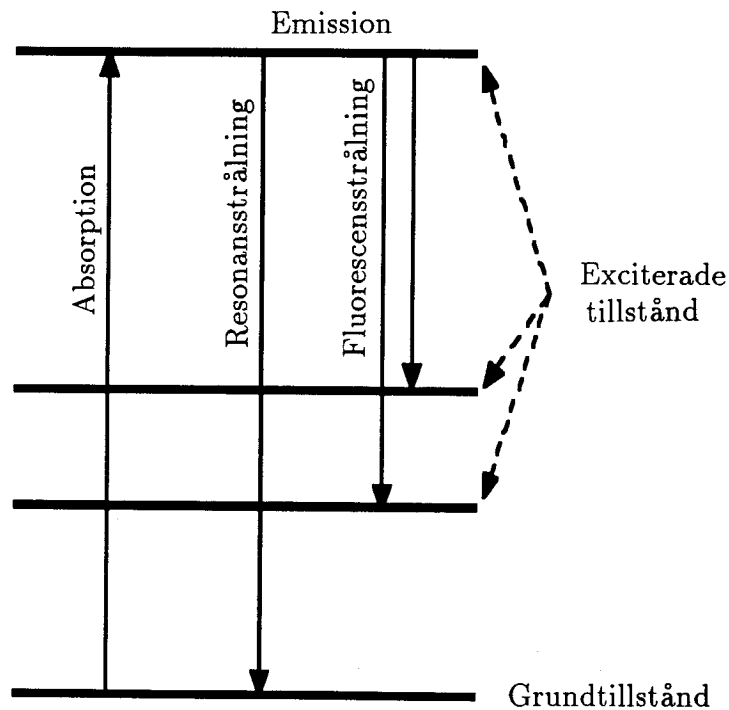
2 TEORI

a) Strålningsprocesser

Elektromagnetisk strålning kan växelverka med ett system av atomer eller molekyler genom ett flertal processer. Vi skall här ta upp absorption och emission.

Absorption

Om ett atomärt eller molekyllärt system utsättes för strålning av en energi svarande mot energiseparationen mellan grundtillstånd och högre liggande tillstånd. Kommer fotoner eventuellt att absorberas (**resonansabsorption**), och systemet blir **exciterat**.



Figur 1: Strålningsprocesser i ett atomärt eller molekyllärt system

Emission

Från ett exciterat tillstånd, i , övergår ett system spontant till lägre liggande tillstånd, k , i medeltal efter en viss tid, τ_1 , **medellivstiden**.

Om en övergång sker till grundtillståndet, varifrån den primära excitationen skedde, utsändes ljus av samma våglängd, **resonansljus**. Om däremot en övergång sker till ett annat tillstånd får ljuset en längre våglängd och man talar då om fluorescensljus. Typiska livstider för atomer och molekyler är i nanosekundsområdet då det är fråga om elektronövergångar.

b) Flamemissionsspektrometri

Vid **flamemissionsspektrometri**, i försetningen benämnd FES, mäter man det ljus som emitteras av atomerna i lågan. Då dessa, efter att ha termiskt exciterats till en högre energinivå, återgår till ett grundtillstånd utsänder de ljus. Endast en mycket liten del av atomerna exciteras i lågan medan huvuddelen befinner sig i grundtillståndet. Förhållandena regleras av Boltzmanns lag:

$$\frac{N_{exc}}{N_{tot}} = \frac{S_{exc}}{S_{gr}} \exp -\frac{\Delta E}{k_b T} \quad (1)$$

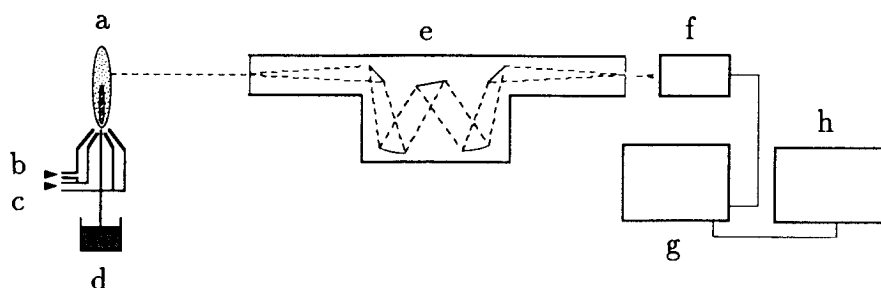
S_{exc} och S_{gr} är statistiska vikter för det exciterade tillståndet respektive grundtillståndet (Ex. $S_{exc} = 2J_{exc} + 1$). J_{exc} är det totala impulsmomentet för tillståndet.

Ex. För Na med grundtillståndet $3^2S_{1/2}$ och det exciterade tillståndet $3^2P_{1/2}$ erhålles vid $T = 2500K$, $\Delta E = 17000cm^{-1}$, $S_{exc} = S_{gr} = 2$:

$$N_{exc}/N_{tot} = 5 * 10^{-5}$$

Det är därför endast en liten del av atomerna som exciteras.

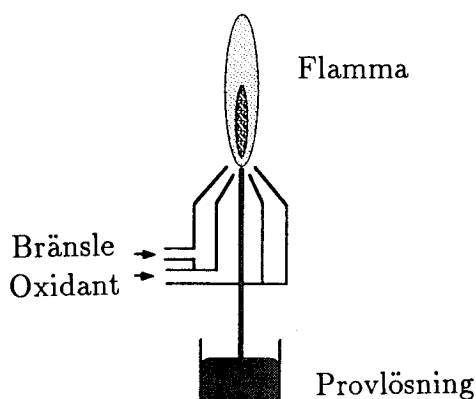
Principen för FES framgår av figur 2. Det okända ämnet införes i en låga. Den emitterade strålningen undersöks sedan mha en monokromator med fotomultiplikator som detektor, förstärkare och skrivare.



Figur 2: Principen för flamemissionsspektroskopi. a) låga, b) bränsle, c) oxidationsmedel, d) prov, e) monokromator, f) fotomultiplikator, g) förstärkare, h) skrivare

c) Brännare

Två typer av brännare används idag vid flamspektrometri, direktblandnings- eller totalkonsumtionsbrännare och förblandningsbrännare. Vid FES användes företrädesvis direktblandningsbrännare (figur 3).



Figur 3: Direktblandningsbrännare

I direktblandningsbrännaren blandas bränslegaserna i munstyckets mynning omedelbart före antändningen. Genom den ejektorverkan som uppkommer ovanför mynningen sugs provlösningen in i lågan och sönderdelas i små droppar. Dropparnas storlek varierar väsentligt och de större dropparna hinner passera lågan utan att provet har atomiserats. En stor del av provinnehållet (ca 80 %) går på detta sätt förlorat för mätningen.

Vid FES användes vanligen acetylen som bränslegas med syre som oxidationsmedel. Flamtemperaturen blir omkring 3100°C .

d) Noggrannhet och känslighet

Vid analys med absorptions- eller emissionsmetoder kan i princip ett flertal spektrallinjer ur det atomära spektrumet användas. Oftast använder man sig av den linje som har störst övergångssannolikhet. Vid absorptionsmätningar måste man använda en linje som förbinder **grundtillståndet** med ett högre tillstånd, eftersom nästan samtliga atomer befinner sig i grundtillståndet även vid relativt höga temperaturer (se exempel på föregående sida).

En teoretisk beräkning av koncentrationen av ett ämne från uppmätt emission eller ab-

sorption är synnerligen svår och osäker, även om man noga känner tex övergångssannolikheter och lågans temperatur. I stället utför man alltid en empirisk kalibrering med hjälp av standardlösningar. Standardlösningar skall så nära som möjligt motsvara provlösningen, om man skall kunna uppskatta koncentrationen genom en linjär anpassning.

Två begrepp som ofta förekommer vid presentation av instrument avsedda för flamspektrometri är "detection limit", detekterbar gräns, och "sensitivity", känslighet för olika grundämnen.

"Sensitivity" definieras vid Atomabsorptionsspektrometri, AAS, som den koncentration av ett ämne, som ger upphov till 1% absorption. Som framgår nedan är den erhållna signalen starkt beroende av försöks-betingelserna. "Detection limit" definieras vid AAS, FES ofta som den koncentration av ett ämne som ger en signal (emission eller absorption), vilken är dubbelt så stor som standardavvikelsen av bakgrundsbruset. Standardavvikelsen skall vara baserad på minst 10 mätningar under identiska betingelser.

Tabell 1 ger värden på "detection limit" för ett antal ämnen för AAS och FES.

Ämne	Emission ppm	Absorption ppm	Absorption (N_2O/C_2H_2)
Beryllium	0.1	0.03	0.02
Calcium	0.001	0.01	
Koppar	0.01	0.0005	
Natrium	0.00001	0.005	
Zink	3.0	0.0003	

Tabell 1: Detektionsgränser för några ämnen vid flamemissionspektroskopi och atomabsorptionsspektroskopi

3 UTFÖRANDE, APPARATUR

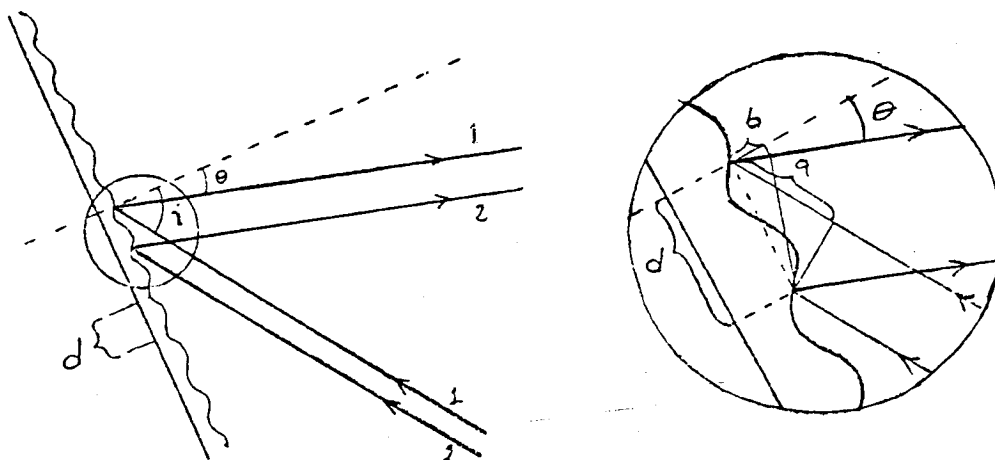
En stor fördel med den flamspektroskopiska metoden ligger i den enkla provberedningen. Det räcker i princip att lösa upp det ämne man önskar analysera till flytande form i något lösningsmedel. Vanligast är vatten, men också olika typer av icke-sotande organiska lösningsmedel kan användas. Fasta prover av oorganiskt material löses i syra. Organiska prov måste först inaskas, vilket i princip innebär att man förbränner provet under kontrollerade former.

Till laborationen finns det några olika provlösningar för vilka Du skall göra en kvalitativ kemisk analys. Med hjälp av en monokromator skall du ta upp ett spektrum på destillerat vatten och sedan fortsätta med att ta upp spektra för provlösningarna. Med hjälp av spektraltabellen kan Du sedan bestämma förekomsten av de olika ämnena.

Monokromatorn utgöres av en gitterspektrometer (Jobin-Yvon) med kringutrustning. Det disperserande elementet är i detta fall ett reflexionsgitter. Den spektrala uppdelningen av ljuset erhålles på följande sätt: Låt oss betrakta två parallella strålar som infaller mot gittret med infallsvinkeln i figur 4. Dessa kommer att spridas och vi betraktar den komponent som går ut i riktningen θ . Komponent 1 kommer att vara färförskjuten gentemot komponent 2 och för konstruktiv interferens gäller att

$$n\lambda = a + b = d(\sin i + \sin \theta) \quad (2)$$

där n är ett heltal och d är avståndet mellan två ritsar.

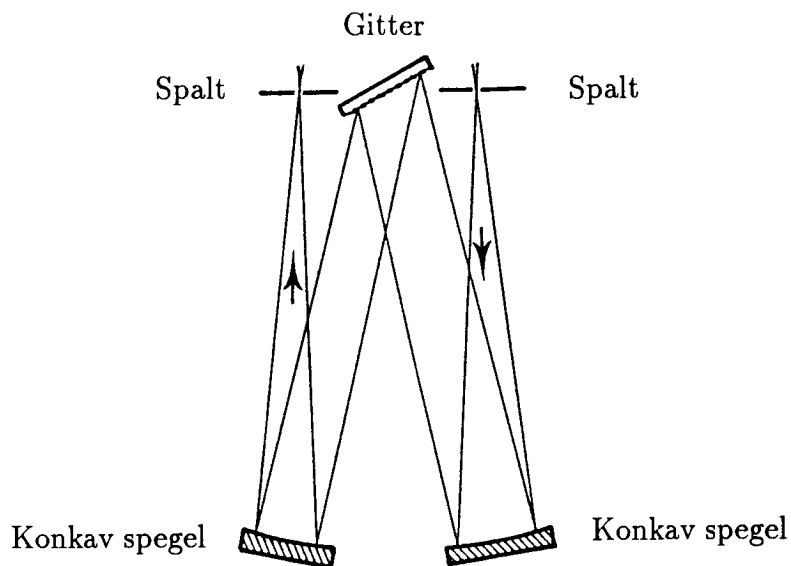


Figur 4: Interferens på ett reflexionsgitter

För en viss våglängd λ och givna värden på i och θ erhålles enligt ovanstående relation konstruktiv interferens för λ , $\lambda/2$, $\lambda/3$, ..., dvs spektrometern ger flera ordningars spektra. Genom att utforma ritsarna på speciellt sätt kan man få en viss ordning att dominera, vanligen första ordningen ($n=1$). Gittret är i den aktuella spektrometern monterat i ett s k Czerny-Turner arrangemang, vilket betyder att man utnyttjar två konkava speglar i strålgången 3.

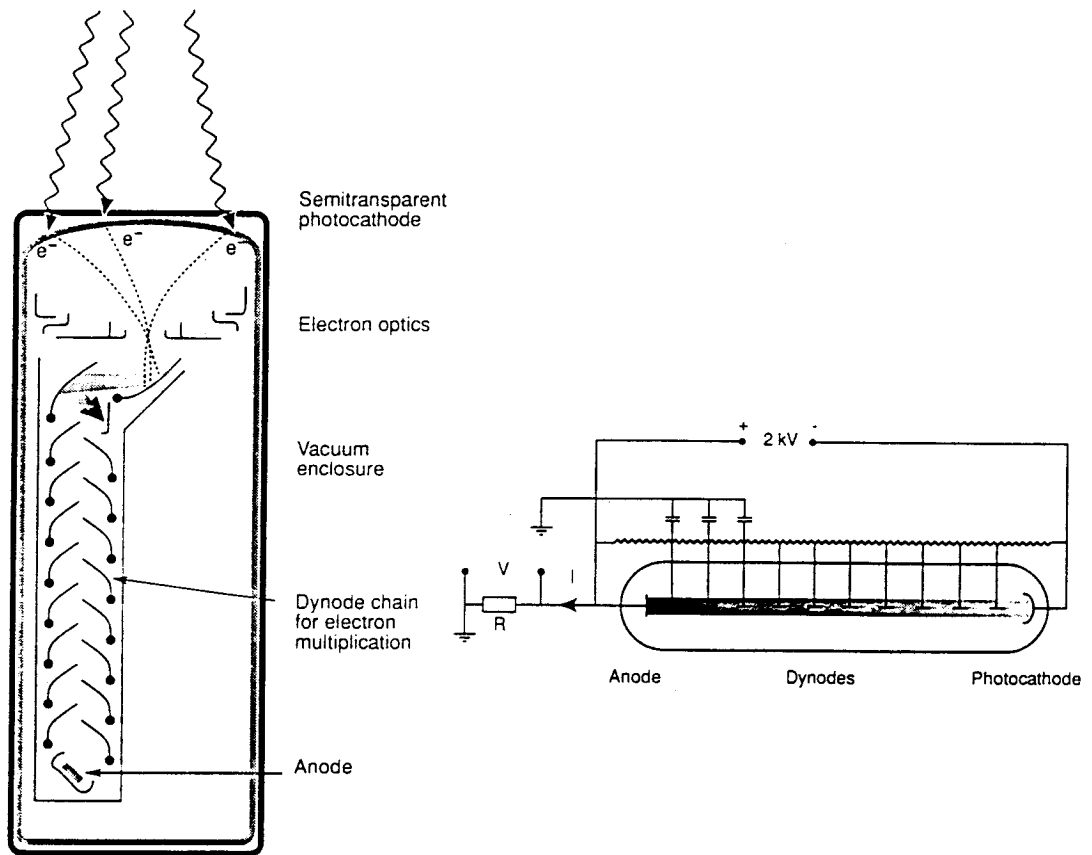
Utrustningen är arrangerad enligt figur 7. Som ljuskälla används en direktblandningsbrännare. Ljuset får först passera spektrometern (strålgång, figur 5). Ingångs- och utträdesspalten i

spektrometern kan varieras mellan 5 och 2000 μm . En större spaltbredd ger större ljusintensitet och därför större känslighet, medan en mindre spaltbredd ger bättre upplösning.

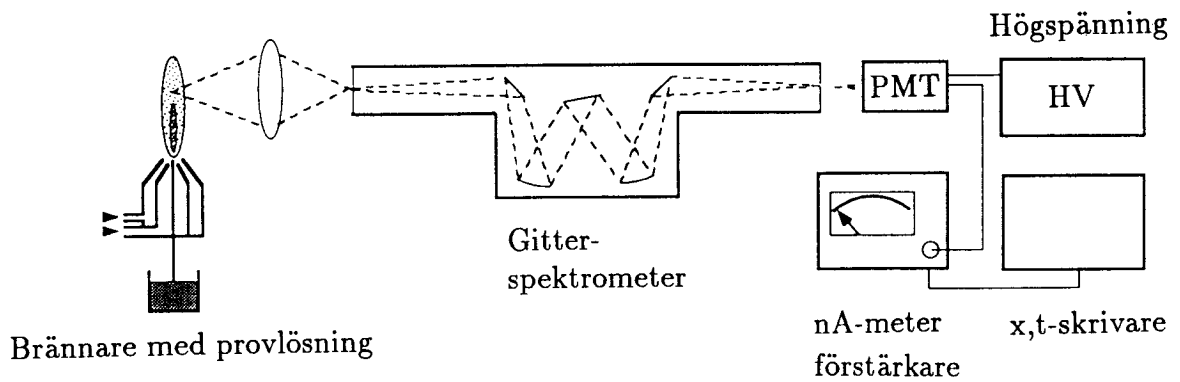


Figur 5: Strålgång i monokromatorn

Ljuset registreras med en fotomultiplikator (PMT) figur 6, vilket är en elektroniskt förstärkt fotocell. Ljuset får falla på en fotokatod där elektroner frigöres och accelereras genom en kedja av sekundära elektroder (dynoder) med stigande potential. I dynoderna slås sekundärelektroner ut och man får en lavinartad förstärkning. Strömmen från PM förstärks sedan ytterligare i en känslig förstärkare och kan antingen avläsas på en nanoampere-meter eller en skrivare.



Figur 6: En skiss av en fotomultiplikator.



Figur 7: Blockschema över labupställning.

Instuderingsfrågor

A11 Flamemission

1. Beskriv skillnaden mellan ett emissions- och ett absorptionsspektrum.
2. Vilka faktorer bestämmer bredden på en spektrallinje?
3. Vilka krav bör du ställa på den utrustning du kommer att utnyttja?
4. Vilken spektral upplösning har utrustningen?
5. Vilken känslighet har fotomultiplikatorn för olika våglängder?
6. Vilken information ger databladet för fotomultiplikatorn?
7. Från vilka ämnen kommer det ljus som utsänds vid fyrverkeri?