

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 ämnens 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 kontinuerliga utan istället bestod av diskreta spektrallinjer. Dessa linjer var typiska för det ämne som hade införts 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 Na. 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 år 1930 av svensken Lundegårdh. Han konstruerade olika brännare utrustade för injicering av provet i flammen 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 flamemissionsspektroskopi för kvalitativ kemisk analys.

2 TEORI

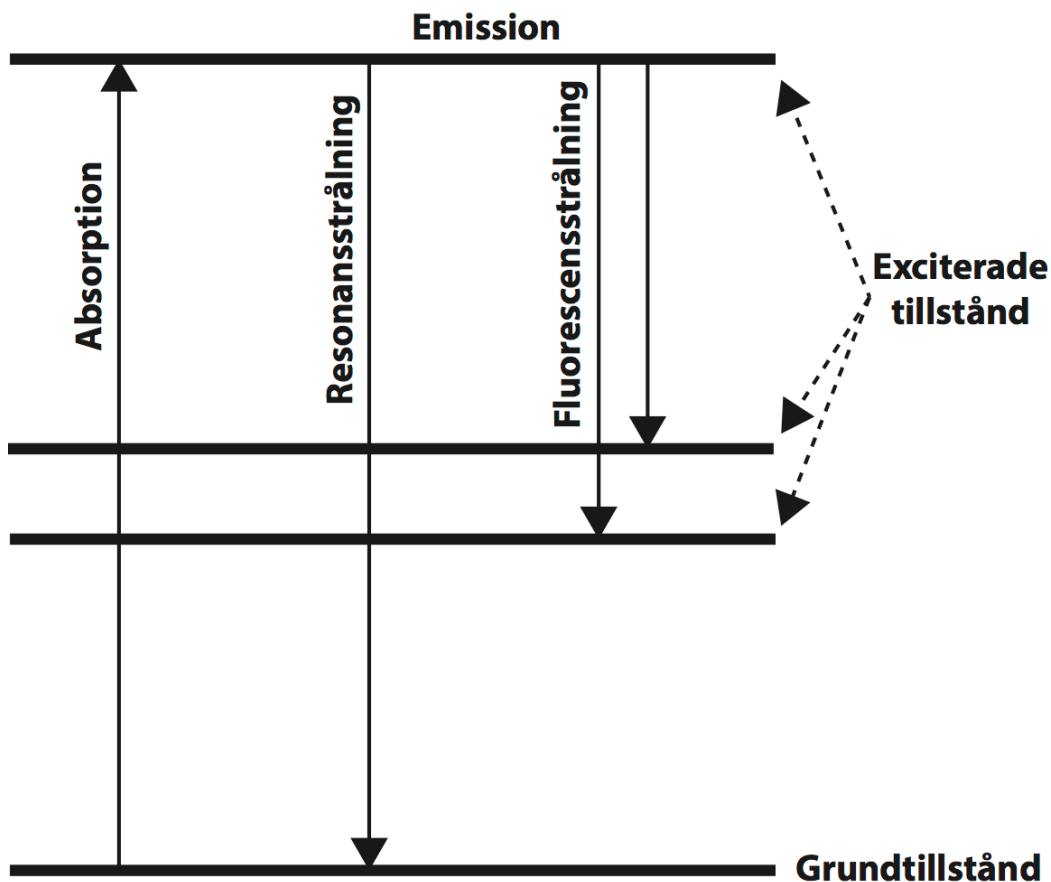
a) Strålningsprocesser

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 molekylärt system utsätts för strålning av en energi svarande mot energiseparation mellan grundtillstånd och högre liggande tillstånd,

kommer fotoner eventuellt att absorberas (**resonansabsorption**) och systemet blir **exciterat**, se Figur 1.



Figur 1: Strålningsprocesser i ett atomärt- eller molekylärt spektrum.

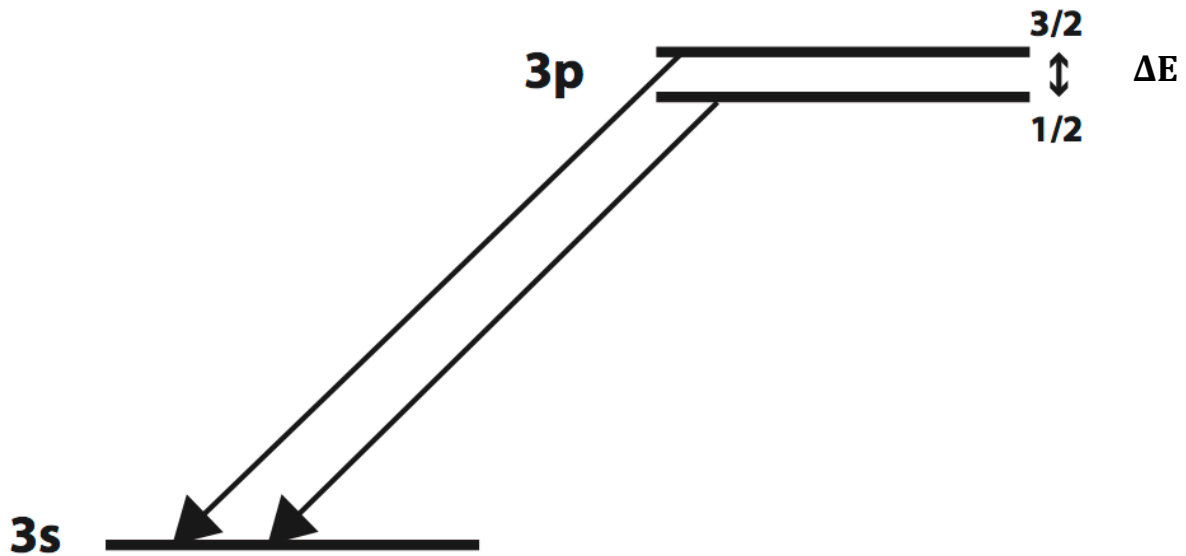
Emission

Från ett exciterat tillstånd k , övergår systemet spontant till ett lägre energitillstånd l , i medeltal efter en viss tid T , **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 (lägre energi) och man talar då om **fluorescensljus**. Typiska livstider för sådana kvantmekaniska tillstånd hos atomer och molekyler är i nanosekundsområdet, då det är fråga om elektronövergångar.

Vidare uppkommer även ett fenomen som resulterar i att spektrallinjer splittras upp i två. Detta kallas **finstrukturuppsplittring** vilket är ett resultat av den kvantmekaniska storheten spinn, men även också från relativistiska effekter. Exempelvis för Na finner vi en karakteristisk dubbeltopp kring en spektral position

på 589 nm. Denna dubbeltopp är ett resultat av $3p \rightarrow 3s$ övergången, se Figur 2. Samma fenomen uppkommer även i Li och K.



Figur 2: Energidiagram som illustrerar finstrukturuppsplittring i Na. Både övergångarna $3p_{3/2} \rightarrow 3s$ och $3p_{1/2} \rightarrow 3s$ är potentiellt möjliga energetiska relaxationer.

b) Flamemissionsspektrometri

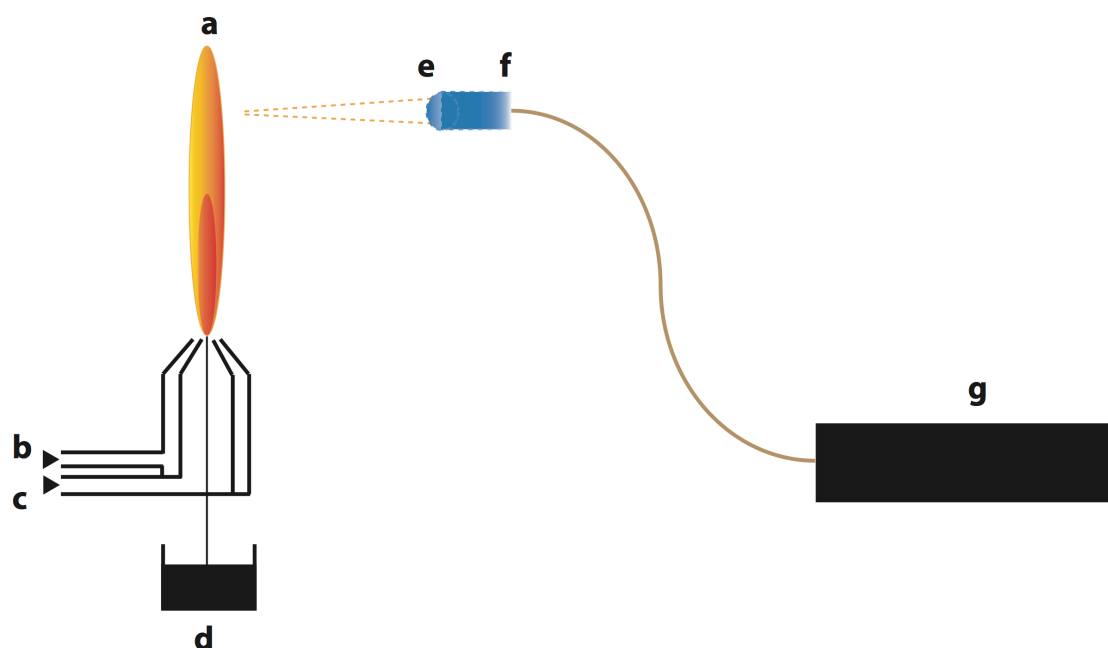
Vid **flamemissionsspektrometri**, i fortsättningen benämnd FES, mäter man det ljus som emitteras av atomerna i lågan. Då dessa, efter att ha termiskt exciterats till ett tillstånd med högre energinivå, återgår till ett grundtillstånd sänder de ut ljus. Endast en mycket liten del av atomerna i lågan exciteras, medan huvuddelen fortfarande befinner sig i grundtillståndet. Förhållandet mellan antalet atomer som befinner sig i exciterade tillstånd N_{exc} och det totala antalet atomer N_{tot} regleras av Boltzmanns lag:

$$\frac{N_{exc}}{N_{tot}} = \frac{S_{exc}}{S_{gr}} e^{-\frac{\Delta E}{k_b T}}$$

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 det kvantmekaniska tillståndet.

Ex. för Na med grundtillståndet $3^2S_{1/2}$ och det exciterade tillståndet $3^2P_{1/2}$ erhålles vid $T = 2500 \text{ K}$, $\Delta E = 17000 \text{ cm}^{-1}$, $S_{exc} = S_{gr} = 2$, att $N_{exc}/N_{tot} = 5 \cdot 10^{-5}$. Således är det endast en mycket liten del av det totala antalet atomer som exciteras i lågan.

Principen för FES framgår av Figur 3. Det okända ämnet införs i en låga. Den emitterade strålningen fokuseras med hjälp av en lins till en optisk fiber som i sin tur är kopplad till en spektrometer.



Figur 3: Principen för flamemissionspektroskopi. a) låga, b) bränsle, c) oxidationsmedel, d) prov, e) lins, f) optisk fiber, g) spektrometer

c) Brännare

Två typer av brännare används idag vid flamspektroskopi, direktblandnings- eller totalkonsumtionsbrännare och förblandningsbrännare. Vid FES användes företrädesvis direktblandningsbrännare, se Figur 4.

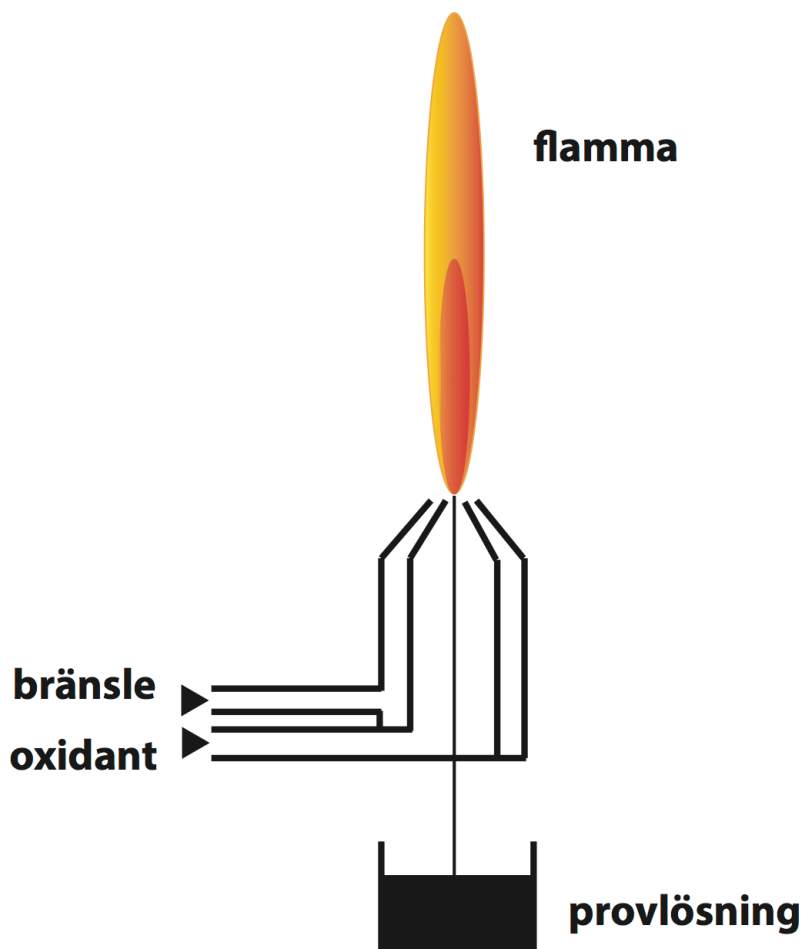


Figure 4: Direktblandningsbrännare.

I direktblandningsbrännaren blandas bränslegaserna i munstyckets mynning omedelbart före antändningen. Genom den ejektorverkan som uppkommer ovanför mynningen sugas 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 (C_2H_2) som bränslegas med syre (O_2) som oxidationsmedel. Temperaturen i lågan blir omkring $3100^\circ C$.

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 absorption är synnerligen svår och osäker, även om man noga känner tex övergångssannolikheter och lågans temperatur. Istället 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 linjär anpassning.

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 avjoniserat vatten, men också olika typer av icke-sotade 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 provlösningar för vilka Du skall göra en kvalitativ kemisk analys. Med hjälp av en spektrometer skall du registrera ett spektrum på avjoniserat vatten och sedan fortsätta med att registrera spektra för provlösningarna. Med hjälp av ett datablad kan du sedan bestämma förekomsten av de olika ämnena i lösningarna.

Instuderingsfrågor

A11 Flamemission

1. Beskriv skillnaden mellan ett emissions- och ett absorptionspektrum.
2. Vilka faktorer bestämmer bredden på en spektrallinje?
3. Vilka krav bör du ställa på den utrustning du kommer att utnyttja?
4. Vilket fysikaliskt fenomen ligger till grund för den karakteristiska dubbeltoppen hos exempelvis Na?
5. Från vilka ämnen kommer det ljus som utsänds vid fyrverkerier?