
Opgave 1

Stel je meet calcium bij 423 nm met een acethyleen-lucht vlam van 2400 K.

Hoe groot is dan de verhouding N_1/N_0 ?

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} \times e^{-\frac{hc}{\lambda kT}}$$

$$h: 6,626 \times 10^{-34} \text{ Ts}$$

$$c: 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$T: 1800 \text{ (K)}$$

$$\lambda: 4,23 \times 10^{-7} \text{ (m)}$$

$$k: 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$g_1 = 3$$

$$g_0 = 1$$

$$hc / \lambda kT = 6,626 \times 10^{-34} \times 2,998 \times 10^8 / 4,23 \times 10^{-7} \times 1,38066 \times 10^{-23} \times 2400 = 14,17$$

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{3}{1} \times e^{-14,17} = 2,1 \times 10^{-6} \quad \frac{N_1}{N_0} \approx \frac{21}{10000000}$$

$2,1 \times 10^{-6}$, dus: 2,1 op 1 000 000 of 21 op 10 000 000

Opgave 2

In welke vlam is de concentratie van geëxciteerde atomen het hoogst:

- a acetyleen/Lucht,
- b acetyleen/N₂O,
- c aardgas/Lucht,
- d aardgas/N₂O?

De acetyleenvlam heeft de *hoogste temperatuur* dus de meeste aangeslagen atomen.

Opgave 3

De lijnbreedte van de 589 nm emissielijn van natrium is in een vlam van 2000 K circa 0,01 nm. Is de breedte van de emissielijn van een holle kathodelamp breder of smaller? Verklaar je antwoord.

Smaller. Door de lagere temperatuur in de lamp is er minder Doppler-effect, maar vooral door de lage druk: minder botsingen. De emissielijnen blijven daardoor smaller dan de emissielijnen in de vlam.

Opgave 4

Waardoor is vlam-AES meer gevoelig voor variatie van de vlamtemperatuur dan vlam-AAS?

Emissie hangt af van het aantal atomen in aangeslagen toestand, dit aantal hangt sterk af van de temperatuur.

Opgave 5

Voor de bepaling van de concentratie van Na⁺ in serummonsters voegt de analist 190 ml verdunningsvloeistof aan steeds **10,0 ml monster of standaard** toe.

Meetresultaat:

standaard (10 ml)	$I_{\text{Na}}/I_{\text{Li}}$
c(Na ⁺) mmol/L	
0,0	0,000
50,0	0,327
100,0	0,670
150,0	1,000
monster	
A	0,720
B	0,803

Bepaal de concentratie Na⁺ in de monsters A en B (mmol/L).

*De concentraties zijn hier gegeven in de **10,0 ml monster of standaard** dus we hoeven geen verdunningsstap in te voegen.*

De formule voor de kalibratie lijn blijkt te zijn: $Y = 0,0067 X - 0,0022$

Vul Y in en bereken X:

A: 108 mmol/L B: 120 mmol/L

Gedetailleerd (excel):

A 107,8 ± 0,8 mmol/L

B 120,2 ± 0,8 mmol/L

Zie eventueel <http://www.mlochemie.nl/index.php/kalibratielij-n-met-excel/>

Opgave 6

Voor de bepaling van K⁺ in urine voegt de analist 190 ml verdunningsvloeistof aan steeds 10,0 ml monster of standaard toe.

Meetresultaat:

standaard (10 ml) I_K/I_{Li}

$c(K^+)$ mmol/L

0,0 0,000

20,0 0,237

40,0 0,518

60,0 0,742

80,0 1,000

monster

A 0,660

B 0,827

Bepaal de concentratie K^+ in de monsters A en B (mmol/L).

De concentraties zijn hier gegeven in de 10,0 ml monster of standaard dus we hoeven geen verdunningsstap in te voegen.

De formule voor de kalibratie lijn blijkt te zijn: $Y = 0,0125 X - 0,0016$

Vul Y in en bereken X:

A: 52,8 mmol/L B: 66,2 mmol/L

Gedetailleerd (excel):

A $52,8 \pm 1,2$ mmol/L

B $66,2 \pm 1,3$ mmol/L

Opgave 7

Welke functie heeft de toevoeging van een oppervlakte-actieve stof (surfactant) aan de verdunningsvloeistof?

De oppervlaktetension wordt lager, er ontstaat gemakkelijker meer en kleinere druppeltjes: een fijnere nevel.

Opgave 8

Losalt is een gezondere vervanger van gewoon keukenzout, omdat een deel van het NaCl is vervangen door KCl. Voor de bepaling van het kaliumgehalte van een Losalt monster wordt een kalibratielijne met zuiver KCl gemaakt en gemeten met AES. Ook wordt een verdunde oplossing van het monster in duplo gemeten. De analist weegt voor de kalibratielijne 475,6 mg KCl (pa) af. Deze hoeveelheid brengt hij kwantitatief over in een maatkolf van 1000 ml. Na aanvullen en homogeniseren pipetteert hij hieruit 25,00 ml in een maatkolf van 250 ml. Hieruit pipetteert hij achtereenvolgens 0, 5, 10, 25 en 50 ml in maatkolven van 100 ml, vult aan en homogeniseert.

a Bereken de massaconcentraties K^+ in elk van de standaarden in mg/L.

475,6 mg KCl in 1000 mL: $475,6 \text{ mg} / 74,55 \text{ mg/mmol} = 6,380 \text{ mmol/L}$

Massa-% $K^+ = 6,380 \text{ mmol} \times 39,1 \text{ mg/mmol} = 249,4 \text{ mg/L}$.

Verdunning 25 naar 250 mL geeft een nieuw massa-% van: 24,94 mg/L.

Verdunning naar de meetoplossing van bv 10 mL naar 100 mL: 2,494 mg/L

Andere meetoplossingen op dezelfde manier: **0,00; 1,247; 2,494; 6,236; 12,47 mg K^+ /L**

b Maak een verdunningsschema voor het monster, (circa 66%(m/m) KCl, zodat de K^+ -concentratie binnen de kalibratiereeks valt. De eindverdunning moet in een maatkolf van 100 ml zitten.

Meetoplossing moet bij voorkeur **3 á 5 mg K^+ /L** bevatten, zodat de meetwaarde in het midden van de kalibratielijne valt. Afwegen: bij voorkeur **meer dan 100 mg** wegens de weegon nauwkeurigheid.

Bijvoorbeeld 4 mg K^+ /L. Dat is ongeveer 8 mg KCl. Een veelvoud dat goed af te wegen en te verdunnen is: 160 mg KCl. Dit oplossen tot 1000 mL en naar de meetoplossing verdunnen van 5 mL naar 100 mL. $160 / 20 = 8 \text{ mg/L}$.

Met circa 66% KCl moeten we dan afwegen: $160 \text{ mg} \times 100/66 = 242 \text{ mg}$ monster.

Maar er zijn natuurlijk ook andere mogelijkheden.

Opgave 9

Welk proces zal meer energie vragen: het exciteren van een atoom of van een (positief) ion? Verklaar je antwoord.

Bij excitatie wordt de afstand tussen kern en elektron groter. De kern is positief het elektron is negatief. Bij een (positief) ion mist er ten minste één elektron. De effectieve lading van de kern is daardoor groter. De kern van een ion trekt sterker aan de overgebleven elektronen dan in een neutraal atoom. De grotere bindende kracht overwinnen kost daardoor meer energie bij een positief ion dan bij een atoom.

Opgave 10

Waarom is AAS niet zo geschikt voor multi-elementanalyse als ICP?

Je meet absorptie van de straling die wordt uitgezonden door een lamp. Deze lamp kan door zijn bouw, stroomsterkte ed. maar voor een beperkt aantal elementen tegelijk straling leveren.

Opgave 11

Welk type brander gebruikt men bij AAS en welk bij AES?

AAS: spleet, lange smalle vlam met lange weglengte voor de lichtbundel.

AES: smalle vlam, emissie mag niet een lange weg afleggen binnen de vlam wegens mogelijke absorptie van de straling.

Opgave 12

Als je de branderkoppen (AAS / AES) zou verwisselen, welke problemen zouden er dan zijn?

AAS met een AES-brander: te korte weglengte van de ingestraalde bundel, te weinig absorptie.

AES met een AAS-brander: te lange weg voor emissie in de vlam, onderweg is er veel zelfabsorptie.

Opgave 13

Welke analysetechniek is het meest geschikt voor:

- a dagelijkse meting van 14 elementen in oppervlaktewater (0,01 tot 100 mg/L)

ICP-AES: veel elementen tegelijk, geen extreem lage detectielimieten.

- b calcium in bronwater (0,1 tot 100 mg/L)

vlam-AES: gemakkelijk en goedkoop

- c lood in gras

diverse mogelijkheden afhankelijk van gewenste detectielimiet: AAS, ICP-AES

- d verschillende elementen in een legering

ICP-AES: verschillende elementen tegelijk, geen extreem lage detectielimieten.

- e sporenanalyse van cadmium in voeding

oven-AES / ICP-MS: lage detectielimieten

- f kwik in vis

damp-AAS: niet al te ingewikkeld, lage detectiegrens mogelijk

Opgave 14

Bij atomaire spectraal metingen zijn er in principe drie typen interferenties mogelijk. Welke?

zelfabsorptie: het ene atoom emitteert het andere atoom absorbeert de straling weer,

spectrale interferentie: emissielijnen van verschillende elementen overlappen,

achtergrondstraling: emissie uit andere deeltjes zoals verbrandingsproducten.

Opgave 15

Welke van de interferenties wordt ernstiger bij stijging van temperatuur?

De achtergrondstraling, gloeiende brokstukken tijdens de verbranding.

Opgave 16

De lijnen van afbeelding 10.15 vallen op een monochromator met bandbreedte 0,05 nm. Worden de lijnen nog gescheiden waargenomen?

Nee. Steeds als je de maximale emissie in het midden van de bandbreedte van 0,05 nm plaatst dan valt de andere piek binnen deze bandbreedte. (Bedenk dat je bij de instelling zoekt naar de hoogste emissie.)

Opgave 17

Welke techniek is het meest geschikt voor gelijktijdige meting van verschillende elementen bij lage en hoge concentraties?

ICP

Opgave 18

Waarom is een hoge resolutie van de monochromator bij AES nodig maar bij AAS niet?

Resolutie: oplossend vermogen, mate van scheiding van analyselijnen. Bij AAS is er minder spectrale interferentie, en: de analytische lijn is gelijk aan de emissielijn van de lamp.

Opgave 19

Een laboratorium beschikt over vlam-AAS, oven-AAS en ICP-AES.

Welk apparaat komt het meest in aanmerking voor meting van:

- a barium in plantaardig materiaal (10 mg/kg)
oven-AAS, één enkel element, relatief goedkoop en nauwkeurig te doen met (oven) AAS
- b Cu in industrieel afvalwater (20 µg/L)
oven-AAS, één enkel element, relatief goedkoop en nauwkeurig te doen met (oven) AAS
- c sporen Zn, Cu, Fe, Ca en Sn in kunststof
ICP-AES: multi-elementanalyse
- d Ca in oppervlaktewater (50 mg/L)
vlam-AAS goedkoop en gemakkelijk