

# EKSAMEN

<b>Emnekode:</b> IRK 21515	<b>Emnenavn:</b> Instrumentell analyse 1
<b>Dato:</b> 16.05.2019 <b>Sensurfrist:</b> 06.06.2019	<b>Eksamenstid:</b> 09:00 – 13:00
<b>Antall oppgavesider:</b> 5  <b>Antall vedleggsider:</b> 5	<b>Faglærer:</b> Birte J. Sjursnes – mobil: 472 62 307  <b>Oppgaven er kontrollert:</b> Ja
<b>Hjelpemidler:</b> «Book of data» eller andre godkjente formelsamlinger Godkjent kalkulator	
<b>Om eksamensoppgaven:</b>  <b>Alle hovedoppgaver teller likt</b> <b>Svar skal begrunnes</b>	
<b>Kandidaten må selv kontrollere at oppgavesettet er fullstendig</b>	



## Vedlegg 1: Formler

### Oppgave 1

- a) «Ekstern standard» og «Standard tilsetning» er kalibreringsmetoder. Angi hva som bestemmes ved en kalibrering for en analysemetode, og gi en beskrivelse av begge kalibreringsmetodene ovenfor. Ta med hvordan standarder/prøver lages, hva som analyseres, hva som plottes for å finne sammenheng mellom respons og konsentrasjon av analytt, og hvordan man bestemmer konsentrasjon av analytt i prøven.
- b) Selektivitet er en viktig egenskap for en analysemetode.
- 1) Forklar hva selektivitet er.
  - 2) For følgende metoder:
    - Atomabsorpsjon i UV-Vis-området
    - Molekylær absorpsjon i UV-Vis-områdetAngi om metodene er selektive eller ikke. Forklar hvorfor.
- c) For å analysere enantiomere forbindelser så har vi målt optisk rotasjon. Forklar hva denne metoden går ut på (prinsipp) og angi hva vi kan måle.

### Oppgave 2

- a) I løpet av emnet har blant annet følgende strålingskilder blitt brukt:
- |                         |                               |
|-------------------------|-------------------------------|
| Deuteriumlampe          | Hulkatodelampe                |
| Wolframlampe (tungsten) | Dagslys/lampelys              |
| Natriumlampe            | Nichrome (Ni + Cr) metalltråd |
- 1) Angi for hvilke analysemetoder strålingskildene har blitt brukt.
  - 2) Angi om de er linje- eller kontinuerlige strålingskilder, og i hvilket bølgelengdeområde de brukes.

- b) En mye brukt og følsom omformer er «photomultipe tube» (fotomultiplikator).
- 1) Gi en kort beskrivelse av oppbygging og virkemåte.
  - 2) Hvorfor er den så følsom?
  - 3) Angi i hvilket område av det elektromagnetiske spekteret denne brukes og forklar hvorfor.

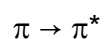
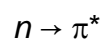
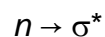
### Oppgave 3

To av laboratorieoppgavene har vært analyse av kalsium og natrium i vannløsning. Begge elementene har vært analysert på et instrument for atomabsorpsjon utstyrt med flamme hvor man også kan måle flamme-emisjon.

- a) Beskriv atomabsorpsjon og atomemisjon ved flamme. Beskrivelsen bør minimum inneholde mest vanlige teknikk for innføring av analytt og overføring til gassfase, i hvilke form analytten bør være for analyse, hvordan eksitasjon foregår og hva som måles.
- b) Angi hvilken teknikk som ble brukt for hvert element. Hvorfor er det vanlig å bruke flamme-emisjon for det ene elementet?
- c) I disse analysene ble det tilsatt KCl og  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  for å motvirke interferens. Beskriv hvilken type interferens hver av tilsetningene skal motvirke og hvordan tilsetningene virker. Angi hvilket tilsetningsmiddel som ble brukt for hvert element.

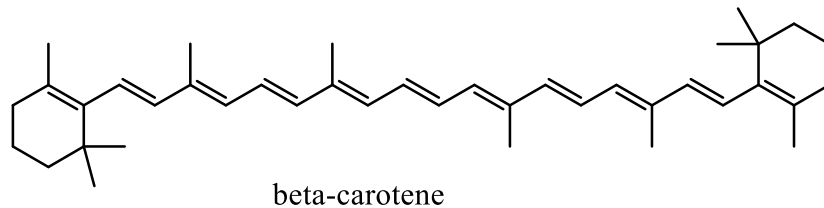
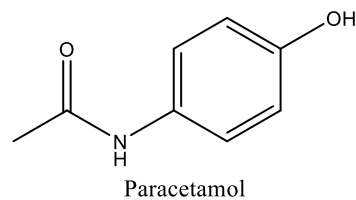
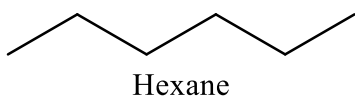
### Oppgave 4

- a) Absorpsjon av elektromagnetisk stråling i UV-Vis området for organiske molekyler skyldes følgende elektronoverganger:



- 1) Angi hva disse overgangene (forkortet skrivemåte) betyr, dvs. hvilke typer elektroner som er involvert og hvilke typer bindinger som er involvert.
- 2) To av disse overgangene benyttes for vanlig molekylær absorpsjon, mens en ikke gjør det. Angi hvilke to som benyttes og hvilken som ikke benyttes, og hvorfor. Angi hvilken overgang som generelt har høyest absorptivitet.

b) Vi har følgende forbindelser:



For hver av forbindelsene:

- 1) Angi om de absorberer i UV-Vis-området (200 – 780 nm).
- 2) Angi hvorfor eller hvorfor ikke de absorberer.
- 3) Angi hvilken forbindelse som vil absorbere ved lengst bølglengde. Svaret skal begrunnes.

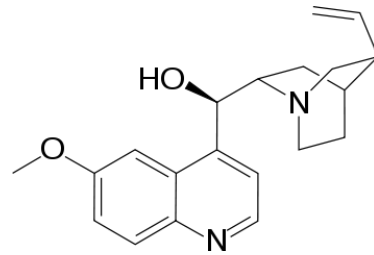
og tilslutt:

- 4) Hva er en kromofor?

c) Angi hvilke typer elektronoverganger man har i atomabsorpsjon.

## Oppgave 5

Kinin kan analyseres både ved molekylær absorpsjon og molekylær fluorescens. Vi skal her se på molekylær fluorescens.



- a) Ved fluorescensmåling av kinin benytter man eksitasjonsbølgelengde på 350 nm og måler fluorescens ved 450 nm. Forklar kort og skjematisk hva som skjer når et molekyl fluorescerer. Bruk gjerne en figur (enkelt Jablonski-diagram) med tekst. Av forklaringen skal det fremgå hvorfor bølgelengde for eksitasjon er kortere enn bølgelengde for emisjon.
- b) Forklar følgende begreper:
  - i) Intern konversjon (internal conversion)
  - ii) System kryssing (intersystem crossing)
- c) Forklar hvordan og hvorfor fluorescensintensitet til et molekyl i løsning varierer med løsningsens temperatur og viskositet.

## Oppgave 6 (beregninger skal være med i besvarelsen)

- a) Cesium (Cs) er mye brukt i fotoceller og TV-kamera. Det har den laveste ioniseringsenergien av alle stabile elementer. Hva er max kinetisk energi for et foto-elektron revet løs fra Cs av stråling med bølgelengde 550 nm? Hvis bølgelengden er over 660 nm så blir ingen elektroner revet løs.
- b) Beregn hastighet ( $v$ ), frekvens ( $\nu$ ) og bølgelengde ( $\lambda$ ) for natrium D-linje,  $\lambda = 589$  nm, i honning som har en brytningsindeks på  $n_D$  (honning) = 1,50.

## Oppgave 7 (beregninger skal være med i besvarelsen)

- a) En 25,0 ml alikvot (mengde) av en vandig quinine-løsning ble fortynnet til 50,0 ml og absorbansen ble målt til 0,656 ved 348 nm i en 2,50 cm kyvette. En annen 25,0 ml alikvot ble blandet med 10,00 ml av en løsning som inneholdt 25,7 ppm quinine og deretter også fortynnet til 50,0 ml. Absorbans for denne løsningen ble målt til 0,976 ved 348 nm i en 2,50 cm kyvette.

Skjematisk prøveoppsett:

Volum prøve	Tilsatt standard	Sluttvolum	Absorbans, A
ml	25,7 ppm Quinine	ml	348 nm 2,50 cm kyvette
25,00	0	50,0	0,656
25,00	10,00	50,0	0,976

Beregn konsentrasjon av quinine i ppm i den opprinnelige løsningen.

- b) En løsning som inneholder 6,23 ppm  $\text{KMnO}_4$  har en transmittans på 0,195 i en 1,00 cm kyvette målt ved 520 nm.

Beregn molar absorptivitet for  $\text{KMnO}_4$  ved 520 nm.

Oppgitt:  $M_m(\text{KMnO}_4) = 158,1 \text{ g/mol}$

## Formler – IRK21515 Instrumentell analyse 1

### Kalibrering, sammenheng mellom respons og konsentrasjon av analytt

Ekstern standard:  $c_x = \frac{y-b}{m}$       hvor  $y = \text{respons}$   
 $x = \text{konsentrasjon av analytt}$   
 $m = \text{stigningstall}$   
 $b = \text{skjæringspunkt}$

Intern standard:  $c_x = \frac{\left( \frac{\text{respons analytt}}{\text{respons intern standard}} \right) - b}{m}$

Standard tilsetning:  $c_x = \frac{bc_s}{mV_x}$       hvor  $c_x = \text{konsentrasjon av analytt}$   
 $c_s = \text{konsentrasjon av tilsatt}$   
 standard

$V_x = \text{volum tilsatt prøve}$

eller fra ekstrapolert volum ( $-V_0$ ):  $c_x = \frac{V_0 c_s}{V_x}$

### Elektromagnetisk stråling, basic

$v = \nu\lambda$       hvor  $v = \text{hastighet (m/s)}$   
 $\nu = \text{frekvens (s}^{-1} \text{ eller Hz)}$   
 $\lambda = \text{bølgelengde (m)}$   
 I vakuum:  $v = c = 3,000 \times 10^8 \text{ m/s}$

$\bar{\nu} = \nu/c = 1/\lambda$       hvor  $\bar{\nu} = \text{bølgetall (cm}^{-1}\text{)}$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

hvor

E = energi (J)

h = Plank's konstant =  $6,626 \times 10^{-34}$  Js

$\nu$  = frekvens ( $s^{-1}$ )

### Diverse størrelser

Elektronvolt, eV:  $1 \text{ J} = 6,24 \times 10^{18} \text{ eV}$

Avogadro's tall =  $N_A = 6,022 \times 10^{23}$  enheter/mol

Hastighet for elektromagnetisk stråling i vakuum:  $c = 3,000 \times 10^8 \text{ m/s}$

Plank's konstant:  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$

### Refraksjon og refleksjon

Brytningsindeks, def.:  
frekvens/bølgelengde  $i$

$$n_i = \frac{c}{v_i}$$

hvor  $n_i$  = brytningsindeks for

$v_i$  = hastighet i medium

Snell's lov: 
$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2}$$

for stråling som beveger seg fra medium 1 med brytningsindeks  $n_1$  og hastighet  $v_1$  til medium 2 med brytningsindeks  $n_2$  og hastighet  $v_2$ , og  $\theta_1$  er innfallsvinkel og  $\theta_2$  er refraksjonsvinkel.

Brytningsindeks angis ofte som  $n_D$  fordi den måles som brytning av D-linje for Na.

Andel refleksjon for stråle som treffer grenseflate mellom to medier:

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}$$

hvor  $I_r$  er intensitet for reflektert stråle,  $I_0$  er intensitet for innkommende stråle og  $n_1$  og  $n_2$  er brytningsindekser for de to mediene.



## Fotoelektrisk effekt

Max kinetisk energi for fotoelektron:  $KE_m = h\nu - \omega$

hvor  $\omega$  = arbeidsfunksjon

$\nu$  = frekvens

$$\text{Dette gir: } E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = KE_m + \omega$$

## Absorbans og transmittans

$A = -\log T = \log(P_0/P)$

hvor A = absorbans

T = transmittans

$P_0$  = styrke av innkommende stråling

P = styrke av transmittert stråling

Beer's lov:  $A = \epsilon bc$

hvor  $\epsilon$  = molar absorptivitet (liter mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

b = lengde av lysvei (cm)

c = konsentrasjon av analytt (mol/liter)

## Filter og gitter

Bølgelengde sluppet gjennom av interferens-filter:  $\lambda = \frac{2dn_D}{n}$

hvor d = tykkelse av dielektrisk materiale

$n_D$  = brytningsindeks for dielektrisk materiale

**n** = interferensorden

Bølgelengde som gjennomgår konstruktiv interferens for Echellette-type gitter:

$$n\lambda = d(\sin i + \sin r)$$

hvor d = avstand mellom linjer (riller)

i = innfallsvinkel

r = diffraksjonsvinkel (refleksjonsvinkel)

**n** = interferensorden

Resiprok lineær dispersjon for Echellette-type gitter:

$$D^{-1} = \frac{d \cos r}{nf} \approx \frac{d}{nf}$$

når r er liten ( $< 20^\circ$ )

hvor d = avstand mellom linjer (riller)

r = diffraksjonsvinkel (refleksjonsvinkel)

**n** = interferensorden

f = fokallengde

Oppløsning til Echellette-type gitter:  $R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN$

hvor  $\lambda$  = gjennomsnittsbølgelengde for de to bølgelengdene som kan skiller

$\Delta\lambda$  = differanse mellom de to bølgelengdene

**n** = interferensorden

**N** = Antall linjer (riller) opplyst av stråling fra inngangsslit

Bølgelengde som gjennomgår konstruktiv interferens for Echelle-type gitter:

$$n\lambda = 2d \sin \beta$$

hvor d = avstand mellom linjer (riller)

$\beta$  = innfallsvinkel  $\approx$  diffraksjonsvinkel

**n** = interferensorden

Resiprok lineær dispersjon for Echelle-type gitter:

$$D^{-1} = \frac{2d \cos \beta}{nf}$$

hvor d = avstand mellom linjer (riller)

$\beta$  = innfallsvinkel  $\approx$  diffraksjonsvinkel

**n** = interferensorden

f = fokallengde

Evne til å samle innkommende stråling:

Hastighet = f-nummer  $F = f/d$

hvor  $f$  = fokallengde for kollimerende linse/speil

$d$  = diameter for kollimerende linse/speil