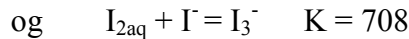
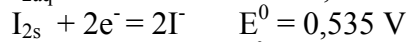


Oppgave 1 a

Analytisk bruk av iod i redokstitrering

En har:



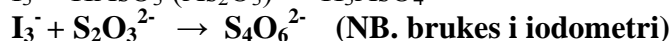
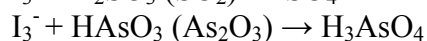
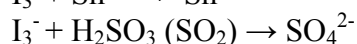
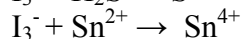
Overgangen I_2/I^- kan benyttes analytisk uten indikator fordi I_2 er farget (dette gjelder også I_3^-). I_2 fargen kan forsterkes vesentlig ved å tilsette stivelse¹ som gir en addisjonsforbindelse som er sterkt blå. Deteksjonsgrensen for denne er ved $[I_2] = \text{ca. } 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, men intensiteten avtar sterkt når iodid er til stede, f.eks. ved en iodidkonsentrasjon på 10^{-5} M er deteksjonsgrensen bare ca $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

Som kjent kan en ikke bruke det at en farge har oppnådd maksimal intensitet som tilfredsstillende deteksjon, bare når den kommer eller forsvinner. I_2 - dannelse under en reaksjon kan derfor ikke detekteres direkte. Man har imidlertid to muligheter:

- Titre med standard I_2 (I_3^-) til iodfargen ikke lenger forsvinner. Dette er en **direkte titrering = iodimetri**, der prøvematerialet oksideres av I_2 .
- Tilsette overskudd av I^- til en prøve som oksiderer tilsatt iodid til I_2 og titrere dannet I_2 (ekvivalent med stoffet som skal bestemmes) tilbake til iodid ved hjelp av et egnet titrerreagens (reduksjonsmiddel), dette er som oftest natriumtiosulfat ($S_2O_3^{2-}$). Ved endepunktet forsvinner iodfargen. Dette er en **indirekte titrering = iodometri**.

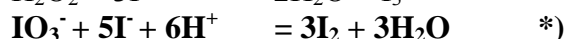
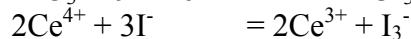
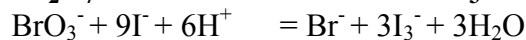
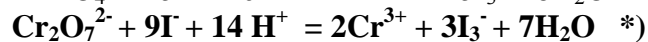
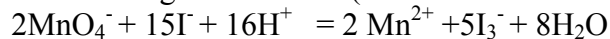
Eksempler på iodtitreringer:

- Direkte titrering = iodimetri.



As_2O_3 er en primær standard og denne kan derfor brukes til innstilling av I_3^- - løsningen.

- Indirekte titrering = iodometri. (Overskudd av I^- til stede).



(Sistnevnte reaksjon bør skrives på I_2 form fordi I^- tar del i reaksjonen).

*) brukes til innstillinger.

For de indirekte (iodometriske) titreringene kunne man i stedet ha ønsket seg en direkte metode der det titreres med I^- men det går ikke fordi man ikke har noen indikering av endepunktet, evt. kan reaksjonen være for sen. Tilbaketitreringsreaksjonen er i seg selv en direkte titrering og er nevnt som siste eksempel på slike ovenfor.

Fritt iod (I_2 eller I_3^-) er ikke strengt tatt å regne som primær standard, selv om det til nød går an å veie inn. Kaliumiodid er en primær standard, men har liten anvendelse som standard.

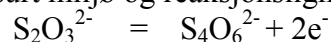
Natriumtiosulfat er ikke en primær standard p.g.a. et noe udefinerbart vanninnhold. Det kan ikke innstilles mot fritt iod (om en ikke tillater seg å betrakte iod som primær standard) fordi en i så fall får tiosulfat som en tertiær standard. Men det finnes mange andre innstillingsmetoder for tiosulfat, blant de viktigste to er:

- Kjent mengde av den primære standarden $Cr_2O_7^{2-}$ tilsettes overskudd av iodid:

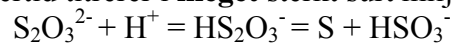
$$Cr_2O_7^{2-} + 9I^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3I_3^- + 7H_2O$$
Deretter tilbaketitreres med den tiosulfatløsningen som skal standardiseres.
- Man bruker den primære standarden KIO_3 , tilsetter overskudd av iodid:

$$IO_3^- + 8I^- + 6H^+ = 3I_3^- + 3H_2O$$
Deretter tilbaketitreres med den tiosulfatløsningen som skal standardiseres.

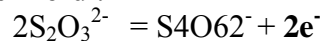
Natriumtiosulfat er i praksis det eneste stoffet som brukes ved tilbaketitreringer i iodometrien. Det titreres i surt miljø og reaksjonsligningen for halvreaksjonen er:



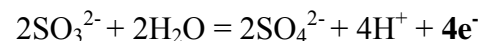
Hvis en imidlertid titrerer i **meget** sterkt surt miljø foregår følgende reaksjon:



Dette gir en feil fordi:

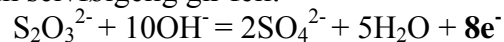


mens

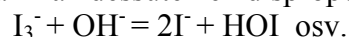


Dette spiller i praksis liten rolle fordi man sjelden har høy nok pH til denne sidereaksjonen, dessuten vil $[S_2O_3^{2-}]$ være lav under titreringen slik at reaksjonen der det dannes svovel og sulfitt vil være lite dominerende.

Det er sjelden aktuelt å arbeide i basisk løsning, men i så fall går oksidasjonen av tiosulfat til sulfat, noe som selvfølgelig gir feil:



I sterk base har man dessuten en disproporsjonering av I_2 til HOI og videre helt til IO_3^- :

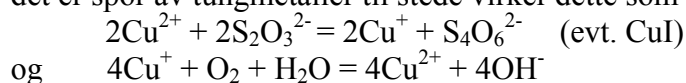


Konklusjonen er at titrering med tiosulfat bør skje i ikke for sterk basisk løsning og heller ikke i ekstremt sur løsning, det ideelle pH-området er 0 - 7.

Lagring av standard tiosulfatløsningen kan være noe tidsbegrenset og standarden bør kontrolleres jevnlig. Svovelbakterier angriper tiosulfat, dette kan hindres ved koking, ved tilsetning av Hg^{2+} eller kloroform eller ved å lagre standardløsningen i basisk form (pH

mellom 9 og 10) ved å tilsette NaHCO_3 .

Oksygen fra luften har generelt liten betydning for stabiliteten av tiosulfatløsningen, men hvis det er spor av tungmetaller til stede virker dette som katalysator, en har med f.eks. Cu^{2+} :



Bruk av IODAT som oksidasjonsmiddel

Kaliumiodat (KIO_3) er en primær standard som reagerer etter ligningen:

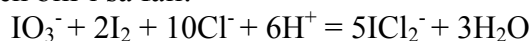


og denne brukes som nevnt før til standardisering av tiosulfat.

Her oksideres iodid til iod, men med overskudd av IO_3^- dannes I^+ . I^+ er ustabil, men stabiliseres ved kompleksdannelse (med klorid, bromid m.fl.):



Totalreaksjonen blir i så fall:

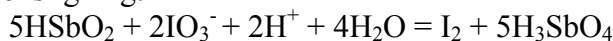


Dette har som resultat at ved tilsetning av IO_3^- til I^- i nærvær av stabiliserende komponenter som f.eks. klorid, dannes først I_2 (evt. I_3^-) som har farge, men ved ytterligere tilsetning av IO_3^- forsvinner fargen ved dannelse av det fargeløse ICl_2^- dvs. sekvensen $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}_2 \rightarrow \text{I}^+$. Dette gjør det mulig å detektere endepunktet direkte når den dannede fargen **forsvinner**.

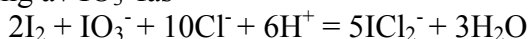
Eksempler på bruk av iodat som titrerreagens:

Titring av treverdig antimon i kloridmiljø.

Reaksjonsligning:



Her kan man ikke se titrerendepunktet fordi fargen når sitt maksimum, men ved ytterligere tilsetning av IO_3^- fås



Denne reaksjonen detekteres ved at siste spor av I_2 forsvinner.

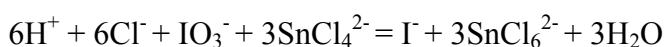
Totalreaksjonen blir:



Man ser at det er mulig å titrere direkte uten å tilbaketitrere med tiosulfat.

Andre systemer med analoge egenskaper er bl.a. As(III), Fe(II) og Tl(I).

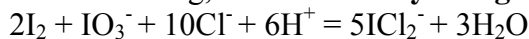
En annen mulighet er at det stoffet som skal bestemmes virker så sterkt reduserende på IO_3^- at dette reduseres direkte til **I^- uten å gå veien om I_2** . Et eksempel på et slikt system er toverdig tinn:



Her ser man ingen endringer ved endepunktet, men ved en liten overtitrering dannes I_2 som likevel gjør det mulig å detektere dette. Reaksjonsligning:



Hvis en ytterligere fortsetter titreringen, overføres all I^- til I_2 (I_3^-), men det er ikke mulig å se når dette er fullstendig, men ved **ennå ytterligere titrering** med iodat forsvinner fargen igjen:



slik at man får ennå et endepunkt når siste spor av farge er forsvunnet.

Totalreaksjonen blir derfor til siste ekvivalenspunkt:



Titreringen gir derfor rekkefølgen:

IO_3^- overføres til I^- : ingen fargeendring,

I^- overføres til I_2 (I_3^-) : brunfarge kommer, 1. ekv.p.,

Oppgave 1 b

Iodometrisk bestemmelse av kobber

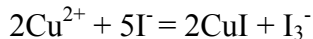
Fremstilling og standardisering av 0,1 M natriumtiosulfat.

Her benyttes metode b. ovenfor der kaliumiodaten er tørket før innveiling. Det titreres i saltsurt miljø.

Bestemmelse av kobber ved titrering med tiosulfat.

Nitrat i prøven må fjernes for å hindre at tilsatt iodid oksideres til fritt iod. Dette gjøres ved å tilsette svovelsyre og dampe inn.

Deretter tilsettes iodid i overskudd før titrering med tiosulfat.



Ved å tilsette KSCN like før endepunktet nås får man et skarpere omslag uten at en har en tilfredsstillende forklaring på dette fenomenet utover at det muligens er en kompleksdannelse.

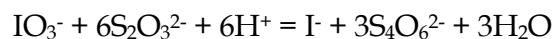
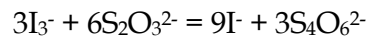
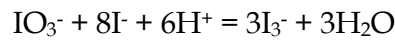
Prinsipp: Kobber(II)innholdet i en prøve bestemmes ved å tilsette overskudd av iodid. Det felles CuI , og en ekvivalent mengde iod dannes. Denne tilbaketitreres med standard natriumtiosulfat.

Prosedyre: Det skal lages en standard natriumtiosulfatløsning. Natriumtiosulfatpentahydrat løses i destillert vann (som er kokt) Løsningen standardiseres mot kaliumiodat.

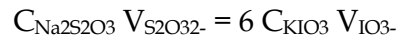
Det tas ut prøver av ovennevnte primære standard av kaliumiodat som tilsetes en passende mengde kaliumiodid. Deretter tilsettes HCl, og det titreres straks med tiosulfatløsningen som skal standardiseres. Det titreres til gulfargen er nesten forsvunnet, deretter tilsettes stivelseindikator og titreringen fortsettes til blåfargen akkurat forsvinner.

Kontroll ved hjelp av blindprøver.

Reaksjonsligninger for innstilling av tiosulfatløsning mot iodatløsning:



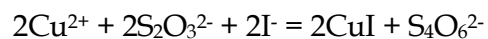
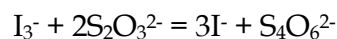
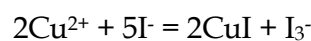
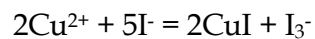
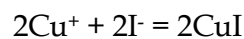
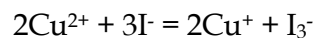
Dette tilsvarer:



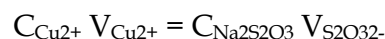
Bestemmelse av kobber ved titrering med tiosulfat

Prøven som inneholder Cu(II) tilsettes konsentrert svovelsyre. Blandingen kokes i avtrekk til det dannes en hvit gass av SO_3 . Dermed fjerner man NO_3^- som ellers vil oksidere I^- til I_2 . Deretter tilsettes litt destillert vann, og konsentrert ammoniakk til blått kobberkompleks dannes. Deretter tilsettes svovelsyre til blåfargen forsvinner + noe overskudd. Etter avkjøling tilsettes fast kaliumiodid, og det titreres umiddelbart med standard natriumtiosulfat. Det oppnås et skarpere endepunkt om man tilsetter 2 g fast KSCN like før endepunktet nås.

Reaksjonsligninger ved titrering av kobber:



Dette tilsvarer:



I_2 overføres til I^+ (ICl_2^-): fargen forsvinner, 2. ekv.p..

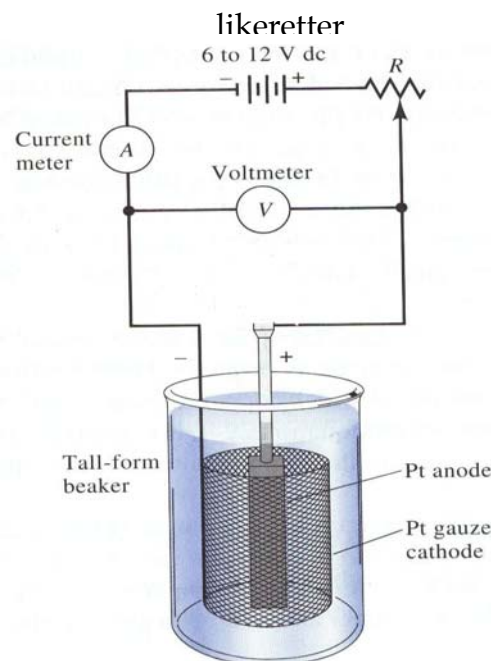
Oppgave 1c

Bestemmelse av kobber ved elektrogravimetri

Prinsipp: Kobberioner i løsning reduseres elektrolytisk til metallisk kobber som veies.

Prosedyre: Prøven tilsettes kons. H_2SO_4 og kons. HNO_3 . En elektrokjemisk celle som tegnet under benyttes til og elektrolysere ut kobber ved hjelp av en platina katode og en platina anode. Det er viktig at elektrodene renses før bruk ved å vaskes i HNO_3 , destillert vann og ren aceton. Før elektrolysen tørkes og veies katoden. Etter en times elektrolyse tilsettes en liten mengde urea (oppløst på forhånd) og elektrolysen fortsetter noe tid til.

Apparaturskisse:



Passende påtrykt cellespenning er noe over 3 volt, men det må ikke overskride 4 volt. Magnetrøreren bør holdes i gang under hele elektrolysen. Påse imidlertid at magneten ikke kommer nær elektrodene. Elektrolysen opprettholdes helt til katoden er tatt opp av løsningen. Katoden vaskes som over og tørkes for ny veiing.

Viktige faktorer som virker inn på deponeringen er:

- strømtettheten
- temperaturen
- tilstedeværelsen av kompleksdannende forbindelser

Best deponering oppnås som regel med strømtettheter under 0.1 A/cm^2 . Omrøring øker normalt mengde deponert materiale. Finmaskede metalliske gittere er gode deponeringsemner. En typisk katode er som vist en Pt gitterformet elektrode.

Utført under optimale betingelser vil gravimetri ha fordeler fremfor titrering med iod. Man trenger ikke lage standardløsning, noe som både er tidkrevende og gir

opphev til feilkilder. Følsomheten i gravimetri avgjøres av hva slags vekt som brukes. Det finnes svært gode vekter i dag, så følsomhet pga dette er ikke noe problem. Hvis det er andre (II)-verdige metaller til stede i løsningen vil dette kunne gi problemer i begge teknikkene. I praktisk bruk er elektrolyse ved et konstant cellepotensial som beskrevet over begrenset til separasjon av et lett reduserbart kation fra andre kation som er vanskeligere å få redusert enn hydrogen ionet eller noen andre lett reduserbare forbindelser som for eksempel nitratenet. Grunnen til dette er at konsentrasjonspolarisasjonen ved katoden medfører at potensialet på denne elektroden blir så negativt at deponering av andre stoffer begynner før den aktuelle analytten er ferdig deponert. Man får en da en samtidig deponering av analytten og andre stoffer. Konsentrasjonspolarisasjon ved katoden medfører et IR fall (økt motstand i den elektrokjemiske kretsen), og dette resulterer i at potensialet på katoden blir mer negativt fordi cellepotensialet jo er holdt konstant. Resultatet er at denne teknikken har begrenset selektivitet. I titreranalyse med iod vil det også kunne være behov for å maskere bort interfererende metaller ved tilsats av f.eks selektive fellingskjemikalier (noe som ikke alltid er lett).

Oppgave 3a

Jernbestemmelse ved:

- 1- Spektrofotometri
- 2- Gravimetri
- 3- Redokstitrering

Spektrofotometrisk bestemmelse av jern.

Prinsipp: Jern(III) reagerer med tiocyanat og gir en rekke rødfargede komplekse forbindelser med generell formel $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$, der $n = 1, \dots, 6$.

Denne rødfargen utnyttes spektrofotometrisk til bestemmelse av treverdige jern der tiocyanat er til stede i stort overskudd.

Det arbeides i sterkt surt miljø for å hindre hydrolyse.

Prosedyre: Prøveløsning tilsettes passende mengde tiocyanatløsning og salpetersyre, og fortynnes til egnet volum. En kyvette fylles med løsning og absorbansen måles ved 480 nm.

Målingen gjentas med standardløsningen av treverdige jern (som lages ved å løse ammoniumjern(III)sulfat løses i vann tilsatt konsentrert saltsyre) Konsentrasjonen av treverdige jern bestemmes ut fra målt absorbans for prøveløsningen og for standardløsningen ved hjelp av en kalibreringsgraf.

Gravimetrisk bestemmelse av jern.

Prinsipp: Jerninnholdet i en prøve bestemmes ved å oksidere jernet til Fe^{3+} , deretter gjøres løsningen tilstrekkelig basisk (med NH_3) slik at $\text{Fe}(\text{OH})_3$ felles kvantitativt. Bunnfallet glødes til Fe_2O_3 og veies i en porselensdigel som har vært glødet og veid på forhånd.

Prosedyre: Prøven tilsettes litt kons. HNO_3 og kokes forsiktig i noen minutter, til væsken er klar gul.

Før man går videre i analysen testes det om man har fullstendig oksidasjon av Fe^{2+} slik:

1 dråpe av løsningen fortynnes til ca. 1 ml med destillert vann. 1 dråpe av denne løsningen settes på en porselensplate og tilsettes en dråpe 0.1 % $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -løsning.

I tilfelle blåfarging må det tilsettes mer salpetersyre og kokes igjen til før ny prøve utføres. Resten av den fortynnede prøveløsning helles tilbake i begerglasset.

Etter oksidering fortynnes prøven til et passende volum og varmes opp til koking igjen. Deretter tilsettes langsomt, og under omrøring, 1:1 NH_3 -løsning inntil svakt overskudd. For å undersøke om tilstrekkelig mengde NH_3 er tilsatt benyttes pH-papir. Etter at fellingen har fått synke til bunns, dekanteres det meste av væskefasen av gjennom et sortbånd (askefritt) filter.

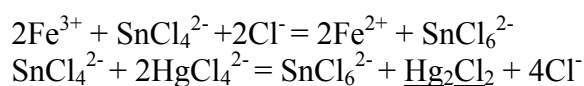
Fellingen vaskes flere ganger med kokende 1 % NH_4NO_3 -løsning, og overføres deretter kvantitativt til filteret (også vaskevannet skal gå gjennom filteret).

Filterpapiret med fellingen overføres til en glødet (800-1000°C) og veiet porselensdigel. Digelen med innhold tørkes en halvtimes tid i tørkeskap ved ca 110°C, deretter foraskes filterpapiret og digelen glødes i ovn ved rundt 850°C. Produktet veies til konstant vekt. Ut fra vekten av Fe_2O_3 beregnes utlevert mengde Fe.

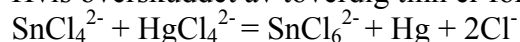
Bestemmelse av jern ved titrering med kaliumdikromat - redokstitrering.

Prinsipp: Jern i utlevert løsning reduseres til toverdigg med tinn(II)klorid. Jernet bestemmes ved redokstitrering. Det titreres med $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ etter at jernet kvantitativt er redusert til toverdigg.

Som reduksjonsmiddel brukes SnCl_2 i overskudd. Imidlertid vil overskuddet av toverdigg tinn ødelegge titreringen, og fjernes derfor med HgCl_2 .



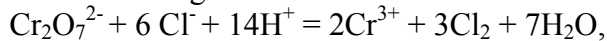
Hvis overskuddet av toverdigg tinn er for stort dannes imidlertid:



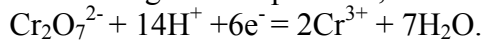
Denne reaksjonen ødelegger analysen fordi $\underline{\text{Hg}}$ reagerer med kromat (motsetning til $\underline{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$). Fargen på treverdigg jern brukes for å hindre at man tilsetter mer toverdigg tinn enn nødvendig.

Titring med kromat - sidereaksjoner.

I meget saltsyre løsning kan man få:



men dette er vanligvis intet problem, ellers har man hovedreaksjonen:



Indikator, her Ba-difenylaminsulfonat.

Prosedyre: Prøven tilsettes passende mengde HCl. Løsningen varmes til koking og SnCl₂-løsning tilsettes dråpevis under svak rysting til fargen skifter fra gult (treverdig jern) til fargeløst/svakt grønt, pluss litt i overskudd. Deretter avkjøles løsningen og HgCl₂-løsning tilsettes. Etter noen minutter tilsettes passende mengde destillert vann, konsentrert svovelsyre og konsentrert fosforsyre. Det titrer umiddelbart etter denne tilsatsen. Det titreres med standard kaliumdikromat der natriumdifenylaminsulfonat brukes som indikator. Først titreres raskt til løsningen får en gråblå farge. Deretter fortsettes titreringen dråpevis, med noen sekunders ventetid mellom hver dråpe, helt til en dråpe gir en fiolett farge som holder seg uforandret etter rysting. Ved beregning av utlevert mengde jern, må det benyttes tilstrekkelig antall siffer i molariteten på standard K₂Cr₂O₇-løsningen.

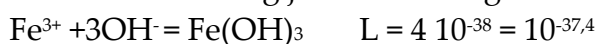
Oppgave 3a

Litt om de ulike teknikkene vurdert mot hverandre:

Spektrofotometri er en god teknikk med god følsomhet, hvis det ikke finnes andre forstyrrende forbindelser i løsningen som kan interferere ved å adsorbere elektromagnetisk stråling ved samme bølgelengde. Det er også viktig å vurdere om det er partikulært materiale tilstede som kan fysisk skygge for lyset som sendes gjennom prøven. Det må lages kjente løsninger som brukes for å lage en kalibreringskurve - det er viktig at disse er korrekte siden kvantifiseringen avhenger av disse. Man har absorbansen gitt ved Beers lov; $A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T$. Den viktigste feilkilden som går på selve instrumentet ligger i registreringen av T (transmitansen). Ved feilvurderinger er det en rimelig forutsetning, som også har blitt verifisert eksperimentelt, at feilen i registreringen av T er tilnærmet konstant, og dermed uavhengig av størrelsen på T. Dette gir muligheter for å finne feilens avhengighet av konsentrasjonen, for dermed å fastslå optimale forsøksbetingelser.

Gravimetri er også en god teknikk, her må man være spesielt obs på muligheten for medfelling av andre metaller. I gravimetri slipper man imidlertid å lage standardløsninger, noe som er en stor fordel både med hensyn på tidsaspekt og feilkilder generelt.

Bestemmelse av treverdig jern ved felling med base.



Betingelser for kvantitativ (fullstendig) felling:

Hvis det f. eks godtas en feil på 0.01% og konsentrasjonen av treverdig jern totalt er ca. 0.1 M, er $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-5}$ M eller

$$10^{-5} [\text{OH}^-]^3 = 10^{-37,4} \quad \text{dvs. } [\text{OH}^-] = 10^{-10,8}$$

dvs. pH = 3.2.

Dette viser at fellingen er fullstendig ved en meget lav pH-verdi, med de fordeler dette gis for å eliminere interferenser.

Ved f.eks. pH = 2.5 her en:

$$[\text{Fe}^{3+}] 10^{-3 \cdot 11,5} = 10^{-37,4} \quad \text{dvs. } [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2,9}.$$

Dette svarer til en feil på 1.2%.

Viktige aspekter for vellykket gravimetrisk analyse; riktig valg av pH for felling, valg av fellingsreagens (flyktig), kontroll av jernets oksidasjonstrinn. Passe på at man ikke taper prøve ved vasking, forasking og gløding. Muligheter for at treverdig jern reduseres under glødingen.

Rdoks titrering er avhengig av det volumetriske utstyret som benyttes og nøyaktigheten i standardløsningene. Tilstedeværelse av andre forbindelser som kan oksideres av dikromat vil interferere.

Alle teknikkene har sine styrker og svakheter, og ingen vil nødvendigvis være best. Det som er viktig er å velge riktig teknikk i forhold til aktuell prøve. Det er derfor et poeng å vite så mye som mulig om prøven før man velger analyse, slik at den teknikken som egner seg best kan velges.

Oppgave 4a

AAS

Voltammetri

ICP-MS

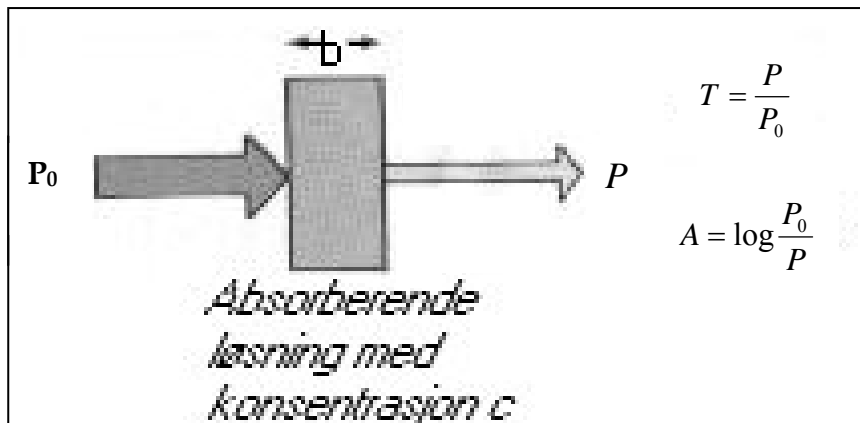
AAS Atom Absorpsjons Spektroskopi omfatter studiet av synlig lys og stråling som x-ray, UV, IR, mikrobølger og radiobølger. Dessuten inkluderes også akustikk, masse og elektron spektroskopi selv om disse fenomenene ikke involverer elektromagnetisk stråling. For å kunne forstå de mange påvirkningene mellom stråling og stoff er det nødvendig å postulere at elektromagnetisk stråling består av energipakker kalt fotoner. Energien til et foton avhenger av frekvensen til strålingen som er gitt ved:

$$E = h\nu$$

der h er Planck's konstant ($6.63 \cdot 10^{-34}$ Js), og ν er frekvensen.

Absorpsjon kan sies å være den prosessen der et kjemisk stoff i en overgangstilstand selektivt svekker bestemte frekvenser av elektromagnetisk stråling. I følge kvantemekanikken har alle elementærpartikler (atomer, ioner, eller molekyler) et unikt sett av energitilstander. Det laveste av disse kalles for elementets *grunntilstand*. Når et elementærpartikkelen utsettes for stråling kan absorpsjon skje hvis energien på fotonet er nøyaktig lik energidifferansen mellom grunn tilstanden og en høyere energitilstand for partikkelen. Under disse betingelsene overføres energien fra fotonet over til partikkelen, og overfører den til et høyere energinivå, kalt *eksitert* tilsand. Etter en kort tid vil partikkelen vende tilbake til sin grunntilstand. Dette skjer under avgivelse av energi til en annen partikkel samt en liten varmeutvikling.

Transmittans er målingen av den mengde lys som ikke absorberes. Fig. 6.3 illustrerer transmittans.

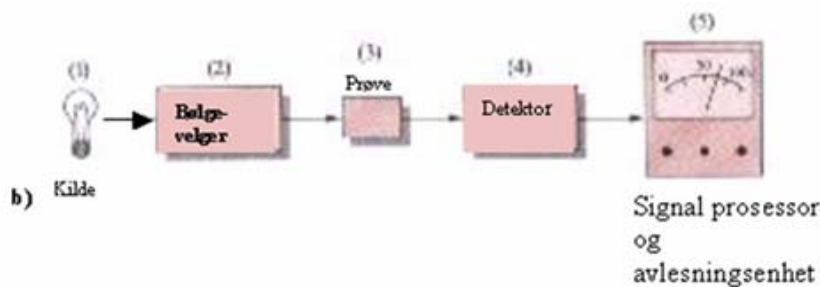


Kraften på bølgen svekkes fra P_0 til P ved at løsningen inneholder absorberende partikler. Transmittansen (T) er definert som P/P_0 . Absorbansen (A) er definert som $\log P_0/P$. Sammenhengen mellom den målte størrelsen i en adsorpsjonsmetode og analytt-konsentrasjonen er gitt i Beer's lov:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = abc$$

hvor a er proporsjonalitetskonstanten (absorptivitet), b er lengden på prøvecellen (lengden på den avstanden strålingen må passere gjennom løsningen) og c er konsentrasjonen til løsningen.

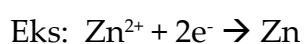
De fleste spektroskopi instrumentene satt sammen av fem komponenter: stabil energistrålingskilde, bølgevelger, prøvereservoar, strålingsdetektor, signal / avlesningsenhet



I korte trekk suges prøven sammen med en oksiderende og brennbar gass inn i en flamme hvor prøven atomiseres. Elektromagnetisk stråling sendes gjennom den atomiserte prøven i flammen, og en del av strålingen absorberes gjennom eksitasjon av atomer. Forskjell mellom innsendt og gjennomtrengende intensitet (korrigert for bilndprøve som er matriks uten analytt) kan man kvantifisere analytten ved at gjennomtrengende stråling når en fotondetektor som omdanner strålingsenergien til et elektrisk målbart signal. AAS brukes for bestemmelse av rundt 60 elementer deriblant de fleste viktige spor og tungmetaller i området mg/L ned til $\mu\text{g/L}$.

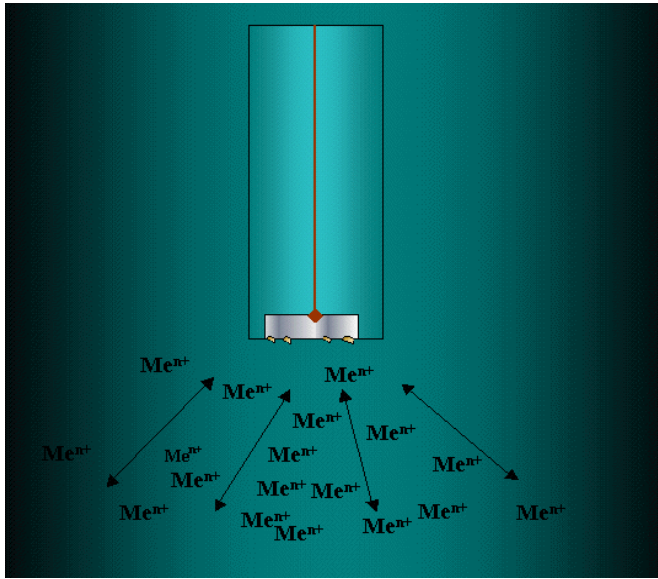
Voltammetri består av en gruppe elektroanalytiske metoder hvor informasjonen om analytten skaffes fra strømmålinger som funksjon av elektrodepotensialet under forhold som fremmer polarisasjon av en indikator, eller en arbeidende elektrode. I motsetning har man potensiometriske målinger, som utføres ved tilnærmet null strøm og hvor polarisasjon ikke er til stede. I voltammetri forbrukes kun en liten del av analytten, mens for eksempel i coulometri omdannes hele analytten til en annen tilstand. Cellen er bygd opp av et treelektrodesystem nedsenket i en løsning som inneholder analytten, samt en ikke-reaktiv elektrolytt kalt støtteelektrolytt. Treelektrodesystemet består av en arbeidselektrode (mikroelektrode) med justerbart potensial (og slik gjøre elektrodeoverflaten reduserende eller oksiderende i forhold til f. eks metallioner i løsningen), en motelektrode, og en referanse-elektrode med fast kjent potensial. I voltammetri måler vi løste ioner, og ikke den delen av stoffet som sitter stekt bundet som f. eks i partikler etc. (hvis også denne fraksjonen skal måles må den først løses i f.eks syre). Voltammetri egner seg for å kunne lage måleinstrumenter som automatisk kan stå ute i naturen og operere automatisk.

Redoks reaksjoner er utgangspunktet for voltammetri;



Vi må lage oss en elektrisk krets som kan fange opp strømmen som går som følge av en slik redoks reaksjon. Når det settes en stor negativ spenning over arbeidselektroden vil metallioner kunne reduseres og bli til fast metallisk belegg på

elektrodeoverflaten. Når de metallionene som er nærmest overflaten er redusert og "brukt opp", vil metallioner lenger ut i løsningen begynne å vandre mot det tomme området – dette kalles diffusjon. Hvis vi så snur spenningen og skanner mot en økende positiv spenning vil metallet som er avsatt på overflaten av arbeidselektroden kunne oksideres av igjen (stripping). Det går en strøm som følge av redoks reaksjonen som vi kan måle. Denne teknikken kalles stripping voltammetri og brukes for deteksjon av flere viktig spormetaller og tungmetaller helt ned i ng/L området.



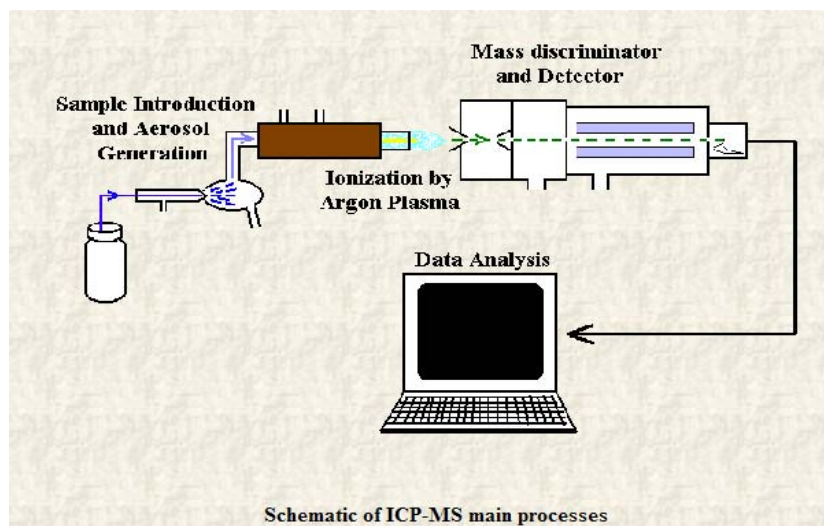
En større negativ spenning påsettes arbeidselektroden, metallioner vil kunne reduseres og blir til fast metallisk belegg på elektrodeoverflaten. Når de metallionene som er nærmest overflaten er redusert og "brukt opp", vil metallioner lenger ut i løsningen begynne å vandre mot det tomme området, dette kalles diffusjon.

Etter en tid snur man spenningen og skanner mot en stadig økende positiv spenning. Metallet som er avsatt på arbeidselektroden vil da oksideres av igjen. Ulike metaller oksideres ved ulike spenninger (spenningsrekke). Når metallionene oksideres vil de løses ut igjen som ioner i løsningen (stripping). Det går en strøm som følge av redoks reaksjonen som vi kan måle.

ICP-MS er en analytisk teknikk som brukes for element bestemmelse ned i ng/L (og i noen tilfeller også under dette) med mulighet for å håndtere både enkle og komplekse matrikser med minimalt av matrikseffekter på grunn av høye temperatur i plasmaet. I tillegg til elementbestemmelse gir også ICP-MS mulighet for å få informasjon om isotopfordeling.

Introduksjonen av prøven i instrumentet skjer ved normalt trykk (1 atm.), noe som muliggjør kobling mot for eksempel kromatografi. Ved ICP-MS kombineres en høytemperatur ICP (Inductively Coupled Plasma) kilde med et massespektrometer. Plasmaet består av Ar atomer, ioner og elektroner. ICP kilden omdanner prøvens elementer fra atomer til ioner. Ionene blir så separert og detektert ved hjelp av massespektrometeret. Plasmatemperaturen er typisk 6000-10000°K, og er en ypperlig ionekilde. Ionene som dannes fra ICP utladningen er typisk positivt ladet (M^+ eller M^{2+}), elementer som danner negative ioner (Cl, I, F) er derfor normalt vanskelig å bestemme. Når ionene når massespektrometeret, separeres de som funksjon av deres masseladningsforhold. Det mest vanlige massespektrometeret er kvadrupol massefilter, som er et elektrostatiske filter som kun tillater ioner med et bestemt masseladningsforhold (m/e) å passere gjennom til detektoren i et gitt tidsøyeblikk.

ICP-MS er derfor en sekvensiell analysemetode som detekterer element for element, men dette går så raskt at det oppleves som en simultandeteksjon av flere elementer. I detektoren omformes antall innkommende elektronene til elektrisk signal. Vanlig detektor er elektronmultiplikator detektoren som er en kjegleformet innretning som påtrykkes en spenning motsatt av ionene (innsamlende effekt) som skal detekteres. Ionene treffer innsiden av kjeglen og det genereres sekundære ioner – som igjen generere nye sekundære ioner – dette medfører at hvert enkelt ion som treffer innsiden av kjeglen hver generere opptil 10^8 elektroner.



Skisse av ICP-MS instrument.

Oppgave 4b

Å kombinere ICP-MS analyser utført i laboratoriet på innhentede prøver å jevnføre resultater mot voltammetriske analyser foretatt i felt gir mer informasjon om prøven enn om man bare hadde benyttet en av teknikkene. ICP-MS vil gi et resultat som beskriver totalmengende av elementene under gitte betingelser (f.eks etter filtrering med 0.45 mikrometer filter). Voltammetri vil gi et resultat som gjenspeiler den

elektrolabile fraksjonene, som i mange tilfeller er nær den labile (biotilgjengelige) fraksjonen. Dermed får man både informasjon om den akutt giftige fraksjonen (fra voltammetri), og samtidig en indikasjon på den potensielle giftigheten av prøven fra ICP-MS. Voltammetri kan i tillegg installeres som automatisert system i naturen, og løpende gi resultater om konsentrasjonene av noen viktige valgte metaller, og kan dermed også fungere som et alarmsystem som kan varsle om konsentrasjonen av visse metaller skulle gå over en definert grense. Dermed kan man også hindre større punktutslipp som ellers er vanskelig å fange opp ved tradisjonell miljøovervåking.