

Sammendrag av KJ2050 - Analytisk kjemi

Olav Galteland, Frithjof Bjørnstad
folk.ntnu.no/olavgal

Desember 2013

Innhold

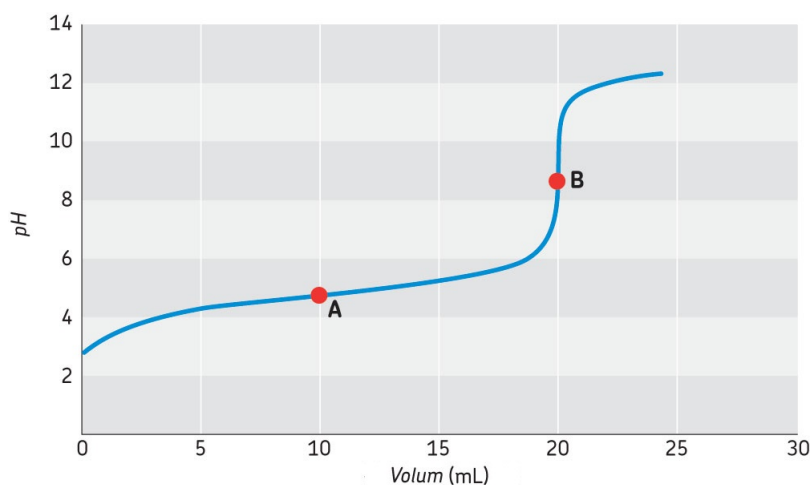
1	Titring	1
1.1	Nøytralisasjonstitrering	1
1.2	Komplekstitrering	2
1.3	Redokstitrering	3
2	Gravimetri	3
2.1	Fellingsgravimetri	3
2.2	Elektrogravimetri	5
3	Potensiometri	5
4	UV/VIS-Spektroskopi	6
5	Gasskromatografi (GC)	7
5.1	Termiskledningsevne detektor (GC-TCD)	8
5.2	Massespektrometri detektor (GC-MS)	9
6	Atomspektroskopi	9
6.1	Induktiv koblet plasma massespektrometri (ICP-MS)	9
6.2	Atomabsorpsjonsspektrometri (AAS)	11
7	Annet	12
7.1	HMS	12
7.2	Titrerfeil	12
7.3	Standardisering av løsning	12
8	Begreper	12

1 Titrering

Titring er en gruppe kvantitative analysemetoder. Titring utføres ved at et identifisert analytt med ukjent konsentrasjon reagerer med en titrant (standard løsning) med kjent konsentrasjon frem til et endepunkt. Ut i fra dette kan utgangs konsentrasjonen av analyttet bestemmes. Det finnes flere typer titring, i dette kurset ser på vi volumetrisktitring. I volumetrisktitring blir et volum av analytt brukt til å bestemme utgangskonsentrasjonen til analyttet. Eksempler på volumetrisktitring er nøytralisasjonstitrering (Syre/base-titrering), komplekstitrering og redokstitrering. Nøytralisasjonstitrering brukes til å bestemme utgangskonsentrasjonen til syrer og baser. Et ukjent analytt titeres mot en kjent titrant til et endepunkt er nådd, som kan bli påvist ved bruk av en pH-indikator. Komplekstitrering brukes til å bestemme konsentrasjoner av metallioner (kationer) i en løsning. Et ukjent analytt blir titrert mot en elektrondonor, kalt ligand, som danner komplekser med metallioner i analyttet. Redokstitrering baserer seg på reduksjons- og oksidasjonsreaksjoner, hvor et analytt blir oksidert eller redusert mot en titrant.

1.1 Nøytralisasjonstitrering

Nøytralisasjonstitrering, også kjent som syre/base-titrering, baserer seg på pH-verdien i en løsning. En nøytralisasjonstitrering utføres med et analytt, som må være en svak syre eller base, og en standardløsning (titrant) som er en sterk base eller syre. Det blir titrert svak syre mot sterk base, og svak base mot sterk syre. En pH-indikator blir brukt for å bestemme ekvivalenspunktet (endepunkt) på en nøytralisasjonstitrering. Ekvivalenspunktet er det titerpunktet hvor mengden titrant er lik mengden analytt. Det er derfor viktig å bruke en egnet pH-indikator. En egnet pH-indikator vil gi en sterk fargeendring ved ekvivalenspunktet. Halvtitreringspunktet tilsvarer det punktet der titrering er halveis, altså hvor halvparten av nødvendig titrant er brukt. Ved halvtitreringspunktet er $\text{pH} = \text{pK}_a$.



Nøytralisasjonstitrering med svak syre og sterk base. A: Halvtitreringspunktet, B: Ekvivalenspunkt

Bruksområder

Nøytralisasjonstitrering brukes til å bestemme utgangskonsentrasjonen av svake syrer og baser. Det er ikke egnet å bruke nøytralisasjonstitrering dersom det finnes andre syrer eller baser i analyttet. Nøytraliseringstitrering er en nøyaktig analysemetode ved konsentrasjoner fra 10^3 til 10^{-9} mol/l. Det er nødvendig å ha store mengder analytt for å utføre nøytralisasjonstitrering.

Feilkilder

Feilkilder ved nøytralisasjonstitrering er tap av løsning og overkjøring av ekvivalenspunkt. Tap av løsningen kan skje ved alle overføringer. Overkjøring av ekvivalenspunkt kan skje dersom indikatoren ikke gir et skarpt skille ved ekvivalenspunktet. For å unngå overkjøring er det viktig å velge en godt egnet pH-indikator.

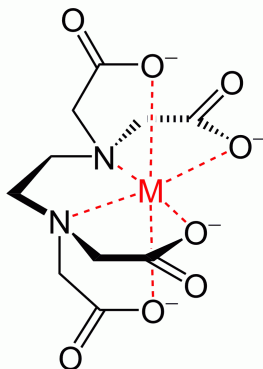
1.2 Komplekstitrering

Komplekstitrering baserer seg på at metallioner danner metallkomplekser med ligander, som vil kunne gi utslag med indikator eller lignende.

En ligand er organiskeforbindelser som er elektrondonorer, som metallionene kan binde seg til. Ligander klassifiseres inn i hvor mange elektroner de kan donere. En ligand som donerer et elektron er entakket (unidentate), en ligand som donerer to elektroner er totakket (bidentate) og så videre, en ligander som donerer to eller mer er flertakket. Flertakkete ligander er å foretrekke, de reagerer fullstendig med metallionene og danner et skarpere endepunkt, og de reagerer med metallionene i en ett-trinns reaksjon.

Et metallkompleks er når et metallioner er kovalentbundet til en ligand. Når et flerverdige metallioner binder seg til to forskjellige grupper i en ligand, kalles dette et chelatkompleks. Et eksempel på dette er når EDTA danner et kompleks med et metallion. EDTA er en ligand som ofte brukes for komplekstitrering. EDTA er sekstakket, og danner komplekser med 1:1 forhold. EDTA blir notert som H_4Y , fullstendig protonering blir notert som Y^{4-} .

Ved bestemmelse av endepunkt ved komplekstitrering, kan tre metoder brukes; direktetitrering, tilbaketitrering eller fortrenningsmetoden. Ved direktetitrering så vil komplekset av analyttet og titranten kunne bli bestemt av en indikator. Utgangskonsentrasjonen av analyttet kan regnes ut fra mengden analytt brukt. Dersom det ikke finnes en passende indikator for komplekset som dannes av analyttet og titranten, brukes tilbaketitrering eller fortrenningsmetoden. Ved tilbaketitrering utføres fullstendig titrering av analyttet og en bestemt mengde av titranten, hvor titranten er i overskudd. Deretter utføres titrering med den dannede løsningen mot en standard av Mg^{2+} eller Zn^{2+} med en egnet indikator. Overskudd av titranten vil da danne komplekser mot standarden, og mengden ukjent analytt kan bli bestemt ut fra mengden standard som ble brukt. For at denne metoden skal brukes, må Mg^{2+} eller Zn^{2+} danne et mer ustabil kompleks enn analyttet. Ved fortrenningsmetoden vil et ukjent analytt bli titrert mot et kompleks av en ligand og Mg^{2+} eller Zn^{2+} , hvor analyttet danner et mer stabilt kompleks enn Mg^{2+} eller Zn^{2+} med EDTA. Komplekset av liganden og Mg^{2+} eller Zn^{2+} vil da bli utbyttet med metallionet i analyttet, og Mg^{2+} eller Zn^{2+} vil være frie i løsningen. Det benyttes en egnet indikator for Mg^{2+} eller Zn^{2+} , og utgangskonsentrasjon av analyttet kan bli bestemt ut fra hvor mye Mg^{2+} eller Zn^{2+} som er i løsningen.



Chelatkompleks med EDTA og metallion M

Bruksområder

Komplekstitrering brukes når konsentrasjon av metallioner i et analytt skal bestemmes. Det kan ikke være metallioner som danner mer stabile komplekser med liganden enn hva liganden danner med det ønskede metallionet. Dette vil si at analyttet må være identifisert, men det betyr også at det kan være andre kationer i analyttet uten at dette medfører feilkilder. Komplekstitrering er en nøyaktig analysemetode ved konsentrasjoner fra 10^3 til 10^{-9} mol/l. Det er nødvendig å ha store mengder analytt for å utføre komplekstitrering

Feilkilder

En feilkilde i komplekstitrering kan komme fra dannelse av uønskede komplekser mellom uidentifiserte metallioner og liganden. Dette fører til positiv feil. For å unngå denne typen feilkilde, så kan analyttet identifiseres, og det uønskede metallionet kan felles av. Tap av løsning kan skje ved alle

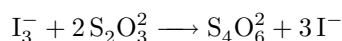
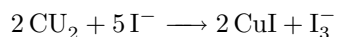
overføringer, dette fører til negativ feil. Tilbaketitrering kan brukes for å unngå feilkilder, dette er beskrevet over.

Eksempeloppgave med EDTA og Zn^{2+}

En løsning som inneholder ca. 0.01 M Zn^{2+} skal bestemmes ved titrering med standard 0.1 M EDTA. Ved å benytte en egnet indikator, stoppes titrering når konsentrasjonen av Zn^{2+} i løsningen (Ikke bundet til EDTA) ligger et sted i intervallet $[10^{-8}, 10^{-9}]$. Løsningens pH-verdi holdes konstant ved $\text{pH} = 9.5$ under hele titreringen ved hjelp av egnet buffer. Beregn konsentrasjonen av Zn^{2+} i løsningen ved ekvivalenspunkt og beregn relativ titerfeil i prosent.

1.3 Redokstitrering

Redokstitrering baserer seg på reduksjons- og oksidasjonsreaksjoner, hvor det dannede stoffet har en farge som påviser endepunkt eller det tilsettes en indikator som påviser utgangsstoffer eller produkter. Den vanligste metoden for redokstitreringer er jodometri. I jodometri så blir analyttet tilsatt overflødig I^- , slik at I_3^- dannes. I_3^- blir dermed titrert mot en standard løsning av $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Et eksempel på dette kan være ved titrering av Cu_2 . Det blir først tilsatt overflødig av I^- , deretter blir I_3^- titrert mot $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.



Bruksområder

Jodometri er en nyttig analysemetode dersom analyttet danner en spontan redoksreaksjon med I^- . Hvis ikke det er tilfelle må et annen reduksjonsmiddel brukes. Redokstitrering er en nøyaktig analysemetode ved konsentrasjoner fra 10^3 til 10^{-9} mol/l. Det er nødvendig å ha store mengder analytt for å utføre redokstitrering.

Feilkilder

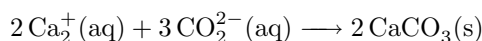
Feilkilder ved redokstitrering er som ved andre typer titrering, tap av løsning og overkjøring av endepunkt. Dersom jodometri utføres, er det viktig å huske på at I^- er flyktig. Dersom det ikke blir titrert rett etter koking så vil en signifikant mengde I^- (aq) gå over til I_2 (g). Dette fører til at det er mindre I^- i løsningen enn forventet, og dette kan føre til at det I^- ikke blir overflødig i løsningen. Dette fører til negativ feil.

2 Gravimetri

Gravimetri er en kvantitativ analytisk metode som brukes for bestemme konsentrasjonen av et analytt. Det utføres en reaksjon slik at metallion (metallion) i analyttet går over til fast form, slik at det kan veies og utgangskonsentrasjonen av analyttet kan bli bestemt. Det finnes flere metoder for gravimetri, i dette kurset blir det sett på fellingsgravimetri og elektrogravimetri. Ved fellingsgravimetri utføres det en fellingsreaksjon med analyttet, hvor fellingen blir filtrert av og veid. Ved elektrogravimetri blir elektrolyse utført på analyttet, slik at metallionene vil dannes som fast stoff på katoden og veid.

2.1 Fellingsgravimetri

I fellingsgravimetri vil et metallion i analyttet bli felt av fellingsreaksjon, og fellingen vil deretter bli veid og utgangskonsentrasjone av analyttet kan bli bestemt. Et eksempel på en fellingsreaksjon som kan bli brukt i fellingsgravimetri av Ca^{2+} er som følger;



Utregning av utgangskonsentrasjon ved fellingsgravimetri gjøres på følgende måte;

$$c = \frac{m}{\frac{Mm}{V}}$$

Hvor c er konsentrasjon til analyttet i løsningen, m er målt masse, Mm molarmasse til analyttet og V volum av løsningen.

Bruksområder

Fellingsgravimetri brukes til å bestemme konsentrasjonen av metallioner i et analytt. Metallionene bør være identifisert, og det må velges en fellingsreaksjon som kun feller det ønskede metallionet. Dersom det utføres fellingsgravimetri hvor metallionene er ukjent, kan det føre til felling av uønsket metallion. Fellingsgravimetri er en nøyaktig analysemetode ved konsentrasjoner fra 10^3 til 10^{-6} mol/l. Fellingsgravimetri utføres optimalt når det er få kationer i løsningen, ellers så vil det foregå medfelling. Det er nødvendig å ha store mengder analytt for å utføre fellingsgravimetri.

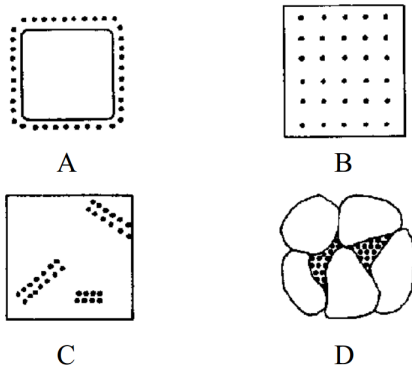
Feilkilder

I fellingsgravimetri er det følgende feilkilder; Medfelling, kompleksdannelse, tap ved overføringer og lyspåvirkning. Det finnes flere typer medfelling, interferens, overflateadsorpsjon, isomorf utbytting, okklusjon og mekanisk inneslutning. Ved interferens så felles to kationer i analyttet i samme reaksjon. Dette gjør det umulig å utføre gravimetri med den fellingsreaksjonen. Ved overflateadsorpsjon vil uønskede kation felles med de ønskede kationene, ved at de binder seg til overflaten av krystallformasjonen. Det dannes en ladningsforskjell i krystallformasjonene, som de positive kationene kan binde seg til, og dermed felle sammen med produktet. Dette fører til en positiv feil.

Dersom det finnes et kation som har lik ladning og størrelse ($\pm 5\%$) som det kationet som bestemmes, så kan det forekomme isomorf utbytting. Isomorfi betyr at to strukturer er like eller identiske. Isomorf utbytting skjer ved at et kation bytter plass med det kationet som skal bestemmes i krystallformasjonen. Et eksempel på dette er en løsning av Pb^{2+} og Ba^{2+} , hvor de har identisk ladning og tilnærmet lik størrelse. Dersom det ønskes å felle Pb^{2+} i denne løsningen, så kan Ba^{2+} bytte ut et Pb atom med seg selv i krystallformasjonen. Dette fører positiv feil.

Okklusjon er en konsekvens av for rask krystallformasjon. Dersom fellingsreaksjonen skjer for raskt, vil uønskede elementer kunne legge seg i lommer i krystallformasjonen. Kationer, anioner, vann, o.l. er eksempler på dette, dette fører til en positiv feil.

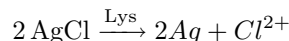
Mekanisk inneslutning er en konsekvens av at krystallformasjonene ligger nær hverandre ved dannelse. Dette fører også til at lommer blir dannet, hvor uønskede elementer kan legge seg inn i. Dette fører også til positiv feil. For å unngå feil ved medfelling, så er det noen metoder som kan bli tatt i bruk. Vask fellingen med flyktig elektrolytt som ikke påvirker produktet, men kun urenheten. Dette minsker urenhet ved overflateadsorpsjon. Refelling kan brukes. Dette går ut på å løse felling igjen, og utføre fellingsgravimetri på det nye analyttet. Dersom det er identifiserte ioner som fører til isomorf utbytting, så kan dette ionet felles ut før fellingen av det ønskede ionet utføres.



A: Overflateadsorpsjon, B: Isomorf utbytting, C: Okklusjon, D: Mekanisk inneslutning

Kompleksdannelse med det ønskede kationet vil føre til negativ feil. Dette kan skje dersom det finnes en ukjent ligand i løsningen. Tap av løsning kan skje ved alle overføringer, dette fører til

negativ feil. Diverse fellingeringer kan påvirkes av lys som fører til negativ feil, et eksempel på dette er AgCl;



Diverse produkter kan gjennomgå en redoksreaksjon med det filterpapiret, det er derfor viktig å velge egnet filterpapir for fellingingen.

2.2 Elektrogravimetri

Elektrogravimetri baserer seg på elektrolyse, det vil si ikke spontane redoksreaksjoner som drives av en spenning U . En reaksjon er ikke spontan dersom $\Delta G > 0$. Med dette medfører;

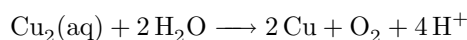
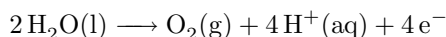
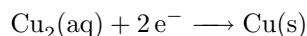
$$\Delta G = -nFE_{\text{Celle}}$$

$$E_{\text{Celle}} = -\frac{\Delta G}{nF}$$

$$E_{\text{Celle}} = E_{\text{Red}} + E_{\text{Oks}}$$

Dette betyr at dersom $E_{\text{Celle}} < 0$ så er en reaksjon ikke spontan. Katoden og anoden i elektrolyse er to inerte stoffer som kan føre spenning i løsningen, et eksempel på inerte elektroder er karbon.

Dersom vi ønsker å bestemme konsentrasjonen av $\text{Ce}^{2+}(\text{aq})$ er elektrogravimetri en god metode å bruk. Det eneste som trengs er da to elektroder og en spenningskilde. Halvreaksjonene og totalreaksjon som da skjer er som følger;



$$E_{\text{Celle}} = E_{\text{Red}} + E_{\text{Oks}} = 0,340\text{V} - 1,23\text{V} = -0,89\text{V}$$

$E_{\text{Celle}} = -0,89$ for denne reaksjonen, det vil si at spenningen over elektrodene må være over $0,89$ ($U > 0,89$) slik at reaksjonen vil gå. Etter en periode vil $\text{Cu}(\text{s})$ ha dannet på katoden. Ut fra å veie katoden kan utgangskonsentrasjonen til analyttet bli bestemt

Bruksområder

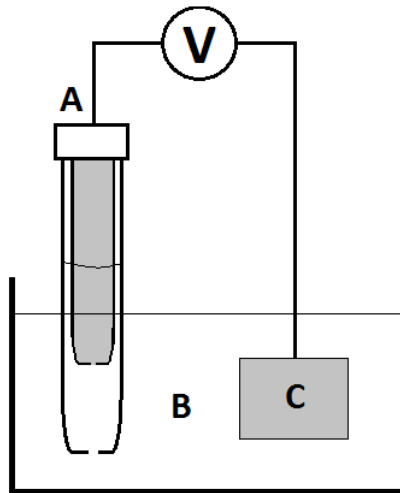
Elektrogravimetri er en god metode for å bestemme utgangskonsentrasjon til metallioner (kationer). Det må ikke være andre ioner som har høyere reduksjonspotensiale enn det ønskede produktet, dette fører til at disse ioner vil reduseres fullstendig før produktet vil begynne å redusere. Det bør heller ikke være andre ioner som har reduksjonspotensiale rett under produktet, ettersom dette vil føre til at dette ionet vil redusere rett etter at produktet har fullstendig redusert. Elektrogravimetri er en nøyaktig analysemetode ved konsentrasjoner fra 10^3 til 10^{-6} mol/l. Det er nødvendig å ha store mengder analytt for å utføre elektrogravimetri.

Feilkilder

Dersom det finnes uidentifiserte ioner i analyttet, så kan disse dannes sammen med det ønskede produktet på elektroden, dette fører til en positiv feil. Ved vasking av elektroden så kan produkt falle av, dette fører til en negativ feil. Dersom ikke elektrolysen ikke er fullstendig, vil dette føre en negativ feil.

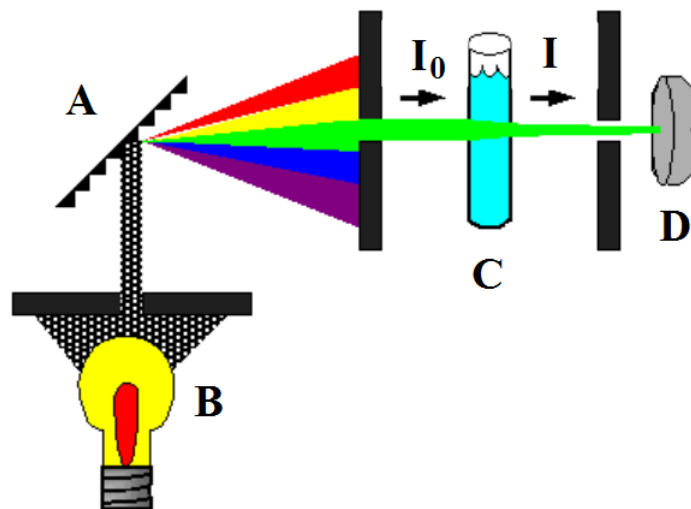
3 Potensiometri

$$E_{\text{Celle}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j$$



4 UV/VIS-Spektroskopi

UV/VIS-Spektroskopi er en kvantitativ instrumentell analytisk metode. UV/VIS-Spektroskopi baserer seg på absorpsjon av ultrafiolett og visuell elektromagnetiskstråling, dvs. stråling fra 10 nm til 700 nm. En UV/Vis-spektrofotometer sender ut en gitt bølgelengde λ og en gitt lysintensitet I_0 . Strålingen går gjennom en kyvette med lengde l som inneholder analyttet. Deretter går strålingen til en detektor som leser av lysintensiteten I . Lyskilden i instrumentet sender ut elektromagnetisk stråling fra bølgelengde 10 nm til 700 nm



A: Monokromator, B: Lyskilde, C: Kyvette, D: Detektor

Konsentrasjonen til et analytt er lineær med absorbansen. Denne sammenhengen er gitt ved Beer-Lamberts lov;

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$

Hvor A er absorbansen til analyttet, I_0 er utstrålt lysintensitet, I er detektert lysintensitet, ϵ er proporsjonalitetsfaktoren, l er lengde på kyvetten og c er konsentrasjonen av analytten. For å finne ϵ til en løsning, må standardløsninger med varierende konsentrasjoner bli bestemt.

Bruksområder

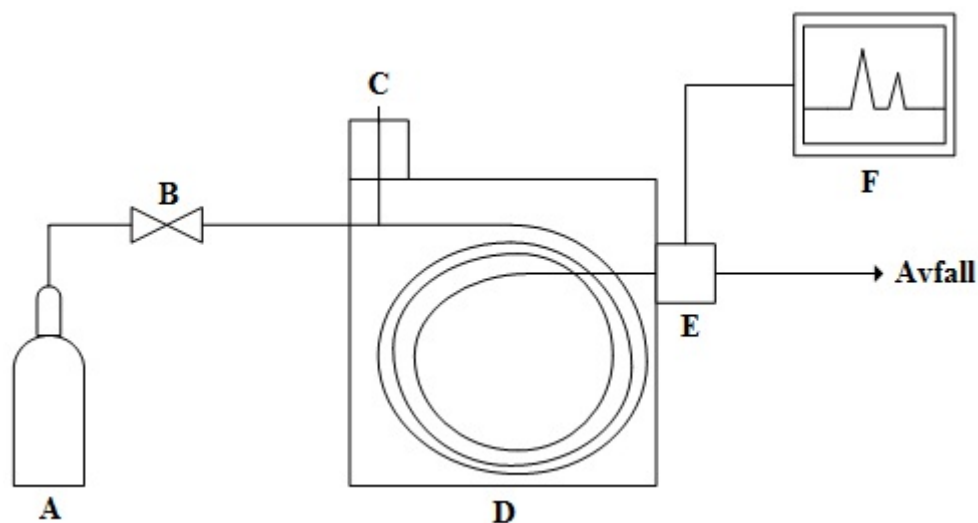
UV/VIS-spektroskopi kan brukes til å bestemme innskudsmetaller, organiske molekyler og biologiske makromolekyler. Det trengs middels mengder med analytt for å utføre UV/VIS-spektroskopi. UV/VIS er egner seg dersom det ikke er noen stoffer i analyttet som absorberer ved samme bølgelengde. UV/VIS kan derimot bli brukt dersom det finnes andre stoffer i analyttet, så lenge disse ikke absorberer ved samme bølgelengde. Det vil si at UV/VIS kan være et alternativ til titrering eller gravimetri dersom det viser seg at det er andre stoffer i analyttet som gjør disse metodene uegnet.

Feilkilder

Dersom det finnes andre stoffer i analyttet som absorberer ved samme bølgelengde vil dette føre til positiv feil. Dersom spektrofotometeret ikke er vedlikeholdt, og lys som ikke kommer fra monokromatoren kommer på avveie så vil dette føre til positiv feil. Dersom monokromatoren ikke er vedlikeholdt kan den sende ut feil bølgelengde, dette vil gi en negativ feil. Beer-Lamberts Lov er en tilnærming. Ved høye konsentrasjoner vil Beer-Lambert avvike.

5 Gasskromatografi (GC)

Kromatografi er en samlebetegnelse på en rekke metoder, som bruker mange forskjellige egenskaper til analyttene. De ulike kromatografimetodene kan bruke blant annet størrelse, polaritet, ladning og stereoisomeri til å identifisere og bestemme av analytter. Noen kromatografimetoder identifiserer analyttet, noen finner relativt forhold mellom stoffene, andre bestemmer utgangskoncentrasjonen. To hovedgrupper av kromatografi er gasskromatografi og væskkromatografi. Alle disse metodene ligger under samlebetegnelsen kromatografi, fordi de alle tar i bruk en stasjonærfase og en mobilfase. I dette faget blir det fokusert på gass-væskkromatografi (GLC), som er en type gasskromatografi. Figuren under viser oppsettet av en gass-væskkromatograf.



A: Carrier gas, B: Flow regulator, C: Sample injector, D: Column oven, E: Detector, F: Output data

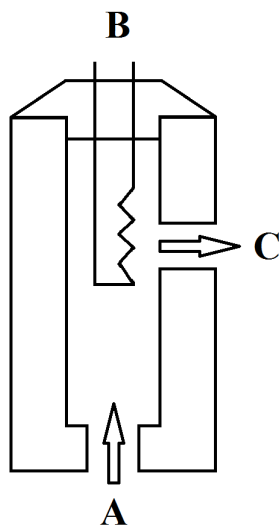
Carrier gas (A) er en inert gass som fungerer som mobilfase. Den mobilefasen driver analyttet gjennom kolonneovnen (D). Den stasjonærefasen er et lag av væske på innsiden av kolonnen, det er viktig at den stasjonærefasen har tilnærmet lik polaritet som stoffet som skal analyseres. Hydrogen, helium og nitrogen er vanlige gasser til å bruke som mobil fase. Flow regulator (B) regulerer strømming av gass. Ved sample injector (C) blir analyttet tilsatt, dette er den stasjonærefasen. GC trenger relativt store mengder analytt, mellom $0,5 \mu\text{L}$ og $20 \mu\text{L}$. Mengden nødvendig avhenger av modelltype. Sample injector (C) har en temperatur på 50 K over laveste kokepunkt i analyttet. Deretter blir den mobilefasen og den stasjonære fasen samlet i kolonneovnen (D). I kolonneovnen er en 2 til 50 m lang tube, denne kalles kolonnen og er spiralformet. I kolonnen blir løsningen

ført gjennom ved hjelp av den mobilefasen. Kolonnen består av et inert metariale, ofte rustfritt stål, glass eller teflen. Temperaturen på kolonneovnen må være kontrollert innenfor $\pm 0,5\text{K}$. Temperaturen vil variere fra hvilke stoffer analyttet består av, men generelt vil den ligge rett på eller rett over gjennomsnittlig kokepunkt. Men dersom det er veldig varierende kokepunkter i analyttet, kan det bli brukt programmert temperaturstigning. Dette går ut på at en datamaskin enten øker temperaturen gradvis eller stykkevis. Dette gir klarere data enn dersom temperaturen skulle vært konstant. Kjøretid ved konstant temperatur vil ligge fra 2 til 30 minutter. I kolonnen vil molekylene bli separert etter størrelse. Det minste molekylene vil nå detektoren først, de største molekylene vil nå detektoren sist.

Det finnes mange forskjellige GC detektorer, vi skal se på termiskledningsevne detektor (TCD) og masspektrometri detektor (MS). Termiskledningsevne detektor ser på den termiskeledningsevnen til de forskjellige molekylene. Massespektrometri detektor ioniserer molekyler, og ser på masse-til-ladning forhold i molekylionene.

5.1 Termiskledningsevne detektor (GC-TCD)

Gasskromatografi med termiskledningsevne detektor (GC-TCD) baserer seg på den termiskeledningsevnen til molekylene som går gjennom detektoren. Detektoren består av et kammer med en tråd (B) som det blir ført en spenning gjennom som varmer den opp. Tråden kan bestå av gull, platina eller wolfram. Når ulike molekyler kommer inn i detektoren, vil dette føre til at resistansen gjennom tråden vil variere. Fra Ohms lov kan vi se at varierende resistans vil gi utslag på strøm og spenning, som kan bli målt med et ampermetre eller voltmeter. Utfra dette kan molekylene bli bestemt.



A: Separert analytt fra kolonneovnen, B: Deteksjonstråd, C: Ferdig analysert analytt

Bruksområder:

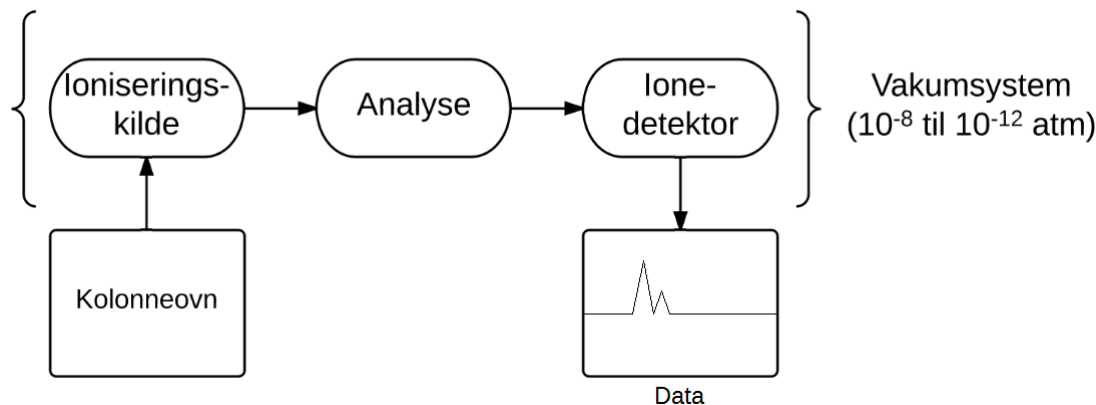
GC-TCD kan bli brukt på alle typer analytter. Analytter som går gjennom en GC-TCD vil heller ikke bli ødelagt. Ulempen med instrumentet er dens relativt høye deteksjonsgrense, LOQ (Lower limit of quantification) på GC-TCD er $0,5\mu\text{g/L}$.

Feilkilder:

Alt i GC-TCD drives av maskiner, derfor vil menneskeligfeil være minimale. Diverse analytter vil kunne ha samme varmeledningsevne, og dette vil føre til interferenser som gjør det vanskelig å lese av resultater. GC-TCD har relativt høy deteksjonsgrense, som vil føre til at analytt under en viss konsentrasjon ikke vil bli detektert.

5.2 Massespektrometri detektor (GC-MS)

Gasskromatografi-massespektrometer (GC-MS) baserer seg på masse-til-ladning forhold i molekylioner. Under er det en skjematisk oppsett av et massespektrometer.



Fra kolonneovnen er molekylene separert. Molekylene blir ført inn i en ioniseringskilde, som bryter kjemiskebond og danner molekylioner. Det dannes ikke ioner, men molekylioner på formen CH_3^- . Deretter blir molekylionene separert utfra ladning. I ionedetektoren blir molekylionene detektert, og blir plottet relativ mengde mot m/z (Masse over ladning). Over massespektrometeret er det et trykk på 10^{-8} til 10^{-12} atm. Dette er fordi prøven vil være i gassform fra kromatografen, men den må være i væskeform. Se mer om massespektrometri under avsnittet for ICP-MS

Bruksområder:

GC-MS kan brukes alle typer analytter. GC-MS detekterer kun molekylioner. GC-MS har en relativt lav deteksjonsgrense, GC-MS kan detektere stoffer ned til $2,5 \times 10^{-7} \mu\text{g}$.

Feilkilder:

Alt i en GC-MS drives av maskiner, derfor vil menneskeligefeil være minimale. Diverse molekylioner vil interferer med hverandre, som vil gjøre det vanskelig å tolke data fra en GC-MS. Ved høye konsentrasjoner kan det forekomme matrisefeil. For å unngå dette må analyttet utvannes før prøvetakning.

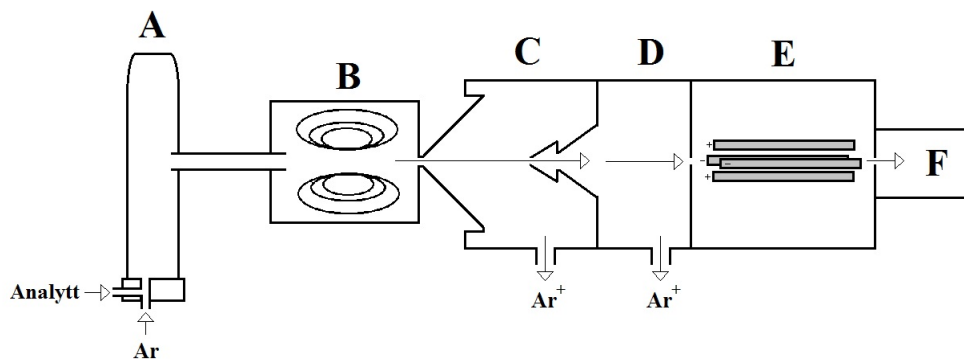
6 Atomspektroskopi

Det finnes en rekke med atomspektroskopimetoder. Det er flere forskjellige metoder av atomspektroskopi som ser på forskjellige egenskaper, blant annet emisjon, absorpsjon, masse og fluorescence. Vi skal se på induktiv koblet plasma massespektrometri (ICP-MS) og atomabsorpsjonsspektrometri (AAS). ICP-MS ser på masse-til-ladning forhold i ioner, som er ionisert i argonplasma. AAS ser på absorpsjonen til ioner ved hjelp av en nebulisator.

6.1 Induktiv koblet plasma massespektrometri (ICP-MS)

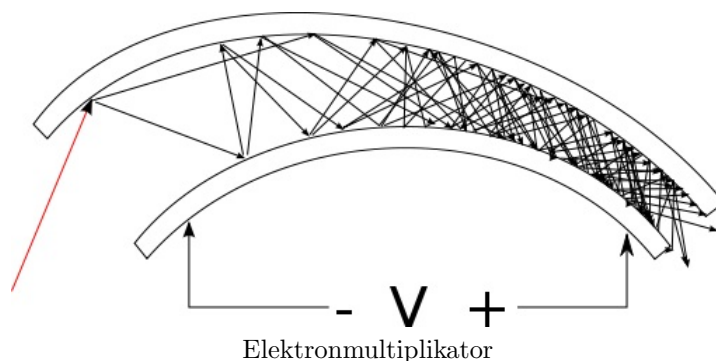
ICP-MS er en kvalitativ analysemetode, og baserer seg på masse-til-ladning forhold i ioner. Analyttet blir ionisert av induktiv koblet plasma, og deretter blir ionene ført inn til en kvadrupel massefilter. Ionene som skal bestemmes treffer da en detektor.

Analytt og argongass blir ført inn i en nebulisator (A). En nebulisator gjør argongassen og analyttet om til en dis, som gjør det mulig å føre blandingen inn i neste kammer (B). Dette kammeret består av to spole som det blir ført spenning over, og danner et elektromagnetiskfelt. Dette elektromagnetiskefeltet danner en elektriskutladning som antenner argongassen. Dette danner argonplasma, argonplasma brenner ved 6000K-8000K ved atmosfæretrykk, og den vil fortsette så lenge det er tilskudd av argongass. Plasmaet ioniserer analyttet fullstendig. Det ionisert analytt og Ag^+ blir



A: Nebulisator, B: Induktiv koblet plasma, C/D: Filtrering, E: Kvadrupel massefilter, F: Detektor

ført videre gjennom to filtreringer. Disse filtreringene er for å bli kvitt Ag^+ , og for å senke temperaturen på blandingen. Før blandingen kommer til massespektrometeret, må temperaturen ligge rundt 25° og trykket ved 10^{-8} atm. Ved første filtrering ligger trykket rundt 10^{-3} atm, og ved andre filtrering ligger trykket rundt 10^{-7} atm. Etter trykket og trykket er senket, kan blandingen gå inn i massespektrometeret (E). En type massespektrometer er kvadrupel massefilter. Et kvadrupel massefilter består av fire metallstenger, som er satt på spenning. Spenningen over disse stengene danner et elektrisk felt, spenningen varierer og feltet varierer. Det elektriske feltet får ionene til å slenge vingle fram og tilbake. De ionene som ikke skal undersøkes vil da bli slengt ut, mens de som skal undersøkes vil gå gjennom en liten åpning og treffe en detektor (F). ICP-MS kan likevel detektere flere elementer i en prøve, men dette gjøres sekvensielt. Første bestemmer den et element, deretter endrer den endringen i det elektriske feltet og detekterer neste element. Et eksempel på en detektor er en elektronmultiplikator. Ionene som har gått gjennom åpningen treffer vegg på elektronmultiplikatoren og emitterer elektronmultiplikatorer elektroner. Dette starter et skred av elektroner som emitterer flere elektroner. Alle elektronene emittert blir målt av en katode, og mengden elektroner kan plottes i en graf.



Bruksområder:

ICP-MS kan detektere opptil 85 grunnstoff og deres isotoper, og kan detektere konsentrasjonen ned til $0,0005\mu/L$. ICP-MS er svært anvendelig, men det er da kun for å detektere grunnstoff, og isotoper av grunnstoff. ICP-MS kan bli koblet til en gasskromatografi, dette kalles GC/ICP-MS. GC vil kunne separere analyttet før det kommer inn i ICP-MS, som vil føre til at resultater lettere kan analyseres og at høyere konsentrasjoner kan brukes.

Feilkider:

Alt i ICP-MS drives av datamaskiner, så det kan ikke skje noen store menneskelige feil. Diverse grunnstoff vil gi samme utslag i en ICP-MS. F.eks. vil ^{40}Ar gi samme utslag som ^{40}Ca . Flere blandinger av grunnstoff vil kunne gi samme utslag som enkelt atomer også. Ved konsentrasjoner over 1 g/L vil gi matrisefeil, det er derfor viktig at analytt blir utvannet godt under denne

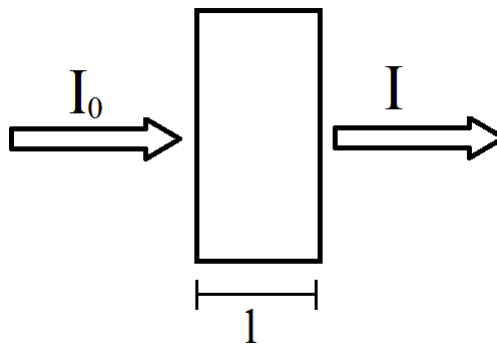
konsentrasjoner.

6.2 Atomabsorpsjonsspektrometri (AAS)

Atomabsorpsjonsspektroskopi er en kvantitativ metode brukt for å bestemme konsentrasjon av et analytt ved hjelp av absorpsjon. Metoden går ut på å måle absorpsjonen av elektromagnetisk stråling til et bestemt grunnstoff eller forbindelse. Prøveløsningen blir først tatt opp i apparatet og gjøres omm til små partikler i en nebulisator som gjør løsningen om til en tåke av fine partikler. Deretter føres denne tåken inn mot en energikilde (flamme i Flamme AAS) Her gjøres prøve analytten om til atomform. Det er i dette trinnet prøven består. Når bølglengder absorberes i en prøve vil atomer i løsningen eksiteres. Dvs elektroner i atomene spretter fra en grunntilstand i atomene til en eksitert tilstand der elektronet har høyere energi (denne energien kommer fra fotoner prøven bestråles med). Analytten bestråles med en bestemt bølglengde som tilsvarer ett energisprang mellom grunntilstanden og eksitert tilstand i analytten man er interresert i. Det måles deretter hvor mye av strålingen som ble absorbert i prøven. Metoden baserer seg på å sammenlikne resultater med en standard kurve, der absorpsjonen i prøver med kjente konsentrasjoner måles, og forholdet mellom konsentrasjon og absorpsjon plottes. Dette forholdet kan så brukes i henhold med Beer-Lamberts lov for å finne den ukjente konsentrasjonen av analytten. Beer-Lamberts lov beskriver dempingen i intensiteten av en lysstråle når den passerer igjennom ett medium som inneholder en absorberende substans.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$

Hvor A er absorbansen til analyttet, I_0 er utstrålt lysintensitet, I er detektert lysintensitet, ϵ er proposjonalitetsfaktoren, l er lengde på kyvetten og c er konsentrasjonen av analytten.



Bruksområder: AAS har en rekke bruksområder innen kjemien. Det er en relativt billig analysemetode, og krever ikke noen spesiell opplæring for å bruke. Metoden brukes særlig til: Analyse og bestemmelse av metall/næringsstoff nivåer i naturen . Analyse av sjøvann/drikkevann etc. Metoden har også blitt brukt i gruvedrift for å bestemme mengden gull i steinprøver.

Feilkilder: I Absorpsjonsspektrofotometri er de fleste leddene i metoden utført av maskiner, og det er derfor færre tilfeldige feilkilder en det de klassiske metodene som foreksempel gravimetri eller i en titrering. I AAS bruker vi en standardkurve for å bestemme konsentrasjonen av en prøve. Punktene i en standardkurve vil som regel variere litt fra linja vi trekker, noe som vil føre til en viss unøyaktighet, dette gjelder særlig når konsentrasjonen på analytten blir stor (10^{-5} mol/l). Feil kan også komme av det dannes oksider av analytten. Dette skjer som oftes om flammen i apparatet blir for varm. Disse stoffene vil absorbere andre bølglengder, og vil derfor gi ett negativt avvik. Det kan også eksistere stoffer i løsningen som har samme absorpsjons nivåer som analytten man måler. Dette vil gi en positiv feil, men kan ganske lett motvirkes ved å evt se på høyere eksiteringsnivåer for analytten. Det vil også alltid kunne være en viss feil i instrumentet, selv om disse vil være utrolig små. Dette kan skyldes alt fra unøyaktigheter i detektor,monokromator eller en gammel/ujevn strålingskilde (hulkatodelampe).

7 Annet

7.1 HMS

7.2 Titrerfeil

7.3 Standardisering av løsning

8 Begreper

Analytt: En kjemisk løsning som blir undersøkt, bestemt, identifisert, e.l.

Chelatkompleks:

Ekvivalendspunkt:

Endepunkt:

Halvtitrerpunktet:

Kolonneovn:

Kromatografi:

Kvalitativ analyse: Analyse hvor identiteten til analyttet bestemmes.

Kvantitativ analyse: Analyse hvor mengden av analyttet bestemmes.

Isomorf utbytting:

Ligand: En elektrondonor som danner komplekser med kationer. Brukes i komplekstitrering.

LOQ: Lower limit of quantification; nedre deteksjonsgrense for en analytiskmetode.

Mekanisk inneslutning:

Okklusjon:

Overflateadsorpsjon:

Voltammetri: Felles betegnelse for en rekke elektrokjemiske analysemetoder, blant annet elektrogravimetri