

ΑΣΚΗΣΗ 12

ΦΛΟΓΟ(ΦΩΤΟ)ΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ (ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΜΕ ΦΛΟΓΑ)

Σκοπός της άσκησης

- Η εισαγωγή των φοιτητών στη χρήση και λειτουργία του φλογοφασματομέτρου ατομικής εκπομπής
- Η εξοικείωσή τους με τις έννοιες ατομική εκπομπή, νόμος του Boltzman
- Η μελέτη παρεμπόδισης των φωσφορικών ιόντων στον προσδιορισμό του ασβεστίου
- Ο προσδιορισμός του ασβεστίου (αλλά και άλλων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών) σε υδατικά δείγματα

Τι θα πρέπει να έχουμε μελετήσει πριν έρθουμε στο εργαστήριο

Για περισσότερες πληροφορίες ανατρέξτε στα **Κεφάλαια 8, 9 και 10** του βιβλίου «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης» των Skoog – Holler – Nieman (Μτφ Μ. Καραγιάννης, Κ. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης).

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά την τεχνική αυτή, όπως και αυτήν που θα εξετάσουμε στην επόμενη άσκηση (φασματομετρία ατομικής απορρόφησης), το σωματίδιο κατά την επίδραση του με την ακτινοβολία βρίσκεται σε ατομική μορφή και στην αέρια κατάσταση.

Όταν διάλυμα ενός μεταλλικού ιόντος ψεκάζεται σε μια φλόγα, συμβαίνουν διαδοχικά και πολύ γρήγορα τα εξής:

1. Εξάτμιση του διαλύτη
2. Τήξη και εξαέρωση του στερεού άλατος που απομένει μετά την απομάκρυνση του διαλύτη.
3. Διάσπαση του άλατος και σχηματισμός ελευθέρων αερίων ατόμων του μετάλλου (**ατομοποίηση**), που βρίσκονται στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή στάθμη. Ανάλογα δε με τις συνθήκες και κυρίως τη θερμοκρασία της φλόγας αλλά και το είδος των ατόμων, μπορεί τα άτομα να **διεγερθούν** ή να **ιονισθούν**.

Τα άτομα παραμένουν στη διεγερμένη κατάσταση για μικρό χρονικό διάστημα ($\sim 10^{-8}$ s) και επανέρχονται στη θεμελιώδη κατάσταση **με εκπομπή** της επι πλέον ενέργειας με μορφή **ακτινοβολίας** χαρακτηριστικού για κάθε μέταλλο μήκους κύματος.

Όταν η θερμοκρασία της φλόγας είναι T , ο λόγος των διεγερμένων ατόμων προς τα άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση, δίνεται από την κατανομή Boltzman

$$\frac{N_u}{N_0} = \frac{g_u}{g_0} e^{-(E_u - E_0)/kT} = \frac{g_u}{g_0} e^{-hc/k\lambda T}$$

όπου

N_0 = αριθμός ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση E_0

N_u = αριθμός ατόμων στη διεγερμένη κατάσταση E_u

g_u, g_0 = στατιστικά βάρη της διεγερμένης και θεμελιώδους κατάστασης αντίστοιχα που καθορίζονται από τον αριθμό των καταστάσεων ίσης ενέργειας σε κάθε κβαντική στάθμη και υπολογίζονται κβαντομηχανικά.

E_u, E_0 = η ενέργεια της διεγερμένης και της θεμελιώδους κατάστασης, αντίστοιχα.

k = η σταθερά Boltzman

T = απόλυτη θερμοκρασία

λ = το μήκος κύματος

Από τη σχέση αυτή φαίνεται ότι ο λόγος και επομένως ο αριθμός των διεγερμένων ατόμων εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από το μήκος κύματος (δηλ. το είδος του προσδιοριζόμενου μετάλλου, αφού κάθε μέταλλο εκπέμπει σε χαρακτηριστικό μήκος κύματος)

2. ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Μετρείται η ισχύς της εκπομπόμενης ακτινοβολίας σε μήκος κύματος 422,7 nm σε φλογοφωτόμετρο JENWAY MODEL PFP7 προτύπων διαλυμάτων ασβεστίου για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης και στη συνέχεια των αγνώστων διαλυμάτων ασβεστίου. Εξετάζεται επίσης η παρεμποδιστική δράση των φωσφορικών ιόντων στον προσδιορισμό των ασβεστίου.

Αντιδραστήρια

Πρότυπα διαλύματα Ca 20,0 40,0 60,0 80,0 και 100 mg/L (διαλύματα CaCl₂ : παρασκευάζονται με αραιώση από διάλυμα που περιέχει 1000 mg/L Ca, και το οποίο παρασκευάζεται με ζύγιση 0,4995 g ξηρανθέντος CaCO₃, διαλυτοποίηση με αραιό υδροχλωρικό οξύ και αραιώση μέχρι τη χαραγή σε ογκομετρική φιάλη 200 mL).

Διάλυμα Ca 50,0 mg/L που περιέχει H₃PO₄ 1,0×10⁻³ M

Μέτρηση της έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας

1. Προετοιμασία του οργάνου

1. Βεβαιωθείτε ότι η παγίδα αποβλήτων έχει στερεωθεί καλά στο άγκιστρο. Βεβαιωθείτε ότι η παγίδα αποβλήτων περιέχει υγρό και δεν υπάρχουν κενά με αέρα. Αν είναι απαραίτητο, διαβιβάστε απιοντισμένο νερό και αφήστε να τρέξει στα απόβλητα.
2. Κλείστε τη βαλβίδα FUEL ADJUST με πλήρη στροφή κατά τη φορά των δεικτών του ωρολογίου. Μη χρησιμοποιείτε δύναμη για να μην καταστραφεί η βαλβίδα.
3. Στρέψτε τη βαλβίδα FUEL ADJUST κατά φορά αντίστροφη των δεικτών του ωρολογίου, κατά τον απαραίτητο αριθμό στροφών, ανάλογα με το καύσιμο που χρησιμοποιείται

Καύσιμο	Αριθμός στροφών
Προπάνιο	3
Βουτάνιο	4
Φυσικό αέριο	τελειώς ανοιχτή

4. Ανοίξτε την παροχή καυσίμου από την φιάλη (προπάνιο)
5. Ανοίξτε το όργανο πιέζοντας το κουμπί POWER. Βεβαιωθείτε ότι διέρχεται αέρας από το σφύρισμα που κάνει καθώς διέρχεται από τον εκνεφωτή. Αφήνετε το όργανο να προθερμανθεί για δέκα λεπτά.
6. Πιέστε το κουμπί IGNITION και κρατείστε μέχρις ότου στην οθόνη εμφανιστεί η ένδειξη FLM, που σημαίνει ότι έχει σταθεροποιηθεί η φλόγα. Αν η ένδειξη FLM δεν εμφανισθεί σε δέκα περίπου δευτερόλεπτα, αφήστε το κουμπί και γυρίστε τη βαλβίδα FUEL ADJUST κατά μια στροφή. Πιέστε το κουμπί ανάφλεξης για άλλα 20 δευτερόλεπτα. Η διαδικασία αυτή μπορεί να επαναλαμβάνεται μέχρις ότου η ανάφλεξη είναι επιτυχής. Όμως αν η βαλβίδα ρύθμισης του καυσίμου, χρειάστηκε να γυριστεί πάνω από 5 στροφές από τις προτεινόμενες για το συγκεκριμένο καύσιμο, υπάρχει πρόβλημα λειτουργίας του οργάνου.
7. Τοποθετείστε το FILTER SELECT, στην κατάλληλη θέση (για το ασβέστιο η θέση 1).
8. Αναροφείστε απιοντισμένο νερό και ρυθμίστε την ένδειξη στο μηδεν με το κουμπί BLANK.
9. Αναροφείστε το πρότυπο διάλυμα 100 mg/L και με το κουμπί fine και coarse ρυθμίστε ώστε να ληφθεί μια τιμή θετική και με το κουμπί FUEL ADJUST κατά τη φορά των δεικτών του ωρολογίου, ώστε να ληφθεί η ένδειξη 100.

Παρατήρηση: Υπάρχει μια χρονική υστέρηση μεταξύ της ρύθμισης της ροής του καυσίμου και της εμφάνισης του αποτελέσματος της ρύθμισης. Για το λόγο αυτό, μετά από κάθε ρύθμιση, πρέπει να περιμένετε μερικά δευτερόλεπτα. Να σημειωθεί επίσης ότι η ρύθμιση είναι διαφορετική για κάθε στοιχείο που προσδιορίζεται, επομένως για κάθε μέταλλο που προσδιορίζεται σε ένα δείγμα, απαιτείται ξεχωριστή ρύθμιση.

Μετρήσεις

1. Αναρροφήστε το τυφλό διάλυμα (απιοντισμένο νερό) και ρυθμίστε ώστε να λαμβάνεται η ένδειξη 000 με το κουμπί BLANK.
2. Αναρροφήστε το πρότυπο 100 mg/L. Πρέπει να δείχνει 100. Αν η ένδειξη είναι διαφορετική , ρυθμίζεται με τα κουμπιά coarse - fine στην τιμή αυτή.
3. Αναρροφήστε τα υπόλοιπα πρότυπα διαλύματα και το διάλυμα που περιέχει και φωσφορικό οξύ. Σημειώστε τις ενδείξεις.
4. Αναρροφήστε τα άγνωστα διαλύματα και σημειώστε τις ενδείξεις.

Κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης – Αποτελέσματα – Σχολιασμός

Υπάρχει γραμμική σχέση, για μια περιοχή συγκεντρώσεων, μεταξύ της ισχύος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και της συγκέντρωσης του ασβεστίου, $P=f(C)$.

Κατασκευάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης από τις τιμές που ελήφθησαν παραπάνω, υπολογίζεται η εξίσωση της καμπύλης και στη συνέχεια η συγκέντρωση του αγνώστου διαλύματος ασβεστίου.

Τι συμπεράσματα βγάξετε από τη μέτρηση του προτύπου διαλύματος που περιέχει και φωσφορικό οξύ;

Υπολογίστε το ποσοστό ατομοποίησης του Ca παρουσία φωσφορικών.

Προτείνετε τρόπους άρσης της παρεμπόδισης.