

# Fragen zur Analytischen Grundvorlesung II

## Teil 2 Atomspektroskopie

1. Was sind die wesentlichen Unterschiede zwischen der Atomspektrometrie und der Molekülspektrometrie?
2. Was ist ein Spektrum? Vergleiche Atom- und Molekülspektren.
3. Was versteht man unter Grundzustand, angeregtem Zustand, Resonanzlinie?
4. Warum erhält man bei den Atomspektroskopischen Methoden Linienspektren?
5. Welche spektroskopischen Methoden kann man nach der Art der Energie bzw. Aufnahme bzw. Abgabe der Energie unterscheiden?
6. Welche Beziehung besteht zwischen der Energie und der Wellenlänge bzw. der Frequenz der aufgenommenen bzw. abgegebenen Strahlung?
7. Berechne die Emissionswellenlänge (nm) eines angeregten Atoms, dessen Energie  $3,371 \times 10^{-19}$  J je Atom über dem Grundzustand liegt. ( $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  J s;  $c_{\text{Licht}} = 300000$  km/s)
8. Welche Gründe gibt es für die Linienverbreiterung? (Heisenberg, Doppler, Stoß- und Starkverbreiterung)
9. Diskutiere warum sich der Dopplereffekt bei steigender Temperatur und verringerter Masse erhöht (an Hand der Gleichung).
10. Berechne die Doppler-Linienbreite in Hz ( $=s^{-1}$ ) für die 589 nm-Linie des Na bei 2000 K.
11. Erkläre Messprinzip und apparativen Aufbau der AAS (Einstrahl- und Zweistrahlmessgerät)
12. Erkläre die Funktionsweise, Vor- und Nachteile der üblichen Strahlungsquellen in der AAS (HKL, EDL).
13. Das Emissionsspektrum der HKL für Molybdän zeigt bei 313,3nm und einem Lampenstrom von  $< 50$  mA einen scharfen Peak. Bei höheren Strömen wird am Maximum eine Krater ähnliche Vertiefung beobachtet. Warum?
14. Wozu wird der sogenannte gepulste Modus bzw. der Strahlzerhacker (Chopper) bei der HKL eingesetzt?
15. Was versteht man unter Absorbance (= Extinktion) und welche Beziehung besteht zwischen Absorbance und Konzentration? Warum werden in der AAS Brenner mit großen Schlitzbreiten verwendet?
16. Warum führt höhere Strahlungsintensität bei der AAS nicht zu erhöhter Absorbance (Extinktion)?

17. Wie groß ist die Lichtdurchlässigkeit (Transmittance) wenn eine Extinktion von 0,5 bzw 0,01 gefunden wird.
18. Prinzip, Anwendung, Vor- und Nachteile bzw. Einschränkungen der unterschiedlichen Atomisierungstechniken (Flamme, Graphitrohr, Hydridtechnik, Kaltdampf)
19. Welche Vorgänge finden in der Flamme statt?
20. Welche Brenner und Brenngase bzw. Oxidantien werden verwendet?
21. Welchen Einfluss hat die Flammentemperatur in der Atomspektroskopie? Bei welcher Methode hat die Stabilität der Flammentemperatur eine größere Bedeutung (AAS oder FES) und warum?
22. Wie groß wäre der Wert für  $N^*/N_0$  bei 6000 K, wenn  $\lambda = 500 \text{ nm}$  und  $g^* = 3$ ,  $g_0 = 1$  ist? ( $k = 1,380658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ,  $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ;  $c_{\text{Licht}} = 300\,000 \text{ km/s}$ )
23. Erkläre die Funktionsweise von Monochromatoren bzw. die Eigenschaften der verschiedenen dispersiven Elemente. Warum hat das Reflexions-Gitter das Prisma in modernen Geräten weitgehend abgelöst?
24. Welche Arten, Anordnungsmöglichkeiten von Gittern gibt es. Wie werden sie hergestellt? Was sind Blaze bzw. Echelle(te) Gitter?
25. Was ist der Blaze Winkel?
26. Welchen Vorteil hat das „umgekehrte“ Echellegitter gegenüber dem normalen und wo wird es verwendet?
27. Ist es möglich zwischen Spektrallinien mit den Wellenlängen 10,00 und 10,01  $\mu\text{m}$  zu unterscheiden, wenn ein Beugungsgitter eine Auflösung  $R$  von  $10^4$  (1. Ordnung) besitzt:

**Lösung:**  $\Delta\lambda = 0,01 \mu\text{m}$ ; mittlere  $\lambda$ :  $\bar{\lambda} = \frac{10,00 + 10,01}{2} = 10,005 \mu\text{m}$ ;

$$\frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = \frac{10,005}{0,01} = 1000,5 = R = \text{notwendige Auflösung, Antwort Ja} - R_{\text{tatsächlich}} > R_{\text{notwendig}}$$

28. Wie dicht liegt die neben  $1000 \text{ cm}^{-1}$  liegenden nächste Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ] ( $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ ) die bei einer Auflösung von  $R = 10^4$  gerade noch aufgelöst werden kann?

**Lösung:**  $\Delta\lambda = \frac{\bar{\lambda}}{R}$ ;  $\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = 10^{-3} \text{ cm} = 10 \mu\text{m}$ ;  $\Delta\lambda = \frac{\bar{\lambda}}{R} = \frac{10}{10^4} \mu\text{m} = 10^{-3} \mu\text{m}$  das heißt 10,000

$\mu\text{m}$  und 10,001  $\mu\text{m}$  können aufgelöst werden; d.h. nächste Wellenzahl  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 999,9 \text{ cm}^{-1}$

29. Berechne die Auflösung eines Gitters mit 5,0 cm Länge und 250 Linien/mm für die Beugung erster ( $n=1$ ) und zehnter Ordnung ( $n=10$ ).

**Lösung:**  $\frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = R = n N = 1 \cdot 250 \frac{\text{Linien}}{\text{mm}} \cdot 10 \frac{\text{mm}}{\text{cm}} \cdot 5 \text{ cm} = 12500$  für  $n = 1$  bzw. 125000 bei  $n = 10$

30. Bestimme die Winkeldispersion ( $\Delta r$ , in Radiant und Grad) zwischen den Lichtstrahlen der Wellenzahlen  $1000$  und  $1001 \text{ cm}^{-1}$  bei Beugung zweiter Ordnung ( $n=2$ ) und Verwendung eines Gitters von  $250$  Linien / mm und einem Beugungswinkel von  $30^\circ$ .

**Lösung:**  $\frac{dr}{d\lambda} = \frac{\Delta r}{\Delta\lambda} = \frac{n}{d \cdot \cos r} = \frac{2 \cdot 250}{1 \text{ mm} \cdot \cos(30^\circ)} = 577 \text{ rad / mm}$

$$\Delta\lambda = \frac{1}{\nu_1} - \frac{1}{\nu_2} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm} - 0,999 \cdot 10^{-3} \text{ cm} = 0,001 \cdot 10^{-3} \text{ cm} = 10^{-6} \text{ cm} = 10^{-5} \text{ mm}$$

$$\Delta r = \frac{577 \text{ rad} \cdot 10^{-5} \text{ mm}}{\text{mm}} = 5,77 \cdot 10^{-3} \text{ rad} = \frac{5,77 \cdot 10^{-3} \cdot 180^\circ}{\pi} = 0,330^\circ$$

**Umrechnung: Rad in Grad:**  $\frac{r \text{ (rad)}}{\alpha \text{ (grad)}} = \frac{\pi}{180^\circ}$

31. a) Wie viele Furchen (=Gitterlinien) pro mm sollte ein Reflexionsgitter haben, um die Beugungslinie 1. Ordnung bei einer  $\lambda$  von  $600 \text{ nm}$  (sichtbarer Bereich) zu beobachten, wenn der Beugungswinkel  $30^\circ$  und der Einfallswinkel  $40^\circ$  beträgt? b) Wie viele Furchen / mm würden für Messungen im IR-Bereich bei  $1000 \text{ cm}^{-1}$  benötigt?
32. Was versteht man unter Winkeldispersion und Lineardispersion?
33. Wie wirkt sich die Furchendichte auf die reziproke Lineardispersion aus?
34. Ein Echellette – Monochromator hat eine Brennweite von  $0,65 \text{ m}$  und  $2000$  Furchen/mm.  
 a) Berechne die reziproke Lineardispersion für 1. Ordnung (Annahme:  $r \sim 0$ ;  $\cos r \sim 1$ )  
 b) Wenn  $3,0 \text{ cm}$  beleuchtet werden, wie groß ist die Auflösung?  
 c) Was ist die kleinste Wellenlängendifferenz, die bei  $560 \text{ nm}$  theoretisch komplett aufgelöst werden könnte?
35. Welche Beziehung besteht zwischen geometrischer  $s_\alpha$  und spektraler Spaltbreite  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ . Wie wirkt sich die geometrische Spaltbreite auf die Auflösung im Spektrum aus?
36. Ein Gittermonochromator mit einer reziproken Lineardispersion von  $1,2 \text{ nm/mm}$  soll die Na-Linien bei  $589,0$  und  $589,6 \text{ nm}$  trennen. Welche Spaltbreite ist dafür notwendig?  
 ( $\Delta\lambda_{\text{eff}} = s_\alpha \cdot D^{-1}$ )
37. Warum muss beim Prisma im Gegensatz zum Gitter mit variabler geometrischer Spaltbreite gearbeitet werden?
38. Welche Auflösung benötigt ein Gitter um die Wellenlängen  $512,23$  und  $512,26 \text{ nm}$  gerade noch aufzulösen.

39. Wie wird die Lichtstärke (speed) eines Monochromators angegeben (berechnet)?
40. Welche Lichtstärke besitzt ein Monochromator mit einem Durchmesser von 4,2 cm und einer Brennweite von 8,2 cm?
41. Erkläre Aufbau und Funktionsweise eines Photomultipliers.
42. Erkläre Prinzip, Vor- und Nachteile der verschiedenen Kalibrierungsarten: externe Kalibrierung, Standardaddition, interner Standard
43. Der Chromgehalt einer wässrigen Probe wurde bestimmt, indem je 10 ml unbekannte Probe in fünf einzelne 50 ml-Kolben pipettiert wurden. Verschiedene Volumina einer 12,2 ppm Cr-Standard Lösung ( Messergebnisse s. Tabelle) wurden zugegeben, mit H<sub>2</sub>O bis zur Marke aufgefüllt und die Lösungen mit AAS gemessen.
- Gib die Beziehung zwischen Absorbance (Extinktion) und Volumen an Standard an.
  - Zeichne die Kalibrierfunktion; um welche Kalibriermethode handelt es sich?
  - Berechne den Cr-Gehalt der unbekannt Probe in ppm.

ml unbekannte Probe	ml Standard	Absorbance
10,0	0	0,201
10,0	10,0	0,292
10,0	20,0	0,378
10,0	30,0	0,467
10,0	40,0	0,554

44. Mn wurde als **innerer Standard** bei der AAS-Bestimmung von Fe verwendet. Ein Standardgemisch mit 2,00 µg Mn/ml und 2,50 µg Fe/ml ergab einen Quotienten (Fe-Signal/Mn-Signal) von 1,05. Ein Gemisch aus 5,00 ml Fe-Probe unbekanntes Gehalts mit 1,00 ml 13,5 µg Mn/ml ( $V_{\text{ges}} = 6,00$  ml) ergab eine Extinktion von 0,128 an der Mn-Linie und 0,185 an der Fe-Linie. Ermittle die Konzentration der unbekannt Fe-Probe in µg/ml und mol/l ( $M_{\text{Fe}} = 55,85$ g/mol)
- (Tipp:  $\frac{C_{\text{Fe}} / C_{\text{Mn}}}{S_{\text{Fe}} / S_{\text{Mn}}}(\text{Standardgemisch}) = \frac{C_{\text{Fe}} / C_{\text{Mn}}}{S_{\text{Fe}} / S_{\text{Mn}}}(\text{Probe})$ ; Verdünnung bei Zugabe von Standard zur Probe berücksichtigen Lsg:  $4,65 \mu\text{g/ml} = 8,33 \times 10^{-5}\text{M}$ )
45. Welche spektralen Störungen können bei der AAS und FES auftreten? Wo sind diese Störungen häufiger, wie wirken sie sich je nach Methode auf das Messergebnis aus und wie können sie beseitigt werden?
46. Erkläre das Prinzip der verschiedenen Untergrundkorrekturen (Chopper, Deuteriumstrahler, Smith-Hieftje, Zeeman)
47. Was sind chemische Interferenzen und wie können sie beseitigt werden? (Definition von *releasing agent*, *protective agent*, *Ionensuppressor*)

48. Was versteht man unter Selbstabsorption und wie wirkt sie sich auf die Kalibrierung aus?
49. Erkläre das Prinzip der Atomfluoreszenz - Spektrometrie (Aufbau im Vergleich zu AAS bzw. FES)
50. Erkläre das Prinzip der FES, welchen Einfluss hat die Temperatur auf die Messung?
51. Welche Beziehung besteht bei FES und Plasma -Emissionsspektroskopie zwischen Intensität der Strahlung und der Konzentration der Probe.
52. Erkläre das Prinzip der Mehrelement - Detektion (Aufbau und Messprinzip von sequentiellen und simultanen Detektoren, Vorteile des "verkehrten" Echellegitters mit großem Blazewinkel)
53. Was versteht man unter und wie erzeugt man Plasma?
54. Gib Prinzip (Aufbau), Vor- und Nachteile von DCP- und ICP – Emissionsspektroskopie im Vergleich zur klassischen FES an.
55. Welche Interferenzen können bei der Plasmaspektroskopie auftreten und wie kann man sie beseitigen?
56. Wie kann die Probenaufgabe bei der Plasmaspektroskopie erfolgen.
57. Warum treten Ionenspektren in der Plasmaspektroskopie weniger auf als bei der FES?
58. Erkläre das Prinzip und die Anwendung von Bogen- und Funkenspektroskopie. Bei welcher Methode treten eher Atomspektren auf, bei welcher eher Ionenspektren.
59. Warum wird für die Quantifizierung bei der Funken und Bogenspektroskopie ein innerer (=interner) Standard verwendet. Welche Eigenschaften muss der interne Standard haben?
60. Wie erfolgt die Detektion bei der Bogen- und Funkenspektroskopie?
61. Was versteht man unter optischer Dichte eines fotografischen Films oder einer Platte.
62. Erkläre das Prinzip der LIPS bzw. des Laser Mikro-Analysators