

PRÀCTICA B. ESPECTROSCÒPIA ATÒMICA (II). EMISSIÓ ATÒMICA:
DETERMINACIÓ DEL CONTINGUT DE K EN AIGUA POTABLE

Introducció

L'espectroscòpia d'emissió atòmica amb flama, consisteix a mesurar la intensitat d'emissió a una determinada longitud d'ona, la qual és directament proporcional a la concentració del metall que s'ha relaxat i que prèviament s'havia excitat amb l'energia proporcionada per una flama.

Objectius

L'objectiu principal d'aquesta pràctica és determinar el contingut de potassi en aigua potable amb espectroscòpia d'emissió atòmica amb flama. Per realitzar aquesta tècnica, s'ha d'aprendre a manipular l'instrument i entendre les diferències entre absorció i emissió atòmica.

A part, s'ha de tenir en compte alguns aspectes, com el canvi de color de la flama i perquè necessitem aplicar un efecte tampó de ionització als patrons.

Descripció de la mostra

En aquest cas la mostra utilitzada és una quantitat d'aigua potable de l'aixeta del laboratori.

Procediment experimental

En aquesta pràctica, es realitzarà una recta de calibrat de patró extern, per determinar per interpolació la concentració de potassi de l'aigua potable del laboratori.

Per començar, s'ha de preparar una solució estàndard de 1000ppm de potassi en 250ml d'aigua miliQ, mitjançant la pesada de la sal de clorur de potassi. Per realitzar aquesta solució, s'han de fer els següents càlculs:

$$250ml \times \frac{1L}{1000ml} \times \frac{1000mg\ K}{1L} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1\ mol\ K}{39,098g} \times \frac{1mol\ KCl}{1mol\ K} \times \frac{74,5513g}{1mol} = 0,47698g\ KCl$$

Es pesen 0,47698g de KCl amb una balança analítica i es dilueixen en un matràs aforat de 250 ml. En el nostre cas, s'han pesat 0,4886g de KCl.

A partir d'aquesta solució s'han de preparar una sèrie de patrons, de concentracions: 0,5; 1,5; 2; 3 i 4 ppm, en matrassos de 25ml. Cada matràs ha de contenir una concentració de 75 ppm de Li^+ , mitjançant clorur de liti, que s'utilitza com a tampó de ionització.

Per preparar els patrons, s'han de fer unes dilucions prèvies d'estoc, que són les següents:

- Primer es dilueix la solució de 1000ppm a una de 100ppm, afegint 10ml de la solució de 1000ppm, en un matràs de 100ml.

$$100ml \times \frac{100mg}{1000ml} \times \frac{1000ml}{1000mg} = 10\ ml\ de\ la\ solució\ de\ 1000ppm\ en\ 100ml$$

- A partir de la de 100ppm, es prepara una solució de 25ppm:

$$100ml \times \frac{25mg}{1000ml} \times \frac{1000ml}{100mg} = 25ml \text{ de la solució de } 100ppm \text{ en } 100ml$$

- Finalment, es fa un solució de 2,5ppm, a partir de la de 25ppm

$$100ml \times \frac{2,5mg}{1000ml} \times \frac{1000ml}{25mg} = 10ml \text{ de la solució de } 25ppm \text{ en } 100ml$$

Per preparar els patrons es fan les següents dilucions:

- A partir de la de 2,5ppm, es prepara la de 0,5ppm

$$0,5ppm \rightarrow 25ml \times \frac{0,5mg}{1000ml} \times \frac{1000ml}{2,5mg} = 5ml \text{ de la solució de } 2,5ppm \text{ en } 25ml$$

- A partir de la de 25ppm, es preparen els altres patrons:

$$1ppm \rightarrow 25ml \times \frac{1mg}{1000ml} \times \frac{1000ml}{25mg} = 1ml \text{ de la solució de } 25ppm \text{ en } 25ml$$

$$2ppm \rightarrow 25ml \times \frac{2mg}{1000ml} \times \frac{1000ml}{25mg} = 2ml \text{ de la solució de } 25ppm \text{ en } 25ml$$

$$3ppm \rightarrow 25ml \times \frac{3mg}{1000ml} \times \frac{1000ml}{25mg} = 3ml \text{ de la solució de } 25ppm \text{ en } 25ml$$

$$4ppm \rightarrow 25ml \times \frac{4mg}{1000ml} \times \frac{1000ml}{25mg} = 4ml \text{ de la solució de } 25ppm \text{ en } 25ml$$

En el cas del clorur de liti, obtenim una solució de 750ppm:

$$25ml \times \frac{75mg}{1000ml} \times \frac{1000ml}{750mg} = 2,5ml$$

A cada patró, s'afegeix 2,5ml de la solució de 750ppm i en diluir-lo amb 25ml, la concentració serà de 75ppm.

Per preparar aquestes solucions s'utilitzen: matrassos de 100ml i 25ml; pipetes graduades de 5ml i pipetes aforades de 10ml i 25ml.

Finalment per preparar la mostra, en un matràs aforat de 25ml s'ha afegit 5ml d'aigua potable de l'aixeta del laboratori, 2,5ml de la solució de 750ppm de clorur de liti i s'ha enrasat a 25ml amb aigua Mili-Q.

Important: els números que es mostren als càlculs són assumint que la solució de partida és de 1000 ppm per simplificar tot. Les concentracions reals es troben a tractament de dades.

Tractament de dades

Després de passar els diferents patrons per l'equip d'emissió atòmica s'han obtingut els següents resultats:

concentració (ppm)	Senyal
0.5126	0.2722
1.538	0.523
2.05	0.6169
3.076	0.7905
4.101	0.9057

Taula1: punts del calibrat per patró extern

A l'hora de graficar aquestes dades en una corba d'intensitat vs concentració s'observa que els punts s'ajusten molt millor a un polinomi de grau 2 que a una recta:

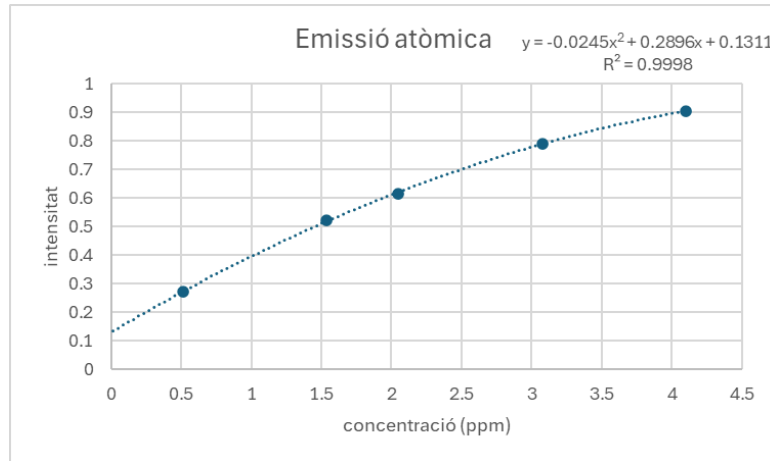


Figura 1: ajust polinòmic

No obstant això, a l'hora de fer el tractament estadístic de les dades cal treballar assumint que els punts del calibratge segueixen una tendència lineal, tot i que no és així i fer-ho suposa una pèrdua important d'informació. Si es fa aquesta assumpció, s'obtenen els següents resultats:

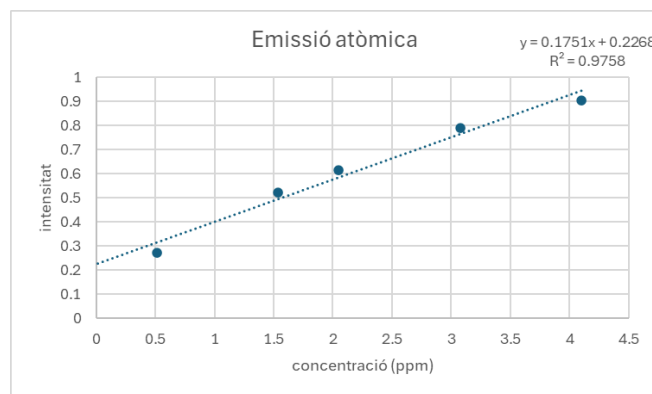


Figura 2: ajust lineal

Amb l'ajuda excel s'ha determinat la desviació estàndard dels residuals a partir de la funció "ESTIMACIÓN LINEAL". El valor obtingut és $Sy/x = 0.044067978$

Per obtenir l'interval de confiança del valor obtingut es fa ús de les diferents fórmules de desviació estàndard, en aquest cas es vol obtenir el valor de la desviació estàndard del valor interpolat (S_o) per així trobar l'interval de confiança: $x \pm t \cdot s_o = x \pm I$, on t és la t d'estudent per un interval de confiança del 95%

ymitja	0.62166
sx	1.3850837
s^2x	1.91845685
sxx	7.67382741
so	0.30602344
t	3.182
l	0.97376658

Taula 2: dades pel càlcul de l'interval de confiança

On
$$s_0 = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 S_{xx}}}$$

Resultats

La mostra proporciona un senyal de 0.3658, que si s'interpola a la corba polinòmica s'obté una concentració de 0.875 mg/L, que, tenint en compte la dilució de la mostra (5 mL d'aigua de l'aixeta enrasada a 25 mL amb una solució de aproximadament 75 ppm de LiCl) resulta en un valor de 4,40 mg/L.

Si fem la interpolació a la recta s'obté una concentració de 0,794 mg/L, que desfent el factor de dilució són 3,97 mg/L

D'aquesta manera, si s'expressa el resultat amb el seu interval de confiança s'obté la següent concentració:

C=4.0±0.9 mg/L o si s'interpola el valor a la corba polinòmica C= 4.40 mg/L (sense interval de confiança)

Efecte tampó de ionització

En cada patró, s'han d'afegir 75ppm de Li⁺, perquè serà utilitzat, com a tampó de ionització. En l'emissió atòmica interessa tenir els àtoms dels metalls en estat excitat, en aquest cas el potassi, ja que s'ha de mesurar la intensitat d'emissió en la seva relaxació.

Per excitar un àtom, es necessita calor, però una gran quantitat d'energia, pot provocar que el metall s'ionitzi. El tampó de ionització s'utilitza perquè desplaça l'equilibri de ionització del potassi cap al seu estat fonamental, afegint més electrons al medi, ja que el liti també s'ionitzarà.

Per assegurar que fa efecte, s'ha de posar en una concentració major a la del metall que es vol analitzar.

Canvi de color de la flama

Abans d'introduir qualsevol patró o mostra, la flama té un color blavós i taronja com a resultat de la barreja d'aire i acetilè que l'aparell utilitza com a combustible. En introduir els patrons, s'observa com la flama adquireix un color a mig camí entre rosa i vermell a causa de l'excitació dels àtoms de potassi. Aquests àtoms promocionen electrons a nivells d'energia excitats a causa de l'energia que aporta la flama, de manera que quan tornen al seu estat fonamental emeten una λ característica, responsable del color que s'observa.

Conclusions

L'espectroscòpia d'emissió atòmica, ens permet calcular la intensitat emesa en la relaxació d'un àtom, sense haver d'utilitzar cap làmpada i amb una temperatura elevada.

Comparant l'absorció atòmica i l'emissió, s'ha arribat a la conclusió del fet que en l'absorció atòmica, s'analitzen elements com el coure, que necessiten una energia molt elevada per excitar-se, i per això una anàlisi amb emissió atòmica seria molt complicada. En canvi, els metalls alcalins com el potassi requereixen molta menys energia per excitar-se, per la qual cosa l'anàlisi d'emissió atòmica es pot dur a terme més fàcilment.

Després d'haver preparat una sèrie de patrons per dur a terme un calibratge per patrons externs i fer una corba de calibratge, s'observa que els punts obtinguts s'ajusten millor a un polinomi de grau 2 que a una recta, no obstant això, si es vol fer un tractament estadístic dels resultats cal treballar assumint que els punts segueixen una tendència lineal, tot i que no sigui així. D'aquesta manera, s'obtenen concentracions bastant diferents segons si s'interpol·la el senyal de la mostra al polinomi o a la recta.

També cal destacar la importància de l'addició d'una solució de Li^+ als patrons. Com es pretén obtenir àtoms de K excitats, però no ionitzats, s'afegeix Li^+ en una quantitat molt major perquè s'ionitzi en major quantitat i desplaci l'equilibri d'ionització del K.