
Opgave 1

Welke van de in afbeelding 11.7 getoonde moleculen zullen vermoedelijk fluoresceren en welke niet?

Het zijn vooral moleculen met weinig vrije draaibaarheid, de "starre" moleculen die fluoresceren:

chinoline, idool, naftaleen, fenantreen, fluoreen, zink-o-hydroxychinoline.

Opgave 2

Waardoor is de fluorescentie golflengte groter dan de absorptie-golflengte?

Emissie-energie is kleiner dan de geabsorbeerde-energie. Hoe langer de golflengte des te lager de kwantum-energie.

Opgave 3

a Wat wordt bedoeld met *luminescentie*?

Luminescentie is het verschijnsel dat moleculen (of atomen) elektromagnetische straling absorberen en vervolgens straling emitteren.

b Wat is het verschil tussen fluorescentie en fosforescentie?

Fluorescentie is snelle luminescentie, bij de elektronenovergang blijft de spin gelijk. Fosforescentie is trage luminescentie.

Opgave 4

Een molecuul absorbeert straling van 280 nm en fluoresceert straling van 310 nm.

a Hoe groot is de geabsorbeerde fotonenergie?

$$f = c / \lambda \text{ met } \lambda = 280 \times 10^{-9} \text{ m} \quad f = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s} / 280 \times 10^{-9} \text{ m} = 1,071 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

$$E = h \times f \quad E = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 1,071 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} = \mathbf{7,095 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

b Hoe groot is de fluorescentie fotonenergie?

$$f = c / \lambda \text{ met } \lambda = 310 \times 10^{-9} \text{ m} \quad f = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s} / 310 \times 10^{-9} \text{ m} = 9,671 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$E = h \times f \quad E = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 9,671 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = \mathbf{6,408 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

c Hoeveel energie is door relaxatie omgezet in warmte?

Het verschil tussen de opgenomen fotonenergie en de uitgestraalde fotonenergie werd omgezet in warmte:

$$7,095 \times 10^{-19} \text{ J} - 6,408 \times 10^{-19} \text{ J} = \mathbf{6,87 \cdot 10^{-20} \text{ J}}$$

Opgave 5

Een molecuul absorbeert bij 340 nm en verliest door relaxatie $1,83 \cdot 10^{-19}$ J energie.

Hoe groot is de geëmitteerde golflengte?

Geabsorbeerde fotonenergie:

$$f = c / \lambda \quad \text{met } \lambda = 340 \times 10^{-9} \text{ m} \quad f = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s} / 340 \times 10^{-9} \text{ m} = 8,818 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$E = h \times f \quad E = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 8,818 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 5,843 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{Energie die overblijft voor emissie: } 5,843 \times 10^{-19} \text{ J} - 1,83 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 4,013 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E = h \times f \quad 4,013 \times 10^{-19} = 6,626 \times 10^{-34} \times f \quad \blacktriangleright \quad f = 6,056 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\lambda = c / f \quad \lambda = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s} / 6,056 \times 10^{14} \text{ Hz} = \mathbf{4,95 \times 10^{-7} \text{ m}} \quad (495 \text{ nm})$$

Opgave 6

Een verbinding absorbeert 204 Joule energie per mol, bereken de fotonenergie en de golflengte.

$$1 \text{ mol} = 6,022 \times 10^{23} \text{ moleculen}$$

$$\text{Fotonenergie: } 2,04 \times 10^5 \text{ J} / 6,022 \times 10^{23} = \mathbf{3,39 \times 10^{-19} \text{ J per molecuul}}$$

$$E = h \times f \text{ en } f = c / \lambda \quad \blacktriangleright \quad E = h \times c / \lambda \quad \blacktriangleright \quad \lambda = h \times c / E \quad \lambda = \mathbf{5,86 \cdot 10^{-7} \text{ m}} \quad (586 \text{ nm})$$

In de oude oplage van het boek (oplage 2015) is de gegeven energie 0,150 Joule per mol. Dit leidt tot een vreemd resultaat ($\lambda = 0,7975 \text{ m}$) een golflengte in het radiogolven gebied.

Opgave 7

Anthraceen vertoont absorptiepieken onder meer bij ongeveer 335, 345, en 355 nm.

a Hoe groot zijn de geabsorbeerde fotonenergieën?

$$E = h \times c / \lambda$$

$$335 \text{ nm: } E = h \times c / \lambda = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 2,998 \times 10^8 \text{ m/s} / 3,35 \times 10^{-7} = \mathbf{5,930 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

$$345 \text{ nm: } E = h \times c / \lambda = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 2,998 \times 10^8 \text{ m/s} / 3,45 \times 10^{-7} = \mathbf{5,758 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

$$355 \text{ nm: } E = h \times c / \lambda = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 2,998 \times 10^8 \text{ m/s} / 3,55 \times 10^{-7} = \mathbf{5,596 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

b Hoe groot zijn de energiever schillen?

$$335 \text{ nm} \rightarrow 345 \text{ nm: } 5,93 \times 10^{-19} \text{ J} - 5,76 \times 10^{-19} \text{ J} = \mathbf{1,7 \times 10^{-20} \text{ J}}$$

$$345 \text{ nm} \rightarrow 355 \text{ nm: } 5,76 \times 10^{-19} \text{ J} - 5,60 \times 10^{-19} \text{ J} = \mathbf{1,6 \times 10^{-20} \text{ J}}$$

c Als deze energiever schillen veroorzaakt worden door één vibratie-overgang, hoe groot is

dan de bijbehorende golflengte?

Voor E nemen we het gemiddelde: $1,65 \times 10^{-20} \text{ J}$

$$\lambda = h \times c / E \quad \lambda = 1,2 \times 10^5 \text{ m} \quad (1,2 \times 10^4 \text{ nm})$$

Opgave 8

Waardoor is fluorescentie veel selectiever dan absorptiespectrometrie ?

Selectief betekent dat er een duidelijk onderscheid is tussen de meting van de ene stof en de andere. Je weet dus zeker dat je de bedoelde stof meet en niet toevallig de verkeerde. Bij absorptiespectrometrie kan een absorptiepiek van de ene stof best eens over de piek van een andere stof liggen.

Bij fluorescentie is deze kans veel kleiner omdat zowel de absorptiegolflengte als de emissiegolflengte specifiek voor één stof zijn. Je hebt dus de combinatie van twee golflengtes in plaats van één.

Opgave 9

Verklaar waardoor het molecuul fluoresceïen veel sterker fluoresceert dan bijvoorbeeld fenolftaleïen.

Hoe minder beweeglijk een molecuul inwendig is (draaiing en vibratie) des te minder geabsorbeerde energie vloeit er weg. Des te meer fluorescentie.

Fenolftaleïen heeft vrij draaibare fenylgroepen. Hierdoor is er meer energieverlies.

Opgave 10

Wanneer spreekt men van fosforescentie?

Fosforescentie is vertraagde emissie door een triplet / singlet overgang. Dus de straling die wordt uitgezonden komt een merkbaar tijdje later dan met fluorescentie wat je meteen ziet.

Opgave 11

Een molecuul absorbeert straling van 330 nm en fluoresceert straling van 488 nm.

a Hoe groot is de geabsorbeerde fotonenergie?

$$f = c / \lambda \text{ met } \lambda = 330 \times 10^{-9} \text{ m} \quad f = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s} / 330 \times 10^{-9} \text{ m} = 9,08 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$E = h \times f \quad E = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 9,08 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = \mathbf{6,02 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

b Hoe groot is de fluorescentie fotonenergie?

$$f = c / \lambda \text{ met } \lambda = 488 \times 10^{-9} \text{ m} \quad f = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s} / 488 \times 10^{-9} \text{ m} = 6,14 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$E = h \times f \quad E = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 6,14 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = \mathbf{4,07 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

c Hoeveel energie is door relaxatie omgezet in warmte?

$$6,02 \times 10^{-19} \text{ J} - 4,07 \times 10^{-19} \text{ J} = 1,95 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Opgave 12

Een molecuul absorbeert bij 310 nm en verliest door relaxatie $2,53 \cdot 10^{-19}$ J energie.

Hoe groot is de geëmitteerde golflengte?

Geabsorbeerde fotonenergie:

$$f = c / \lambda \quad \text{met } \lambda = 310 \times 10^{-9} \text{ m} \quad f = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s} / 310 \times 10^{-9} \text{ m} = 9,67 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$E = h \times f \quad E = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 9,67 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 6,41 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Energie die overblijft voor emissie: $6,41 \times 10^{-19} \text{ J} - 2,53 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 3,88 \times 10^{-19} \text{ J}$

$$E = h \times f \quad 3,88 \times 10^{-19} = 6,626 \times 10^{-34} \times f \quad \blacktriangleright \quad f = 5,86 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\lambda = c / f \quad \lambda = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s} / 5,86 \times 10^{14} \text{ Hz} = 5,12 \times 10^{-7} \text{ m} \quad (512 \text{ nm})$$

Opgave 13

Waarom wordt de fluorescentiestraling gemeten onder een hoek van 90 graden ten opzichte van de invallende lichtbundel ?

Emissie vindt plaats in alle richtingen. Het door vallende licht stoort niet bij meting onder 90 graden.

Opgave 14

Hoe wordt de optimale golflengte voor zowel emissie als excitatie bepaald ?

De optimale excitatie-golflengte vind je met de excitatie-monochromator. Je zoekt een maximaal signaal, terwijl de emissie-monochromator uitgeschakeld is.

Daarna stel je de optimale emissie-golflengte in. Nu doe je dit met de emissie-monochromator. Ook dan weer het maximale signaal zoeken.

Opgave 15

Noem enkele factoren waarvan de kwantumopbrengst afhankelijk is.

De emissieopbrengst hangt af van de samenstelling van de oplossing, vooral van de pH en opgelost zuurstof.

Opgave 16

Noem enkele voordelen en nadelen van fluorimetrie.

Voor: heel lage concentraties zijn meetbaar en de meting is heel specifiek.

Tegen: alleen fluorescerende stoffen zijn meetbaar.

Opgave 17

Een bepaling van zink verloopt via de complexvorming met 8-hydroxychinoline en opvolgende extractie van het complex in chloroform.

Van een standaardoplossing die **2,00 mg Zn²⁺ per liter** bevat worden opvolgende hoeveelheden in scheitrechters gepipetteerd en geëxtraheerd. Het eindvolume is steeds 20,0 mL. Van een monster wordt 5,00 mL op de zelfde wijze behandeld.

Standaard volume (mL)	massaconc Zn ²⁺ (mg/L)	fluorescentie intensiteit
0,00	0,00	5,21
2,00	0,200	10,12
4,00	0,400	15,40
6,00	0,600	20,63
8,00	0,800	26,02
monster volume (mL)		
5,00		13,20

Hoe groot is de massaconcentratie Zn²⁺ (mg/L) in het monster?

We berekenen de massaconcentraties in de meetoplossingen, bijvoorbeeld 4,00 mL verdunnen naar 20,0 mL: verdunning 5 x. Nieuwe concentratie: 2,00 mg/L / 5 = 0,400 mg/L.

De kalibratielijns met I op de Y-as en massaconc op de X-as levert op:

Richtingscoëfficiënt (m) = 26,025 en snijpunt = 5,05 dus: $I = 26,025 \cdot c(\text{Zn}) + 5,05$

Met I = 13,2 berekenen we c(Zn): $(13,2 - 5,05) / 26,025 = 0,313 \text{ mg/L}$

Dat is de massaconcentratie Zn²⁺ in de meetoplossing. Dit was een verdunning van 5,00 mL naar 20,0 mL. Verdunning 4x

In het monster zit: $4 \times 0,313 \text{ mg/L} = 1,25 \text{ mg Zn}^{2+} \text{ per liter.}$

(Berekening van de standaarddeviatie in X levert: 0,08 mg/L)