

ZADACI

1. Dopplerov efekt jedan je od uzroka proširenja linija u AAS. Atomi koji se kreću prema izvoru zračenja opažaju više frekvencije od atoma koji se udaljavaju od izvora.

Razlika u valnoj duljini, $\Delta\lambda$, koju opaža atom brzine v (u usporedbi s atomom u mirovanju) je $\Delta\lambda/\lambda = v/c$, pri čemu je c brzina svjetlosti.

Procijenite širinu (u Å) natrijeve D-linije pri 5893 Å, ako se atomi natrija koji apsorbiraju nalaze pri temperaturi od 2000 K.

Prosječna brzina atoma prikazuje se jednadžbom $v = \sqrt{8kT/\pi m}$, u kojoj je T temperatura, k Boltzmannova konstanta, a m masa.

$$\rightarrow \text{osnovne formule:} \quad \Delta\lambda/\lambda = v/c \quad v = \sqrt{8kT/\pi m}$$

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$m = M/N_A$$

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{c} \sqrt{\frac{8kTN_A}{\pi M}} = \frac{5893 \text{ Å}}{3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}} \sqrt{\frac{8 \times 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 2000 \text{ K} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{3,14 \times 23 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}}$$

$$\Delta\lambda = 0,0266 \text{ Å}$$

$$J = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

2. Odredite širinu linije (nm) litija ($\lambda_0 = 670,776 \text{ nm}$) kad se atomi koji apsorbiraju nalaze na temperaturi od

- a) 2100 K
b) 3150 K.

$$\rightarrow \text{prosječna brzina atoma:} \quad v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \begin{array}{l} k = \text{Boltzmannova konstanta} \\ T = \text{apsolutna temperatura} \\ m = \text{masa atoma} \end{array}$$

$$\rightarrow \text{Dopplerov pomak:} \quad \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{v}{c}$$

$$\text{a) } \Delta\lambda = \frac{\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{8kTN_A}{\pi M}} = \frac{670,776 \text{ nm}}{3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}} \sqrt{\frac{8 \times 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 2100 \text{ K} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{3,14 \times 6,9 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}}$$

$$\Delta\lambda = 5,7 \times 10^{-3} \text{ nm}$$

$$J = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$\text{b) } \Delta\lambda = \frac{\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{8kTN_A}{\pi M}} = \frac{670,776 \text{ nm}}{3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}} \sqrt{\frac{8 \times 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 3150 \text{ K} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{3,14 \times 6,9 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}}$$

$$\Delta\lambda = 6,9 \times 10^{-3} \text{ nm}$$

3. Neki optički filter ima svojstvo da propušta samo liniju u crvenom dijelu spektra pri 6600 Å. Izračunajte:

- valnu duljinu u nm i μm ,
- frekvenciju i
- valni broj.

rješenje:

$$\text{a) } \lambda = 6600 \text{ \AA} = 6600 \times 10^{-10} \text{ m} = 660,0 \times 10^{-9} \text{ m} = 660,0 \text{ nm}$$

$$\lambda = 6600 \text{ \AA} = 0,6600 \times 10^{-6} \text{ m} = 0,6600 \mu\text{m}$$

$$\text{b) } \nu = c/\lambda = 4,545 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{c) } 1/\lambda = 1,515 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

4. U visokotemperaturnim izvorima natrijevi atomi emitiraju dublet prosječne valne duljine 1139 nm, kao rezultat prijelaza iz stanja 4s u stanje 3p. Izračunajte omjer broja pobuđenih atoma u 4s i onih u osnovnom 3p stanju u:

- plamenu acetilen/kisik (3100 °C);
- najtoplijem dijelu induktivno spregnutog plazma izvora (≈ 8000 °C).

$$N_j/N_0 = g_j/g_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

$$\lambda = 1139 \text{ nm}$$

$$\text{a) } T_1 = 3100 \text{ °C} \Rightarrow T_1 = 3373 \text{ K}$$

$$\text{b) } T_2 = 8000 \text{ °C} \Rightarrow T_2 = 8273 \text{ K}$$

$$4s \rightarrow 3p$$

$$4s \Rightarrow 2 \text{ stanja} \Rightarrow g_j = 2$$

$$3p \Rightarrow 6 \text{ stanja} \Rightarrow g_0 = 6$$

↓

$$g_j/g_0 = 2/6 = 0.333$$

$$\lambda = 1139 \text{ nm} \Rightarrow \tilde{\nu} = 8779.63 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$$

$$E_j = 8779.63 \text{ cm}^{-1} \times 1,986 \times 10^{-5} \text{ aJcm} \Rightarrow 8779.63 \text{ cm}^{-1} \times 1,986 \times 10^{-5} \times 10^{-18} \text{ Jcm} = 1,774 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{a) } N_j/N_0 = 0,333 \exp[-1,774 \times 10^{-19} \text{ J}/(1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 3373 \text{ K})] = 7,86 \times 10^{-3}$$

$$\text{b) } N_j/N_0 = 0,333 \exp[-1,774 \times 10^{-19} \text{ J}/(1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 8273 \text{ K})] = 7,24 \times 10^{-2}$$

5. Plamenom emisijskom spektrometrijom određen je natrij u nizu uzoraka cementa. Plameni fotometar baždaren je nizom standardnih otopina koje su sadržavale 0,0, 20,0, 40,0, 60,0 i 80,0 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Na_2O . Očitavanja intenziteta za te otopine iznosila su 3,1, 21,5, 40,9, 57,1, odnosno 77,3.

- Grafički prikažite podatke.
- Odredite opisani pravac metodom najmanjih kvadrata.
- Izračunajte standardna odstupanja nagiba i regresije opisanog pravca.
- Za analizu je odvagano po 1,000 g uzorka cementa A, B i C. Uzorci su otopljeni u HCl, a otopina je nakon neutralizacije razrijeđena do 100,0 ml. Postupak mjerenja ponovljen je tri puta. Izračunajte količinu Na_2O (%) u svakom od uzoraka. Kolika je apsolutna, a kolika relativna standardna devijacija za srednju vrijednost svakog određivanja?

postupak	emisijsko očitavanje			
	slijepi uz.	uzorak A	uzorak B	uzorak C
prva analiza	5,1	28,6	40,7	73,1
druga analiza	4,8	28,2	41,2	72,1
treća analiza	4,9	28,9	40,2	zabunom proliveno

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}$$

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$$

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{N}$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N}$$

jednadžba pravca: $y = mx + b$

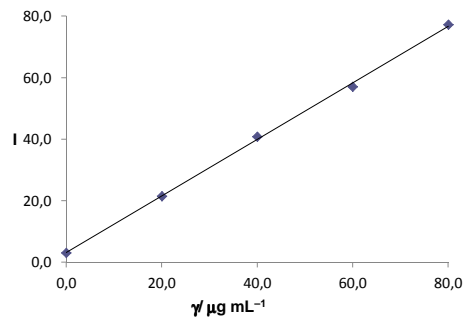
N = broj parova podataka x, y

S_{xx}, S_{yy} = sume kvadrata odstupanja od srednje vrijednosti za pojedinačne x i y

nagib pravca, m	$m = S_{xy} / S_{xx}$
odsječak pravca, b	$b = \bar{y} - m\bar{x}$
standardno odstupanje regresije, s_r	$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}}$
standardno odstupanje nagiba, s_m	$s_m = \sqrt{s_r^2 / S_{xx}}$
standardno odstupanje odsječka, s_b	$s_b = s_r \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = \sqrt{\frac{1}{N - (\sum x_i)^2 / \sum x_i^2}}$
standardno odstupanje rezultata, s_c	$s_c = \frac{s_r}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}}$ \bar{y}_c = srednja vrijednost M istovjetnih analiza

N = broj točaka

a) grafički prikaz:



b) $I = 0,92 \gamma + 3,18$

c) $s_m = 0,015$; $s_r = 0,96$

d)

	I_s	I_{A0}	$I_A = I_{A0} - I_s$	I_{B0}	$I_B = I_{B0} - I_s$	I_{C0}	I_C
1	5,1	28,6	23,5	40,7	35,6	73,1	68,0
2	4,8	28,2	23,4	41,2	36,4	72,1	67,3
3	4,9	28,9	24,0	40,2	35,3	/	/

$\bar{I}_A = 28,56$

$\bar{I}_B = 35,77$

$\bar{I}_C = 67,65$

opaska:

pri izračunavanju treba uzeti u obzir razliku u očitanjima emisijskih intenziteta za slijepe uzorke cementa i za slijepe uzorke standardnih otopina

$\bar{I}_A = 28,56$

$\bar{\gamma}_A = \frac{28,56 - 3,18}{0,92} \mu\text{g mL}^{-1} = 27,59 \mu\text{g mL}^{-1}$

$w_A(\text{Na}_2\text{O, cement}) = \frac{\bar{\gamma}_A \times 100 \text{ mL}}{1,000 \text{ g}} = \frac{27,59 \times 10^{-6} \text{ g mL}^{-1} \times 100 \text{ mL}}{1,000 \text{ g}} = 0,276 \%$

$\bar{I}_B = 35,77$

$\bar{\gamma}_B = \frac{35,77 - 3,18}{0,92} \mu\text{g mL}^{-1} = 35,42 \mu\text{g mL}^{-1}$

$w_B(\text{Na}_2\text{O, cement}) = \frac{\bar{\gamma}_B \times 100 \text{ mL}}{1,000 \text{ g}} = \frac{35,42 \times 10^{-6} \text{ g mL}^{-1} \times 100 \text{ mL}}{1,000 \text{ g}} = 0,354 \%$

$\bar{I}_C = 67,65$

$\bar{\gamma}_C = \frac{67,65 - 3,18}{0,92} \mu\text{g mL}^{-1} = 70,08 \mu\text{g mL}^{-1}$

$w_C(\text{Na}_2\text{O, cement}) = \frac{\bar{\gamma}_C \times 100 \text{ mL}}{1,000 \text{ g}} = \frac{70,08 \times 10^{-6} \text{ g mL}^{-1} \times 100 \text{ mL}}{1,000 \text{ g}} = 0,701 \%$

A	⇒	0,276 % Na ₂ O	$s_c = 0,013 \%$	$(s_c)_r = 49 \text{ ppt}$
B	⇒	0,354 % Na ₂ O	$s_c = 0,012 \%$	$(s_c)_r = 32 \text{ ppt}$
C	⇒	0,701 % Na ₂ O	$s_c = 0,015 \%$	$(s_c)_r = 20 \text{ ppt}$

7. U uzorku krvi volumena 5,00 ml istaloženi su proteini pomoću trikloroctene kiseline. Nakon centrifugiranja preostaloj je otopini pH ugođen na vrijednost 3. Otopina je tada ekstrahirana dva puta s po 5,00 ml metilizobutylketona, uz prisutnost APCD - reagensa koji tvori komplekse s olovom u organskom materijalu. Ekstrakt je izravno raspršen u plamen smjese zrak/acetilen, pri čemu je pri 283,3 nm očitana apsorbancija 0,502. Alikvoti od 5,00 ml standardnih otopina koje su sadržavale 0,400, odnosno 0,600 ppm Pb, obrađeni su na isti način. Očitane vrijednosti apsorbancija iznosile su 0,396, odnosno 0,599. Uz pretpostavku da se sustav ponaša u skladu s Beerovim zakonom, izračunajte količinu olova (u ppm) u ispitivanom uzorku krvi.

osnovne jednadžbe: $A = abc \Rightarrow A = kc$

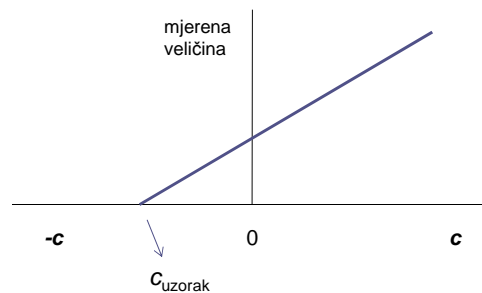
$$\frac{A_1}{c_1} = \frac{A_2}{c_2} \Rightarrow \frac{A_{st}}{c_{st}} = \frac{A_{uz}}{c_{uz}} \Rightarrow c_{uz} = c_{st} \frac{A_{uz}}{A_{st}}$$

rješenje:

$$\begin{aligned} (1) \quad c_{uz} &= \frac{0.502 \times 0.4}{0.396} \text{ ppm} = 0,507 \text{ ppm} \\ (2) \quad c_{uz} &= \frac{0.502 \times 0.6}{0.599} \text{ ppm} = 0,502 \text{ ppm} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} (1) \\ (2) \end{aligned}} \right\} \Rightarrow c_{uz} = 0,5045 \text{ ppm Pb}$$

metoda dodatka standarda

- složena matrica
- u alikvotni dio uzorka dodaje se **poznata količina standardne otopine analita**
- mjerenje: otopina bez dodatka standarda i otopina s dodanim standardom
- uvjet: sukladnost L-B zakonu



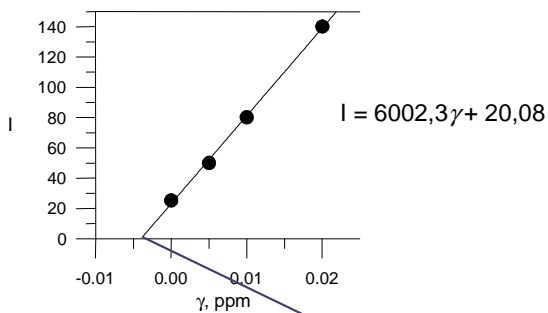
8. Sljedeći emisijski signali dobiveni su ICP analizom alikvota od 25 μl krvi pomiješane sa standardnom otopinom mangana. Uzorci krvi najprije su deseterostruko razrijeđeni sa 0,1 M HCl. Primjenom metode dodatka standarda izračunajte koncentraciju Mn ($\mu\text{g/ml}$) u uzorku čiste krvi.

otopina	očit. intenziteta
uzorak	25,3
slijepi uzorak	5,2
uzorak + 0,005 $\mu\text{g/ml}$ Mn	55,2
uzorak + 0,010 $\mu\text{g/ml}$ Mn	85,4
uzorak + 0,020 $\mu\text{g/ml}$ Mn	145,3

rješenje:

otopina	I_r	$I = I_r - I_{\text{slijepi}}$
uzorak	25,3	20,1
slijepi uzorak	5,2	0,0
uzorak + 0,005 $\mu\text{g/ml}$ Mn	55,2	50,0
uzorak + 0,010 $\mu\text{g/ml}$ Mn	85,4	80,2
uzorak + 0,020 $\mu\text{g/ml}$ Mn	145,3	140,1

grafički prikaz:



iz grafičkog prikaza \Rightarrow

$$\gamma = 0,0033 \mu\text{g mL}^{-1} \Rightarrow$$

$$\gamma = 0,0033 \mu\text{g mL}^{-1} \times 10 = 0,033 \mu\text{g mL}^{-1}$$

faktor razrjeđenja

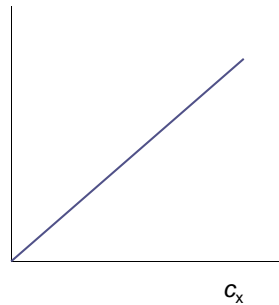
metoda unutrašnjeg standarda:

- standardna otopina koja se dodaje svim uzorcima i standardima u istoj poznatoj količini – **po sastavu nije jednaka analitu**
- mjerni faktori (temperatura, protok, itd.) utječu na sve otopine jednako (uzorke, standarde, unutrašnji standard)
- kalibracijska krivulja: **omjer signala uzorka i signala unutrašnjeg standarda** prema koncentraciji analita

kalibracijska krivulja

 I_x / I_{st}

opaska:
u slučaju širokog raspona vrijednosti
→ prikazuje se kao log vrijednost



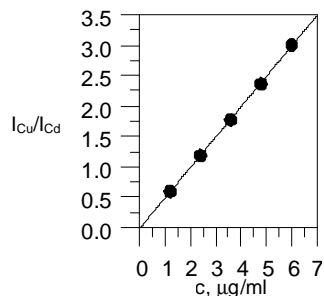
9. Metoda unutrašnjeg standarda primijenjena je za analizu bakra plamenom emisijskom spektroskopijom. Pripravljen je niz standardnih otopina bakra, od kojih je svaka sadržavala po 3,00 $\mu\text{g/ml}$ kadmija. Otopina za analizu pripravljena je u odmjernoj tikvici od 25,0 ml, miješanjem 10,0 ml otopine uzorka i 10,0 ml otopine kadmija početne koncentracije 7,5 $\mu\text{g Cd/ml}$. Tikvica je do oznake nadopunjena deioniziranom vodom. Relativni emisijski intenziteti bakra i kadmija mjereni su pri 327,4, odnosno 326,1 nm. Odredite koncentraciju bakra u otopini uzorka.

konc. bakra, $\mu\text{g/ml}$	relativni intenziteti	
	327,4 nm	326,1 nm
1,20	18,7	31,5
2,40	38,6	32,7
3,60	52,7	29,8
4,80	71,7	30,4
6,00	93,9	31,3
uzorak	45,3	30,2

rješenje:

$c_{Cu^{2+}}$, $\mu\text{g/ml}$	$I_{Cu^{2+}}$, $\lambda=327,4$ nm	$I_{Cd^{2+}}$, $\lambda=326,1$ nm	$I_{Cu^{2+}}/I_{Cd^{2+}}$
1,20	18,7	31,5	0,594
2,40	38,6	32,7	1,188
3,60	52,7	29,8	1,768
4,80	71,7	30,4	2,359
6,00	93,9	31,3	3,000
c_{uz}	45,3	30,2	1,500

grafički prikaz:



$$Y = 0.498583 c + (-0.0131001)$$

iz grafičkog prikaza $\Rightarrow c_{Cu,uz} = 3,03 \mu\text{g mL}^{-1}$

$$c_{Cu} = 3,03 \mu\text{g mL}^{-1} \times \frac{25 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 7,58 \mu\text{g mL}^{-1}$$

10. Metoda unutrašnjeg standarda primijenjena je za analizu stroncija plamenom emisijskom spektroskopijom.

Ishodna otopina stroncijevog nitrata pripravljena je otapanjem 0,2415 g stroncijevog nitrata ($M = 211,63$) u točno 1 l vode. U volumetrijske tikvice od 100 ml pipetom su dodavani različiti volumeni ishodne otopine i po 10 ml otopine VOSO_4 početne koncentracije 160,0 mg/ml. Tako pripravljene otopine nadopunjene su do oznake destiliranom vodom.

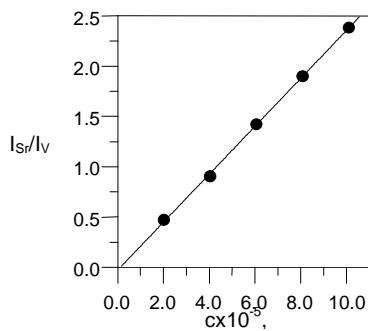
U odmjernu tikvicu volumena 100 ml s oznakom "uzorak" dodano je 10,0 ml otopine vanadija i 50,0 ml otopine uzorka nepoznate koncentracije, te je otopina nadopunjena do oznake. Mjereni su intenziteti stroncijeve linije pri 460,7 nm i vanadijeve linije pri 437,9 nm. Odredite koncentraciju stroncija u otopini uzorka.

ishodna otopina Sr, ml	relativni intenziteti	
	460,7 nm	437,9 nm
2,00	16,9	35,7
4,00	29,9	33,1
6,00	54,7	38,5
8,00	74,7	39,3
10,00	81,2	34,1
uzorak	36,1	35,4

rješenja:

v_{Sr} , ml	c_{Sr} , M	I_{Sr} , $\lambda=460.7$ nm	I_V , $\lambda=437.9$ nm	I_{Sr}/I_V
2,00	$2,02 \times 10^{-5}$	16,9	35,7	0,473
4,00	$4,04 \times 10^{-5}$	29,9	33,1	0,903
6,00	$6,06 \times 10^{-5}$	54,7	38,5	1,421
8,00	$8,08 \times 10^{-5}$	74,7	39,3	1,901
10,00	$1,01 \times 10^{-4}$	81,2	34,1	2,381
uzorak		36,1	35,4	1,020

grafički prikaz:

iz grafičkog prikaza $\Rightarrow c_{Sr} = 4,4 \times 10^{-5}$ Mzbog razrjeđenja $\Rightarrow c_{Sr,uz} = 4,4 \times 10^{-5} \times 100/50 = 8,8 \times 10^{-5}$ M

11. Uzorak vode, koji sadrži cink u tragovima, analiziran je pomoću ICP-AES uz fotomultiplikatorsku cijev kao detektor. Kalibracijska otopina koja je sadržavala 1,4 ppm cinka dala je signal veličine 124,5 jedinica. Ako je pozadinski signal (osnovni) 8,2 jedinice, a ekvivalentan je koncentraciji od 0,02 ppm, izračunajte koncentraciju cinka u uzorku čiji signal iznosi 94,5 jedinice.

rješenje:

$$\text{korekcija za } I(\text{Zn}) \rightarrow 124,5 - 8,2 = 116,3 \text{ jedinice}$$

$$\text{korekcija za } c(\text{Zn}) \rightarrow 1,4 - 0,02 = 1,38 \text{ ppm}$$

$$\text{korekcija za } I(\text{Zn}_{uz}) \rightarrow 94,5 - 8,2 = 86,3 \text{ jedinice}$$

$$\text{omjer} \rightarrow 116,3 : 1,38 \text{ ppm} = 86,3 : c(\text{Zn}_{uz})$$

$$c(\text{Zn}_{uz}) = 1,02 \text{ ppm}$$

DODATNI ZADACI I PITANJA

- 13.** Otopina A koja sadrži nepoznatu količinu mangana daje pri 403,3 nm na ljestvici instrumenta relativno očitavanje 45.
Otopina B koja sadrži istu količinu nepoznate otopine kao i A, te dodanih 100 µg/ml mangana, daje očitavanje 83,5. Izračunajte koncentraciju mangana (µg/ml) u otopini A.
- 14.** Otopina uzorka mineralnog pepela (A) dala je na ljestvici instrumenta relativno očitavanje 37. Otopine B i C sadržavale su istu količinu nepoznate otopine kao A i 40, odnosno 80 ppm dodanog kalija, a dale su očitavanje 65, odnosno 93. Izračunajte koncentraciju kalija (µg/ml) u nepoznatom uzorku mineralnog pepela.
- 15.** Ukratko objasnite uporabu:
- metode unutrašnjeg standarda;
 - metode dodatka standarda.
- 16.** Ukratko objasnite:
- Boltzmannova raspodjela – značenje u analitičkoj kemiji;
 - statistička obradba podataka – značenje u analitičkoj kemiji.
- 17.** Što je općenito baždama dijagram i koja mu je uloga u analitičkoj kemiji?
- 18.** Uloga statistike u analitičkoj kemiji.
- 19.** Ukratko objasnite pojmove:
- baždarna krivulja;
 - Gaussova raspodjela.
- 20.** Objasnite:
- preciznost,
 - točnost.
- Navedite načine izražavanja preciznosti i točnosti analitičkih rezultata.

- 21.** Objasnite metodu najmanjih kvadrata za dobivanje baždarne krivulje.
- 22.** Definirajte:
- aritmetičku sredinu;
 - medijan;
 - standardnu devijaciju;
 - prosječno odstupanje od srednje vrijednosti;
 - relativnu standardnu devijaciju;
 - apsolutnu pogrešku;
 - relativnu pogrešku.
- 23.** Što je elektromagnetsko zračenje? Kojim se parametrima opisuje?
- 24.** Lambert-Beerov zakon. Analitičko značenje.
- 25.** Na kojim se osnovnim procesima u plamenu temelji plamena emisijska spektroskopija?
- 26.** Osnovni princip atomske apsorpcijske spektroskopije.
- 27.** Dopplerov efekt u atomske apsorpcijske spektroskopiji.
- 28.** Ukratko opišite sličnosti i razlike atomske apsorpcijske i atomske emisijske spektroskopije.
- 29. a)** Utjecaj temperature plamena na analizu atomskom emisijskom spektroskopijom.
b) Metoda unutrašnjeg standarda.
- 30.** Procese koji se zbivaju tijekom plamenofotometrijske analize objasnite na primjeru otopine NaCl (jednadžbe!).
- 31.** Što je ICP?
- 32.** Apsorpcija elektromagnetskog zračenja. Usporedba atomske i molekulske apsorpcije.

33. U svrhu analiziranja uzoraka cementa pripremljen je niz standardnih otopina kojima su očitani emisijski intenziteti natrija i kalija pri 590, odnosno 768 nm. Svaka standardna otopina sadržavala je 6300 $\mu\text{g/ml}$ kalcija kao CaO, koji je služio za kompenzaciju utjecaja kalcija na očitavanje emisijskih intenziteta analiziranih alkalijskih metala. Dobiveni rezultati prikazani su tablično.

Otopina nepoznatog uzorka pripravljena je otapanjem 1,0000 g cementa u kiselini i razrjeđivanjem do 100,00 ml.

Izračunajte koliko Na_2O i K_2O sadrži uzorak cementa (u %).

koncentracija, $\mu\text{g/ml}$	očitanje emisije	
	Na_2O	K_2O
100	100	100
75	87	80
50	69	58
25	46	33
10	22	15
0	3	0
cement	28	69

34. Alikvot od 25,0 ml otopine uzorka dodan je u svaku od 5 odmjernih tikvica volumena 50 ml, označenih sa S, 1, 2, 3 i 4. Zatim je u odmjernu tikvicu dodana otopina standarda ($c = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$): 5,00 ml u tikvicu 1, 10,00 ml u tikvicu 2, 15,00 ml u tikvicu 3 i 20,00 ml u tikvicu 4. Sve su tikvice otapalom nadopunjene do oznake i izmjerena je apsorbancija otopina pri 580 nm u kivetu od 1,00 cm. Odredite koncentraciju otopine uzorka i ukratko opišite princip uporabljene eksperimentne metode.

tikvica	A
S	0,343
1	0,523
2	0,695
3	0,880
4	1,056

35. Koncentracija kalija u krvnom serumu analizira se primjenom metode dodatka standarda i plamenom emisijom. Ekstrahirana su dva alikvota od po 0.5 ml seruma, čime su dobivene dvije identične otopine, te su obje razrijeđene destiliranom vodom do konačnog volumena od 5 ml. U jednu od njih dodano je 10 μl 0.2 M KCl. Vrijednosti odziva instrumenta iznosile su 32.1 odnosno 58.6 proizvoljnih jedinica. Koja je koncentracija kalija u serumu?

36. Krom je u vodenoj otopini uzorka određen atomskom apsorpcijskom spektroskopijom. U tu je svrhu u svaku od odmjernih tikvica od 50 ml odpipetirano po 1.0 ml uzorka nepoznate koncentracije, a potom različiti volumeni standardne otopine kroma (koncentracija standardne otopine $c = 12,2$ ppm Cr). Tada su otopine razrijeđene do oznake. Eksperimentalni podatci prikazani su priloženom tablicom.

- a) Nacrtajte apsorbanciju kao funkciju volumena standarda, v_s .
- b) Izvedite izraz ovisnosti apsorbancije o koncentracijama standarda i nepoznatog uzorka (c_s i c_x), volumenima standarda i nepoznatog uzorka (v_s i v_x), te ukupnom volumenu razrjeđenja (v_t).
- c) Izvedite izraze za nagib i odsječak pravca dobivenog u a) pomoću varijabla navedenih u b).
- d) Dokažite da ja koncentracija analita dana izrazom $c_x = ac_s/bv_x$, gdje su a i b nagib i odsječak pravca prikazanog u a).
- e) Odredite ppm Cr u uzorku primjenom:
 - pravca prikazanog u a);
 - izraza prikazanog u d).
- f) Ukratko objasnite primijenjenu analitičku metodu.

uzorak, ml	standard, ml	apsorbancija
10.0	0.0	0.201
10.0	10.0	0.297
10.0	20.0	0.378
10.0	30.0	0.467
10.0	40.0	0.554

37. a) Uzorak urina volumena 2.00 ml obrađen je reagensima koji s fosfatima daju obojenu otopinu, te je u odmjernoj tikvici razrijeđen do 100 ml. Alikvotu od 25.0 ml izmjerena je apsorbancija 0.428. Drugom alikvotu od 25.00 ml dodan je 1.00 ml otopine koja je sadržavala 0.0500 mg fosfata, te mu je izmjerena apsorbancija 0.517. Izračunajte sadržaj fosfata u uzorku urina (mg/ml).

b) Koja je metoda pripreme uzoraka primijenjena u a)?

38. Odaberite između predloženih metoda najpogodniju za analizu kalcija u uzorku mineralne vode:

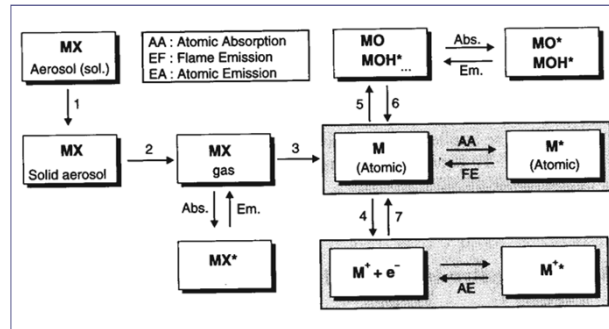
- automatska pH-titracija,
- ^1H NMR spektroskopija,
- atomska emisijska spektroskopija,
- molekulska apsorpcijska spektroskopija,
- gravimetrijska analiza,
- HPLC.

Ukratko obrazložite svoj odabir.

39. a) Uzorak nekog metalnog naftenata, spaljen i razrijeđen do određenog volumena, dao je na mjernoj ljestvici očitavanje 29. Otopinama B i C, koje su sadržavale istu količinu otopine uzorka i dodanih 25, odnosno 50 ppm barija, očitane su vrijednosti 53, odnosno 78. Izračunajte prosječnu koncentraciju barija ($\mu\text{g/mL}$) u analiziranom uzorku, uz pretpostavku da je sustav sukladan Beerovom zakonu.

b) Koja je metoda pripreve uzoraka za analizu primijenjena u ovom primjeru? Je li za analizu uzoraka uporabljena molekulska ili atomska spektroskopija? Obrazložite.

40. Navedite procese označene u sljedećoj shemi brojevima 1 do 7:



41. Metodom AAS određeno je olovo u uzorku paprike patvorene dodatkom olovljevog oksida iste boje. Uporabljjen je elektrotermički atomski apsorpcijski spektrometar koji omogućuje korekciju pozadine baziranu na Zeemanovom efektu. U cijev grafitne peći smješteno je 0,001 g praška paprike. Određivanje površine apsorpcijskog pika izvedeno je pri $\lambda = 283,3 \text{ nm}$, najprije u odsutnosti a potom u prisutnosti magnetskog polja. Vrijednost apsorpcijskog maksimuma poslije korekcije pozadine iznosila je 1220 arbitrarnih jedinica. Pod istim uvjetima je za 0,01 mL otopine koja je sadržavala 10 g/L Pb očitana vrijednost od 1000 istih jedinica. Izračunajte maseni % olova u uzorku analizirane paprike.

42. a) Pet standardnih otopina pripravljeno je za mjerenje koncentracije olova u otopinama A i B. Sve su otopine sadržavale magnezij kao unutrašnji standard. Dobiveni su sljedeći podaci:

koncentracija, mg/L	emisijski signal (arbitrarne jedinice)	signal Mg
0,10	13,86	11,88
0,20	23,49	11,76
0,30	33,81	12,24
0,40	44,50	12,00
0,50	53,63	12,12
A	15,50	11,80
B	42,60	12,40

Izračunajte koncentraciju olova (mg/L) u dvije otopine uzorka, A i B.

b) Ukratko objasnite metodu unutrašnjeg standarda.