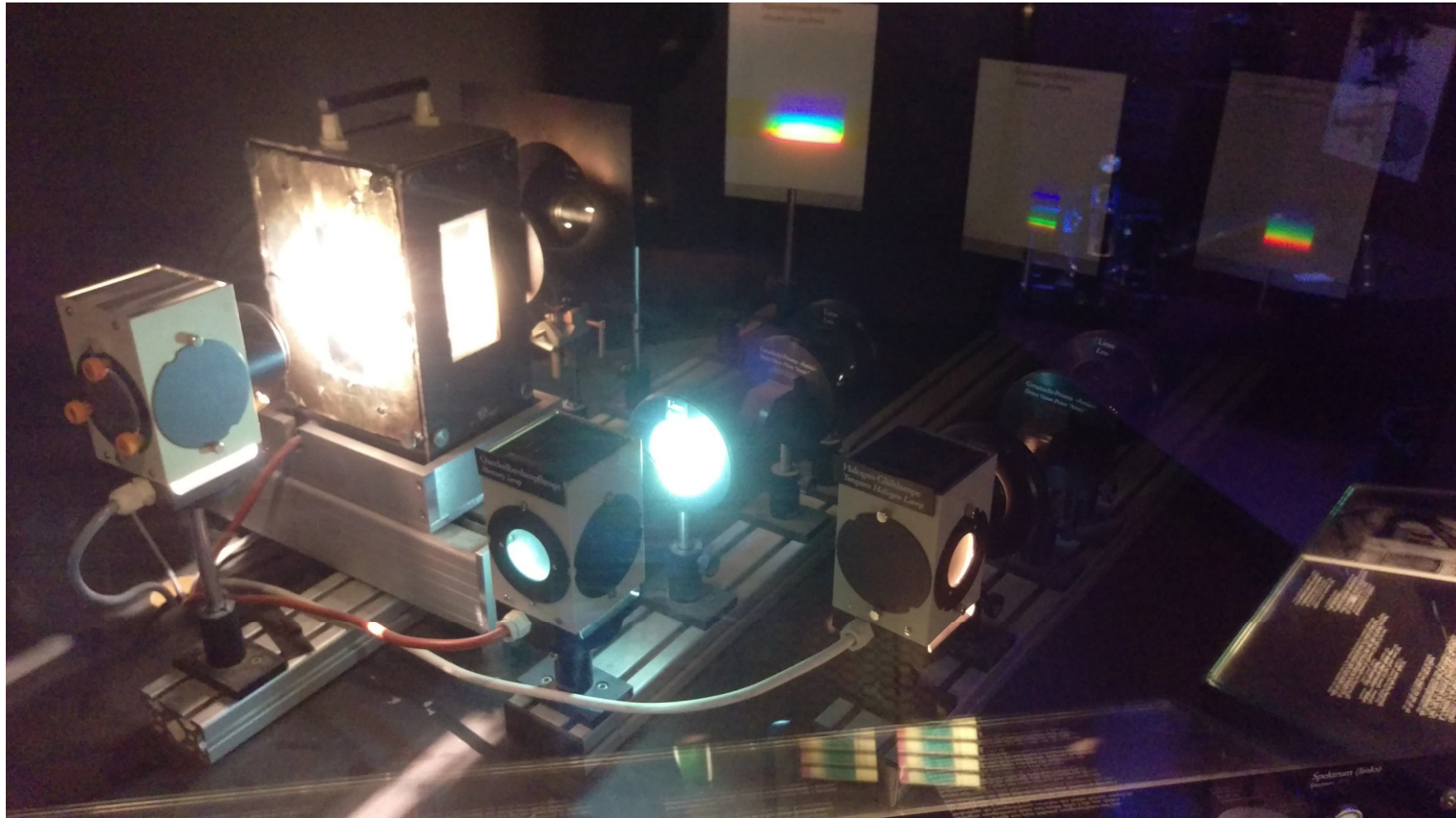


# ANALITIČKA KEMIJA II

---

- uvod; normizacija; mjeriteljstvo; intelektualno vlasništvo
- osnove statistike
- Boltzmannova raspodjela
- **atomska spektroskopija**



**atomske  
apsorpcijske linije**



**atomske  
emisijske linije**



**kontinuirani  
spektar**

## **atomska spektroskopija**

# DOPPLEROV POMAK

- jedan od uzroka proširenja atomskih apsorpcijskih linija
- atomi koji se kreću prema izvoru zračenja opažaju više frekvencije (kraće valne duljine) od atoma koji se udaljavaju od izvora:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{v}{c}$$

$$v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

- $\Delta\lambda$  - razlika u valnoj duljini, koju opaža atom brzine  $v$ , u odnosu na atom u mirovanju
- $\lambda$  - valna duljina atoma u mirovanju
- $c$  - brzina svjetlosti u vakuumu
- $T$  - apsolutna temperatura (K)
- $k$  - Boltzmannova konstanta ( $k = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )
- $R$  - opća plinska konstanta ( $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
- $m$  - masa atoma
- $M$  - molarna masa atoma

1. Procijenite širinu (u Å) natrijeve D-linije pri 5893 Å, ako se atomi natrija koji apsorbiraju nalaze pri temperaturi od 2300 °C.

$$\lambda = 5893 \text{ \AA} = 5,893 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\vartheta = 2300 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow T = 2573,15 \text{ K}$$

$$v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 2573,15 \text{ K}}{\pi \cdot 22,99 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}} = 1539,35 \text{ m s}^{-1}$$

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{v}{c}$$

$$\Delta\lambda = \lambda \frac{v}{c} = 5,893 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \frac{1539,35 \text{ m s}^{-1}}{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}} = 3,02 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 0,0302 \text{ \AA}$$

2. Odredite širinu linije litija (nm) ( $\lambda_0 = 670,776$  nm) kad se atomi koji apsorbiraju nalaze pri temperaturi a) 2100 K; b) 3150 K.

$$\lambda = 670,776 \text{ nm} = 6,70776 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

a)  $T = 2100 \text{ K}$

$$v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 2100 \text{ K}}{\pi \cdot 6,941 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}} = 2530,89 \text{ m s}^{-1}$$

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{v}{c}$$

$$\Delta\lambda = \lambda \frac{v}{c} = 6,70776 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \frac{2530,89 \text{ m s}^{-1}}{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}} = 5,66 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 0,00566 \text{ nm}$$

b)  $T = 3150 \text{ K}$

$$v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 3150 \text{ K}}{\pi \cdot 6,941 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}} = 3099,70 \text{ m s}^{-1}$$

$$\Delta\lambda = \lambda \frac{v}{c} = 6,70776 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \frac{2530,89 \text{ m s}^{-1}}{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}} = 6,93 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 0,0693 \text{ \AA}$$

3. Neki optički filter propušta samo liniju u crvenom dijelu spektra pri  $6600 \text{ \AA}$ . Izračunajte: a) valnu duljinu u nm i  $\mu\text{m}$ ; b) frekvenciju i c) valni broj.

$$\lambda = 6600 \text{ \AA}$$

a)  $\lambda = 660,0 \text{ nm} = 0,6600 \mu\text{m}$       b)  $\nu = c/\lambda = 4,55 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$

c)  $\tilde{\nu} = 1/\lambda = 1,52 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} = 1,52 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$

4. Plamenom emisijskom spektrometrijom određen je natrij u uzorcima cementa. Plameni fotometar baždaren je nizom standardnih otopina koje su sadržavale 0,0; 20,0; 40,0; 60,0 i 80,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{O}$ . 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  $\text{Na}_2\text{O}$  (%) u svakom od uzoraka. Koliko je apsolutno, a koliko relativno standardno odstupanje srednje vrijednosti svakog određivanja?

Broj analize	Emisijsko očitavanje			
	Slijepi uz.	Uzorak A	Uzorak B	Uzorak C
1	5,1	28,6	40,7	73,1
2	4,8	28,2	41,2	72,1
3	4,9	28,9	40,2	–

**jednadžba pravca:  $y = ax + b$**

**prema jednadžbi slijedi:**

**$N$**  = broj parova podataka  $x, y$

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

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

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

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

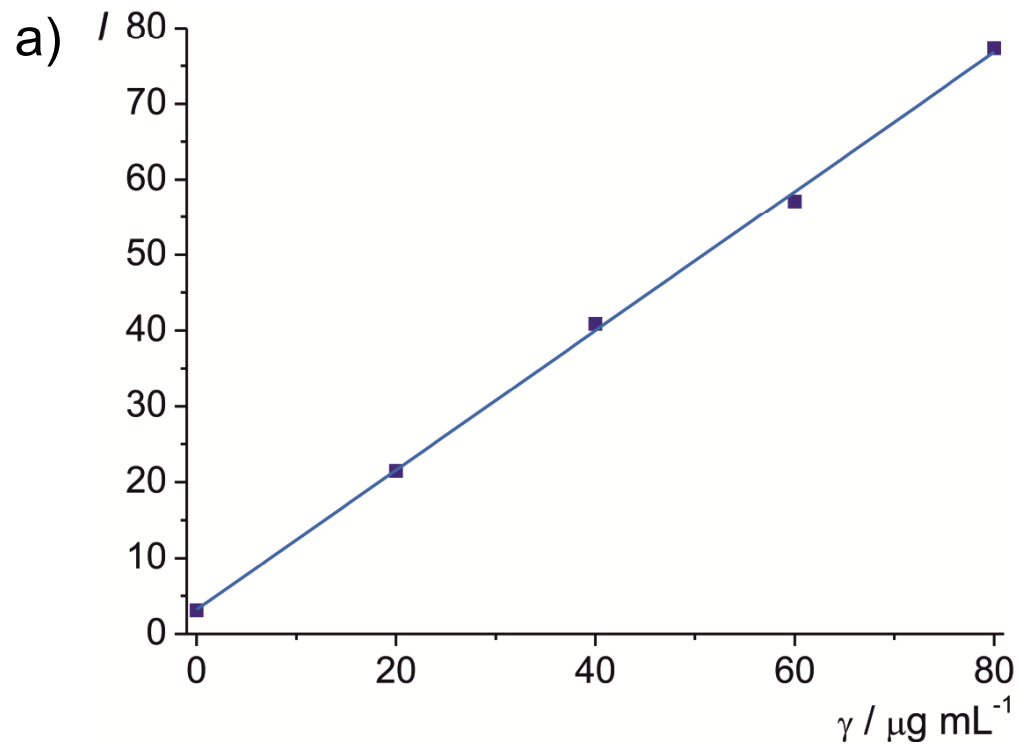
$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$$

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



## IZVEDENI IZRAZI    **jednadžba pravca: $y = ax + b$**

nagib pravca, $a$	$a = S_{xy} / S_{xx}$
odsječak pravca, $b$	$b = \bar{y} - a\bar{x}$
standardno odstupanje regresije, $s_r$	$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - a^2 S_{xx}}{N - 2}}$
standardno odstupanje nagiba, $s_a$	$s_a = \sqrt{s_r^2 / S_{xx}}$
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, $s_c$	$s_c = \frac{s_r}{a} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{a^2 S_{xx}}}$ <p> <math>y_c</math> = srednja vrijednost <math>M</math> istovjetnih analiza  <math>N</math> = broj točaka         </p>



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

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

d)

Broj analize	$I_s$	$I_{AO}$	$I_A = I_{AO} - I_s$	$I_{BO}$	$I_B = I_{BO} - I_s$	$I_{CO}$	$I_C = I_{CO} - I_s$
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	–	–

$\bar{I}_A = 23,63$

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

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

**Napomena:**

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

$$\bar{I}_A = 23,63$$

$$\bar{\gamma}_A = \frac{23,63 - 3,18}{0,92} \mu\text{g mL}^{-1} = 22,23 \mu\text{g mL}^{-1}$$

$$w_A(\text{Na}_2\text{O, cement}) = \frac{\bar{\gamma}_A \cdot 100 \text{ mL}}{1,000 \text{ g}} = \frac{22,23 \cdot 10^{-6} \text{ g mL}^{-1} \cdot 100 \text{ mL}}{1,000 \text{ g}} \cdot 100\% = 0,276\%$$

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

$$\bar{\gamma}_B = 35,42 \mu\text{g mL}^{-1}$$

$$w_B(\text{Na}_2\text{O, cement}) = 0,354\%$$

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

$$\bar{\gamma}_C = 70,08 \mu\text{g mL}^{-1}$$

$$w_C(\text{Na}_2\text{O, cement}) = 0,701\%$$

A	0,276% Na <sub>2</sub> O	s <sub>c</sub> = 0,013%	(s <sub>c</sub> ) <sub>r</sub> = 49 ppt
B	0,354% Na <sub>2</sub> O	s <sub>c</sub> = 0,012%	(s <sub>c</sub> ) <sub>r</sub> = 32 ppt
C	0,701% Na <sub>2</sub> O	s <sub>c</sub> = 0,015%	(s <sub>c</sub> ) <sub>r</sub> = 20 ppt

5. 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 metil-izobutil-ketona, uz dodatak APCD - reagensa koji tvori komplekse s olovom u organskom mediju.

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 Beer-Lambertovim zakonom, izračunajte količinu olova (u ppm) u ispitivanom uzorku krvi.

$$V_{\text{ot}} = V_{\text{st},1} = V_{\text{st},2} = 5,00 \text{ mL} \qquad \lambda = 283,3 \text{ nm} \qquad A_{\text{uz}} = 0,502$$

$$\gamma_{\text{st},1} = 0,400 \text{ ppm} \qquad \gamma_{\text{st},2} = 0,600 \text{ ppm} \qquad A_{\text{st},1} = 0,396 \qquad A_{\text{st},2} = 0,599$$

- sustav u skladu s Beer-Lambertovim zakonom - linearna ovisnost između apsorbancije i koncentracije

## Beer-Lambertov zakon:

$$A = \varepsilon b c = a b \gamma$$

$$A = -\log T$$

- $A$  - apsorbancija
- $\varepsilon$  - molarni apsorpcijski koeficijent ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
- $c$  - množinska koncentracija ( $\text{mol L}^{-1}$ )
- $b$  - duljina puta
- $a$  - apsorpcijski koeficijent ( $\text{L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
- $\gamma$  - masena koncentracija ( $\text{g L}^{-1}$ )
- $T$  - transmitancija (%)

$$\frac{A_{\text{st}}}{\gamma_{\text{st}}} = \frac{A_{\text{uz}}}{\gamma_{\text{uz}}} \Rightarrow \gamma_{\text{uz}} = \gamma_{\text{st}} \frac{A_{\text{uz}}}{A_{\text{st}}}$$

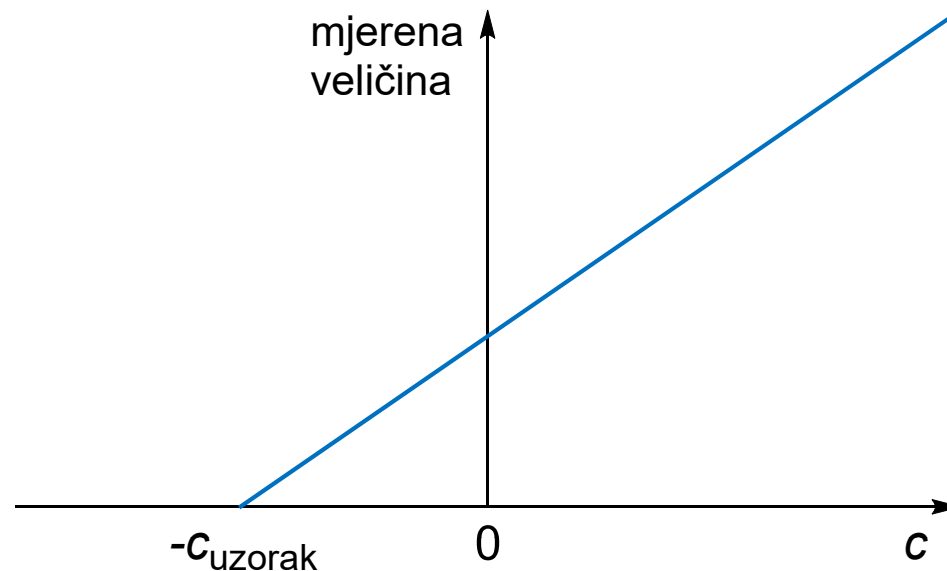
$$\gamma_{\text{uz},1} = 0,400 \text{ ppm} \cdot \frac{0,502}{0,396} = 0,507 \text{ ppm} \quad \gamma_{\text{uz},2} = 0,600 \text{ ppm} \cdot \frac{0,502}{0,599} = 0,503 \text{ ppm}$$

$$\bar{\gamma}_{\text{uz}} = 0,505 \text{ ppm}$$

## METODA DODATKA STANDARDA

- koristi se za analizu uzoraka u složenim matricama
- u alikvotni dio uzorka dodaje se **poznata količina standarda**
- standard koji se dodaje je po **kemijskom sastavu jednak analitu**
- mjeri se otopina bez dodatka standarda i s dodanim standardom
- sustav mora biti sukladan s Beer-Lambertovim zakonom

**Baždarni  
(kalibracijski)  
pravac**



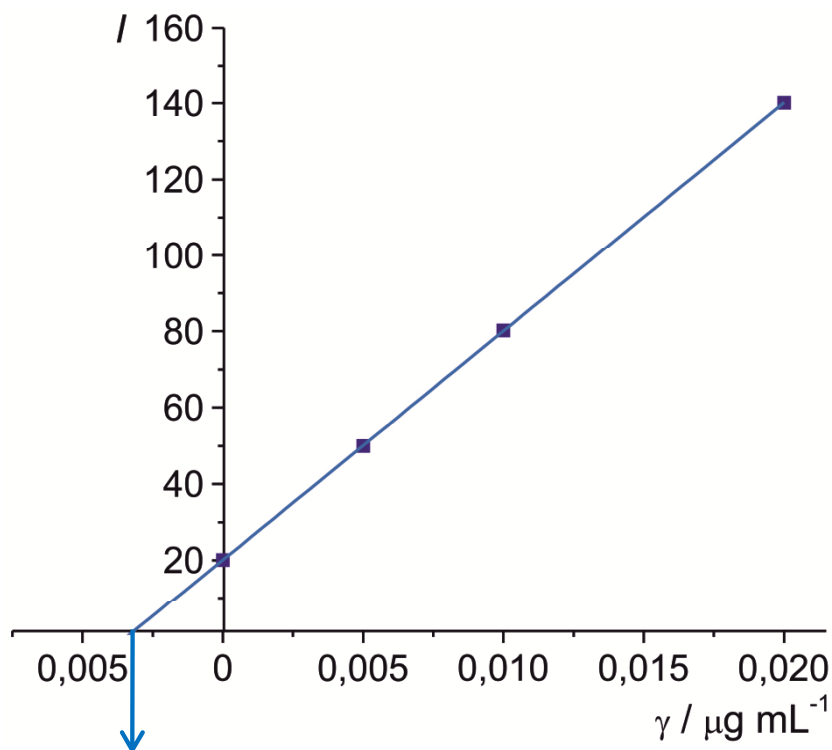
6. Sljedeći emisijski signali dobiveni su ICP analizom alikvota od 25  $\mu\text{L}$  krvi pomiješane sa standardnom otopinom mangana. Uzorci krvi najprije su deseterostruko razrijeđeni sa 0,1 M HCl. Primjenom metode dodatka standarda izračunajte koncentraciju Mn ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) u uzorku čiste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

Otopina	$I_o$
uzorak	25,3
slijepi uzorak	5,2
uzorak + 0,005 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Mn	55,2
uzorak + 0,010 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Mn	85,4
uzorak + 0,020 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Mn	145,3



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

### grafički prikaz:



### iz grafičkog prikaza:

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

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

### iz jednadžbe pravca:

$$I = 6002,29 \gamma + 20,08$$

$$0 = 6002,29 \gamma + 20,08$$

$$\gamma = -\frac{20,08}{6002,29} = -0,0033 \mu\text{g mL}^{-1}$$

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

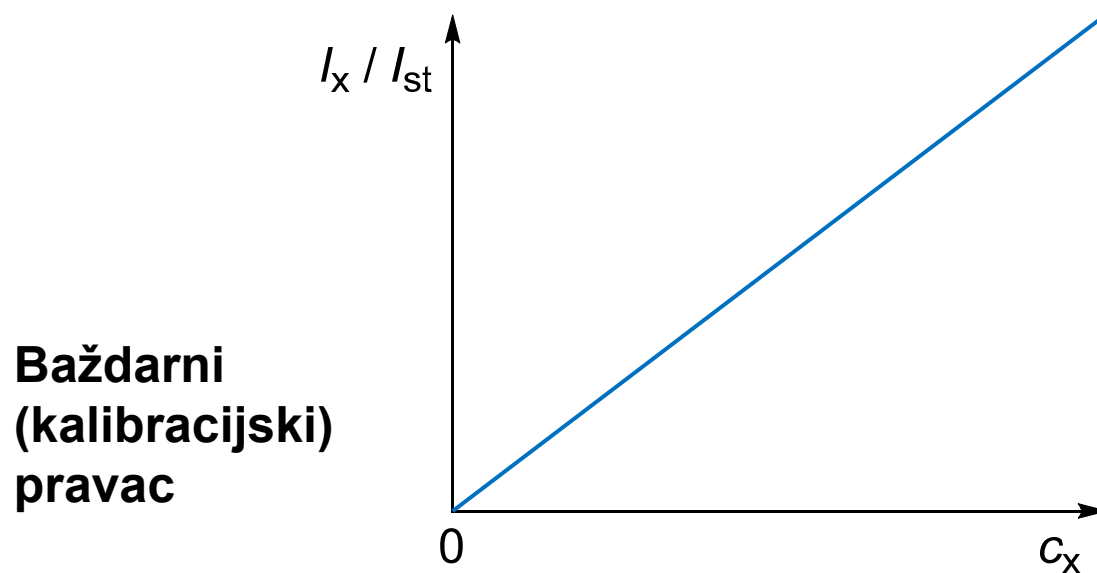
$$\gamma_{\text{uzorak}} = \gamma'_{\text{uzorak}} \cdot 10 = 0,033 \mu\text{g mL}^{-1}$$

faktor razrjeđenja



# METODA UNUTRAŠNJEG STANDARDA

- standardna otopina poznate koncentracije se dodaje svim uzorcima i standardima u jednakoj količini
- standard koji se dodaje po **kemijskom sastavu nije jednak analitu**
- mjerni faktori (temperatura, protok, itd.) jednako utječu na sve otopine (uzoraka, standarda, unutrašnjeg standarda)
- baždarni pravac prikazuje **omjer signala uzorka i signala unutrašnjeg standarda** u ovisnosti o koncentraciji analita

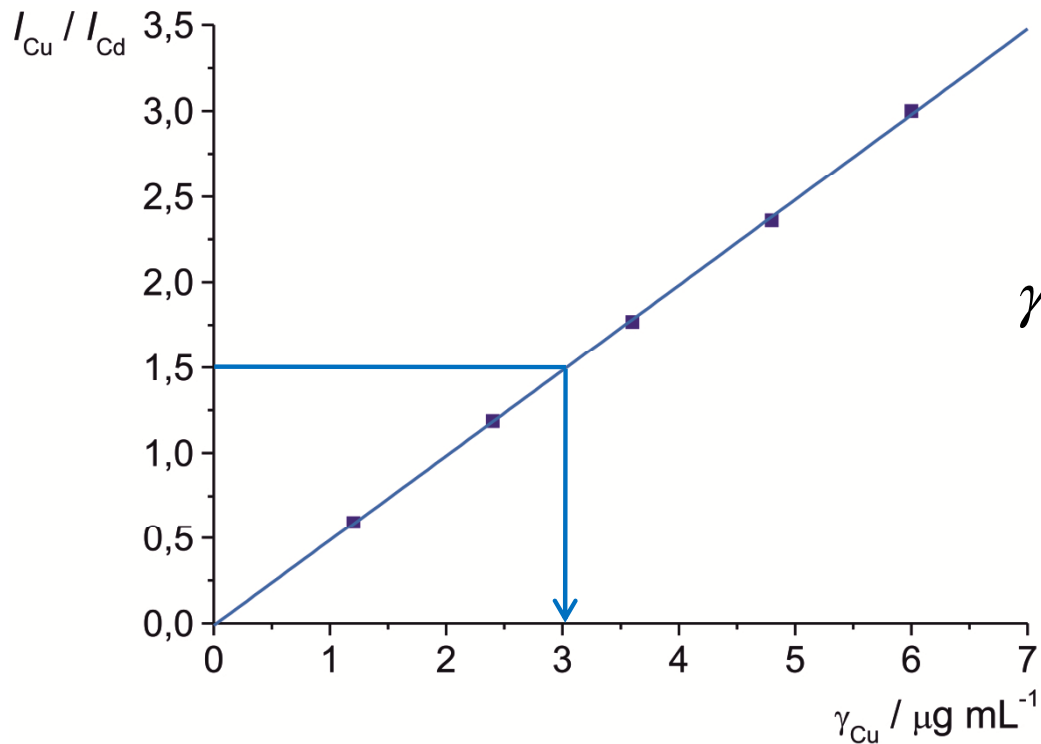


napomena → u slučaju širokog raspona vrijednosti prikazuje se kao logaritamska vrijednost

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

$\gamma_{\text{Cu}} / \mu\text{g mL}^{-1}$	$I$	
	$327,4 \text{ nm}$	$326,1 \text{ nm}$
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

$\gamma_{\text{Cu}} / \mu\text{g mL}^{-1}$	$I_{\text{Cu}}, \lambda=327,4 \text{ nm}$	$I_{\text{Cd}}, \lambda=326,1 \text{ nm}$	$I_{\text{Cu}} / I_{\text{Cd}}$
1,20	18,7	31,5	0,594
2,40	38,6	32,7	1,180
3,60	52,7	29,8	1,768
4,80	71,7	30,4	2,359
6,00	93,9	31,3	3,000
$\gamma_{\text{uz}}$	45,3	30,2	1,500



$$\frac{I_{\text{Cu}}}{I_{\text{Cd}}} = 0,49925 \gamma_{\text{Cu}} - 0,01710$$

$$\gamma_{\text{uz}} = \frac{1,500 + 0,01710}{0,49925} = 3,04 \mu\text{g mL}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{uz,o}} = \gamma_{\text{uz}} \cdot \frac{25 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 7,60 \mu\text{g mL}^{-1}$$

8. Metoda unutrašnjeg standarda primijenjena je za analizu stroncija plamenom emisijskom spektroskopijom. Ishodna otopina stroncijevog nitrata pripravljena je otapanjem 0,2415 g stroncijevog nitrata u točno 1 L vode. U volumetrijske tikvice od 100 mL pipetom su dodavani različiti volumeni ishodne otopine i po 10 mL otopine  $\text{VOSO}_4$  početne koncentracije  $160,0 \text{ g L}^{-1}$ . 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. Izmjereni su intenziteti stroncijeve linije pri 460,7 nm i vanadijeve linije pri 437,9 nm. Odredite koncentraciju stroncija u otopini uzorka.

$V_o(\text{Sr}) / \text{mL}$	$I$	
	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

$$m_o(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 0,2415 \text{ g}$$

$$V_o(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 1 \text{ L}$$

$$V_{\text{kon}} = 100 \text{ mL} = 0,100 \text{ L}$$

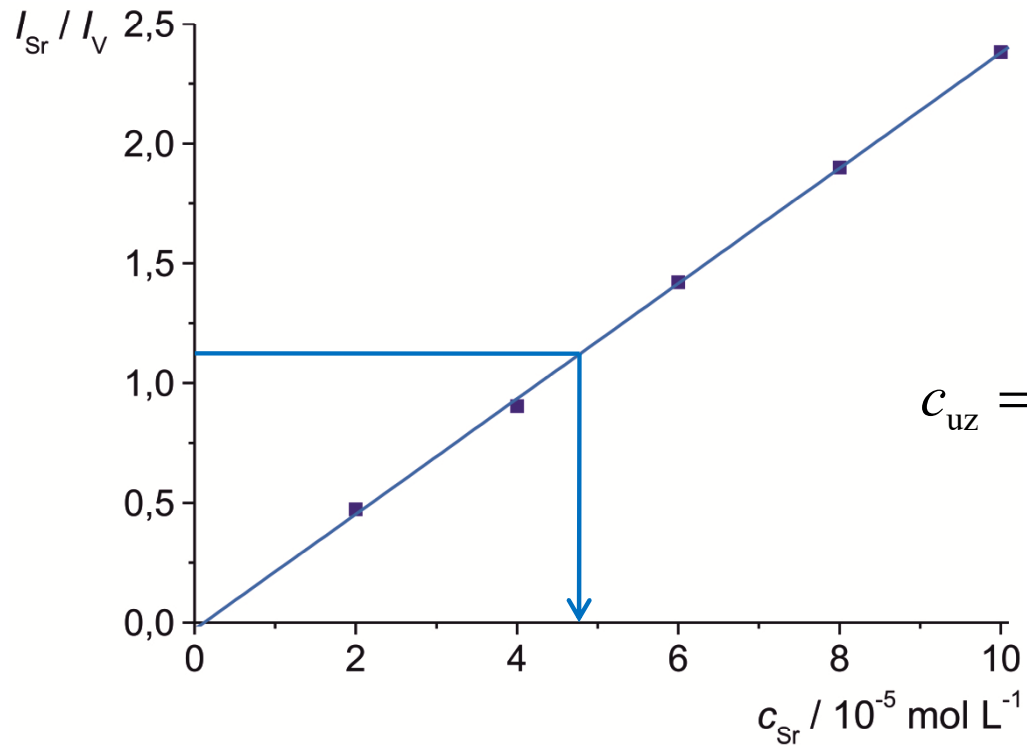
$$V_{\text{uz}} = 50 \text{ mL} = 0,050 \text{ L}$$

$$c_o(\text{Sr}) = \frac{m_o(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)}{V_o(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)} = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{Sr}} = \frac{c_o(\text{Sr}) V_o(\text{Sr})}{V_{\text{kon}}}$$

$V_o(\text{Sr}) / \text{mL}$	$c_{\text{Sr}} / \text{mol L}^{-1}$	$I_{\text{Sr}}, \lambda=460,7 \text{ nm}$	$I_{\text{V}}, \lambda=437,9 \text{ nm}$	$I_{\text{Sr}} / I_{\text{V}}$
2,00	$2,28 \cdot 10^{-5}$	16,9	35,7	0,473
4,00	$4,56 \cdot 10^{-5}$	29,9	33,1	0,903
6,00	$6,85 \cdot 10^{-5}$	54,7	38,5	1,421
8,00	$9,13 \cdot 10^{-5}$	74,7	39,3	1,901
10,00	$1,14 \cdot 10^{-4}$	81,2	34,1	2,381
$V_{\text{uz}}$	$c_{\text{uz}}$	36,1	35,4	1,020

grafički prikaz:



iz jednadžbe pravca:

$$\frac{I_{Sr}}{I_V} = 21104,91 c_{Sr} - 0,0286$$

$$c_{uz} = \frac{1,020 + 0,0286}{21104,91} = 4,97 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

iz grafičkog prikaza:

$$c_{uz} = 4,97 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{uz,o} = c_{uz} \cdot \frac{100 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = 9,94 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

9. 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.

$$\gamma_o(\text{Zn}) = 1,4 \text{ ppm}$$

$$I_o = 124,5$$

$$\gamma_s = 0,02 \text{ ppm}$$

$$I_{uz,o} = 94,5$$

$$I_s = 8,2$$

$$I = I_o - I_s = 124,5 - 8,2 = 116,3$$

$$\gamma(\text{Zn}) = \gamma_o(\text{Zn}) - \gamma_s = 1,4 \text{ ppm} - 0,02 \text{ ppm} = 1,38 \text{ ppm}$$

$$I_{uz} = I_{uz,o} - I_s = 94,5 - 8,2 = 86,3$$

$$\frac{I}{\gamma(\text{Zn})} = \frac{I_{uz}}{\gamma_{uz}}$$

$$\gamma_{uz} = \frac{I_{uz}}{I} \cdot \gamma(\text{Zn}) = \frac{86,3}{116,3} \cdot 1,38 \text{ ppm} = 1,02 \text{ ppm}$$

10. Krom je u otopini uzorka određen tehnikom atomske apsorpcijske spektroskopije. U tu je svrhu u svaku od volumetrijskih tikvica od 50,0 mL otpipetirano po 10,0 mL uzorka nepoznate koncentracije, a zatim različiti volumeni standardne otopine kroma koncentracije 12,2 ppm. Tada su otopine razrijeđene do oznake. Eksperimentni podaci prikazani su priloženom tablicom.
- Nacrtajte apsorbanciju kao funkciju volumena standarda,  $V_s$ .
  - 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 ( $V_t$ ).
  - Izvedite izraze za nagib i odsječak pravca dobivenog u a) pomoću varijabli navedenih u b).
  - Dokažite da je koncentracija analita dana izrazom  $c_x = bc_s/aV_x$ , gdje su  $a$  i  $b$  nagib odnosno odsječak pravca prikazanog u a).
  - Odredite masenu koncentraciju Cr u uzorku (ppm) primjenom:
    - pravca prikazanog u a);
    - izraza prikazanog u d).
  - Ukratko objasnite primijenjenu analitičku metodu.

$V_x / \text{mL}$	$V_s / \text{mL}$	$A$
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



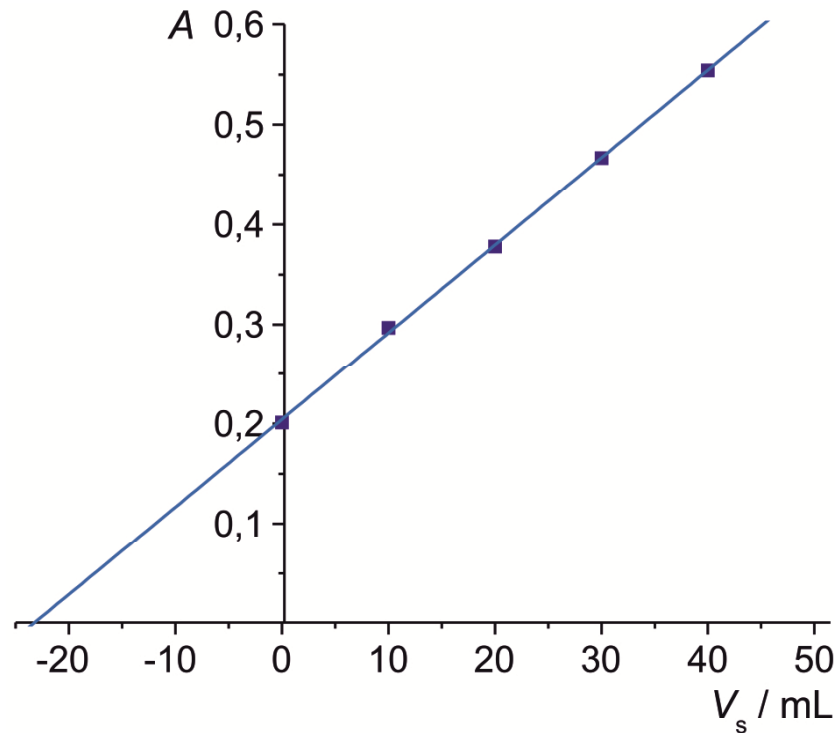
$$V_t = 50 \text{ mL}$$

$$V_x = 10,0 \text{ mL}$$

$$c_s = 12,2 \text{ ppm}$$

$V_x / \text{mL}$	$V_s / \text{mL}$	$A$
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

a)

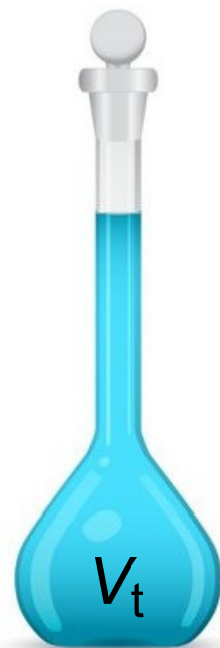


$$A = 8,76 \cdot 10^{-3} V_s + 0,2042$$

b)



$c_x$



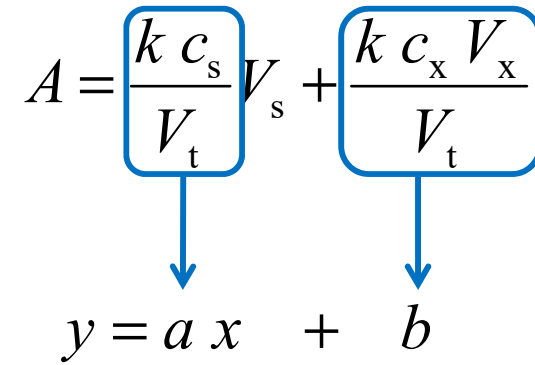
$$c_x \frac{V_x}{V_t} + c_s \frac{V_s}{V_t}$$

$$A = \epsilon b c = k c$$

$$A = k \left( c_x \frac{V_x}{V_t} + c_s \frac{V_s}{V_t} \right)$$

$$V_t = V_x + V_s + V_{\text{otapalo}}$$

c)

$$A = \frac{k c_s}{V_t} V_s + \frac{k c_x V_x}{V_t}$$

$$y = a x + b$$

d)

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{k c_s}{V_t} \Rightarrow k = \frac{a V_t}{c_s} \\ b &= \frac{k c_x V_x}{V_t} \Rightarrow c_x = \frac{b V_t}{k V_x} \end{aligned} \right\} c_x = \frac{b c_s}{a V_x}$$

e) pomoću a)  $A = 8,76 \cdot 10^{-3} V_s + 0,2042$

$$A = \frac{k c_s}{V_t} V_s + \frac{k c_x}{V_t} V_x$$

$$0 = \frac{k c_s}{V_t} V_s + \frac{k c_x}{V_t} V_x$$

$$\frac{k c_s}{V_t} V_s = -\frac{k c_x}{V_t} V_x \Rightarrow c_x = -\frac{c_s V_s}{V_x} = 28,44 \text{ ppm}$$

pomoću d)  $c_x = \frac{b c_s}{a V_x} = 28,44 \text{ ppm}$

## DODATNI ZADACI I PITANJA

11. 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  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  mangana, daje očitavanje 83,5. Izračunajte koncentraciju mangana ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) u otopini A.
  
12. 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 (ppm) u nepoznatom uzorku mineralnog pepela.
  
13. Ukratko objasnite princip:
  - metode unutrašnjeg standarda;
  - metode dodatka standarda.
  
14. Ukratko objasnite značenje sljedećih pojmova u analitičkoj kemiji:
  - Boltzmannove raspodjele;
  - statističke obrade podataka.

15. Što je baždarni dijagram i koja mu je uloga u analitičkoj kemiji?
16. Koja je uloga statistike u analitičkoj kemiji?
17. Ukratko objasnite sljedeće pojmove:
  - baždarna krivulja (pravac);
  - Gaussova raspodjela.
18. Objasnite razliku između točnosti i preciznosti. Navedite načine izražavanja točnosti odnosno preciznosti analiziranih rezultata.
19. Objasnite metodu najmanjih kvadrata za dobivanje baždarnog pravca.
20. Definirajte:
  - aritmetičku sredinu;
  - medijan;
  - standardno odstupanje
  - prosječno odstupanje od srednje vrijednosti
  - relativno standardno odstupanje
  - apsolutnu pogrešku
  - relativnu pogrešku
21. Što je elektromagnetno zračenje? Kojim se parametrima opisuje?

22. Objasnite analitičko značenje Beer-Lambertovog zakona.
23. Na kojim se osnovnim procesima u plamenu temelji plamena emisijska spektroskopija?
24. Objasnite osnovni princip atomske apsorpcijske spektroskopije.
25. Koja je uloga Dopplerovog efekta u atomskoj apsorpcijskoj spektroskopiji?
26. Ukratko opišite sličnosti i razlike atomske apsorpcijske i atomske emisijske spektroskopije.
27. Kakav je utjecaj temperature plamena na analizu atomskom emisijskom spektroskopijom?
28. Koje se interferencije pojavljuju u atomskim apsorpcijskim i emisijskim metodama?
29. Na primjeru otopine NaCl objasnite procese koji se zbivaju tijekom analize plamenom fotometrijom i napišite odgovarajuće kemijske jednadžbe.
30. Što je ICP?
31. Što je apsorpcija elektromagnetnog zračenja?
32. Usporedite atomsku i molekulsku apsorpciju.

33. U svrhu analiziranja uzorka cementa pripremljen je niz standardnih otopina kojima su očitani emisijski intenziteti natrija i kalija pri 590, odnosno 768 nm. Svaka standardna otopina sadržavala je  $6300 \mu\text{g mL}^{-1}$  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 maseni udio  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$  u uzorku cementa.

$\gamma / \mu\text{g mL}^{-1}$	<i>I</i>	
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$
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 50,0 mL, označenih sa S, 1, 2, 3 i 4. Zatim je u odmjernu tikvicu dodana otopina standarda koncentracije  $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ : 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 kiveti debljine 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 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 10,0  $\mu\text{L}$  otopine KCl koncentracije 0,200 mol  $\text{L}^{-1}$ . Vrijednosti odziva instrumenta iznosile su 32,1 odnosno 58,6 proizvoljnih jedinica. Koja je koncentracija kalija u serumu?
36. 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.
- a) Izračunajte sadržaj fosfata u uzorku urina ( $\text{mg mL}^{-1}$ ).
- b) Koja je metoda pripreve uzoraka primijenjena u zadatku a)?
37. Između predloženih metoda odaberite najpogodniju za analizu kalcija u uzorku mineralne vode i ukratko obrazložite svoj odgovor:
- automatska pH-titracija
  - $^1\text{H}$  NMR spektroskopija
  - atomska emisijska spektroskopija
  - gravimetrijska analiza
  - molekulska apsorpcijska spektroskopija
  - HPLC

38. 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 uz dodatak 25, odnosno 50 ppm barija, očitane su vrijednosti 53, odnosno 78.
- Izračunajte prosječnu koncentraciju barija ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) u analiziranom uzorku, uz pretpostavku da je sustav sukladan Beer-Lambertovom zakonu.
  - Koja je metoda pripreme uzoraka za analizu primijenjena u ovom primjeru? Je li za analizu uzoraka uporabljena molekulska ili atomska spektroskopija? Obrazložite.
39. Metodom AAS određeno je olovo u uzorku paprike patvorene dodatkom olovjevog oksida iste boje. Uporabljjen je elektrotermički atomski apsorpcijski spektrometar koji omogućuje korekciju pozadine temeljenu na Zeemanovom efektu. U cijev grafitne peći smješteno je 0,001 g praška paprike. Određivanje površine ispod apsorpcijskog signala izvedeno je pri  $\lambda = 283,3 \text{ nm}$ , najprije u odsutnosti a potom u prisutnosti magnetnog polja. Vrijednost apsorpcijskog maksimuma poslije korekcije pozadine iznosila je 1220 jedinica. Pod istim uvjetima je za 0,01 mL otopine koja je sadržavala  $10 \text{ g L}^{-1}$  Pb očitana vrijednost od 1000 istih jedinica. Izračunajte maseni udio olova u uzorku analizirane paprike.

40. Pet standardnih otopina pripravljeno je za određivanje olova u uzorcima A i B. Svim otopinama dodana je jednaka količina otopine Mg. Dobiveni su sljedeći podaci:

$\gamma_{\text{Pb}} / \text{mg L}^{-1}$	$I_{\text{Pb}}$	$I_{\text{Mg}}$
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 ( $\text{mg L}^{-1}$ ) u dvije otopine uzorka, A i B.
- Koja je metoda kvantitativne analize primijenjena u ovom zadatku?