

Instrumentalna kvantitativna analiza

Pri instrumentalnih metodah ugotavljamo zvezo med koncentracijo analita in merljivo fizikalno količino (npr. električni potencial, električni tok, absorpcija svetlobe, emisija svetlobe).

Umerjanje v instrumentalni analizi

Metode, uporabljene pri instrumentalni analizi, so večinoma **relativne**, zato koncentracijo določamo z umerjanjem. Umerjanje ali kalibracija je postopek, pri katerem ugotavljamo zvezo med merjenim signalom in dejansko koncentracijo analita.

Uporabimo lahko različne metode umerjanja, med katerimi sta najpogostejši metoda umeritvene krivulje in metoda standardnega dodatka. Velja pravilo, da se metoda standardnega dodatka uporabi v primerih, ko imamo opravka z zapletenim matriksom oz. matrico (to so vse tiste komponente, ki so poleg analita še prisotne v vzorcu). Le v tem primeru ostane matriks v vzorcu in v vzorcu s standardnim dodatkom približno enak, z enakim vplivom na samo meritev.

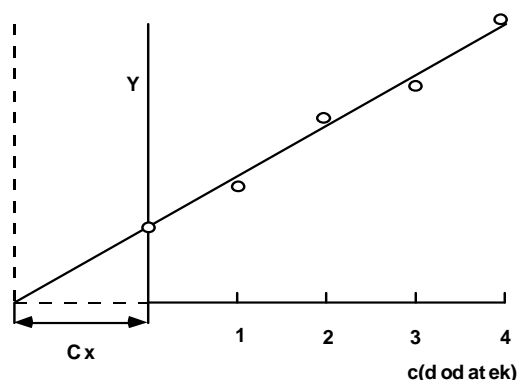
a) Metoda umeritvene krivulje

Umeritveno krivuljo dobimo tako, da pripravimo standardne raztopine, ki vsebujejo znane koncentracije določevane spojine v koncentracijskem območju, kjer daje instrument linearen odziv. Pripravimo tudi t.i. slepo raztopino, ki vsebuje vse komponente, ki so prisotne v ostalih standardnih raztopinah, razen analita. Pripravljene standardne raztopine uvedemo v instrument in odčitamo signal. Ponavadi od dobljenega signala odštejemo signal za slepo raztopino. Zvezo med signalom in koncentracijo analita določimo grafično ali računsko z metodo najmanjših kvadratov.

Vzorec pred meritvijo ustrezno pripravimo in razredčimo, tako da je koncentracija določevane komponente v koncentracijskem območju, za katerega smo pripravili umeritveno krivuljo. Izmerimo signal za vzorec in z grafa odčitamo (ali pa računsko določimo) koncentracijo analita v vzorcu.

b) Metoda standardnega dodatka

Pri tej tehniki dodamo raztopini vzorca naraščajoče množine določane komponente. Neznani vzorec in vzorce z dodatki analita uvedemo v instrument in odčitamo signal. Iz umeritvene krivulje, ki jo izdelamo na osnovi izmerjenih signalov, lahko ugotovimo neznano koncentracijo tako, da dobljeno premico ekstrapoliramo na absciso. Metoda je uporabna v koncentracijskih območjih, kjer je zveza med signalom in koncentracijo analita linearna.



Grafični način določitve koncentracije analita z metodo standardnega dodatka

Drugi način je računski, kjer izenačimo razmerje signalov za vzorec in za vzorec s standardnim dodatkom z razmerjem koncentracij analita :

$$\frac{\text{signal}_{\text{VZ}}}{\text{signal}_{\text{VZ} + \text{st}}} = \frac{\text{koncentracija}_{\text{VZ}}}{\text{koncentracija}_{\text{VZ} + \text{st}}}$$

Občutljivost postopka

Umeritvene krivulje so največkrat premice, predvsem v ožjih koncentracijskih območjih. Zanje velja enačba:

$$y = a + bc,$$

pri čemer je odsek na ordinati a slepa vrednost postopka (meritve), b pa določa strmino premice. Občutljivost postopka S je v takih primerih podana z enačbo strmine premice, torej je:

$$S = \frac{dy}{dc}$$

Meja zaznave

Meja zaznave M_z je podana po Kaiserju z enačbo:

$$M_z = 3 \cdot \sigma_{sl}$$

pri čemer je σ_{sl} standardni odmik za slepo vrednost.

Meje zaznave so na splošno prenizke, da bi jih lahko dosegli pri delu, zato uvajamo praktične meje določitve. Praktična meja določitve M_d je najmanjša množina analita, ki jo lahko še določimo z relativno napako $\pm 10\%$:

$$M_d = 10 \cdot \sigma_{sl}$$

Tudi praktično mejo določitve izračunamo za posamezen postopek in točno določene eksperimentalne pogoje.

Literatura:

- [1] G. Svehla, *Vogel's Qualitative Inorganic Analysis*, 7th ed., Prentice Hall, 1996.
 [2] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Analytical Chemistry: An Introduction*, 7th ed., Brooks Cole, 1999.
 [3] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 6th ed., W. H. Freeman, 2002.
 Delno dostopno tudi na
<http://bcs.whfreeman.com/qca/>
 [4] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed., Brooks Cole, 1997.
 [5] (<http://www.fkkt.uni-lj.si/si/?112>)

Računska naloga:

V vzorcu določamo koncentracijo natrija z atomsko emisijsko spektrometrijo. Raztopino vzorca pripravimo tako, da 5,0 mL vzorca odpipetiramo v 50 mL bučko in z deionizirano vodo razredčimo do oznake. Izmerjeni signal za to raztopino je 0,427.

Raztopino vzorca s standardnim dodatkom pripravimo tako, da 5,0 mL vzorca odpipetiramo v 50 mL bučko, dodamo 2,0 mL standardne raztopine NaCl s koncentracijo 1,0 mol/L in z deionizirano vodo razredčimo do oznake. Izmerjeni signal za to raztopino je 0,798.

Izračunajte koncentracijo natrija v vzorcu!

$$S_A = k \cdot c_A = k \cdot \frac{c_v \cdot V_v}{V}$$

$$S_B = k \cdot c_B = k \cdot \frac{c_v \cdot V_v + c_{ST} \cdot V_{ST}}{V}$$

$$\frac{S_A}{S_B} = \frac{c_v \cdot V_v}{c_v \cdot V_v + c_{ST} \cdot V_{ST}}$$

$$\frac{0,427}{0,798} = \frac{c_v \cdot 5 \text{ mL}}{c_v \cdot 5 \text{ mL} + 1 \text{ mol/L} \cdot 2 \text{ mL}}$$

$$c_v = 0,46 \text{ mol/L}$$

Koncentracija natrija v vzorcu je 0,46 mol/L.