

# KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

## 1. DIO



Prof. dr. sc. Danijela Ašperger

**Zavod za analitičku kemiju**

**Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

**Sveučilišta u Zagrebu**

*akademska godina 2023./2024.*

## Kolegij: Karakterizacija materijala

Preddiplomski studij: KIM / 3. godina – ljetni semestar

Ak. god. 2023./2024.

Predavanja: SRIJEDA 10-12 h Klub nastavnika

Vježbe: PETAK 11-16 h

	Predavanja	sati	Vježbe	sati	NASTAVNIK
1. TJEDAN	28.02.2024.	2 h	01.03.2024.	5 h	prof. dr. sc. Ašperger
2. TJEDAN	06.03.2024.	2 h	08.03.2024.	5 h	prof. dr. sc. Ašperger
3. TJEDAN	13.03.2024.	2 h	15.03.2024.	5 h	prof. dr. sc. Ašperger
4. TJEDAN	20.03.2024.	2 h	22.03.2024.	5 h	doc. dr. sc. Rogina
5. TJEDAN	27.03.2024.	2 h	29.03.2024.	5 h	doc. dr. sc. Rogina
6. TJEDAN 1. PARCIJALNI ISPIT			? .04.2024.	? h	1. PARCIJALNI ISPIT (dio Danijela + Anamarija) <b>rezervirati predavaonicu</b>
6. TJEDAN	03.04.2024.	2 h	05.04.2024.	5 h	doc. dr. sc. Katančić
7. TJEDAN	10.04.2024.	2 h	12.04.2024.	5 h	doc. dr. sc. Katančić
8. TJEDAN	17.04.2024.	2 h	19.04.2023.	5 h	doc. dr. sc. Katančić
9. TJEDAN	24.04.2024.	2 h	26.04.2024.	5 h	prof. dr. sc. Govorčin Bajsić
10. TJEDAN	08.05.2024.	2 h	10.05.2024.	5 h	prof. dr. sc. Govorčin Bajsić
11. TJEDAN	15.05.2024.	2 h	17.05.2024.	5 h	prof. dr. sc. Govorčin Bajsić
12. TJEDAN 2. PARCIJALNI ISPIT			? .05.2023.	? h	2. PARCIJALNI ISPIT (dio Zvonko + Emi) <b>rezervirati predavaonicu</b>
12. TJEDAN	22.05.2024.	2 h	24.05.2024.	5 h	prof. dr. sc. Leskovic
13. TJEDAN	29.05.2024.	2 h	31.05.2024.	5 h	prof. dr. sc. Leskovic
14. TJEDAN	05.06.2024.	2 h	07.06.2024.	5 h	prof. dr. sc. Leskovic
15. TJEDAN 3. PARCIJALNI ISPIT			? .06.2023.	10- 11 h	3. PARCIJALNI ISPIT (dio Mirela)

## Praznici i blagdani:

31.03.2024. Uskrs

01.04.2024. Uskršnji ponedjeljak

1.05.2024. Praznik rada (srijeda)

30.05.2024. Dan državnosti, Tijelovo

## IZVOĐENJE NASTAVE NA ZAVODU ZA ANALITIČKU KEMIJU

- Predavanja
- ( $\Sigma 6$  sati)



- Laboratorijske vježbe
- (Modularno)



## OBVEZE STUDENATA ZA CJELOKUPNI KOLEGIJ

- o Testovi
- o Kolokvij iz vježbi
- o Referati iz vježbi
- o Prisutnost na nastavi



**1. grupa: 1. ožujak 2024. od 11.00 do 13.30 sati**

Ime	Prezime
Edina	Abdii
Bernarda	Andrić
Robert	Bačani
Emma	Beriša
Veronika	Biljan
Lana	Brkić
Augustin	Brzić
Mateo	Bubalo
Patricija	Čiček
Paula	Čolig

**2. grupa: 1. ožujak 2024. od 13.30 do 16.00 sati**

Ime	Prezime
Valerija	Čolig
Korina	Divjak
Maja	Dragić
Alena	Đogić
Katarina	Grić-Radman
Elizabet	Horvat
Lea	Hrženjak
Helena	Hudoletnjak
Karla	Jagar
Martina	Jović

**Podjela studenata po grupama  
iz vježbi Karakterizacija  
materijala na Zavodu za  
analitičku kemiju**

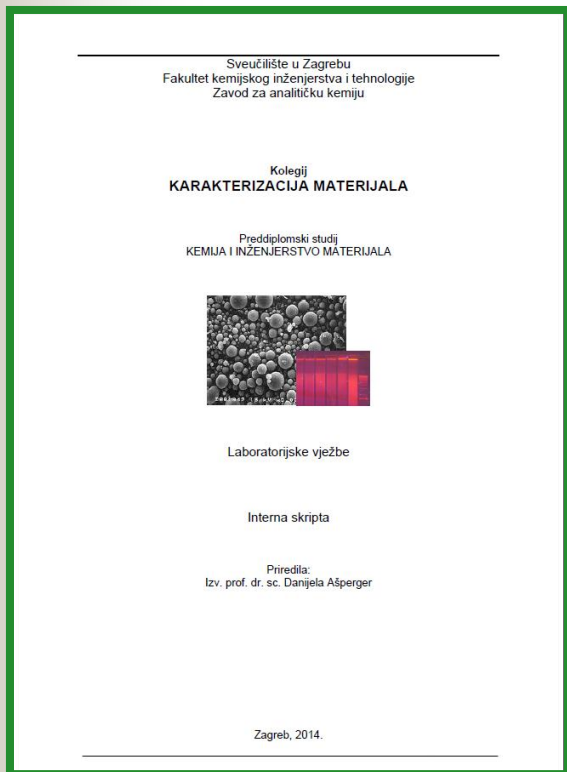
**3. grupa: 8. ožujak 2024. od 11.00 do 13.30 sati**

Ime	Prezime
Ana	Jurić
Eva	Kovačević
Vedran	Kovačević
Ivona	Krznar
Marija	Labudović
Tadea	Lažeta
Tea	Leskovar
Petra	Lusavec
Karla	Majkić
Kaja	Mašić

**4. grupa: 8. ožujak 2024. od 13.30 do 16.00 sati**

Ime	Prezime
Sanja	Mikša
Tihana	Mlinarić
Martina	Nikšić
Anamarija	Penić
Ante	Pranjić
Josip	Rukavina
Dora	Sršen
Buga	Stipan
Ana	Špišić
Barbara	Štiglec
Vanessa	Vukić

# Predložak za pisanje referata iz laboratorijskih vježbi na Zavodu za analitičku kemiju!



Akadska godina: 2023./2024.

Vježba broj: \_\_\_\_\_

## **KARAKTERIZACIJA MATERIJALA** Laboratorijski izvještaj

Naslov vježbe: \_\_\_\_\_

Ime i prezime: \_\_\_\_\_

Grupa: \_\_\_\_\_

Referat predan dana: \_\_\_\_\_

Imena ostalih studenata u grupi: \_\_\_\_\_

Potpis: \_\_\_\_\_

(ne ispunjavati ispod crte)

Referat pregledala/o: \_\_\_\_\_

datum: \_\_\_\_\_

Ocjena referata: \_\_\_\_\_

Bodovna lista:

\_\_\_\_\_ / ( 3 )

Sažetak

\_\_\_\_\_ / ( 3 )

Rezultati

\_\_\_\_\_ / ( 1 )

Literatura

\_\_\_\_\_ / ( 1 )

Opći dojam ( stil, urednost)

\_\_\_\_\_ / ( 8 )

**Ukupno**

utorak, 27. veljače 2024..

**1) KOLOKVIJI**

1. kolokvij: Ašperger+Rogina
2. kolokvij: Katančić+Govorčin Bajsić
3. kolokvij: Leskovac

**Za prolaz svakog kolokvija potrebno je imati 60% bodova**

Svaki nastavnik daje 5 pitanja za kolokvij, svako pitanje nosi 2 boda

1. kolokvij nosi 20 bodova (10 Ašperger + 10 Rogina), 12 za prolaz
2. kolokvij nosi 20 bodova (10 Katančić + 10 Govorčin Bajsić), 12 za prolaz
3. kolokvij nosi 10 bodova (10 Leskovac), 6 za prolaz

**Nije nužno da kod svakog nastavnika ima 60%****Ukupni bodovi iz kolokvija**

Na 3 kolokvija student može skupiti **ukupno 50 bodova**, za prolaz mora imati 30 bodova (60 %).

**Može se ponovo pisati samo 1 kolokvij – u slučaju pada/nedolaska ili za višu ocjenu.**

U tom slučaju piše se ponovo cijeli kolokvij. Ne može pisati samo dio Ašperger ili samo dio Govorčin Bajsić. Mora pisati Ašperger+Rogina dio, odnosno Katančić+Govorčin Bajsić . U slučaju da se piše za višu ocjenu student dobiva bodove s tog popravnog kolokvija, ne priznaju se stari bodovi; ako padne ide se na ispit.

**2) ISPIT**

Svatko daje 2 pitanja, svako pitanje nosi 5 bodova. Ukupno je maksimalno 50 bodova, 30 bodova je potrebno za prolaz.

**3) VJEŽBE**

Vježbe nose **ukupno 45 bodova** i to na sljedeći način: Ašperger 10, Rogina 5, Katančić 10, Govorčin Bajsić 10, Leskovac 10.

**4) PRISUTNOST**

Prisutnost se boduje na sljedeći način:

- 14 predavanja je ukupno
- 13,14 predavanja – 5 bodova
- 12 predavanja – 4 boda
- 11 predavanja – 3 boda
- 10 predavanja – 2 boda
- 9 predavanja – 1 bod

**Tko je bio na manje od 9 predavanja nema pravo pristupiti ispitu.****Ukupno:**

%	(bod)	Ocjena
60-70%	(60-70)	2
71-80%	(71-80)	3
81-90%	(81-90)	4
91-100%	(91-100)	5

Za konačnu ocjenu iz kolegija općenito studenti su dužni završiti sve vježbe, predati referate/seminare te položiti parcijalne kolokvije.





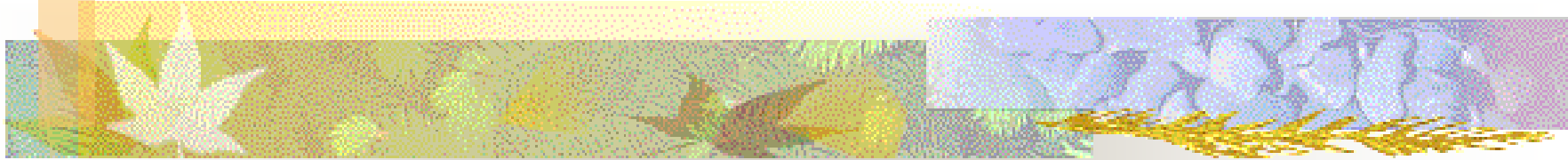
## Preporučena literatura

1. **D. Maljković, *Spektrometrija*, Tehnička enciklopedija, Sv. 12, Leksikografski Zavod "Miroslav Krleža", Zagreb 1992., str. 150-178.**
2. **I. Piljac, *Elektroanalitičke metode*, RMC, Zagreb 1995.**
3. **M. Kaštelan-Macan, *Kemijska analiza u sustavu kvalitete*, Školska knjiga, Zagreb 2003.**
4. **D. Skoog, D. A. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb 1999.**



# 1. PREDAVANJE

**Odabir i procjena metode određivanja,  
uzorkovanje, priprava uzoraka i detekcija**

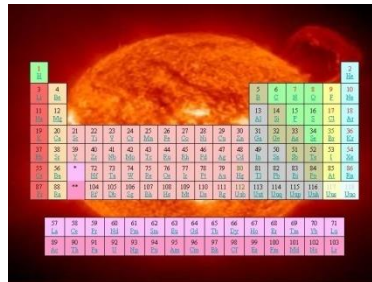


„ANALITIČKA KEMIJA JE ONO ŠTO ANALITIČKI  
KEMIČARI RADE”

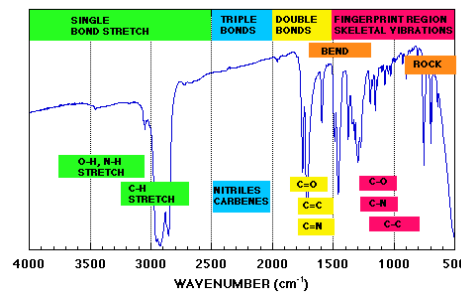
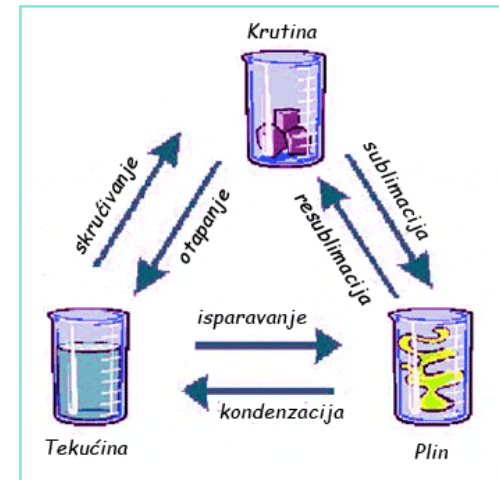
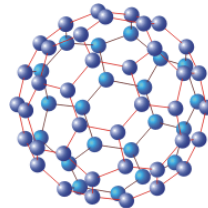
Analytical Chemistry, **66** (13), 1994.

# Analitička kemija je znanstvena disciplina koja se bavi istraživanjem:

■ sastava



■ strukture



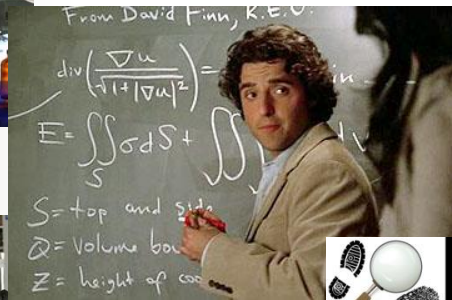
■ stanja energije uzorka u prostoru i vremenu



Wilhelm Ostwald  
(1853-1932)

## ZNANSTVENE TEMELJE ODREDIO-Wilhem Ostwald

MULTIDISCIPLINARNA ZNANOST –ujedinjuje kemiju, fiziku, tehnička područja, matematiku, teorija vjerojatnosti, matematičku statistiku, teoriju sustava, informacijsku teoriju i teoriju mjerenja



PRIMJENA  
Zaštita okoliša  
Klinička analiza  
Ispitivanju materijala  
Osiguravanju kvalitete  
I dr.

## Klasifikacija analitičkih metoda

### Klasične metode

- gravimetrija
- titrimetrija (volumetrija)

### Instrumentalne metode

- spektrometrijske
- elektroanalitičke
- instrumentalne separacijske
- toplinske
- radiokemijske
- ostale

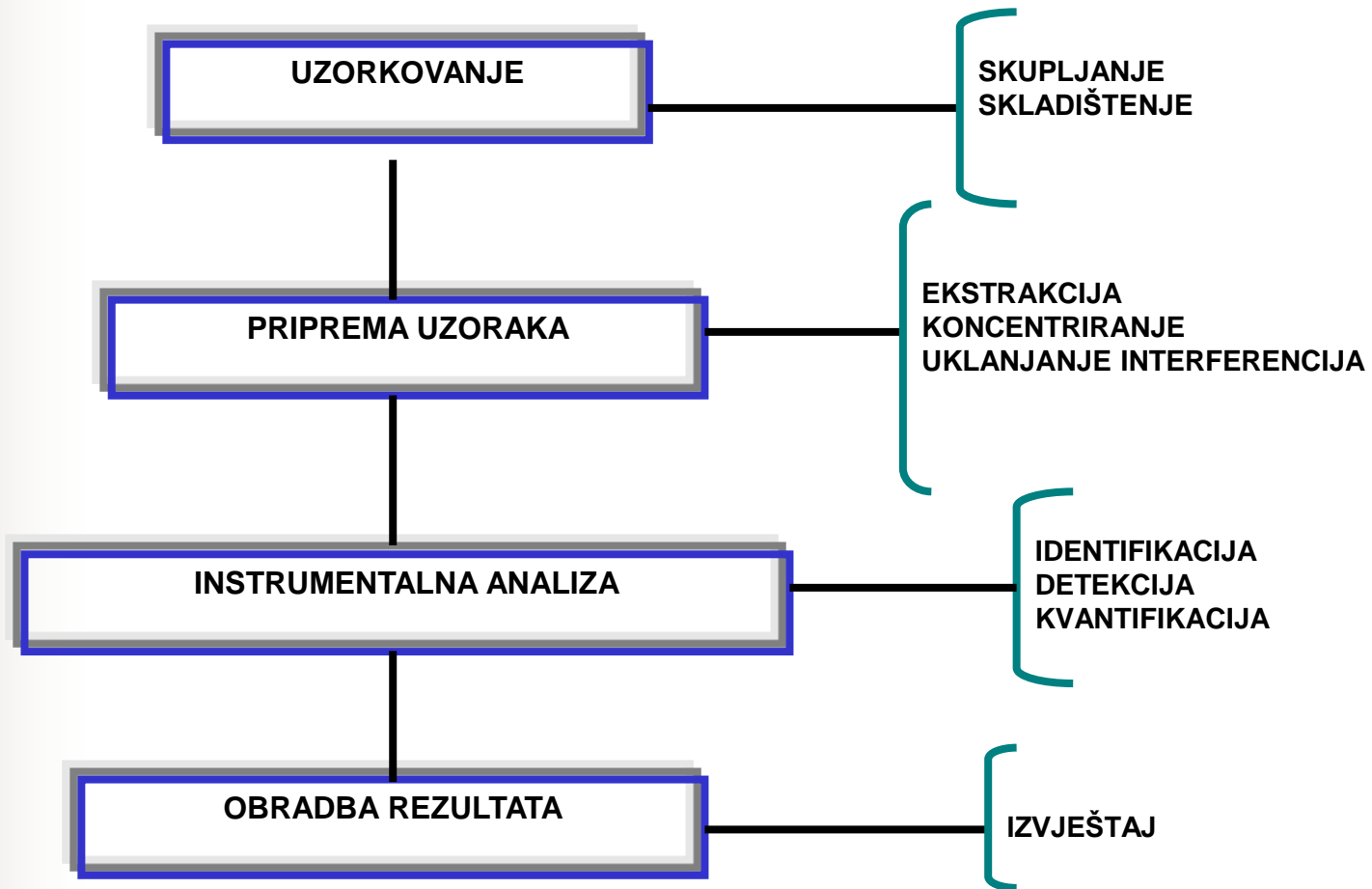
□ Metode u kemijskoj analizi mogu biti:

-**APSOLUTNE**-temelje se na stehiometrijskom odnosu i kemijskoj reakciji



-**USPOREDBENE**-koncentracija analita se uspoređuje s poznatom koncentracijom standarda

## Koraci u analitičkom postupku su:



## Uzorkovanje (izvori pogrešaka)

- onečišćenje primjenjenih alata i posuđa
- vrijeme i učestalost uzorkovanja
- reprezentativnost uzorka
- relevantni broj i količina uzorka
- čuvanje uzoraka



## Priprema uzoraka

- analiza uzoraka bez pripreme uzorka
- djelomično i kompletno raščinjavanje (dekompozicija)
- otapanje uzorka ili ekstrakcija analita
- koncentriranje uzorka (niska koncentracija analita)

## Metode raščinjavanja uzoraka

### Mokro raščinjavanje (otvoreni sustavi)

- kiselo raščinjavanje, mineralne kiseline ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ , zlatotopka-*aqua regia*)
- mikrovalno raščinjavanje (teflonske bombe)
- UV oksidacija
- ultrazvučno raščinjavanje

## Metode raščinjavanja uzoraka

### Mokro i suho raščinjavanje (zatvoreni sustavi)

- klasično zagrijavanje
- raščinjavanje u struji kisika
- taljenje
- dinamički sustavi

## Odabir analitičke metode

### Definiranje problema:

1. Koja točnost i preciznost se traži?
2. Koliko uzorka je na raspolaganju?
3. Koji je raspon koncentracije analita u uzorcima?
4. Koje komponente uzorka će uzrokovati smetnje?
5. Kakva su fizička i kemijska svojstva matice?
6. Koliko uzoraka je potrebno analizirati?

## Ostale karakteristike koje treba uzeti u obzir pri izboru

1. brzina
2. jednostavnost i prikladnost
3. troškovi i instrumentarij na raspolaganju
4. troškovi po jednom uzorku

## *Pri odabiru metode postoje četiri mogućnosti:*

- izabrati standardiziranu metodu
- modificirati postojeću standardiziranu metodu
- uporabiti nestandardiziranu metodu objavljenu u znanstvenoj literaturi
- razviti novu metodu za određenu svrhu

- Bez obzira na to je li riječ o apsolutnim ili usporedbenim metodama, one moraju rezultirati pouzdanom informacijom o prirodi i sastavu analiziranog materijala.
- Ako postojeći mjerni postupak ne odgovara zahtjevima, treba optimizirati one njegove korake koji pridonose korisnosti informacije.
- To se osobito odnosi na planiranje eksperimenta, osiguravanje optimalnih radnih uvjeta, obradbu signala radi boljeg razlučivanja i smanjenja udjela šuma te kemometrijsku obradbu podataka.
- Konačno, ANALITIČAR ne izabire metodu prema instrumentu koji je na raspolaganju nego će odabrati metodu koja je optimalna s obzirom na prethodnu informaciju o uzorku i analitu.

## Područje primjene analitičkih metoda

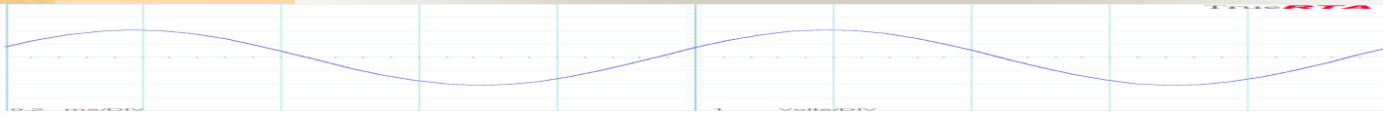
- ograničavajući čimbenik pri izboru optimalne analitičke metode jest **količina uzorka** pogodnog za analizu i očekivani koncentracijski raspon analiziranog materijala
- IUPAC definira tri vrijednosti: raspon mase uzorka  $S$ , koja je jednaka zbroju **mase analita**  $m_x$  i **mase u matici**  $m_y$ :

$$S = m_x + m_y$$

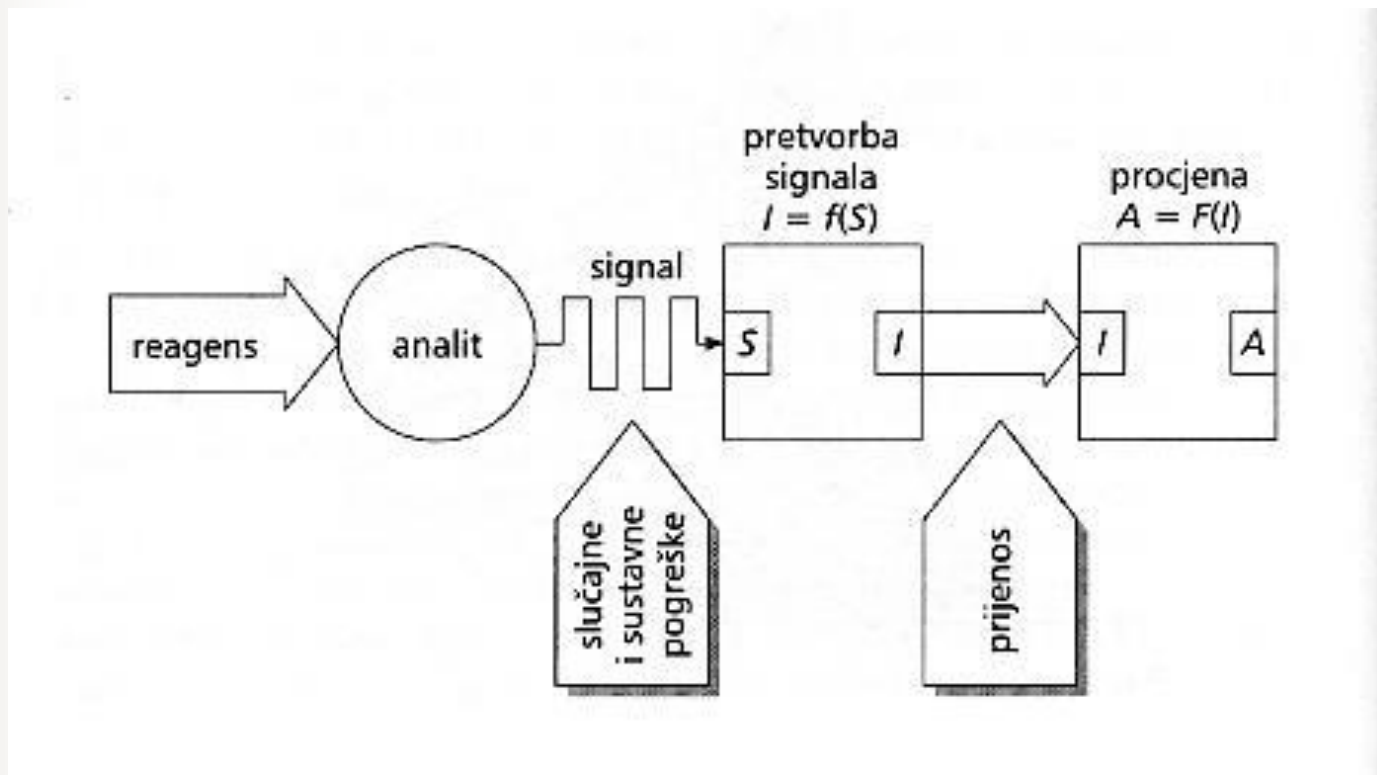
- ovisno o masi uzorka govorimo o makroanalizi, mezoanalizi ili semimikroanalizi, mikroanalizi, submikroanalizi i ultramikroanalizi
- ovisno o udjelu analita u uzorku, govorimo o **glavnom sastojku** (100-10%), o **minornom sastojku** (10-0,1%) i o **tragovima** (<0,1%)
- **tragovi** se dijele na *mikro*, *nano* i *piko* količinu



# Analitički signal



-od analita do informacije-



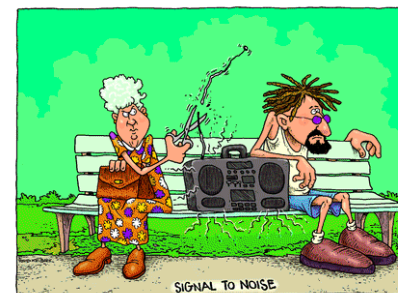
-šum-poremećaj signala prouzročen vanjskim pojavama-

## Za prevođenje analitičkog signala u analitičku informaciju analitički signal mora imati 4 funkcije:

- SINTAKTIČKU-kojom se slijed signala povezuje međusobno ili s nekom fizikalno-kemijskom zakonitošću
- SEMANTIČKU-koja analitičaru pokazuje odnos između signala i ispitivane tvari
- PRAGMATIČNU-koja daje relativan odnos između signala i osobe koja ga tumači
- DENOTACIJSKU-koja omogućuje da se iz signala dobije odgovarajući informacijski sadržaj

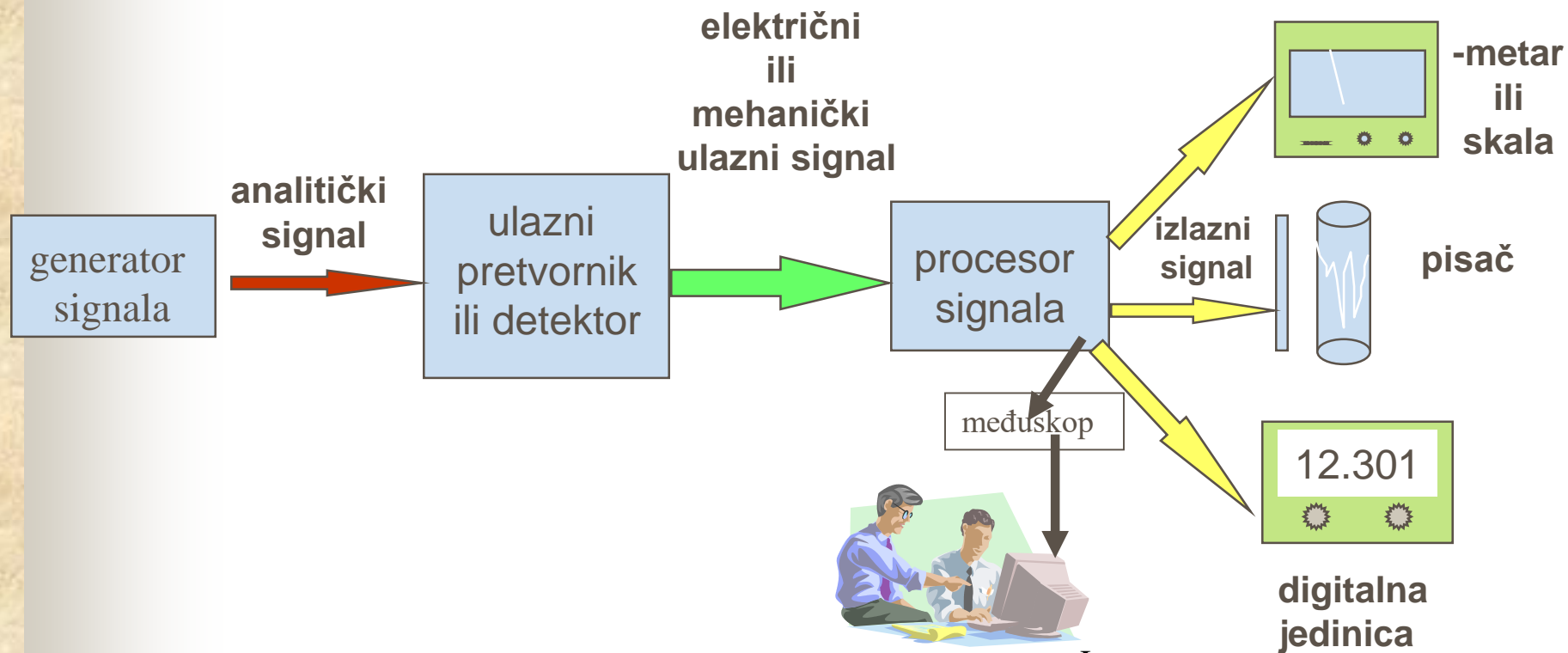
### SIGNAL MOŽE BITI:

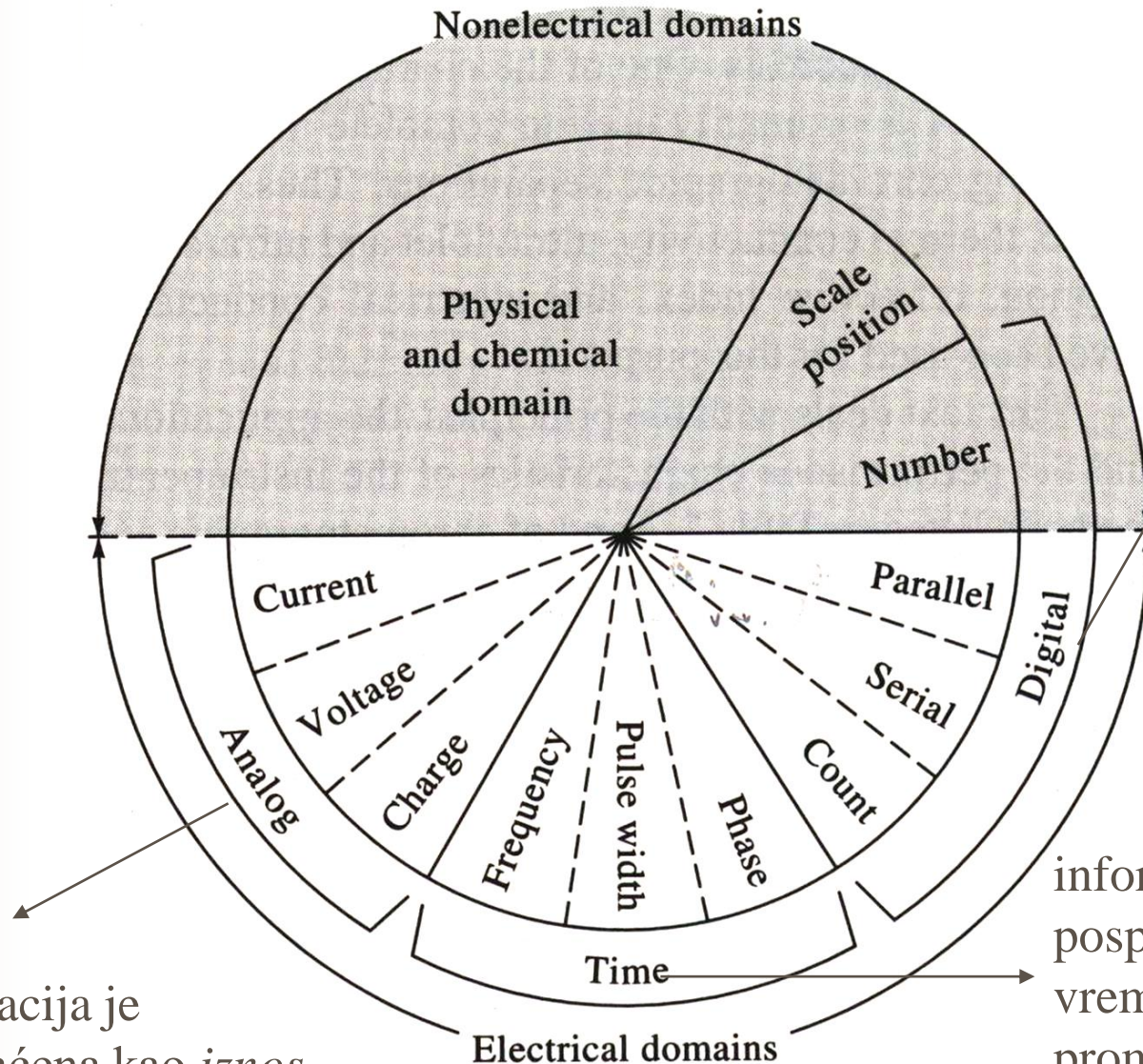
- statičan i dinamičan
- jednodimenzionalan ili dvodimenzionalan
- determinirani ili stokastični ili determinirani i stokastični
- jednovarijantni i multivarijantni



<b>Izvor energije</b>	<b>Signal pobude</b>	<b>uzorak</b>	<b>Signal odziva</b>	<b>Detektor</b>
	zračenje čestica (elektrona, iona)		zračenje nakon interakcije	
	elektromagnetsko zračenje			
	toplinska energija			
	kemijska reakcija		promjena uzorka	
	električna energija			

## Dijelovi tipičnog instrumenta

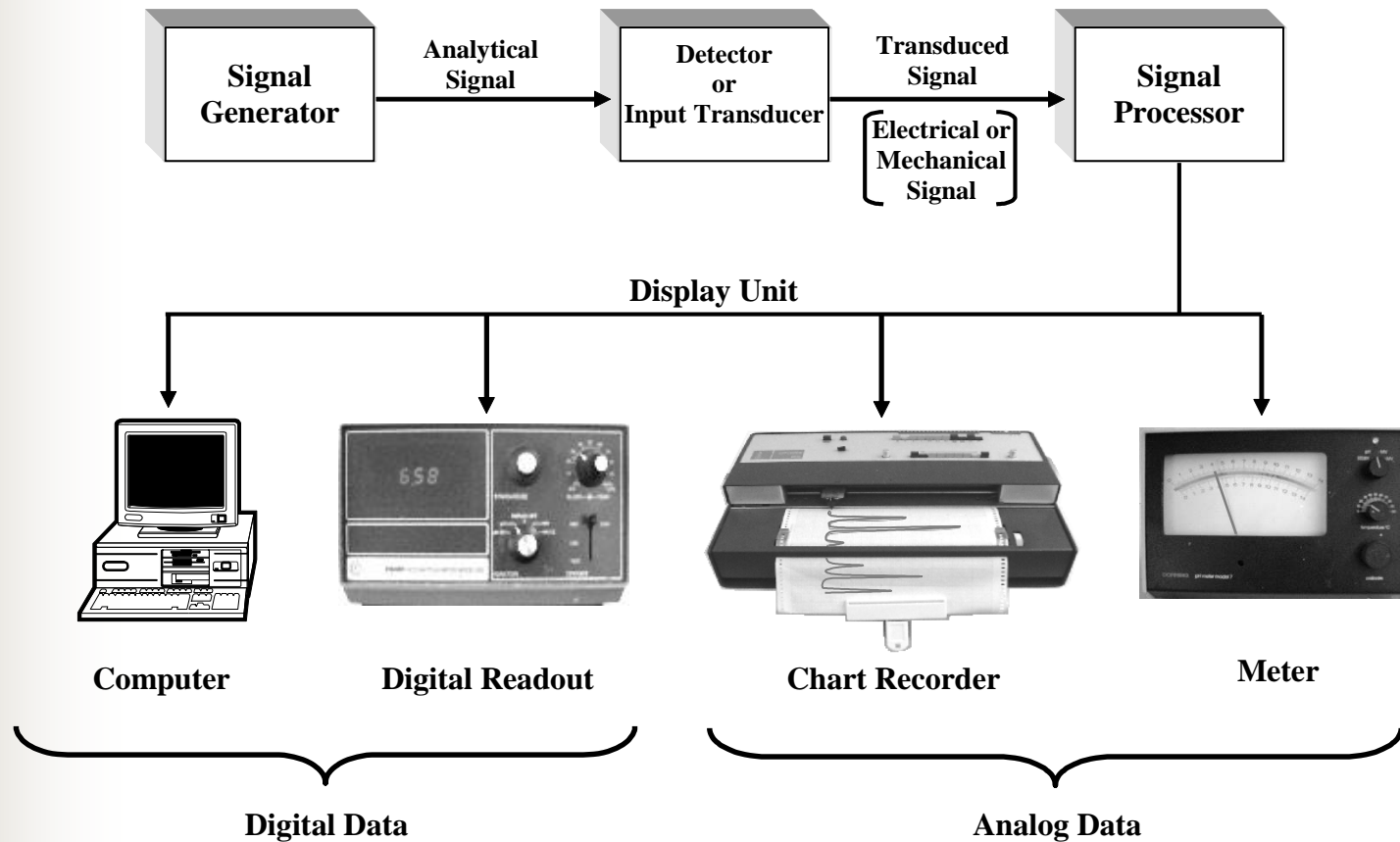




informacija je u jednom od gornja dva oblika

informacija je obuhvaćena kao *iznos* neke električne veličine

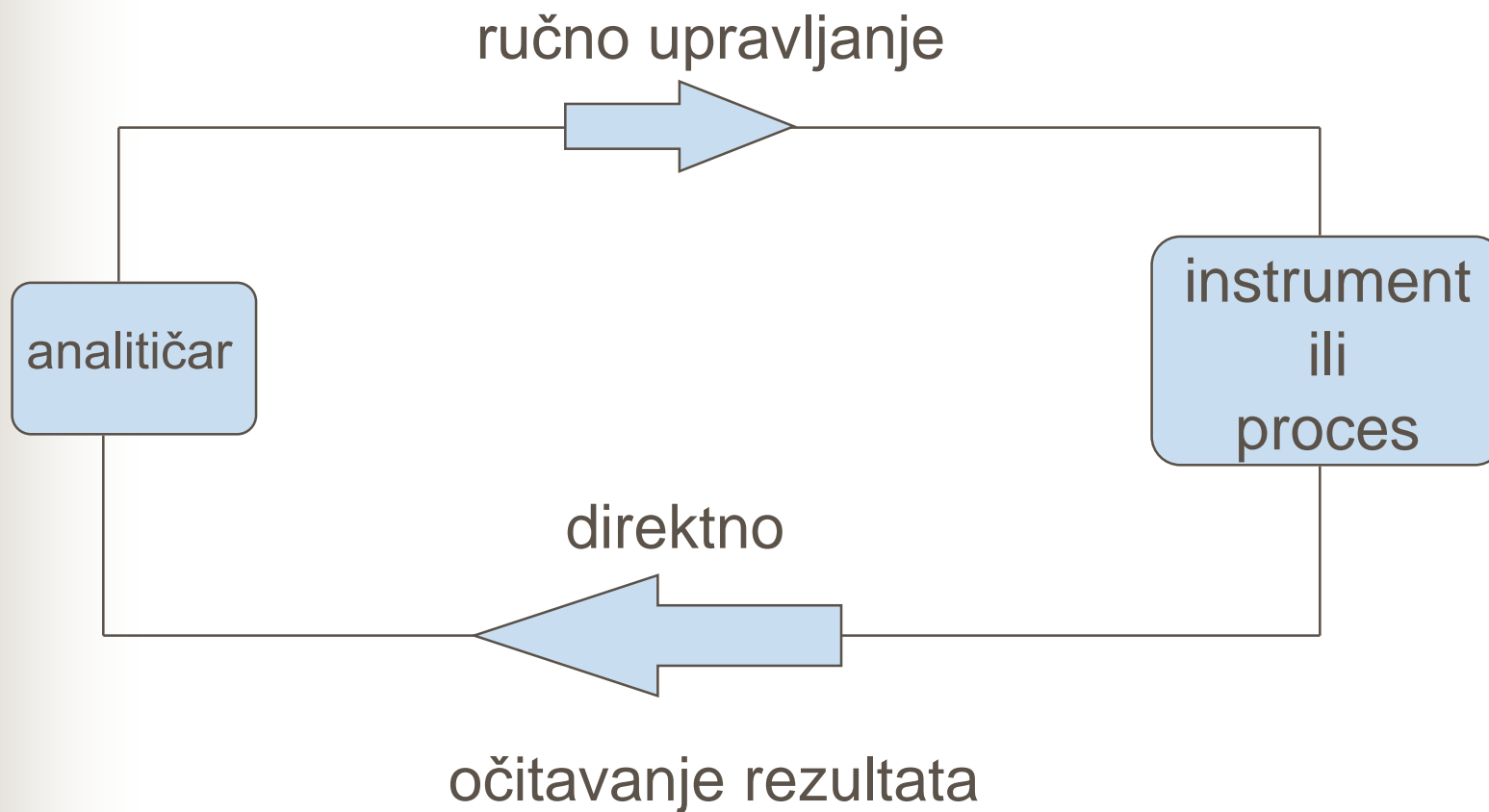
informacija je pospremljena kao vremenska ovisnost promjene signala



# Pet generacija instrumenata 31

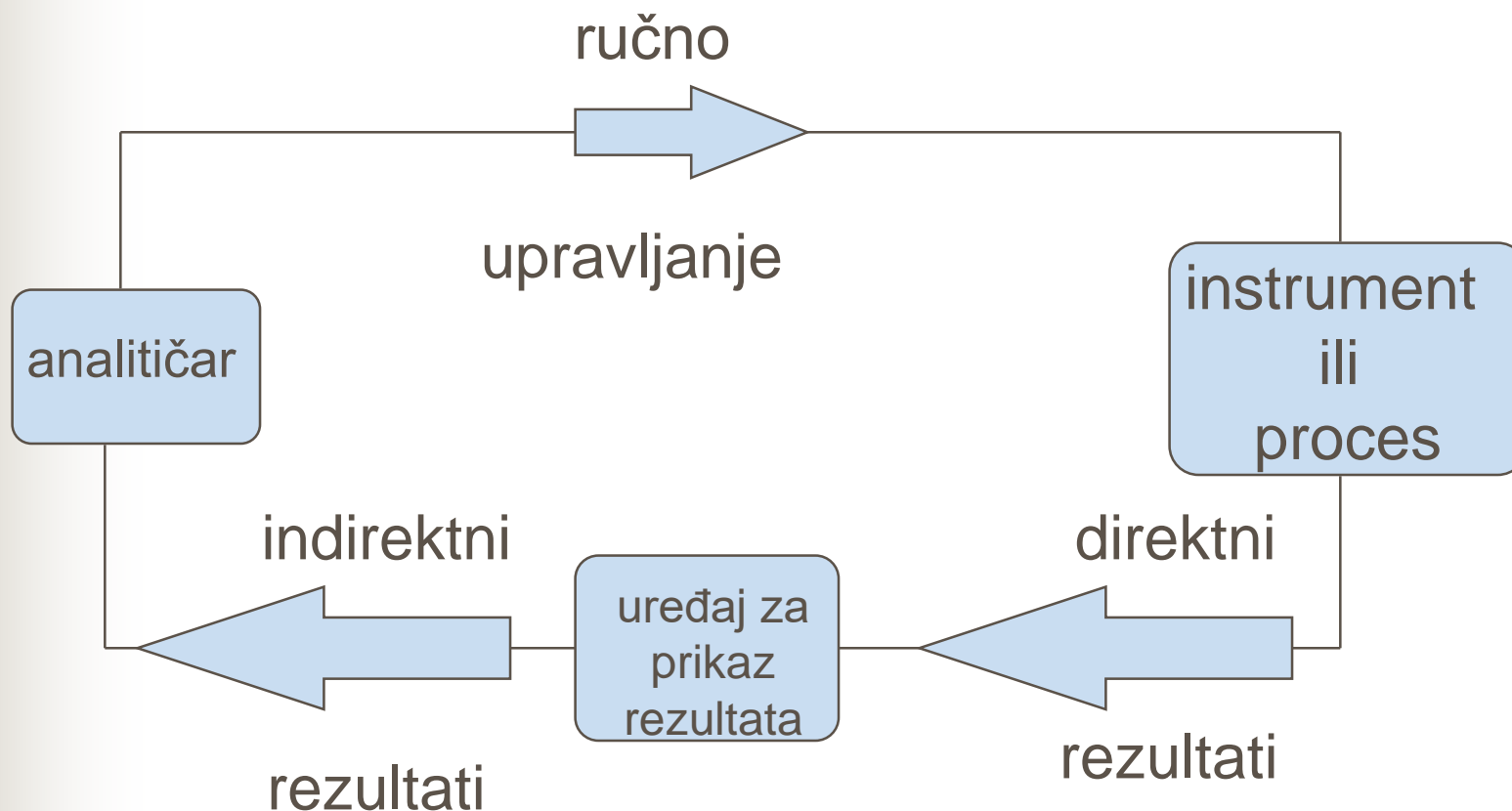
## 1. generacija

-ručna i vizualna interakcija između instrumenta i analitičara,  
npr. birete, mehaničke vage



## 2. generacija

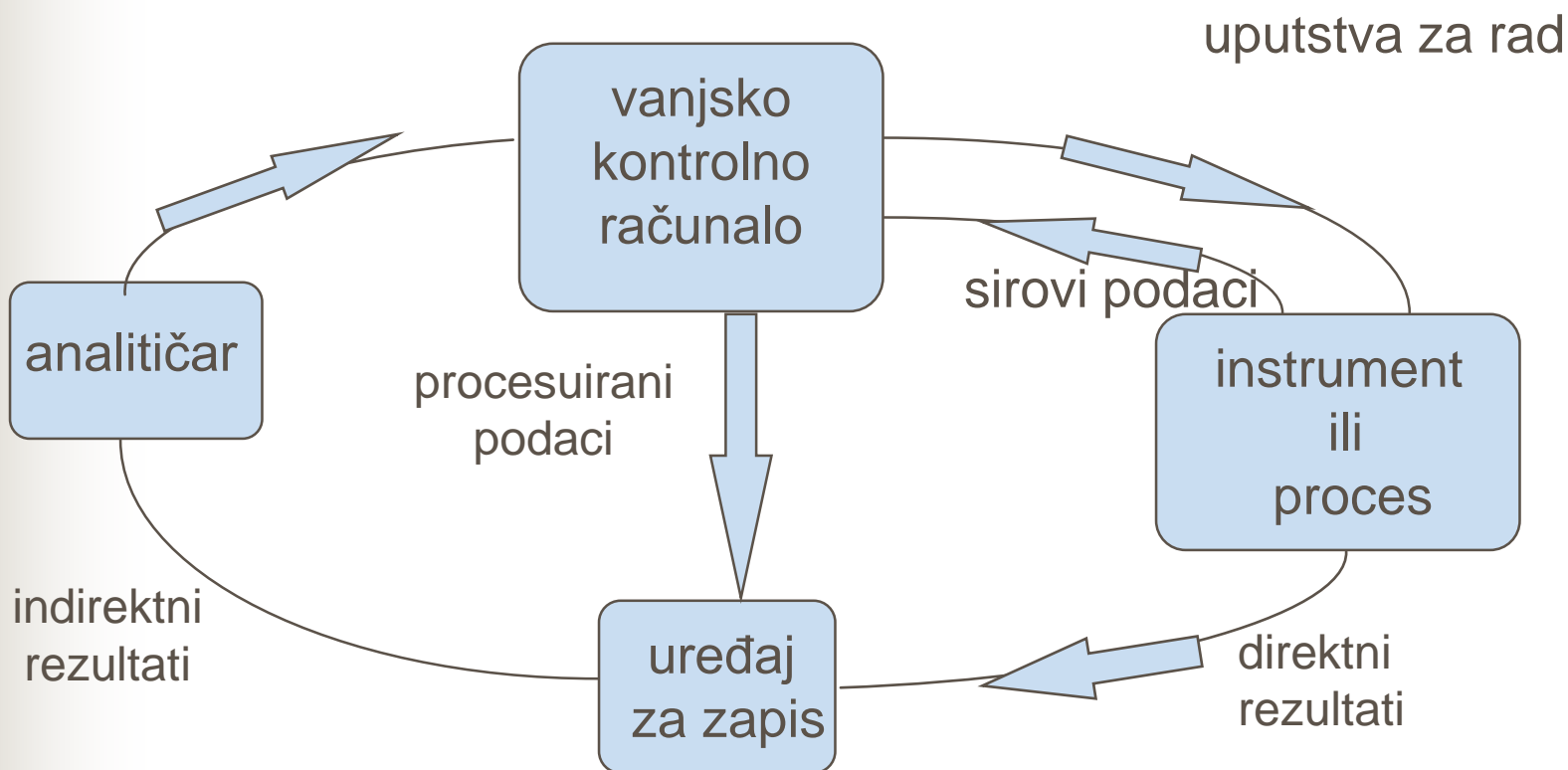
-analitičar upravlja instrumentom preko gumba i prekidača a rezultati su prikazani na analognom -metru ili pisaču, npr. spektrometar, pH-metar





### 3. generacija

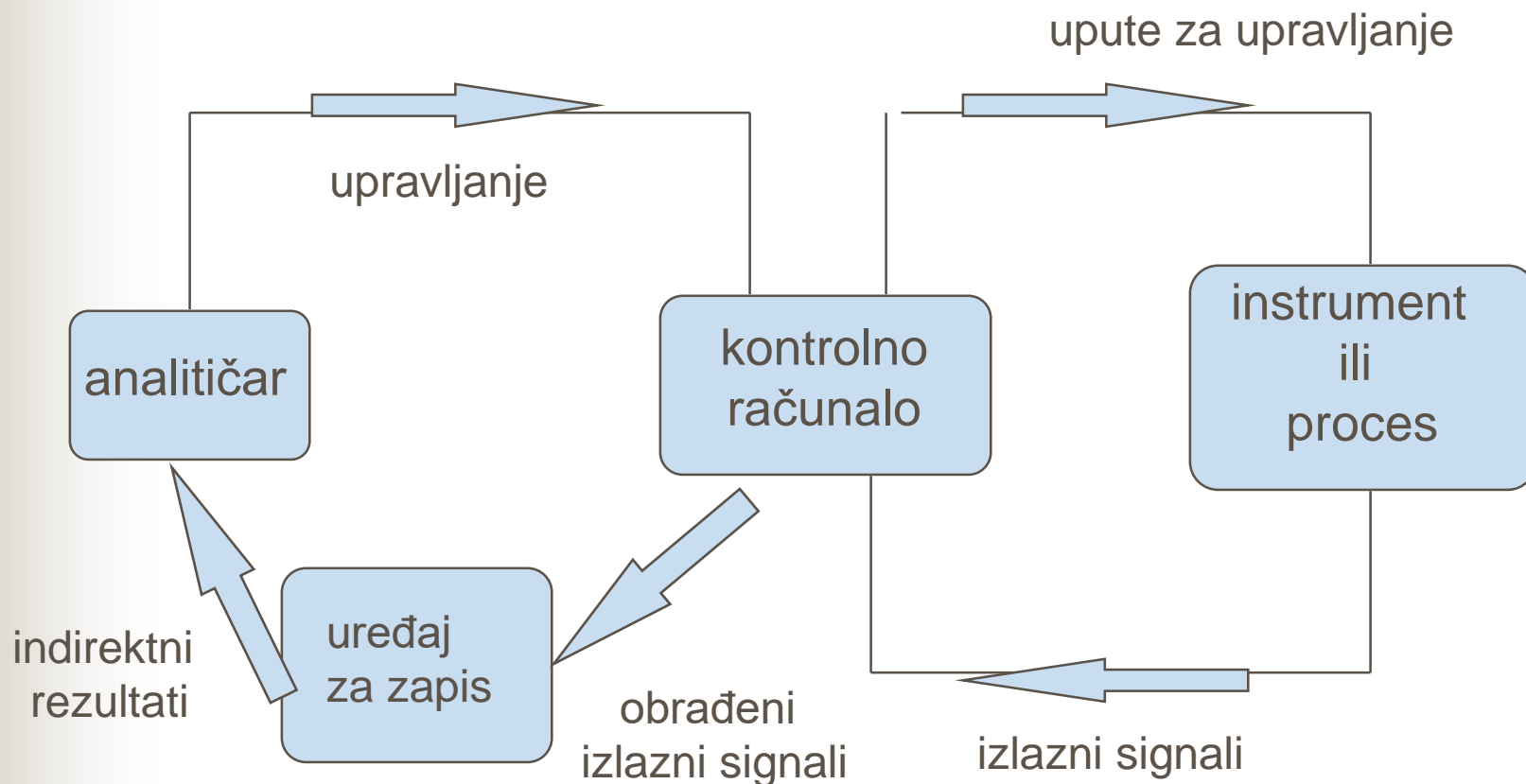
- mikroračunala povezana s postojećim instrumentima za prikaz i obradu podataka,  
npr: osobno računalo povezano sa spektrometrom



## 4. generacija

-minijaturizirana računala kao integralne komponente  
(mikroprocesori)

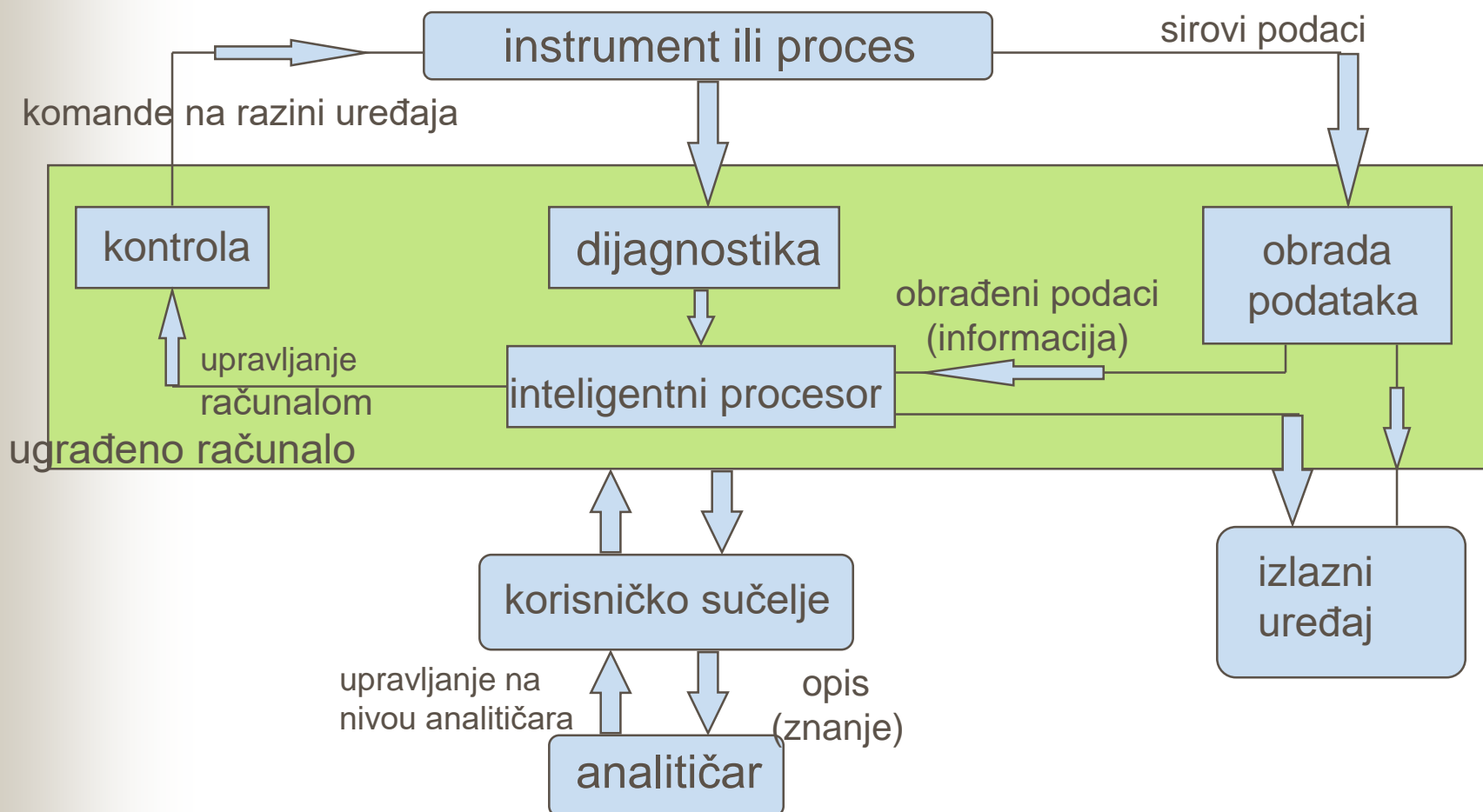
npr: spektrometar Iskra MA 5900, konduktometar Iskra MA



## 5. generacija

-namjenska računala

npr: Waters HPLC, HP 8452As and 8453As UV-Vis spektrometeri,  
Varian HPLC



## Analitički rezultat i analitička informacija

- Analitički rezultat daje informaciju o prosječnom sastavu ispitnog uzorka.
- Analitička informacija govori o cjelini iz koje je uzet ispitni uzorak.



## Nesigurnost analitičke informacije

- Zbog stokastičnog karaktera analitičkog sustava analitička je informacija nesigurna.
- Zadaća je kemijske analize smanjiti tu nesigurnost na prihvatljivu razinu.



## Validacija metodologije

**Validacija se provodi u tri koraka:**

- ✓ Karakterizacija ispitnog postupka
- ✓ Usporedba sa zahtjevima korisnika
- ✓ Izjava o udovoljavanju zahtjevima



## Validacija metode

- preciznost (slučajna pogreška)
- točnost (sustavna pogreška)
- linearnost
- granica određivanja
- granica dokazivanja
- robustnost
- selektivnost i specifičnost
- iskoristivost
- osjetljivost
- stabilnost
- učinak matice

## Kada validirati?

- pri uvođenju nove metode ili modifikaciji postojeće
- nakon svake promjene ili većeg servisa instrumenta
- u određenim vremenskim razdobljima
- za nenormirane metode
- za metode razvijene u vlastitom laboratoriju
- kada se normirana metoda želi primijeniti izvan normiranog područja
- kada se normirana metoda upotrebljava u različitim laboratorijima ili je u istom laboratoriju izvode različiti analitičari različitim instrumentima

## Validacija metode se provodi:

- međulaboratorijskim ispitivanjima
- usporedbom s analizom certificiranog materijala
- usporedbom s validiranom metodom
- usporedbom sa standardnim otopinama i uzorcima
- unutarlaboratorijskim ispitivanjima

***VALIDACIJA MOŽE BITI POTPUNA, AKO SE  
ODREĐUJU SVE IZVEDBENE ZNAČAJKE  
METODE ILI DJELOMIČNA***



## Mjerna nesigurnost (izvori)

- uzorkovanje
- uvjeti čuvanja uzoraka
- čistoća reagensa
- instrumentacija
- uzorak
- obrada rezultata
- operater
- sporedni

Interval pouzdanosti za veliki broj mjerenja:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{n}}$$

Interval pouzdanosti za mali broj mjerenja:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

## Propisi i inicijative

- Workshop on Harmonization of Sampling and Analysis Methods for Heavy Metals, Organic Pollutants and Pathogens in Soil and Sludge, Stresa, Italy (2001.)
- Comparative Evaluation of European Methods for Sampling and Sample Treatment of Soil, European Communities (2001.)

## Statistička obrada podataka – literatura

- M. Kaštelan-Macan, *Kemijska analiza u sustavu kvalitete*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.
- B. Petz, *Osnovne statističke metode za nematematičare*, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, 4. izdanje, Naklada Slap Jastrebarsko, 2002.
- *Internet adresa:*  
<http://odin.chemistry.uakron.edu/analytical/Statistics/>

## KALIBRACIJA ili UMJERAVANJE

-postupak usporedbe mjernog sustava sa standardiziranim sustavom

-svrha kalibracije ili umjeravanja - ukloniti ili smanjiti pogrešku mjernog sustava

-rezultat kalibracijskog postupka:

### 1. **KALIBRACIJSKA ili UMJERNA KRIVULJA ili PRAVAC**

- za jednokomponentne sustave.

### 2. **KALIBRACIJSKA ili UMJERNA POVRŠINA**

- za višekomponentne sustave.

## Analitičke metode:

**Apsolutne** - ne provodi se umjeravanje, temelje se na stehiometrijskom odnosu i kemijskoj reakciji (gravimetrija, titrimetrija, elektrogravimetrija, termogravimetrija, kulometrija)

**Usporedbene metode** – za sve ostale instrumentalne metode provodi se umjeravanje



### Interferencije

- utjecaj instrumenta
- prisutne u standardnoj otopini
- prisutne u nepoznatom uzorku

## ➤ VALIDACIJA:

Izvedbene značajke metode

(točnost, preciznost, linearnost, stabilnost analita i standardnih otopina, selektivnost i specifičnost, učinak matice, granica kvantifikacije, granica dokazivanja, otpornost metode, radno područje, osjetljivost metode, iskoristivost)

Izvedbene značajke instrumentalnih metoda

(- za kvalitetu kalibracijskog ili umjernog postupka - **selektivnost, osjetljivost, preciznost, granica kvantifikacije**)

## Selektivnost - SEL

- omjer signala koji potječe od analita  $r''$  i ukupnog odziva  $r$

$$SEL = r'' / r$$

(bezdimenzijska veličina s vrijednostima od 0 – 1)

## Osjetljivost - $b$

- promjena odziva instrumenta s promjenom koncentracije analita

$$b = Dr / Dc$$

(nagib regresijskog pravca)

## Preciznost instrumenta

- vezuje se uz omjer signala i šuma

$$\text{signal} / \text{šum} = r / s_r$$

$r$  – signal analita,  $s_r$  – standardno odstupanje ponovljenih mjerenja

## Preciznost analize

- definira se kao minimalna razlika između dviju koncentracija koja se može razlikovati od učinka slučajne instrumentalne pogreške:

- granica detekcije – najmanja moguća koncentracija analita koja se može detektirati ali ne i kvantitativno odrediti
- granica kvantifikacije - najmanja moguća koncentracija analita koja se može odrediti uz dopuštenu pogrešku



## **KALIBRACIJSKI ili UMJERNI POSTUPCI**

1. METODA VANJSKOG STANDARDA
2. METODA STANDARDNOG DODATKA
3. METODA UNUTARNJEG STANDARDA

## 1. METODA VANJSKOG STANDARDA

- utjecaj matice zanemariv i ne ovisi o koncentraciji analita
- nužna je stabilnost instrumenata

### Kalibracijski ili umjerni ili baždarni dijagram

- pripremi se niz standardnih otopina i očita odziv instrumenta ovisno o njihovoj koncentraciji
  - priprema standardnih otopina – sustavna pogreška (analitičar, instrument)
  - standardne otopine moraju pokrivati cijelo koncentracijsko područje
- **primjer:** kod spektrofometrijskih mjerenja kao odziv instrumenta očitava se apsorbancija-linearna ovisnost koncentracije o apsorbanciji (Lambert-Beer)

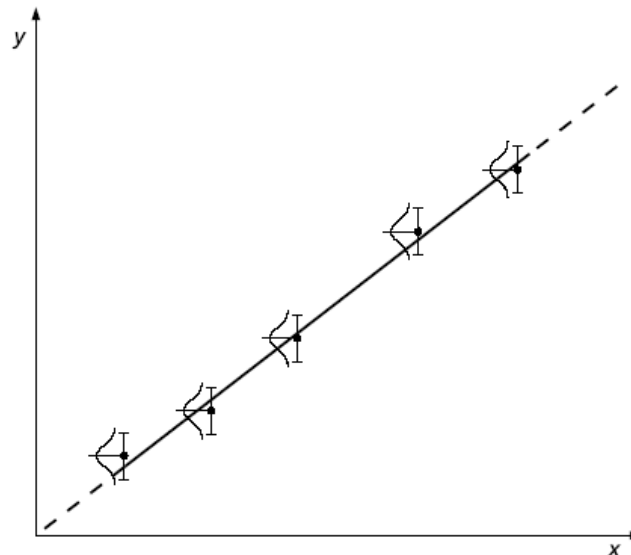
$$\log I_0 / I = A = \varepsilon \cdot c \cdot b$$

- nije uvijek pravac i nije ga dobro proizvoljno povlačiti između dobivenih točaka

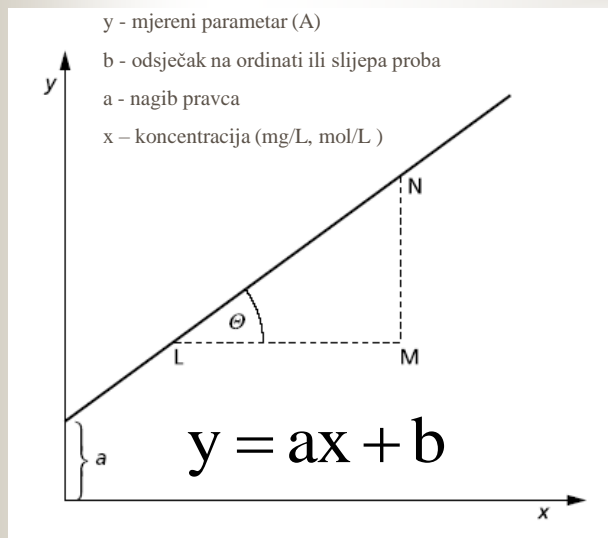
## ZAŠTO?

- očitavanje apsorbancije s tri značajne znamenke što je grafički nemoguće prenijeti na ograničeni prostor baždarnog dijagrama
- rasipanje instrumentalnih odziva oko pravca (očitan signal je samo jedan od mogućih odziva instrumenta za mjerenu koncentraciju)
- jednadžbu pravca izračunati linearnom regresijom tj. metodom najmanjih kvadrata

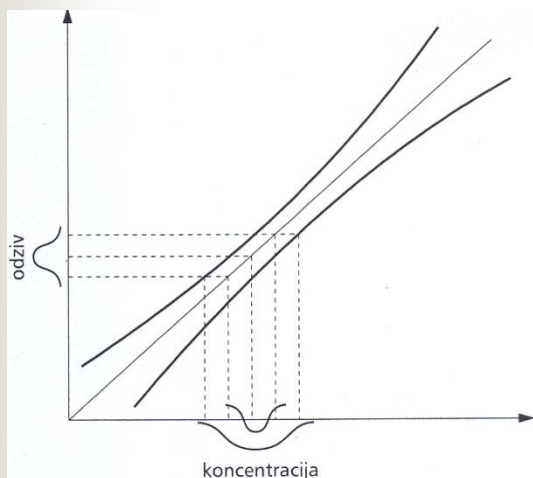
Normalna razdioba mogućih odziva instrumenta za svaku mjerenu koncentraciju



## Linearna ovisnost analita i odziva instrumenta



Baždarni pravac koji ne prolazi kroz ishodište



Mjerna nesigurnost oko regresijskog pravca

- slijepa proba** – odziv instrumenta kada nije prisutan analit u uzorku
- odsječak na ordinati može biti pozitivan, negativan ili jednak ničtici
- sustavna pogreška ako nakon oduzimanja slijepe vrijednosti ostaje i dalje odsječak na ordinati
- ako nema sustavne pogreške  $y = ax$

- izračunamo **standardno odstupanje** u svakoj točki
- slučajna pogreška najmanja u sredini (**interval pouzdanosti**)
- povećanje broja kalibracijskih točaka (ne više od 6)
- više od jedanput mjeriti svaku koncentraciju
- **regresijska analiza** - statistička metoda određivanja jednadžbe koja najbolje pokazuje mjerne podatke
- **optimalni uvjeti** – jednadžba dobro pokazuje odnos ulaznih i izlaznih veličina

## SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE ŽELJEZA

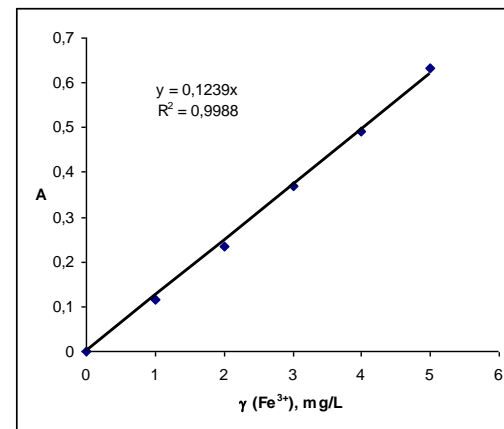
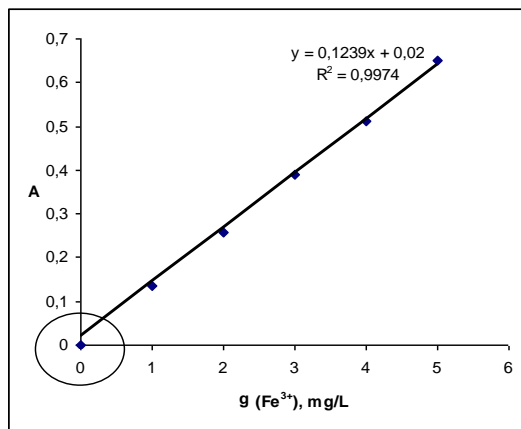
$\gamma$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) = 10 mg/L (standardna otopina)

Koncentracijsko područje 0 - 5 mg/L

A (slijepe probe) = 0,020

Vrijednosti apsorbancija za određene početne koncentracije standardnih otopina  $\text{Fe}^{3+}$ -iona

V( $\text{Fe}^{3+}$ ), mL	$\gamma$ ( $\text{Fe}^{3+}$ ), mg/L	Apsorbancija			
		A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A( sr.)
2,5	1	0,136	0,137	0,136	0,136
5,0	2	0,256	0,255	0,257	0,256
7,5	3	0,389	0,389	0,389	0,389
10,0	4	0,511	0,510	0,511	0,511
12,5	5	0,651	0,651	0,650	0,651



Baždarni dijagrami za standardne otopine  $\text{Fe}^{3+}$ -iona

## 2. METODA STANDARDNOG DODATKA

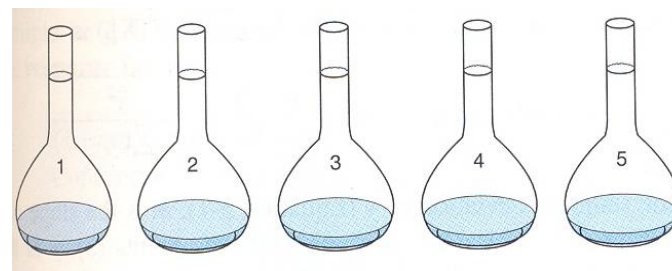
- kalibracija i mjerenje unutar iste matice
- upotrebljava se kada je utjecaj matice na određivanje analita znatan
- smanjuje se pogreška od interferencija jer se standard i analit nalaze u istoj matici
- koncentracije analita u uzorku vrlo blizu granice kvantifikacije

## ODREĐIVANJE $\text{Cd}^{2+}$ ATOMSKOM APSORPCIJSKOM SPEKTROMETRIJOM (AAS)

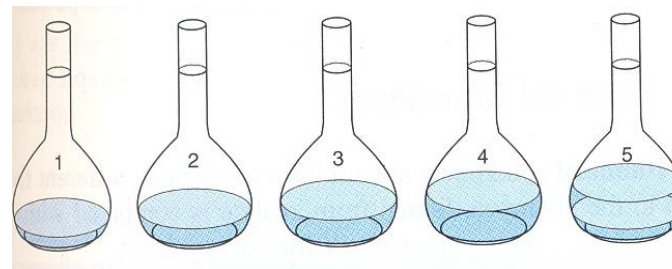
$\gamma(\text{Cd}^{2+}) = 10 \text{ mg/L}$  (standardna otopina, SO)

### Priprema otopina:

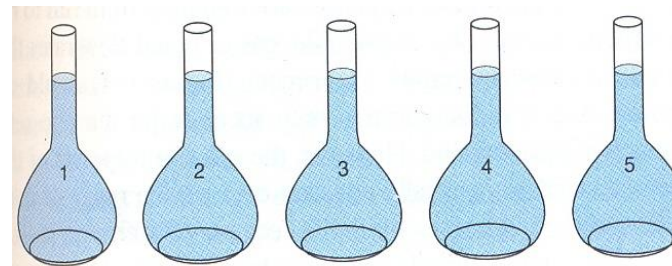
1. u svaku tikvicu staviti isti alikvot analita



2. dodati određeni alikvot standardne otopine kadmija



3. nadopuniti tikvice do oznake otapalom ( $\text{H}_2\text{O}$ )

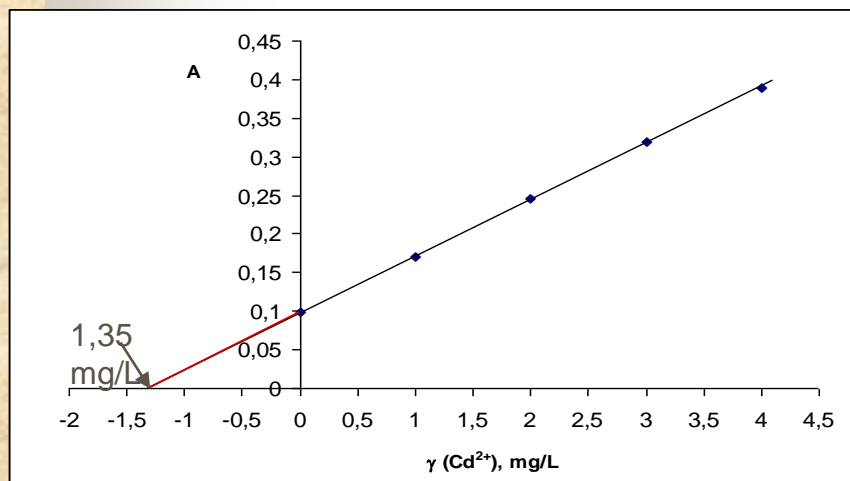


Vrijednosti volumena, koncentracija i apsorbancija za određivanje kadmija AAS-om

V (uzorka) mL	V(SO) mL	V (ukupni) mL	$\gamma$ (SO) mg/L	A
5	0	50	0	0,099
5	5	50	1	0,171
5	10	50	2	0,245
5	15	50	3	0,319
5	20	50	4	0,389

$$\gamma = \gamma(\text{SO}) \cdot V(\text{SO}) / V(\text{ukupni})$$

$$\gamma_1 = 10 \text{ mg/L} \cdot 5 \text{ mL} / 50 \text{ mL} \Rightarrow \gamma_1 = 1 \text{ mg/L}$$



Grafičko određivanje koncentracije kadmija u nepoznatom uzorku

$$1,35 \text{ mg/L} \cdot 50,0 / 5,00 = 13,5 \text{ mg/L}$$

Baždarni dijagram za kadmij dobiven metodom standardnog dodatka



Metodom standardnog dodatka iz sličnosti trokuta moguće je izračunati koncentraciju analita u nepoznatom uzorku:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{A}{\gamma} = \frac{A_1}{\gamma + \gamma_1} = \frac{A_2}{\gamma + \gamma_2}$$

$$\gamma' = \frac{\gamma_1 \times A}{A_1 - A} \quad \gamma'' = \frac{\gamma_2 \times A}{A_2 - A} \quad \bar{\gamma} = \frac{\gamma' + \gamma''}{2}$$

$\gamma'$  i  $\gamma''$  = masene koncentracije analita nepoznate otopine uzorka iz dva mjerenja

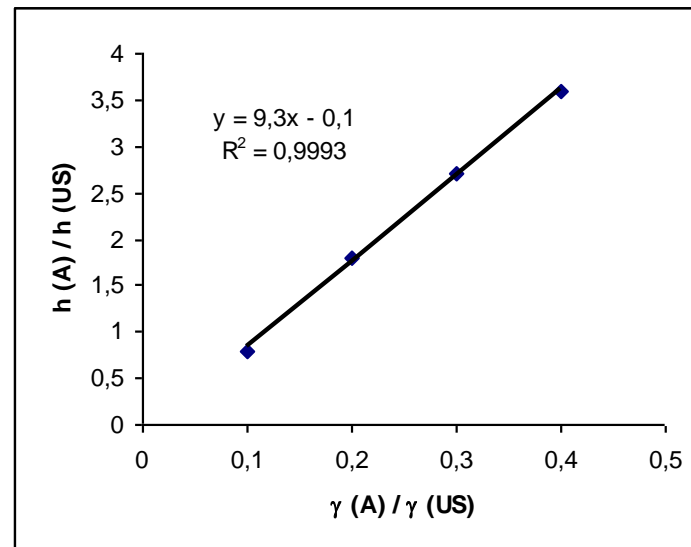
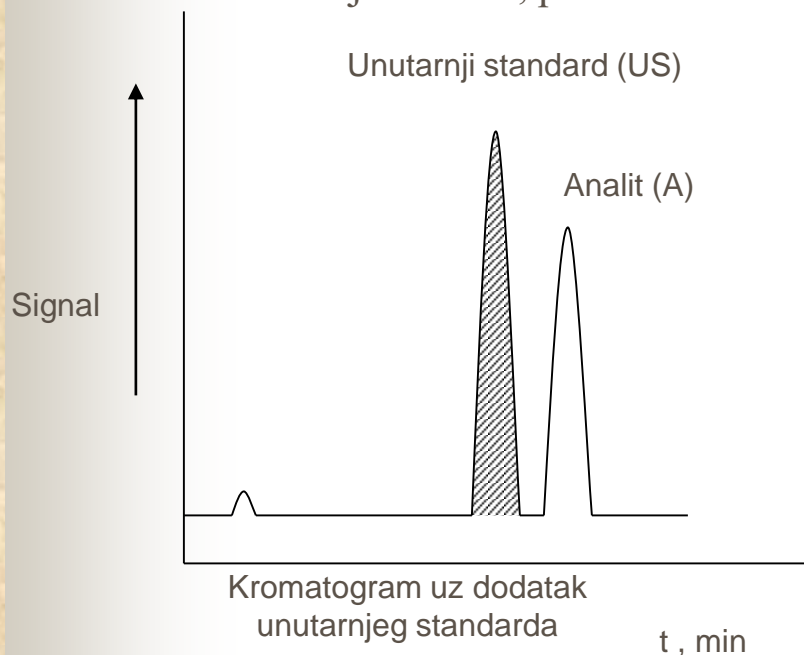
$\bar{\gamma}$

= masena koncentracija analita u nepoznatom uzorku  
(srednja vrijednost dva mjerenja uz standardni dodatak)

### 3. METODA UNUTARNJEG STANDARDA

- **Unutarnji standard** – tvar dodana uzorku, slijepoj probi i standardnim otopinama
  - koncentracija unutarnjeg standarda je konstantna i poznata
  - vrijednost signala koji odgovara unutarnjem standardu je poznata
- **Korištenje metode** – osjetljivost instrumentalne metode promjenljiva s vremenom
  - znatan utjecaj matice na signal analita
  - gubitak uzorka za vrijeme određivanja
  - nestabilnog rada instrumenta(kromatografija, emisijska spektrometrija, rendgenska difrakcija)

- signal unutarnjeg standarda (US) mjeri se zajedno sa signalom analita (A)
- površine ispod krivulje za analit i unutarnji standard proporcionalne su koncentraciji
- iste koncentracije A i US , površine različite



**Omjer odziva F** – odnos površina ispod krivulja za iste koncentracije A i US.

$$F = \text{signal A} / \text{signal US}$$

za različite koncentracije

$$\text{signal A} / \text{signal US} = F \cdot [A] / [US]$$

**Omjer odziva F je nagib pravca i daje osjetljivost postupka!!!**

Materijali za predavanja i vježbe te sve potrebne obavijesti nalazit će se na adresi:



**<http://www.fkit.unizg.hr>**  
Karakterizacija materijala