

30/9/19

Εννοχώνει ΤΕΧΝΙΚΕΙ ΑΝΑΛΥΣΕΙ

- + μικρή χρονική αναλυση
- + μικρή ποσότητα δείγματος
- ΤΑ ΕΙΣΕΧΟΣ ΒΑΛΧΑΡΑΙ ΜΕ 1 ΣΤΑΘΕΙΑ

- ΚΟΣΤΟΣ
- ΕΞΕΙΔ. ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ
- ΠΙΣΤΟΤ. ΑΝΘΙΣ
- ΣΠΑΣΤ. ΧΥΛΩΒΕΙΣ ΦΥΣΙΚΩΣ

ΜΗ ΚΑΤΑΣΤΡΕΠΤΙΚΕΣ (ΑΡΧΑΙΟΜΕΤΡΙΑ)

ΓΙΑ ΣΤΑΘΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ (ΜΕΓ. ΑΞΙΑ)

ΙΑΤΡΙΚΗ (ΕΡΕΥΝΑ)

ΤΩΙΚΟΛΟΓΙΟΙ, ΙΑΤΡΟΔΙΚΑΒΙΟΤΙΚΗ (ΒΥΘΕΡΙΩΝ ΧΥΜΑΤΟΣ)

► ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

ΔΕΙΓΜΑ (ΦΥΣ. ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ)

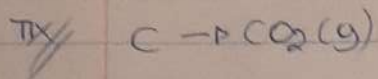
ΟΡΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΕΩΣ (ΒΥΘΕΝΤΡΩΒΕΙ)

ΤΑ ΓΙΑ ΜΗ ΚΑΤΑΣΤΡΕΠΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟ ΟΧΙ ΔΙΑΔΙΣΤΟΜΑΙΝ

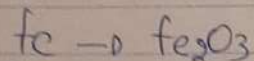
ΜΠΟΡΕΙ ΠΕΡΙΩΣ ΟΠΟ 1 ΝΑ ΠΙΛΥΡΕΙ

Η ΝΟΙ ΥΠΑΡΧΕΙ ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΘΟΔΩΣ

$$n = \frac{b}{b_0} = \frac{b}{b_0} \left(\frac{b_0}{b} \right) = -\frac{b_0}{b^2} \cdot \frac{db}{dt}$$



$$A_{\text{rO}} : 16$$



$$A_{\text{rFe}} : 55,8$$

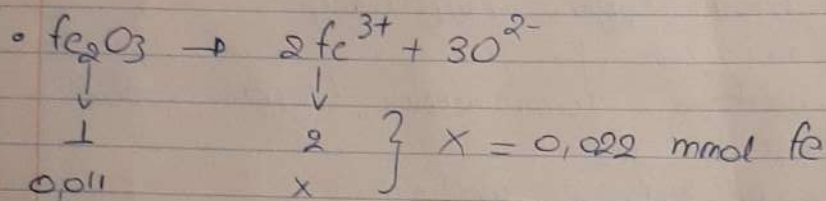
Fe 610 adx 84,4%

30 mg 84,4% (variedades + Fe)

94 % anhidra

$$\text{Apda} \quad 30 - \frac{94}{100} 30 = 1,8 \text{ mg Fe}_2\text{O}_3$$

$$n = \frac{m}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{1,8}{2 \cdot 55,8 + 3 \cdot 16} = 0,011 \text{ mmol}$$



$$\text{Apda} \quad m_{\text{Fe}} = n \cdot A_{\text{r}} = 0,022 \times 55,8 = 1,25 \text{ mg}$$

Onde 610 30 mg 84,4% exw 1,25 mg

$$y = 4,2 \%$$

Tun. anclion

$$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

07/10/19

Την ακολουθία

$$\sigma = \frac{S}{\sqrt{N}}$$

x_1, N, σ : Την ακολουθία

• πολλά μεγέθη \rightarrow Μπορώ \rightarrow \downarrow εφάρμο

Διοστυκία επιτοκισμού (μ)

$$\mu = \bar{x} \pm t \cdot \frac{S}{\sqrt{N}} \quad \text{ή} \quad |\mu - \bar{x}| = t \cdot \frac{S}{\sqrt{N}}$$

t : παραγοντάς κατανομής t student (από πίνακες)

~~Πχ~~ Προσδιορισμός Pb σε 5 δείγματα από νέες παλινδισίες
21,56 27,25 25,53 24,99 24,43 ppm

$$\bar{x} = 24,75 \text{ ppm}$$

$$S_{td} = 2,07 \text{ ppm}$$

$n = N - 1 = 5 - 1 = 4$ Βαθμοί ελευθερίας από από
πίνακα παίρνω το 95% **Εχω** $t = 2,776$

$$\text{αποτε} \quad \mu = \bar{x} \pm t \cdot \frac{S}{\sqrt{N}} = \frac{2,776 \cdot 2,07}{\sqrt{5}} = 2,55$$

$$\begin{array}{r} \text{από} \quad 24,75 \quad 24,75 \\ \quad \quad - 2,55 \quad \quad 2,55 \\ \quad \quad \hline \quad \quad 22,2 \quad \quad 27,3 \end{array}$$

Οταν $t_{\text{exp}} < t_{\text{πίνακα}} \Rightarrow$ δεν υπάρχει ευθεία εφάρμο

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

ΤΕΧΝΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Φασματομετρία

Αναλυτής: το προσδιοριζόμενο ευστατικό σε 1 αναλυτή

- Το δείγμα αναλύεται
η ουσία προσδιορίζεται

Λευκό/Τυφλό δείγμα: περιέχει όλα τα ευστατικά του δείγματος
εκτός αυτών που πρόκειται να προσδιοριστεί
το αφαιρώ από το δείγμα

Λευκό μέσο: δεν περιέχει τον αναλυτή

Χημική Αναλυτική

- Τι θέλω να μετρήσω;
- Σε ποια κατάσταση είναι (αερίο, υγρό)
- ποια μέθοδο
- ποιες οι απαιτήσεις μου από την αναλυτική (ppm, ppb)

πχ/ Αναλυτικό δείγματος ελέγχος ακείδας με ανακτική
αγνωστο 3,60 μg/g Pb

αγνωστο + 1,80 μg/g Pb → 5,31 μg Pb/g δείγματος

$$\text{recovery: } \frac{5,31 - 3,60}{1,80} = \frac{1,71}{1,80} \times 100$$

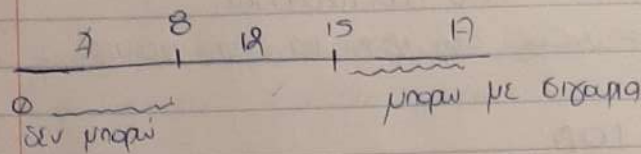
$$\frac{C_{\text{ειμB δείγμα}} - C_{\text{μειB δείγμα}}}{C_{\text{προστίθ}}} \times 100$$

14/10/2019

Οριο ανίχνευσης
ποσοτικοί (συγκεντρώει) που μπορεί είναι

$$X_1 = x_b + k \cdot s_b \quad k=3$$

$$x_q = x_b + 10 s_b$$



Οριο ανίχνευσης - ποσοτικοποιήσεις

- Σημά στο οριο ανίχνευσης
 $\bar{x} + 3 \cdot s$ ή $\bar{x} + 3.3 \cdot s \rightarrow$ μονάδες σήματος

μετρήσιμη
σήματος
λευκού

↓
των αποκλίσεων του σήματος λευκού

$$LOD = \frac{\text{σήμα στο οριο ανίχνευσης}}{\text{κλίση}} \quad LOD = \frac{\text{σήμα στο οριο ποσοτ. κλίση}}$$

- Σημά στο οριο ποσοτικοποιήσεων
 $\bar{x} + 10 \cdot s$ (μονάδες συγκέντρωσης)

Σ των αποκλίσεων \rightarrow λευκών δειγμάτων
 \rightarrow δειγμάτων που χαμηλότερης συγκέντρωσης (πλάτος του LOD)

- Επίσης ως S μπορούν να χρησιμοποιηθούν
 - των αποκλίσεων σταθ. ορίων καμπύλης αναφοράς
 - $\Sigma y_{ref} = a \pm S_a + (b \pm S_b) \cdot c$

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \Rightarrow SD = \dots \text{ των αποκλίσεων σήματος λευκού}$$

- σήμα στο οριο ανίχνευσης = $\bar{x} + 3 \cdot s$ ή $\bar{x} + 3.3 \cdot s$
-/+ ποσοτ. = $\bar{x} + 10 \cdot s$

$$\frac{10}{n} \cdot \frac{10}{\sigma} \cdot \frac{10}{6} \cdot \frac{10}{6} = \frac{10}{6.2}$$

Όριο ανίχνευσης (πρωτοειδί συγκεντρώσι) → ποιοτικό αποτέλεσμα (συναρτά 4 μτ αβία)

$$LOD = \frac{3 \cdot 5}{\text{κλίση καμπύλης αναφοράς}} \quad \text{ή} \quad \frac{3,3 \cdot 5}{\text{κλίση}}$$

Όριο ποσοτικοποίησης

$$LOQ = \frac{10 \cdot 5}{\text{κλίση}} \leftarrow \text{όριο ποσοτικοποίησης}$$

κατω από το LOQ δεν μπορεί να πάρω νούμερο

Αρα

$$LOQ = 3 \cdot LOD$$

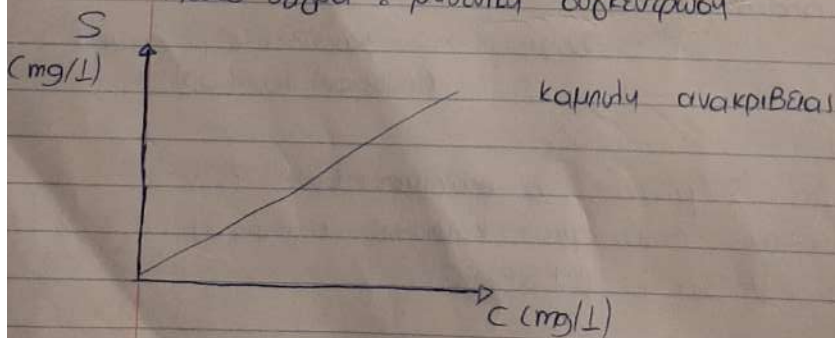
$$LOQ = 3,3 \cdot LOD$$

Ασκήσι 3

| α/α | Συγκεντρώσι (mg/L) | SD (mg/L) τυπ. αποκλίσι |
|-----|--------------------|----------------------------|
| 1 | 22,4 | 4,2 |
| 2 | 53,4 | 5,8 |
| 3 | 134 | 9,8 |
| 4 | 178 | 12,0 |

LOD, LOQ ?

Λευκά δείγμα : μηδενική συγκεντρώσι



Ελάχιστη τετραγωνισ

$$S = 0,050 \cdot C + 3,1013 \quad (R^2 = 1)$$

- Βοταμμε σαν $C=0$ (για λευκό δείγμα)
έχω $S=3,1013 \text{ mg/L}$

- άρα $LOD = 3 \cdot 3,1013 = 9,3 \text{ mg/L}$
ή $3,3 \cdot 3,1013 = 10 \text{ mg/L}$
και $LOQ = 10 \cdot 3,1013 = 31 \text{ mg/L}$

- Καμπύλη ανακρίβειας (σχέση που συνδέει την ονομαστική με ευρεθείσα)
σε ευθεία που δεν μπορεί να έχω λευκό δείγμα

• Άσκηση 4

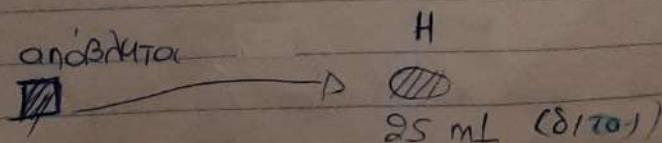
Τοι οποία ανιχν. με την τεχνική ICP-OES σε 1 δ. δ/μα
είναι $40 \mu\text{g/L}$ για το Se, As και $4 \mu\text{g/L}$ για Zn, Fe
Δείγμα στερ. ανόργανων χυμώθηκε με 10 mL μαγματος
 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ και το δ/μα μεταφέρθηκε σε ογκομετρική
φιάλη των (25 mL) σαν αραιώθηκε με νερό μέχρι τη χάραξη
πριν τον προσ. με ICP-OES. Το έργοσι έδωσε τα παρακάτω
αποτελέσματα (μg ιχνοστοιχείου / g ανόργανων)

| | | | |
|----|----------------------|----|----------------------|
| Zn | 1 $\mu\text{g/g}$ | As | 0,55 $\mu\text{g/g}$ |
| Fe | 0,25 $\mu\text{g/g}$ | Se | 0,00 $\mu\text{g/g}$ |

Βρείτε σε ποιο τρόπο υπάρχει λάθος
LOD

$$\text{Zn} \quad 4 \mu\text{g/L} \quad \text{οποτε} \quad \frac{4}{x} \cdot \frac{1000}{25} \quad \left. \vphantom{\frac{4}{x} \cdot \frac{1000}{25}} \right\} x = 0,1 \mu\text{g Zn}$$

οποτε έχω $0,1 \mu\text{g Zn / g}$ ανόργανων

1 g ανόργανων $\xrightarrow{\text{H}}$  25 mL (δ/το)

$$0,1 < 0,3 < 1$$

| Οριο ανιχνεύσιμης LOD | | Οριο ποσοτικοποίησης LOG | |
|--------------------------|----------------------|-----------------------------|----------------|
| δ/μλ | αποβλήτα | δ/μλ | αποβλήτα |
| Fe : 4 μg/L | 0,1 μg/g αποβλήτα | 12(13,2) μg/L | 0,3(0,33) μg/L |
| Se : 40 μg/L | 1 μg/g | 120(132) μg/L | 3(3,3) μg/L |

Αρα συγκρίνω τα αποτελέσματα των LOD, LOQ (αποβλήτα) με τις μετρήσεις
 Για τον Zn είναι $1 \mu\text{g/g} > 0,3(0,33)$ άρα είναι
 Για το As -/- δεν ανιχνεύεται αφού $0,55 < 1 < 3,3$
 Για τον Fe έχω $0,1 < 0,25 < 0,3$ ανιχνεύεται αλλά
 δεν ποσοτικοποιείται
 Για το Se έχω 0 δεν ανιχνεύεται

Επικύρωση Αναλυτ. Μεθόδων

- Μη πρωτυπεί μεθόδους
- Αναπτύσσονται στο εργαστήριο
- πρωτυπεί που χρησιμοποιείται για άλλες εφαρμογές
- πρωτυπεί μεθόδους που έχουν τροποποιηθεί

▷ Τρόποι Επικύρωσης (3) ←

- Χρήση πρωτύπων υλικών αναφοράς → Εμβολιασμός νέικων με ποσότητες
- συγκρίση αποτελεσμάτων με άλλη πρωτυπεί μεθόδους αναφοράς
- διεργασιολογικά συγκρίσεις

Ανάλυση σήμα \rightarrow Μονάδα συγκεντρώσεως, Μαζα

Μεθοδος εξωτέρ. προτύπου

ο Μεθοδος των 3

$$y = a \cdot x$$

\Rightarrow 1 δ/μα γνωστή συγκεντρώσεως βρίσκω μονάδα σήματος

$$y = a \cdot x$$

+ πιο απλή

- λίγο ακριβέστερα \rightarrow για ημιποσο αναλύει

Τεχνική Καμπύλης Αναφοράς

$$y = ax + b$$

y : σήμα x : συγκεντρώσεως
 a : κλίση

- Εκτίμηση στο διαγράμμα (συγκεντρώσεως-σήμα)
- εύρεση εκτιμήσεων τιμών και απεικόνισή τους
- δραστική
- σίτησ. στο 70 (0,0)

\rightarrow Μετρήσει Έκτος των οποίων της Καμπύλης

\rightarrow Αν έχω τιμή Έκτος και να αφαιρέσω

$$\text{πχ } A = 15,4C + 3,0$$

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \Rightarrow SD: \text{τιμή σφάλματος Πλευκού}$$

$$\text{αρχ } LOD = \frac{3 \cdot SD}{\text{κλίση}} = \frac{3 \cdot SD}{15,4} \quad \text{ή} \quad \frac{3,3 \cdot SD}{\text{κλίση}}$$

LOD: πιο σιγινχνεύεται \rightarrow ποιοι αναλύει

LOD \rightarrow ποσοδικόν \rightarrow ποσοι αναλύει

ΜΕΘΟΔΟΣ αττικής προέλευσης που $\epsilon = K \cdot Cx$
 $\epsilon' = K(Cx + \Delta C)$

ΥΓΡΟΧΡΟΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΤΙΣΤΡ. ΦΑΣΕΩΣ
 πχ// προσδιορισμός Βιταμίνης ΒΕ δείγμα διμυτριάκιω εκφρασμένο σε
 mg / 100 g διμυτριάκιω

- Έστω Cx ποσότητα Βιταμίνης Α ανά 100 g διμυτριά.
 από στα 10,067 g δηρ. έχω

1^η Μέτρηση

$$10,067 \cdot \frac{Cx \text{ (mg Βιταμ. Α)}}{100 \text{ g δηρ.}} = 0,10067 Cx \text{ (mg)}$$

$$C = \frac{0,10067 Cx}{5 \text{ ml}} \quad (\text{αραίωση σε 5 ml})$$

2^η Μέτρηση

$$C' = \frac{0,10144 \cdot Cx + 0,0200}{5 \text{ ml}} \text{ mg Βιταμ Α}$$

Παίρνω τις κορυφές και τις διαίρω

$$\frac{6770}{13200} = \frac{0,10067 \cdot Cx}{0,10144 Cx + 0,0200}$$

$$\Rightarrow Cx = \dots$$

$$P_0 = K Cx$$

$$P = K(Cx + \Delta C)$$

που $6770 = \frac{0,10067 Cx}{5 \text{ ml}}$

και $13200 = \frac{0,10144 Cx + 0,0200}{5 \text{ ml}}$

11/11/2019

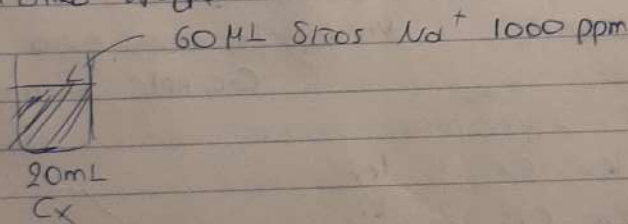
Τεχνικές βαθμονόμησης είναι πολλές και ανάλογα με τη φύση του προβλήματος που έχω επιλέγω την κατάλληλη.

- Μεθόδους: Εξωτερικών προτύπων (↓ πλεοναί, σπυρο) είναι, έχουν σπ-ακ
- καμπύλη αναφοράς (οχι όταν το μητρικό υλικό έχει σημαντική επίδραση)
 - προσθέσεις (όταν το μητρικό υλικό έχει επίδραση)

Αδκ Σε δείγμα υποχλωρίνης μετράται η συγκέντρωση του Na^+ με ΑΑΣ. Η τιμή της απορρόφησης που μετράται κυμαίνεται σε

Αρχικό Δείγμα → Συγκέντρωση Na^+ C_x

Τελικό Δείγμα →



Απόδοση: Τελικό δίκτο: $20 \text{ mL} + 60 \cdot 10^{-3} \text{ mL} = 20,060 \text{ mL} \approx 20 \text{ mL}$

- υπολογισμός του ΔC (προσθήκη)

$$C_A \cdot V_A \cdot \rho_A = C_{\text{TEΛ}} \cdot V_{\text{TEΛ}} = \rho \cdot 1000 \text{ ppm} \cdot 60 \cdot 10^{-3} \text{ mL} = x \cdot 20 \text{ mL}$$
$$\Rightarrow \rho \cdot C_{\text{TEΛ}} = 3 \text{ ppm}$$

Αρα στο τελικό δείγμα: Συγκέντρωση Na^+ : $C_x + 3 \text{ ppm}$

$$\text{Χωρίς απόδοση: } C_{\text{TEΛ}} = \frac{20}{20,060} \cdot C_x + \frac{1000 \text{ ppm} \cdot 60 \cdot 10^{-3} \text{ mL}}{20,060 \text{ mL}}$$

Σημ = $K \cdot \text{Συγκέντρωση}$

$$3,8 \text{ έως } 4,2 = K \cdot C_x$$

$$5,8 - 6,2 = K \cdot (C_x + 3)$$

$$= V_{er} \quad \text{or} \quad e_r = (\cos \theta_i + j \sin \theta_i)$$

$$e_\theta = (-\sin \theta_i + j \cos \theta_i)$$

$$\underline{v} = v_{\cos} + j v_{\sin}$$

Δ Άνω όριο $\left. \begin{array}{l} 4,2 = k \cdot C_X \\ 5,8 = k \cdot (C_X + 3) \end{array} \right\} = 0 \quad C_X = 7,4 \text{ ppm}$

Δ Κάτω όριο: $\left. \begin{array}{l} 3,8 = k \cdot C_X \\ 6,2 = k \cdot (C_X + 3) \end{array} \right\} = 0 \quad C_X = 4,75 \text{ ppm}$

- Τεχνική πολλαπλής πρόθεσης: καλύτερη ακρίβεια και ελεγχος χρωματισμού
- Μέθοδος εσωλ. πρότυπου: εφαρμόζεται όταν αναφέρεται οργανολογική αδιαβείβα τηχ. χρησιμ. τεχνικές (HPLC, GC)
- Δ Ισοτικό εσωλ. πρότυπο: παρόμοιες φυσ/κελ ιδιότητες με το δείγμα

Εσωτερικό πρότυπο Υπολογίζω κάθε ουσία χωριστά
GC, HPLC, ηλεκτροανάλυτική

$$I_{\text{ημω}} = k \cdot I_{\text{εγκεντριωμω}}$$

$$I_{\text{ημω}X} = k_X \cdot C_X \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \frac{k_X}{k_{is}}$$

$$I_{\text{ημω}is} = k_{is} \cdot C_{is}$$

Στο αγνώστο δείγμα $\left. \begin{array}{l} I_{\text{ημω}1} = k_X' \cdot C_{X1} \\ I_{\text{ημω}is(1)} = k_{is}' \cdot C_{is(1)} \end{array} \right\} \begin{array}{l} k_X \neq k_X' \\ k_{is} \neq k_{is}' \end{array}$

από $\frac{k_X}{k_{is}} = \frac{k_X'}{k_{is}'}$

Αρα $\frac{I_{\text{ημω}1}}{I_{\text{ημω}is(1)}} = \frac{k_X'}{k_{is}'} \cdot \frac{C_{X1}}{C_{is(1)}} \rightarrow \underline{\underline{\text{γνωστό}}}$

Ασκ 1 Δείγμα λακτώ. νεφών αναλύεται με ICP-AES ως προς ένισμα Cu, Cd, Cr και Zn ... Να υπολογισθούν οι ενγκεντρ Cu, Cd, Cr

Εξωτ. αραιω:

Το μικρό κύματος δεν μας ενδιαφέρει

Λύση:

$$\begin{array}{l} \text{Cu} \quad 85000 = K_{Cu} \cdot 20 \\ \text{Τυαβιο:} \quad 76.000 = K_{\gamma} \cdot 25 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Cu} \\ \text{Τυαβιο} \end{array}} \right\} \rightarrow \frac{K_{Cu}}{K_{\gamma}} = \frac{85 \cdot 25}{76 \cdot 20} = 1,398$$

$$\begin{array}{l} \text{Στο αχλωστό δείγμα:} \quad 98000 = K'_{Cu} \cdot C_x \\ \quad \quad \quad 64.000 = K'_{\gamma} \cdot 20 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Στο αχλωστό δείγμα} \\ \quad \quad \quad \end{array}} \right\} \rightarrow \frac{98}{64} = \frac{K'_{Cu} \cdot C_x}{K'_{\gamma} \cdot 20}$$

$$\Rightarrow \frac{98}{64} = 1,398 \frac{C_x}{20} \rightarrow C_x = 21,9 \mu\text{g/L}$$

ο λόγος $\frac{K_{Cu}}{K_{\gamma}}$ = σταθ. ενώ τα K αλλάζουν

$$\begin{array}{l} \text{Cd} \quad 86000 = K_{Cd} \cdot 16 \\ \quad \quad 76.000 = K_{\gamma} \cdot 25 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Cd} \\ \quad \quad \end{array}} \right\} \rightarrow \frac{K_{Cd}}{K_{\gamma}} = 1,768$$

$$\begin{array}{l} \text{Στο αχλωστό} \quad 78.000 = K'_{Cd} \cdot C_x \\ \quad \quad \quad 64.000 = K'_{\gamma} \cdot 20 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Στο αχλωστό} \\ \quad \quad \quad \end{array}} \right\} \rightarrow C_x = 13,8 \mu\text{g/L}$$

$$\begin{array}{l} \text{Cr} \quad 81.000 = K_{Cr} \cdot 30 \\ \quad \quad 76.000 = K_{\gamma} \cdot 25 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Cr} \\ \quad \quad \end{array}} \right\} \rightarrow \frac{K_{Cr}}{K_{\gamma}} = 0,888$$

$$\text{Αχλωστό} \quad \frac{193.000}{64.000} = \frac{K'_{Cr}}{K'_{\gamma}} \cdot \frac{C_x}{20} \rightarrow C_x = 43,3 \mu\text{g/L}$$

Προσόντη υπολογισίμων ογκών: $P_0 = K \cdot C_x$

$$\text{και} \quad P_5 = K \cdot \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s}$$

$$A = V_{\text{rel}} \quad \text{or} \quad C_f = (C_{\text{f1}} + C_{\text{f2}}) \\ \Rightarrow v = v_{\text{rel}} + v_{\text{rel}}^2 \quad C_b = (C_{\text{b1}} + C_{\text{b2}})$$

$$I = K \cdot C$$

Αγκ 2:

$$K_{\text{amp}} : 45,2 \text{ mg}$$

$$\Delta \text{ict} : 2 \text{ mL} \text{ βρωτ} \cdot 6 \text{ mg/mL}$$

$$K_{\text{amp}} : \frac{45,2 \text{ mg}}{25 \text{ mL}} = 1,808 \text{ mg/mL βρωτ}$$

$$\Delta \text{ict} : \frac{2 \text{ mL} \times 6 \text{ mg/mL}}{25 \text{ mL}} = 0,48 \text{ mg/mL βρωτ}$$

• Στο χυμείο βρωτ

$$K_{\text{amp}} : 6,73 = K_{\text{amp}} \cdot 1,808$$

$$\Delta \text{ict} : 13,8 = K_{\text{amp}} \cdot 0,48$$

$$\left. \begin{array}{l} K_{\text{amp}} = 0,369 \\ K_{\text{amp}} \end{array} \right\} \rightarrow K_{\text{amp}} = 0,369$$

• Στο οξυμετρο

$$13,5 = K'_{\text{amp}} \cdot C_x \rightarrow C_x = 0,389 \text{ mg/mL βρωτ}$$

$$24,9 = K'_{\text{amp}} \cdot 0,48$$

$$\boxed{536 \text{ mg}} \rightarrow 25 \text{ mL}$$

$$\text{νοή/ζωή 25} \quad \frac{0,389 \text{ mg} \cdot 25 \text{ mL}}{\text{mL βρωτ}} = 9,725 \text{ mg} \text{ κανονικός}$$

$$\text{οξυμε 62} \quad \frac{536 \text{ mg} \text{ κανονικός βρωτ} \cdot 24,9 \text{ mg} \text{ κανονικός}}{100}$$

$$\Rightarrow x = 4,6 \%$$

1) Δεν μπορεί να καν μετρία της - υπολογισμός της οξυμε βρωτ προς το βρωτ και σε αυτό το σημείο.

2) Πως να σε πει μετρία κανονικός για να μην οξυμε βρωτ προς το βρωτ και σε αυτό το σημείο.

3) Έστω πρώτο γιατί πιθανεί αδιαφέρει τον οργάνου
θα εμφανιστούν οπότε παίρνωνται τον λόγο $\frac{k}{K}$ για να
παράγει διαφορετικά

4) Επίδραση μητρών είναι πως επηρεάζει
τα υλικά χημικά στο σημα εκτός από αυτών που μας ενδιαφέρει
επηρεάζουν την δυσχερεια ανάμεσα στο σημα με την
αδυναμία της αυτά που μας ενδιαφέρει

παραγωγή δειγμάτων

στερεά \rightarrow κωνιοποίηση \rightarrow ομοιογένεια, διαλυτότητας

α) Στοιχειακή ανάλυση (χρήση AAS, ICP-OES) \rightarrow Στερεό υλικά
 \downarrow
πρώτα στοιχεία
 \downarrow αναλύονται
HCl, H₂SO₄, HNO₃
HF
οργανικά
HNO₃, H₂SO₄, H₂O₂

β) Προσδιορισμός οργαν. ουσιών \rightarrow οργανικός δίσκος
πχ MCOH, ECHO

αραιά υδατ. δ/μα οξέος
πχ HCl μη οξειδωτικά

χρήση εξειδικευμένων αντιδραστήριων
(πχ. ευγρό)

18/11/2019

Προετοιμασία Δειγμάτων Τεχνική Διαχωρισμού και προσυγκέντρωσης Γιατί;

- ▷ Απομάκρυνση βλαβερών επιβλεψών που επηρεάζουν - καταστρέφουν το οργάνο κ' την μέτρηση
- ▷ Για διαχωρισμό αναλύτη από άλλα συστατικά
- ▷ Για τη δημιουργία προσυγκέντρωσης (αυξάνει συγκεντρώσεις) αναλύτη για την επίτευξη ανιχνευσιμότητας

Τεχνική

Εκχύλιση υγρού - υγρού

2 μη αναμειγνύετα υγρά. Το ένα αναμειγνύεται με το νερό το άλλο όχι.

Τυπικοί διαχωρισμοί: Ελαιώδεις, πετρελαιοειδείς, αιθέρες, τολουόλιο

Τέμνημα ενωθεί που περιέχουν φορτίο τέμνων και λανάν στην υγρή φάση

→ Εκχύλιση στερεάς φάσης

Γίνεται και για χημικά υλικά που δεν μας ενδιαφέρουν αλλά και για αυξάνει της προσυγκέντρωσης

→ Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης

→ Υπερόχρεωση

→ Συνθετική παραγωγή

Φασματομετρ. Τεχνικές

| | |
|-----------------------|------------------------|
| <u>Ατομικές (Α.Φ)</u> | <u>Μοριακές (Μ.Φ)</u> |
| Στοιχεία όχι ενώσεις | Ενώσεις (όχι στοιχεία) |
| AAS, FS, ICP-OES | UV-VIS, NMR |
| ICP-MS, XRF | IR, MS Cυνεχόμενα |

Φασματομετρία: Μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας μετά την αλληλεπίδραση με την ύλη (μόρια/άτομα)

- Στις Α.Φ καταστρέφονται οι ενώσεις λόγω υψηλής T και το μόριο γίνεται άτομο
Αν έχω Fe^{+2} ή Fe^{+3} στις Α.Φ θα βρω αθροίσμα Fe
- Στις Μ.Φ μένουν ενώσεις. Δεν έχω αλληλεπίδραση με ακτιν. αλλά μετράει λόγω $\frac{m}{q}$ ή MS

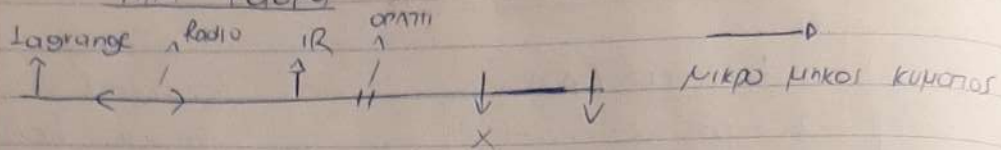
Χαρακτηριστικά μέγεθος Η/Μ ακτινοβολίας

- Μήκος κύματος
- Ισχύς ακτινοβολίας
- Συχνότητα (f)
- Ένταση ακτινοβολίας
- Κυματοπίεση ($1/\lambda$)

Αλληλεπίδραση της Η/Μ ακτινοβολίας με την ύλη

- Απορρόφηση: Φωτόνιο συγκρατείται με μόριο
- Εκπομπή (μέσω διεύρεσης) - ICP
- Φωτolumi.
- Σκέδαση

Η/Μ Φάσμα



$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \Rightarrow \text{όσο μικρότερο } \lambda \text{ τόσο μεγαλύτερη ενέργεια έχει η ακτινοβολία}$$

Τύποι ενεργειακών καταστάσεων

- Θερμίδωση (E_0) η κατώτερη ενεργειακή κατάσταση του ατόμου
- Διεγέρσεις: Υψηλότερη της θερμίδωσης (E_1, E_2, E_3)

$$\text{Στο μόριο } E_{\text{ολ}} = E_{\text{ηλεκτρομαγν}} + E_{\text{δονητική}} + E_{\text{περιστ}} + E_{\text{σπιν}}$$

$$\text{Στο άτομο } E_{\text{ολ}} = E_{\text{ηλεκτρονιακή}}$$

Όπου

- Ηλεκτρονιακή κατάσταση: οφείδεται στην κίνηση των e^-
- Δονητική: οφείδεται στις δονήσεις
- Περιστροφική: οφείδεται στις περιστροφές των e^-

Στα Α.Φ οι ακτινοβολίες παρουσιάζονται ως γραμμές



Ενώ στα μόρια

