

Институт за хемија
Природно-математички факултет

ИНСТРУМЕНТАЛНИ АНАЛИТИЧКИ МЕТОДИ

—практикум за аудиториски вежби—

РЕГРЕСИОНА АНАЛИЗА

Во аналитичката практика многу често меѓу две определени физичко-хемиски величини постои функционална зависност:

- A и c_x (во спектрофотометријата),
- $n\lambda T$ и c_x (во рефрактометријата),
- $1/R$ и c_x (во кондуктометријата) итн.

Важно е дека концентрацијата на испитуваната супстанца се определува со помош на калибрациона крива, особено кога меѓу двете величини постои линеарна функционална зависност, па тогаш функционалната зависност е калибрациона права.

За да се повлече „најдобра“ права меѓу експериментално добиените вредности, тие треба да се обработат со методата на најмали квадрати. Ваквата обработка е наречена регресиона анализа

Линеарна зависност меѓу x и y се опишува со права чија равенка е:

$$y = a + bx$$

- a - отсечок (intercept) е пресек на правата со ординатната оска (за $x=0$), додека
- $\tilde{b}$ - наклон на правата (slope) е коефициент на правец (по вредност еднаков на тангенсот на аголот што правата го зафаќа со апсцисата, $b=\operatorname{tg}\alpha$).

За да се карактеризира степенот на врската меѓу двете низи податоци или во колкава мерка точките отстапуваат од правата се користи т.н. **коефициент на корелација** (r). Коефициентот на корелација се движи од -1 до 1 , при што ако:

- $r = +1$, $r = -1$ – супер корелација
- $|r| < 0,8$ – слаба корелација
- $r \approx 0$ – нема корелација

Пример 1:

При спектрофотометриско определување на манган се подготвени пет раствори со позната концентрација на манган, а резултатите од мерењата на апсорбанцата A се дадени во следната табела:

$c(\text{Mn}) / \text{mol dm}^{-3}$	Апсорбанца
0,1370	0,011
0,2870	0,019
0,4380	0,028
0,5900	0,041
0,7450	0,048

Во овој случај концентрацијата c е независно, а апсорбанцата A е зависно променлива величина, па може да се напише следнава функционална зависност:

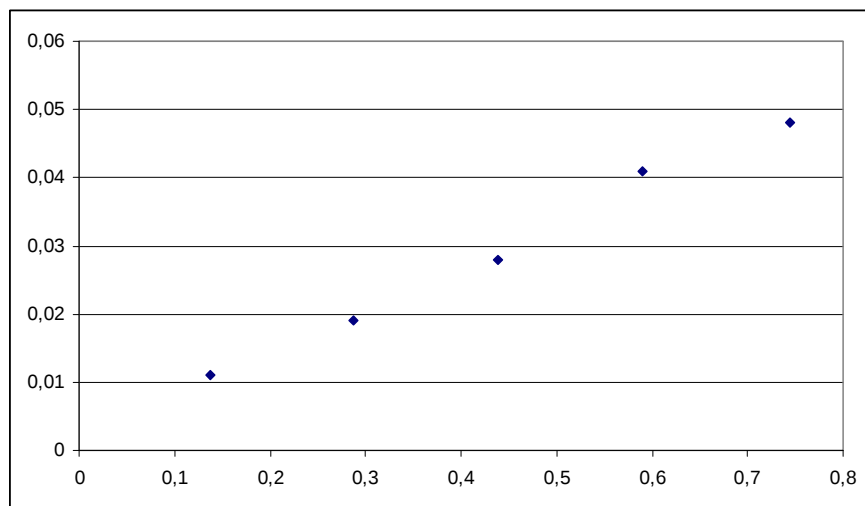
$$A = a + bc$$

Од формулата се гледа дека постои правопрпорционална зависност, односно дека со растење на концентрацијата расте и апсорбанцата.

За да се претстават овие резултати графички се подготвува електронска табела, при што вредностите за концентрацијата ќе бидат внесени во ќелиите од B2 до B6, додека соодветните вредности за апсорбанцата од C2 до C6.

	A	B	C
1		$c \text{ (Mn) / mol dm}^{-3}$	A
2		0,137	0,011
3		0,287	0,019
4		0,438	0,028
5		0,59	0,041
6		0,745	0,048
7			
8			
9			

Потоа полињата се селектираат и се избира XY график, при што се добива следниот графички приказ:



Бидејќи пресметувањето на пресекот со ординатата и наклонот се врши врз основа на образец, а не на целата популација, се добива само проценка за пресекот и наклонот. Проценките за пресекот и наклонот при спектрофотометриско определување на манган се пресметуваат според формулите:

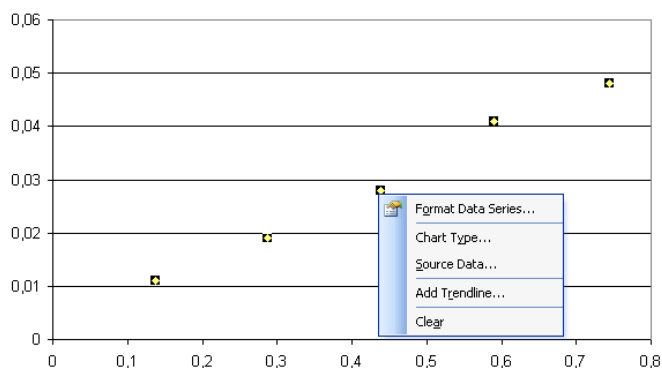
- за пресекот a : $\text{=INTERCEPT(C2:C6,B2:B6)}$
- за наклонот b : $\text{=SLOPE(C2:C6,B2:B6)}$

При што се добива: $a = 0,0016$, $b = 0,0632$.

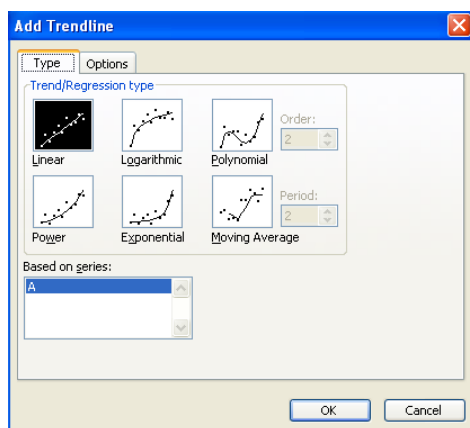
Автоматски, со помош на excel, калибрационата права и вредностите за пресекот и наклонот се добиват на следниот начин:

Се црта XY график (како тој погоре)

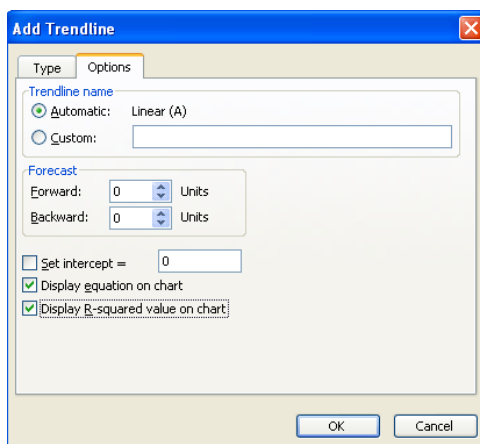
Се позиционира глумчето на една од точките и се клика на десно, при што се појавува следното мени:

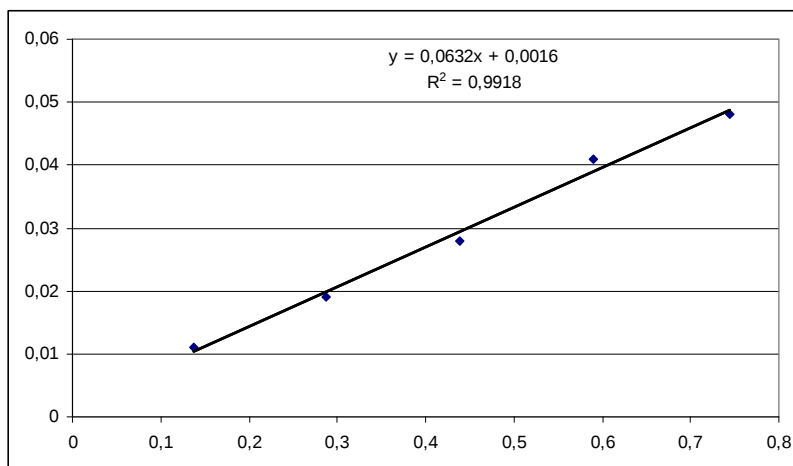


Од менито се избира опцијата Add Trendline



Потоа во менито Options се избираат опциите Display equation on chart и Display R squared value on chart





и на графикот директно се добиваат вредностите за наклонот и пресекот како и вредноста за коефициентот на корелација.

Во аналитичката хемија калибрационата права се користи за определување на концентрациите на даден аналит во непознати раствори. На пример, треба да се пресмета концентрацијата на манган во раствори чија апсорбанца изнесува соодветно $A_1 = 0,0325$ и $A_2 = 0,0639$. Концентрацијата на непознатиот раствор c_x едноставно се пресметува според формулата:

$$A_x = a + bc_x$$

Од каде следува дека концентрацијата се пресметува според равенката:

$$c_x = \frac{A_x - a}{b}$$

За првиот раствор пресметаната концентрација изнесува $c_1 = 0,488 \text{ mol/L}$, додека за вториот раствор $c_2 = 0,985 \text{ mol/L}$. Треба да се нагласи дека втората вредност не е валидна затоа што е добиена со екстраполација и тоа доста далеку од интервалот на концентрации со кои е конструирана калибрационата права.

Задача

1. Од раствор на Cr^{3+} со концентрација $300 \text{ } \mu\text{g/L}$ била приготвена стандардна серија на раствори со концентрации: 50, 100, 150, 200 и $250 \text{ } \mu\text{g/L}$. (Пресметајте колкав волумен од стандардниот раствор треба да се земе за да се приготви стандардната серија.) Концентрацијата на Cr^{3+} во секој од растворите била определена со спектрофотометриско мерење на апсорбанцата при што се добиле следните резултати:

$\gamma(\text{Cr}^{3+})/\mu\text{g dm}^{-3}$	Апсорбанца
50	0,285
100	0,500
150	0,795
200	1,006
250	1,369
X	0,892

Со помош на методот на линеарна регресија да се определи концентрацијата на Cr^{3+} во непознатата проба.

2. Тројца студенти анализираше содржина на фосфати во природни води со спектрометриско мерење на апсорбанцата, за да се определи дали тие потекнуваат од ист или од различен резервоар. Фосфатниот јон (PO_4^{3-}) при третирање со амониум молибдатот ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) образува комплекс на фосфомолибденска киселина која со редукциони средства, како што е метолот (4-(метиламино)фенол сулфат), во кисели раствори, се редуцира во молибденско сино и на тој начин концентрацијата на PO_4^{3-} може да се определи со спектрофотометриско мерење на апсорбанцата.

За таа цел од раствор на PO_4^{3-} со концентрација $30 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ требало да се подготви стандардна серија на раствори со концентрации: 3, 6, 9, 12 и $15 \mu\text{g}/\text{cm}^3$. (Пресметајте колкав волумен од стандардниот раствор е потребен за да се приготви секој раствор од стандардната серија. Колку треба да биде волуменот на тиквичката во која ќе се наоѓа растворот со концентрација $30 \mu\text{g}/\text{cm}^3$).

Секој од растворотите од стандардната серија, како и непознатите примероци ги подготвиле на ист начин и спектрофотометриски ги измериле нивните апсорбанци. При тоа ги добиле следните резултати:

	Студент 1:	Студент 2:	Студент 3:
$c(\text{PO}_4^{3-})/\mu\text{g cm}^{-3}$	A	A	A
3	0,0090	0,0030	0,0050
6	0,0120	0,0070	0,0090
9	0,0150	0,0110	0,0150
12	0,0180	0,0130	0,0180
15	0,0210	0,0180	0,0220
Непозната 1	0,0110	0,0056	0,0079
Непозната 2	0,0070	0,0008	0,0023
Непозната 3	0,0212	0,0178	0,0222

Пресметајте ја содржината на фосфати во секој примерок.

Дали водата била земена од ист резервоар?

Дали сите тројца студенти добиле исти резултати?

Дали сите добиени резултати се оправдани?

3. Концентрацијата на сулфатните јони во минералната вода може да послужи за определување на заматеноста која може да настане кога BaCl_2 се додава кон определено количество од примерок. Турбидиметарот, инструмент кој се користи за таа цел, е искилибриран со серија од стандардни раствори од Na_2SO_4 . Добиели се следните резултати:

$c(\text{SO}_4^{2-})/\mu\text{g cm}^{-3}$	Одзив на инструментот, R
0,00	0,06
5,00	1,48
10,00	2,28
15,0	3,98
20,0	4,61

Да се претпостави дека постои линеарна зависност помеѓу одзивот на инструментот и концентрацијата.

(а) Пресметајте ги коефициентите на равенката со која е дефинирана најдобрата права која минува низ експерименталните точки.

(б) Пресметајте ја концентрацијата на сулфатните јони во примерок за кој од турбидиметарот се отчитува одзив од 3,67.

4. Резултатите во долната табела се добиени од калибрација на јоноселективна електрода која служи за определување на pCa . Познато е дека постои линеарна зависност помеѓу E и pCa .

pCa	E, mV
5,00	-53,8
4,00	-27,7
3,00	+2,7
2,00	+31,9
1,0	+65,1

Нанесете ги податоците на график, нацртајте ја најдобрата права и определете ги коефициентот на правец и пресекот на правата со ординатната оска.

5. Во DPD колориметриска метода за резидуален хлор (дефиниран како $ppm Cl_2$), слободниот хлор го оксидира безбојниот амин N,N -диетил- p -фенилендиамин во обоено соединение коешто апсорбира во интервал од 440–580 nm. Со анализа на серија калибрациони стандарди добиени се следниве вредности:

$ppm Cl_2$	A
0	0,000
0,50	0,270
1,00	0,543
1,50	0,813
2,00	1,084

Примерок од градска водоводна вода, анализиран за содржина на резидуален хлор, покажува апсорбанца од 0,113. Колкава е содржината на резидуален хлор во примерокот, во ppm ?

СТАТИСТИЧКА ОБРАБОТКА НА ПОДАТОЦИ

Инструменталните методи се аналитички методи, со чија помош се определува квалитативниот и квантитативниот состав на повеќе или помалку комплексни примероци, и во кои се користат одредени својства на компонентите кои може да се измерат со инструменти, како што се апсорпција, емисија, дифракција, маса итн. Значи, аналитичарите имаат за цел да соберат податоци, да ги анализираат и потоа врз основа на добиените резултати да се изведат заклучоци.

Бројните испитувања и добиените аналитички информации му служат на аналитичарот за да ја открие:

- Природата на испитуваната компонента,
- Просторниот распоред на структурните фрагменти во даден примерок,
- Промените што се случуваат во даден реакционен систем со тек на време,
- Квантитативниот состав на примерокот за испитување,
-

Аналитичарот трагајќи по вистината изведува експерименти и од извршените мерења, експериментално добиените резултати треба да ги обработи за да стаса до вистинските вредности за концентрацијата, количеството, апсорпцијата итн. Сите овие аналитички постапки се изведуваат според определени процедури кои треба да се следат, а и да се усовршуваат и да се откриваат нови, за да се оствари бараната цел.

Тука се наметнува прашањето: дали добиените вредности се вистинските или при тоа можеби аналитичарот направил некоја грешка?

- Познавањето на грешките кои се појавуваат во квантитативната анализа како и начинот на обработка на експерименталните резултати е неопходен дел од обуката на аналитичарите. За да се провери дали е направена грешка и за да се сведе на минимум можноста за грешка, мора да се работи систематски и мора да се познаваат и применуваат законитостите на статистиката.

НЕКОИ ПОВАЖНИ ВЕЛИЧИНИ

Аритметичка средна вредност, $\bar{x}$, или **просечна вредност, просек**, се добива кога збирот од сите измерени вредности ќе се подели со бројот на мерења n .

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Медијана ($\tilde{x}$) претставува резултат околу кој сите други резултати се еднакво распределени, при што половината од резултатите се поголеми, а половината се помали од медијаната. Оваа величина на некој начин претставува точка на натрупување т.е. вредност околу која се групираат вредностите на реализираните мерења. Која вредност се смета за медијана и како таа се определува зависи од тоа дали низата содржи парен или непарен број на членови.

Ако низата е непарна:

$$x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, \tilde{x} = x_3,$$

додека ако низата е парна:

$$x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, \tilde{x} = \frac{x_3 + x_4}{2}$$

Медијаната наоѓа примена кога бројот на мерења не е многу голем (< 10).

ГРЕШКА, ТОЧНОСТ И ПРЕЦИЗНОСТ

Ако при употреба на дадена аналитичка техника сме добиле вредност x_i за мерената величина, а нејзината вистинска, теоретска вредност е μ , тогаш грешката што при мерењето сме ја направиле е $x_i - \mu$. Ваквата грешка се нарекува **апсолутна грешка**. Но грешките не се изразуваат преку нивните апсолутни вредности туку преку нивните релативни вредности во однос на вистинската вредност. Од овде произлегува дека точноста на мерењето не може да се определи без да се знае вистинската вредност μ , на мерената величина. Но и μ треба да се определи експериментално (со дадена грешка), што значи дека ќе остане непозната, а со тоа и точноста на мерењето ќе биде непозната. Но има начин вредноста на μ да се процени, т.е. да се добие најверојатна вредност од страна на искусни аналитичари во сертифицирани лаборатории со примена на повеќе различни методи.

Колку е добра проценката, може да се суди според тоа каква е прецизноста. Под прецизност подразбираме: **повторливост, репродуцибилност на резултатите** т.е. сложување помеѓу нумеричките вредности на две или повеќе мерења изведени на идентичен начин.

Прецизноста може да се изрази преку неколку величини:

- **Девијација** – отстапување од средната вредност, т.е. нумеричка разлика помеѓу експериментално добиената вредност и средната вредност од низа резултати вклучувајќи го и посматраното мерење:

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

- **Просечна девијација од средната вредност** – аритметичка средина од сите поединечни девијации од средната вредност без оглед на нивниот предзнак:

$$\bar{d} = \frac{|x_1 - \bar{x}| + |x_2 - \bar{x}| + \dots + |x_n - \bar{x}|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n}$$

- **Подрачје на варирање** на една низа од резултати е разликата помеѓу најголемиот и најмалиот резултат во низата т.е. $x_{\max} - x_{\min}$.

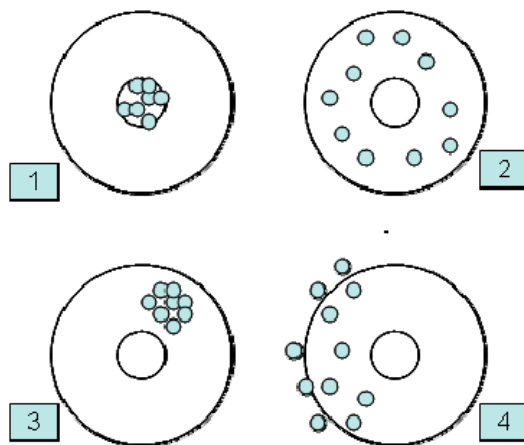
Бр. на мерење n	Мерна големина x_i / mg	Девијација од средната вредност $(x_i - \bar{x})$ / mg	Девијација од медијана $(x_i - \tilde{x})$ / mg
1	10,74	-0,04	-0,03
2	10,81	+0,03	+0,04
3	10,77	-0,01	-0,00
4	10,86	+0,08	+0,09
5	10,73	-0,05	-0,04
Средна вредност: $\bar{x} = 10,78$ mg		$\bar{d} = 0,04$ mg	$\bar{d} = 0,04$ mg
Медијана: $\tilde{x} = 10,77$ mg			
Област на варирање = $x_{\max} - x_{\min} = 10,86$ mg - $10,73$ mg = $0,13$ mg			

Од овде произлегуваат и дефинициите за точност и прецизност:

Точност – споредба на еден резултат или средна вредност со вистинската вредност или вредноста прифатена за вистинска. Точноста е мерка за тоа колку измерената вредност е блиска до „вистинската“ вредност.

Прецизност – споредба на еден резултат со резултатите од други мерења изведени на ист начин (за ова нема потреба да се знае вистинската вредност).

Прецизността укажува на повторливоста на мерењата направени со идентичен метод.



Слика 1. Илустрација на прецизност и точност

На слика 1 прикажан е пример за прецизност и точност: (1) – висока прецизност и точност; (2) – мала прецизност, а голема точност (ако се земе средната вредност); (3) – голема прецизност а мала точност; (4) – мала прецизност и мала точност.

Точноста на мерењето ја опишува разликата помеѓу експерименталната вредност и вистинската вредност (или вредноста прифатена за вистинска). Мерењето ќе има голема или мала точност во зависност од тоа колку експерименталната вредност е блиску до прифатливата вредност. Прецизността пак ја опишува разликата помеѓу самите индивидуални мерења. Ако вредностите добиени за индивидуалните мерења се блиску помеѓу себе, прецизността е голема, ако пак тие не се блиски прецизността е мала.

ЗАПОМНИ: Точност не може да има без прецизност, а постигнатата прецизност не гарантира точност.

ВИДОВИ ГРЕШКИ

Според причините заради кои се јавуваат, грешките можат да бидат **определени** (систематски) и **неопределени** (случајни).

Проучувајќи ги **определените (или систематски) грешки** може да се види дека нивниот извор е познат, па затоа може во голема мерка да се избегнат или да се земе предвид нивното влијание врз измерената вредност. Систематските грешки секогаш се манифестираат на ист начин. На пример, при мерење на апсорбанца кај серија на стандарди ако се заборави да се калибрира инструментот, се прави систематска грешка.

Во зависност од причините за нивното појавување, определените грешки се поделени на: грешки на апаратурата и реагенсите (неточно калибрирање на тегови, волуметриски садови, нечисти реагенси и сл.), лични грешки на експериментаторот (невнимателна работа, „предрасуди“...), грешки на методите (недоволно квантитативна реакција, копреципитација, постпреципитација, испарливост, хигроскопност, споредни реакции и сл.).

Определените грешки можат да се откријат на повеќе начини и тоа:

Грешки на апаратурата и реагенсите – проверка и калибрирање на инструментите и пречистување на реагенсите;

Толеранција на волуметриските садови, mL			
Капацитет	Волуметриска тиквичка	Пипета	Бирета
2		0,006	
5		0,010	0,01
10		0,020	0,02
25	0,03	0,030	0,03
50	0,05	0,050	0,05
100	0,08	0,080	0,10
200	0,10	0,100	
500	0,15		
1000	0,30		

Лични грешки – со внимателна работа → МИНИМУМ!

Грешки на методите – најсериозни и најтешко се откриваат со употреба на различни постапки (истовремено се контролираат и грешките кои потекнуваат од апаратурата и реагенсите, како и личните грешки) како:

- анализа на стандардни проби (проби со точно познат состав близок до составот на испитуваниот образец)
- независни анализи (изработка на паралелна анализа со друга достапна метода која е независна од онаа која се проверува)
- стандардни додатоци (изведување на анализата на образец без и со додадено точно познато количество од аналитот и оценката на добиениот принос)
- слепа проба (изведување на анализата без присуство на аналитот и од добиените резултати корекција за вистинското мерење)

Неопределените (или случајни) грешки пак, се јавуваат од непознати причини и неочекувано и се со непозната природа и неправилност, а го следат секое мерење. Тие се покоруваат на законот на веројатноста и може да се минимизираат со повторување на мерењето неколку пати.

Според влијанието на резултатите од анализата определените грешки можат да бидат **константни** (по својата апсолутна вредност независни од големината на анализираниот примерок) и **пропорционални** (по својата апсолутна вредност зависни од големината на анализираниот примерок)

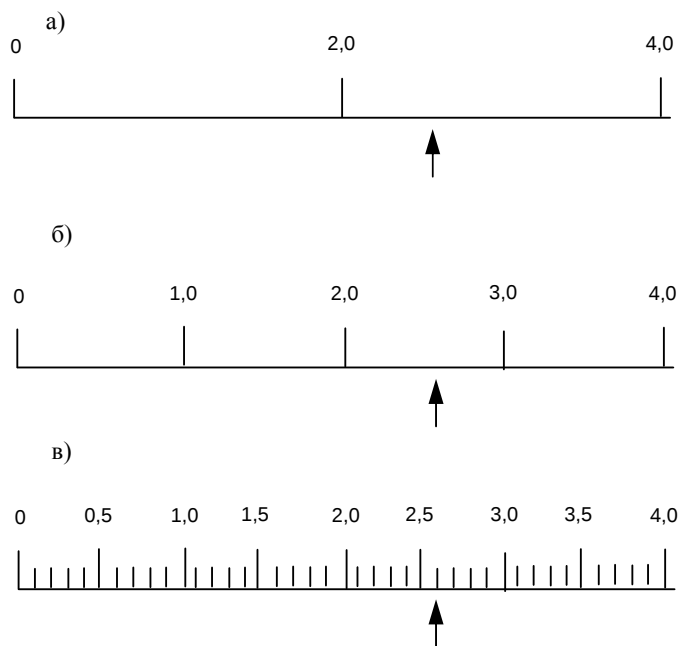
КАКО ПРАВИЛНО ДА СЕ ЗАОКРУЖУВААТ БРОЕВИТЕ?

ЗНАЧАЈНИ ЦИФРИ!

Значително влијание врз точноста на добиениот резултат може да има бројот на децимали со кои ќе биде измерена дадена величина. Не треба да се смета дека ако резултатот се запише до осма децимала, тоа ќе значи и поголема точност.

Значајни цифри при мерење

Кога се дискутира за значајни цифри при мерење, броевите генерално можат да се поделат во две групи и тоа: егзактни и неегзактни броеви. Егзактните броеви се добиваат со собирање (собирање на бројот на луѓе во просторијата) или со дефинирање ($1\text{ L} = 1000\text{ mL}$). Неегзактните броеви се добиваат со мерење при што точноста на мерењето зависи од инструментите кои се користат. На слика 2 е илустрирано влијанието на мерниот инструмент (прибор) врз точноста на отчитување на резултатот.



Во првиот случај (слика 2а) стрелката се наоѓа помеѓу 2 и 4 и проценетата вредност може да биде 3, но конечен одговор не може да се даде. Во вториот случај (слика 2б) скалата е значително поточна и стрелката може да се процени дека се наоѓа помеѓу 2,5

и 3, но сеуште не може да се даде конечен одговор. Во третиот случај (слика 2в) вредноста е многу точна и вредноста каде што се наоѓа стрелката е дефинирана како 2,6. Во овој случај, од разбирливи причини, треба да се земе предвид бројката после запирката. Бројот на значајни цифри кај егзактните броеви е бесконечен. Неегзактните броеви содржат ограничен број на значајни цифри.

Значајни цифри и нулата

Кога измерените вредности содржат нула, мора да се применат некои правила:

- нула помеѓу две значајни цифри е значајна
- нули помеѓу броеви кои не се значајни се ставаат само за да укажат на децималната запирка
- нулата како последна на крајот од бројот после запирката се пишува само ако е значајна, ако не е значајна не треба да се пишува

Пример:

Број	Значајни цифри
0,00045	Две
0,0608	Три
47,90	Четири
11,0000	Шест
2,037	Четири
4,1005	пет

ПРИМЕНА НА EXCEL ЗА СТАТИСТИЧКИ ПРЕСМЕТКИ

Пример 1:

За определување на содржината на калциум во вода за пиење користена е атомска апсорпциона спектрометрија. При тоа за една иста проба добиени се следните вредности за апсорбанците: 19,4; 19,5; 19,6; 19,8; 20,1 и 20,3. Врз основа на изведените мерења, да се утврди репродукцибилноста и точноста на методата.

- Отворете нов прозорец во excel

Во колона В ставете ги измерените вредности, а потоа за нив пресметајте, вкупна и просечна вредност

	А	В	С
1		x_i	
2		19,4	
3		19,5	
4		19,6	
5		19,8	
6		20,1	
7		20,3	
8			
9			
10			
11	Вкупно		
12	N		
13	Средна вредност		
14			
15			

Кликнете во полето B11 и зададете ја следната формула:

`=SUM(B2:B11)`

Со помош на оваа формула се пресметува сумата на вредностите од B2 до B7 и резултатот се става во B11.

Во полето B12 се пресметува вкупниот број на мерења (податоци) со помош на функцијата

`=COUNT(B2:B7)`

Па така сега ја имаме сумата на податоци и бројот на мерења, при што во поле B13 можеме да ја пресметаме средната вредност, како

`=B11/B12`

Средната вредност може да се пресмета и директно од самите податоци со помош на функцијата

`=AVERAGE(B2:B7)`

	А	В	С
1		x_i	
2		19,4	
3		19,5	
4		19,6	
5		19,8	
6		20,1	
7		20,3	
8			
9			
10			
11	Вкупно	118,7	
12	N	6	
13	Средна вредност	19,78333	
14			
15			

ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ДЕВИЈАЦИЈА ОД СРЕДНАТА ВРЕДНОСТ

Excel може да се користи и за пресметување на девијацијата – отстапувањето од средната вредност. За таа цел, во полето C2 ја користиме следната функција

$$=ABS(B2-\$B\$13)$$

Со помош на оваа формула се пресметува апсолутната вредност од отстапувањето на измерената вредност (во поле B2) и средната вредност (во поле B13). Во оваа формула користиме ознака за \$ пред B и пред 13 за полето B13 (\$B\$13) бидејќи тоа поле е исто за сите измерени вредности. Потоа формулата се копира од C3 до C7.

	А	В	С
1		x_i	Девијација
2		19,4	0,3833333
3		19,5	0,2833333
4		19,6	0,1833333
5		19,8	0,0166667
6		20,1	0,3166667
7		20,3	0,5166667
8			
9			
10			
11	Вкупно	118,7	
12	N	6	
13	Средна вредност	19,78333	0,2833333
14			
15			

Пример 2:

Пресметување на стандардна девијација и варијанца на резултатите од пример 1.

Во полињата во колона D ја запишуваме девијацијата на квадрат, за секое мерење одделно, со помош на функцијата (во полето D2):

$$=C2^2$$

и формулата ја копираме и во останатите полиња до D7.

	A	B	C	D
1		x_i	Девијација	Девијација*2
2		19,4	0,3833333	0,146944
3		19,5	0,2833333	0,080278
4		19,6	0,1833333	0,033611
5		19,8	0,0166667	0,000278
6		20,1	0,3166667	0,100278
7		20,3	0,5166667	0,266944
8				
9				
10				
11	Вкупно	118,7		
12	N	6		
13	Средна вредност	19,78333	0,2833333	
14				
15				

За да ја најдеме варијанцата прво мора да пресметаме сума од квадратите на сите поединечни отстапувања, па затоа во поле D11 ја користиме функцијата

$$=SUM(D2:D7)$$

	A	B	C	D
1		x_i	Девијација	Девијација*2
2		19,4	0,3833333	0,146944
3		19,5	0,2833333	0,080278
4		19,6	0,1833333	0,033611
5		19,8	0,0166667	0,000278
6		20,1	0,3166667	0,100278
7		20,3	0,5166667	0,266944
8				
9				
10				
11	Вкупно	118,7		=sum(D2:D8)
12	N	6		
13	Средна вредност	19,78333	0,2833333	
14				
15				

И за конечно да се добие вредноста за варијанцата, сумата од квадратите на девијациите треба да се подели со бројот на степени на слобода, кој е N-1, па во D12 ја пишуваме формулата

$$=D11/(\$B\$12-1)$$

Следен чекор за пресметување на стандардната девијација е со пресметување на квадратен корен од варијанцата. Па затоа во D13 ја користиме формулата

$$=SQRT(D12)$$

Наместо ваквата сложена постапка, варијанцата и стандардната девијација може да се пресметаат релативно едноставно со помош на excel, со користење на функциите VAR и STDEV, соодветно. За споредба во поле E11 ја запишуваме функцијата:

$$=VAR(B2:B7)$$

Додека во поле E12, ја запишуваме функцијата:

$$=STDEV(B2:B7)$$

Од примерот може да се види дека резултатите се идентични.

	A	B	C	D	E	F
1		x_i	Девиијација	Девиијација ²		
2		19,4	0,3833333	0,146944		
3		19,5	0,2833333	0,080278		
4		19,6	0,1833333	0,033611		
5		19,8	0,0166667	0,000278		
6		20,1	0,3166667	0,100278		
7		20,3	0,5166667	0,266944		
8						
9						
10						
11	Вкупно	118,7		0,628333		
12	N	6		0,125667	0,125667	Варијанса
13	Средна вредност	19,78333	0,2833333	0,354495	0,354495	Стандардна девијација
14						
15						

За пресметување на стандардната девијација за повеќе множества на податоци, се користи следнава формула:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_j - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3} (x_k - \bar{x}_3)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots - N_t}}$$

каде N_1 е број на мерења во првата серија, N_2 број на мерења во втората серија итн. N_t е број на множества од податоци.

Пример 3:

При определување на железо во примероци од крв биле добиени следните резултати: 0,752; 0,756; 0,752; 0,751 и 0,760 ppm Pb. Пресметајте ја средната и стандардната девијација на измерените вредности без користење на excel.

За пресметување на стандардната девијација се користи следната формула:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{или алтернативниот израз} \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N}}{N-1}}$$

Примерок	x_i	x_i^2
1	0,752	0,565504
2	0,756	0,571536
3	0,752	0,565504
4	0,751	0,564001
5	0,760	0,577600
$\sum x_i = 3,771$		$\sum x_i^2 = 2,844145$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} = \frac{3,771}{5} = 0,7542 \approx 0,754 \text{ ppb Pb}$$

$$\frac{(\sum x_i)^2}{N} = \frac{(3,771)^2}{5} = \frac{14,220441}{5} = 2,8440882$$

Пример 4:

Жива е анализирана во примероци од риба од еден залив со методот на апсорпција на зрачење од гасовита елементарна жива. Пресметајте ја проценката на вкупната стандардна девијација на методот базирана на добиените податоци.

примерок	бр. на мерени проби	$\gamma(\text{Hg})/\text{ppm}$	средна вредност
1	3	1,80; 1,58; 1,64	1,673
2	4	0,96; 0,98; 1,02; 1,10	1,015
3	2	3,13; 3,35	3,240
4	6	2,06; 1,93; 2,12; 2,16; 1,89; 1,95	2,018
5	4	0,57; 0,58; 0,64; 0,49	0,570
6	5	2,35; 2,44; 2,70; 2,48; 2,44	2,482
7	4	1,11; 1,15; 1,22; 1,04	1,130
Вкупно=28			

За да ја пресметаме средната (или вкупната) девијација за повеќе (во случајов 7) серии на мерења потребно е да ја искористиме горната формула и за таа цел за секое множество на податоци ги вршиме следните пресметки:

x_i	$ (x_i - \bar{x}) $	$(x_i - \bar{x})^2$
1,80	0,127	0,0161
1,58	0,093	0,0086
1,64	0,033	0,0011
5,02		0,0258
$\bar{x} = \frac{5,02}{3} = 1,673$		

На соодветен начин се пресметуваат овие вредности за сите седум множества на податоци, при што за проценката на вкупната стандардна девијација на методата се добива:

$$s = \sqrt{\frac{0,0258 + 0,0115 + 0,0242 + 0,0611 + 0,0114 + 0,0685 + 0,0170}{28 - 7}} = 0,10 \text{ ppb Hg}$$

ЗАДАЧИ

1. За определување на содржината на калциум во вода за пиење користена е методата на атомска апсорпциона спектроскопија. При тоа за една иста проба добиени се следните вредности: 30,080; 30,094; 30,107; 30,056; 30,112; 30,174 и 30,198 ppm. Врз основа на добиените мерења да се определи:

- а) средна вредност;
- б) медијана;
- в) ранг;
- г) стандардна девијација;
- д) коефициент на варијација;
- ѓ) варијанца.

2. Методата на атомска апсорпциона спектроскопија е искористена за да се определи содржината на железо, бакар, арсен, цинк, олово и алуминиум во примерок од почва земена од околината на Велес. За секој елемент направени се по неколку мерења со цел да се потврди репродукцибилноста на методата.

железо	Бакар	арсен	цинк	олово	алуминиум
3,5	70,24	0,812	2,7	70,65	0,514
3,1	70,22	0,792	3,0	70,63	0,503
3,1	70,10	0,794	2,6	70,64	0,486
3,3		0,900	2,8	70,21	0,497
2,5			3,2		0,472

Сите резултати се изразени во mg/mL.

За секоја серија на мерења да се пресмета: средна вредност, медијана, стандардна девијација, коефициент на варијација.

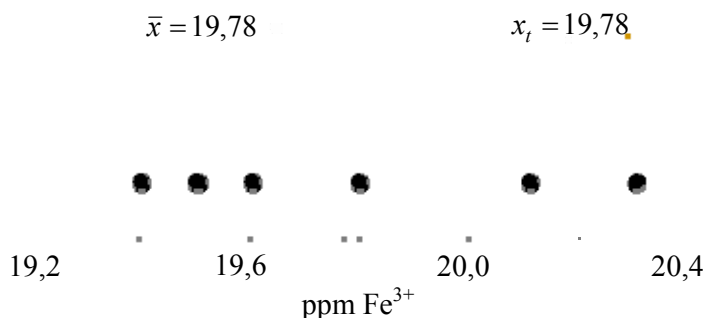
3. Ако прифатените вистински вредности за секоја серија мерења се: 3,0; 70,05; 0,830; 3,4; 70,05; и 0,525 за железо, бакар, арсен, цинк, олово и алуминиум, соодветно, за средната вредност на секое множество на податоци да се пресметаат апсолутната и релативната грешка.

4. Се претпоставува дека 0,50 mg од талогот се губи како резултат на испирање со 200 mL вода. Ако масата на талогот е 500 mg колкава е релативната грешка што се прави при мерењето? Колкава е пак релативната грешка ако масата на талогот е 50 mg. Дали грешката е пропорционална т.е. дали пропорционално се зголемува со зголемување на масата на талогот или пак е константна и не зависи од масата на талогот?

5. Некој метод бил применет и добиено било дека некоја руда содржи 1,2 % злато. Колкава треба да биде минималната маса на примерокот кој ќе се земе за анализа за релативната грешка да не надмине 0,2 % ако претходно е утврдено дека со таквата метода се губат по околу 0,4 mg злато.

6. Студент на сосема ист начин анализираше шест еднакви порции од воден раствор за кој било познато дека содржи точно 20,00 ppm од Fe^{3+} . Забележуваме дека резултатите кои ги добил се движат од 19,4 до 20,3 ppm.

Експерименталната грешка што е направена при квантитативно определување на железо е прикажана на следната слика:



Просекот или аритметичката средина е 19,78 ppm.

Колкава е апсолутната, а колкава релативната грешка што ја направил?

7. Добиени се следните податоци за содржината на алкохол во еден примерок од крв: % C₂H₅OH: 0,084; 0,089 и 0,079. Да се пресметаат границите на доверба за средната вредност, при ниво на доверба од 95 %, претпоставувајќи дека:

(а) дека прецизноста на методата не е позната и

(б) дека врз основа на претходното искуство $s = 0,005$ % C₂H₅OH претставува добра проценка за σ .

8. Една нова постапка за брзо определување на сулфур во керозини е тестирана на примерок за кој, според начинот на кој е подготвен, е познато дека содржи 0,123 % сулфур (x_i). Добиените резултати за содржината на сулфурот се: % S = 0,112; 0,118; 0,115 и 0,119. Дали податоците покажуваат постоење на вградена грешка во новата метода?

9. Направени се пет последователни мерења на содржина на калцит во некој примерок, резултатот бил изразен како % на CaO и се добиле следните резултати: 55,95; 56,00; 56,04; 56,08 и 56,23. Дали сметате дека некоја од вредностите значително отстапува? Ако имате потврден одговор како ќе оцените дали ќе ја прифатите или не?

10. Во две шишиња вино бил анализиран процентот на алкохол за да се определи дали тие потекнуваат од ист или од различен резервоар. После шест мерења просечната вредност на алкохол во првото шише била 12,61 % етанол. После 4 мерења од второто шише средната вредност на алкохол била 12,53 %. За десетте мерења се добила вредност на девијацијата s од 0,070 %. Дали постои значајна разлика помеѓу вината?

11. Двајца студенти анализираше содржина на флуориди во забна паста со флуоридна јон-селективна електрода. Дали од добиените резултати може да се заклучи дека тие анализираше иста проба од забна паста?

Студент А:	0,391	0,385	0,395	ppm
Студент Б:	0,385	0,368	0,372	0,370 ppm

12. Во коса најдена на местото на злосторството е анализиран цинк со ААС и резултатите се споредени со оние добиени од осомничениот. Ако е познато дека стандардната девијација на ААС е 12 ppm, дали меѓу двата примероци од коса постои статистички значајна разлика во содржината на цинк?

коса од местото на злосторството:	196	204	ppm		
коса од осомничениот:	193	188	195	199	ppm

13. Воведен е нов метод за определување на полихлорирани бифенили (PCB) во отпадни води, а добиените резултати се дадени подолу. Дали овие резултати покажуваат постоење на определена грешка на новата метода ако вистинската вредност е 1,50 mg/L?

аналитичар	1	2	3	4	5	6	7	8
γ (PCB)/mg/L	1,52	1,41	1,46	1,70	1,59	1,26	1,76	1,05

14. Анализата на калиум во растителни прехранбени продукти ги дала резултатите:

примерок	бр. на мерени проби	средна вредност за $w(K)/\%$	отстапување на поединечните резултати од средната вредност
1	5	4,80	0,13; 0,09; 0,07; 0,05; 0,06
2	3	8,04	0,09; 0,08; 0,12
3	4	3,77	0,02; 0,15; 0,07; 0,10
4	4	4,07	0,12; 0,06; 0,05; 0,11
5	5	6,84	0,06; 0,07; 0,13; 0,10; 0,09

Пресметај ја стандардната девијација за секоја група податоци и процени ја вкупната или средната стандардна девијација.

15. Анализата на шеќер во 6 шишиња вино ги дала резултатите дадени во табелата што следи. Пресметај ја стандардната девијација за секоја група податоци и процени ја вкупната или средната стандардна девијација.

примерок	бр. на мерени проби	средна вредност за $w(K)/\%$	отстапување на поединечните резултати од средната вредност
1	3	0,94	0,050; 0,10; 0,08
2	4	1,08	0,060; 0,050; 0,090; 0,060
3	5	1,20	0,05; 0,12; 0,07; 0,00; 0,08
4	4	0,67	0,05; 0,10; 0,06; 0,09
5	3	0,83	0,07; 0,09; 0,10
6	4	0,76	0,06; 0,12; 0,04; 0,03

16. Од секој од 9 примероци од заплнет хероин се анализирани по два примероци со гасна хроматографија и добиените резултати се дадени подолу. Пресметај ја вкупната девијација на аналитичката постапка.

примерок	хероин/%	
1	2,24	2,27
2	8,40	8,70
3	7,60	7,50
4	11,90	12,60
5	4,30	4,20
6	1,07	1,02
7	14,40	14,80
8	21,90	21,10
9	8,80	8,40

Задачи од Веер-ов закон

- Даден инфрацрвен спектрофотометар покрива опсег на бранови должини од 3 до 15 μm . Изразете ги вредностите во Hz.
- Изразете ги апсорбанците во % T:

а) 0,064	г) 0,209
б) 0,765	д) 0,437
в) 0,318	е) 0,413
- Изразете ги следниве трансмитанци во апсорбанците:

а) 19,4 %	г) 4,51 %
б) 0,863	д) 0,100
в) 27,2 %	е) 79,8 %
- Раствор од KMnO_4 со концентрација $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ на бранова должина од 525 nm има трансмитанца 36,4 %. Пресметајте ја апсорбанцата на растворот и моларниот апсорпционен коефициент, ако се знае дека должината на слојот низ кој минува зрачењето е 1,05 cm.
- Раствор од некоја сол којшто содржи 3,75 mg/100 mL градбени единици A на бранова должина 480 nm покажува трансмитанца од 39,6 % . Пресметајте го моларниот апсорпционен коефициент на непознатиот раствор ако се знае дека моларната маса на градбемите единици на растворот е 220 g/mol и должината на слојот низ кој минува зрачењето е 1,5 cm.
- Дополнете ја следната табела:

	A	% T	$\epsilon, \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$b, \text{ cm}$	$c, \text{ mol dm}^{-3}$	$c, \text{ ppm}$	$a, \text{ cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$
(а)	0,416			1,40	$1,25 \cdot 10^{-4}$		
(б)		45,5		2,10	$8,15 \cdot 10^{-3}$		
(в)	1,424			0,996			0,137
(г)		19,6	$5,42 \cdot 10^3$		$2,50 \cdot 10^{-4}$		
(д)			$3,46 \cdot 10^3$	2,50		3,33	
(ѓ)			$1,214 \cdot 10^4$	1,25	$7,77 \cdot 10^{-4}$		
(е)		48,3		0,250		6,72	
(ж)	0,842		$7,73 \cdot 10^3$	2,00			
(з)		76,3		1,10			0,0631
(и)		6,54	$9,82 \cdot 10^2$		$8,64 \cdot 10^{-3}$		

7. За раствор кој на бранова должина од 470 nm има моларен апсорпционен коефициент $9,32 \cdot 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ да се пресмета:
 - (а) Колкава е апсорбанцата на $6,24 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ раствор на бранова должина од 470 nm во кивета со дебелина на слојот 1,00 cm?
 - (б) Колкава е трансмитанцата изразена во %?
 - (в) Колкава е апсорбанцата на растворот под а) ако за мерење се искористи кивета со дебелина на слојот од 5,00 cm?
8. Комплекс на $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ кој има максимална апсорпција на 580 nm има моларен апсорпционен коефициент $7 \cdot 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Пресметајте:
 - (а) Колкава е апсорбанцата на $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ раствор на бранова должина од 580 nm во кивета со дебелина на слојот 1,00 cm?
 - (б) Колкава е апсорбанцата на растворот во кој концентрацијата е двапати поголема од концентрацијата на растворот под а)?
 - (в) Колкави се трансмитанците на растворот под а) и б)?
 - (г) Колкава е апсорбанцата на растворот којшто има двојно помала трансмитанца од растворот под а)?
9. Аликвот од 2,50 mL од раствор кој содржи 3,8 ppm железо(III) е третиран со соодветен вишок од KSCN и е разреден до 50,0 mL. Која е апсорбанцата на добиениот раствор на 580 nm во кивета од 2,50 cm?
10. Комплексот од Cu(I) и 1,10-фенантролин има а коефициент на молекулска апсорпција од $7000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ на 435 nm, бранова должина на макси мал ната апсорпција. Пресметај ја
 - (а) апсорбанцата на раствор со концентрација на комплексот од $8,50 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ кога се мери со кивета од 1,00 cm на 435 nm.
 - (б) процентната трансмитанца на растворот од (а).
 - (в) концентрацијата на растворот кој во кивета од 5,00 cm има иста апсорбанца како и растворот од (а).
 - (г) дебелината на раствор со концентрација на комплексот во растворот од $3,40 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ која е потребна за добивање на апсорбанца иста како и растворот од примерот даден во (а)
11. Моларниот апсорпционен коефициент за комплекс формиран помеѓу бизмут(III) и тиоуреа изнесува $9,32 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ на 470 nm. Пресметај го подрачјето на дозволените концентрации за комплексот ако апсорбанцата не е помала од 0,15 но не поголема од 0,80 кога мерењата се вршат во ќелија со дебелина од 1,00 cm.
12. Моларниот апсорпционен коефициент за водни раствори на фенол на 211 nm е $6,17 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Пресметај го подрачјето на дозволените концентрации на фенолот што може да се земат ако трансмитанцата е поголема од 5% а помала од 80% и кога мерењата се вршат со ќелија од 1,00 cm.

13. Концентрација на барбитуратот Барбитал во примерок од крв, е определена по екстракција на 3,0 mL крв со 15 mL CHCl_3 . Хлороформот, кој по екстракцијата содржи Барбитал, е третиран со 10 mL $0,045 \text{ mol dm}^{-3}$ M NaOH ($\text{pH} \approx 13$). 3 mL примерок од водниот екстракт е пренесен во кивета од 1,00 cm, и измерена е апсорбанца од 0,115. Вредноста на pH на растворот во киветата потоа е подесена на приближно 10, со додавање на 5 mL 16 % w/v NH_4Cl , по што е измерена апсорбанца од 0,023. Кога 3 mL стандарден раствор на Барбитал, со концентрација 3,0 mg/100 mL, е анализиран според истата постапка, добиени се вредности за апсорбанца 0,295 при pH 13, и 0,002 при pH 10. Пресметајте ја концентрацијата на Барбиталот (mg/100 mL) во примерокот.

•

Анализа на смеси со примена на Веер-ов закон

1. Pd(II) и Au(III) можат да се анализираат во смеса ако претходно се третираат со $C_{19}H_{24}N_2S_2$ (метиомепразин) при што ќе се образуваат соодветни комплекси. Комплексот на паладиум има максимална апсорпција на 480 nm, додека комплексот на злато на 635 nm. Моларните апсорпциони коефициенти на Pd(II) и Au(III) за двете бранови должини дадени се во следната табела:

	480 nm	635 nm
$\epsilon_{Pd(II)}$	$3,55 \cdot 10^5$	$5,64 \cdot 10^2$
$\epsilon_{Au(II)}$	$2,96 \cdot 10^3$	$1,45 \cdot 10^4$

25 mL од примерокот се третирани со вишок на метиомепразин и се разредени до 50 mL. Пресметајте ги моларните концентрации на Pd(II) и Au(III) во примерокот, ако разредениот примерок има апсорбанца 0,533 на 480 nm и 0,590 на 635 nm, ако мерењата се вршат во кивета со дебелина од 1 cm.

2. Никел и кобалт можат да се анализираат во смеса ако се преведат во соодветни комплекси со помош на 8-хинолинол. Моларните апсорпциони коефициенти се $\epsilon_{Co}=3529$ и $\epsilon_{Ni}=3228$ на 365 nm и $\epsilon_{Co}=428,9$ и $\epsilon_{Ni}=0$ на 700 nm. Пресметајте ја концентрацијата на кобалт и никел во секој од следните раствори:

Раствор	A_{365}	A_{700}
1	0,617	0,0235
2	0,755	0,0714
3	0,920	0,0945
4	0,592	0,0147

Сите мерења се вршат во кивета со дебелина од 1 cm.

3. Во примерок од некој минерал се анализирани кобалт и никел спектрофотометриски со употреба на комплексообразувач 2,3-хиноксалиндитиол со кој кобалт и никел образуваат стабилни комплекси со карактеристични апсорпциони максимуми на 510 nm и 656 nm, соодветно. Вредностите на моларните апсорпциони коефициенти на обата комплекси на двете бранови должини се следните:

λ/nm	ϵ_{Co}	ϵ_{Ni}
510	36400	5520
656	1240	17500

0,4250 g проба се растворени и дополнети до 50 cm³. 25 cm³ од овој раствор се третирани за да се отстранат компонентите што пречат, а потоа е додаден раствор од комплексообразувач 2,3-хиноксалиндитиол и растворот е дополнет до 50 cm³. Измерената апсорбанца на 510 nm и 656 nm на овој раствор е 0,446 и 0,326, соодветно, а дебелината на киветата е 1 cm. Пресметајте ја содржината на кобалт и никел во анализираниот минерал изразен како ppm.

4. Концентрациите на Fe^{3+} и Cu^{2+} во смеса може да се одредат со помош на нивните реакции со хексацијанорутенат(II), $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$, кој формира виолетов комплекс со Fe^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$), и светлозелен комплекс со Cu^{2+} ($\lambda_{\text{max}} = 396 \text{ nm}$). Моларните апсорпциони коефициенти на металните комплекси за двете бранови должини се дадени во следнава табела:

λ/nm	ϵ_{550}	ϵ_{396}
Fe^{3+}	9970	84
Cu^{2+}	34	856

Кога примерокот што содржи Fe^{3+} и Cu^{2+} се анализира во кивета со дебелина од 1 cm, апсорбанцата на 550 nm изнесува 0,183, а апсорбанцата на 396 nm изнесува 0,109. Кои се моларните концентрации на Fe^{3+} и Cu^{2+} во примерокот?

Определување на концентрацијата на непозната супстанца со примена на методот на стандарден додаток

- 2 mL примерок од урина е третиран со молибденско сино, за да покажува специфична апсорбанца на 820 nm и потоа се разредува до 100 mL. Волумен од 25 mL од овој раствор има апсорбанца од 0,428 (раствор 1). Во други 25 mL од растворот се додава 1 mL раствор што содржи 0,0500 mg фосфати, при што се добива апсорбанца од 0,517 (раствор 2). Пресметајте ја концентрацијата на фосфати во примерокот и изразете ја во mg/mL.
- Во примерок од вода е определувано железо(II) преку негова оксидација до железо(III) и образување на комплекс со тиоцијанатниот јон кој поседува апсорпционен максимум на 580 nm. Од експерименталните податоци дадени во табелата пресметај ја концентрацијата на железо(II) во пробата.

Проба	Волумен/mL					Апсорбанца (580 nm, 1 cm)
	$V(\text{проба})$	оксидац. средство	Fe(II) 1,50 ppm	KSCN 0,050 M	H ₂ O	
1	50,00	5,00	5,00	20,00	20,00	0,549
2	50,00	5,00	0,00	20,00	25,00	0,231

- 4,97 g од нафта е растворен и разреден до 500 mL. Содржината на кобалт во примерокот е определувана т. ш. 25 mL од примерокот се разредени на следниот начин:

Проба	Волумен/mL			Апсорбанца (1 cm)
	Co(II) 3,00 ppm	Лиганд	H ₂ O	
1	0,00	20,00	5,00	0,398
2	5,00	20,00	0,00	0,510

Пресметајте го масениот удел на кобалт во нафтата.

Спектрофотометриски титрации

1. Предвидете го обликот на кривите при спектрофотометриска титрација на Sn^{2+} со стандарден раствор од MnO_4^- (во кисела средина). Која боја на зрачење треба да се користи при овие титрации? Објаснете.
2. Fe(III) реагира со SCN^- при што се образува црвен комплекс на Fe(SCN)^{2+} . Скицирајте го обликот на кривата на спектрофотометриска титрација за Fe(III) со SCN^- , ако за собирање на податоците се користи филтер со зелена боја. Зошто се користи зелен филтер?
3. Предвидете го обликот на спектрофотометриските криви на титрација, ако моларните апсорпциони коефициенти за аналитот А, продуктот Р и титрантот Т се следните:

	ϵ_A	ϵ_T	ϵ_P
(a)	0	>0	0
(б)	>0	0	0
(в)	0	0	>0
(г)	>0	>A	0
(д)	0	>0	<T
(ѓ)	>0	0	<A
(е)	>0	<A	0

Степен на незаситеност



A = C, Si

B = H, F, Cl, Br

C = N, P

D = O, S

$$x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1$$

Ако степенот на незаситеност е:

0 → само единечни врски (алкохол, етер, амин)

1 → една двојна врска или еден прстен

2 → една тројна врска, две двојни, една двојна + еден прстен, два прстени

МАСЕНА СПЕКТРОМЕТРИЈА

Основите на масената спектрометрија датираат од почетокот на дваесеттиот век, а денес таа се користи како техника за брзо решавање на проблеми поврзани со определувањето на молекулските маси и структурите на молекулите со употреба на минимални количества од анализираните супстанции. Иако името на масената спектрометрија може да укажува дека оваа метода е во врска со интеракција на материја и електромагнетно зрачење, уште веднаш треба да се истакне дека оваа техника е сосема поинаква од оптичките методи кои се базирани на апсорпција и емисија на зрачење.

Принципот на масената спектрометрија се состои во добивање на позитивно наелектризиран јон карактеристичен за испитуваната супстанца и определување на масата на овој јон. Постапката вклучува употреба на електрични и магнетни полиња за искривување на патеката на движење на наелектризираните честички. Според тоа, оваа техника се базира на следните последователни процеси:

- *јонизација на испитуваниот образец,*
- *раздвојување на добиените јони под дејство на магнетно поле,*
- *нивно регистрирање според масата.*

Попрецизно, масениот спектрометар го определува односот МАСА/ПОЛНЕЖ т.е. m/z . Но поголемиот број јони поседуваат единечен полнеж ($z=1+$), па затоа често се употребува терминот „маса“, а се подразбира m/z .

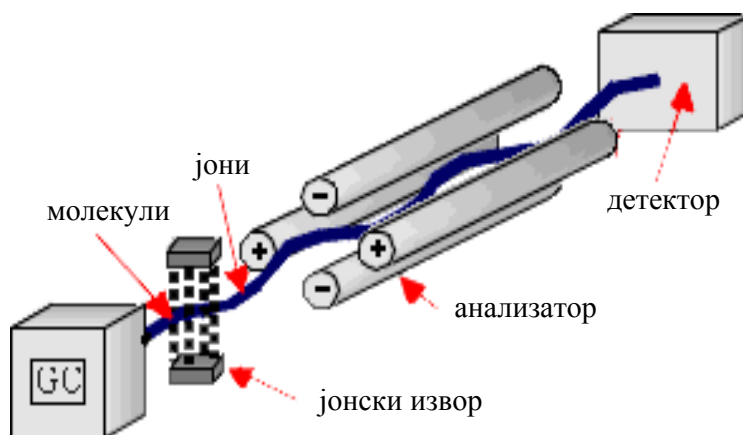
Масениот спектрометар се состои од следните делови (слика 1):

- *систем за внесување на пробата,*
- *јонски извор,*
- *магнетен анализатор и*
- *детектор.*

Систем за внесување на проба: од средина со атмосферски притисок пробата се внесува во средина со висок вакуум, се врши испарување на примерокот со цел молекулите да се преведат во гасовита состојба, а потоа испарениот примерок се внесува во јонскиот извор преку резервоар што овозможува рамномерно и бавно преминување во јонскиот извор без промена на притисокот и работните услови во неа.

Јонски извор: се врши јонизација на молекулите во гасовита состојба при што се добиваат еднократно или повеќекратно наелектризиран јони.

Магнетичен анализатор: под дејство на променливо магнетно поле поставено нормално на снопот од забрзани јони, нивните патеки на движење се закривуваат во форма на лак. Секој индивидуален јон опишува патека со радиус R кој зависи од односот маса/полнеж, применетиот електричен потенцијал за забрзување и магнетното поле.



Слика 1. Основни делови на масен спектрометар

ИНТЕРПРЕТАЦИЈА НА МАСЕН СПЕКТАР

Интерпретацијата на масените спектри се изведува во неколку чекори и тоа:

1 Идентификација на молекулскиот јон.

Фрагментот на молекулскиот јон е пик во спектарот со најголема молекулска маса (со исклучок на изотопските пикови). Масата на молекулскиот јон ќе биде парен број ако масениот спектар се однесува на соединение кое содржи само C, H, O, S, Si, додека ако соединението содржи N (каде бројот на атоми на азот е непарен) масата на молекулскиот јон ќе биде непарен број.

2 Обид да се добие бруто формулата на соединението.

Овде од особено значење можат да бидат пиковите кои се должат на присуството на изотопи (табела 1). Јаглерод ^{12}C има изотоп јаглерод ^{13}C . Нивната застапеност во природата е соодветна на соодносот: на секои 100 ^{12}C атоми, постојат 1,1 атоми ^{13}C . Ако компонентата содржи 6 јаглероди, секој атом ќе има присуство на 1,1% од ^{13}C . Според тоа ако молекулскиот јон дава пик со интензитет од 100%, тогаш изотопскиот јон (кој има 1 масена единица повеќе) би дал пик кој има интензитет од $6 \cdot 1,1\% = 6,6\%$.

Ако интензитетот на пикот на молекулскиот јон е помал од 100% тогаш може да се пресмета релативната застапеност на изотопскиот јон во однос на молекулскиот јон.

На пример, ако пикот на молекулскиот јон има интензитет од 34%, додека оној на изотопскиот јон 2,3%, тогаш релативната застапеност на изотопскиот јон во однос на молекулскиот е $(2,3/34) \cdot 100 = 6,8\%$. Ако овој број се подели со релативната застапеност на изотопскиот јон се добива бројот на јаглеродни атоми во соединението, кој во овој случај изнесува $6,8/1,1 = 6$.

Табела 1. Релативна застапеност на некои изотопи

Елемент	Изотоп A	Релативна застапеност	Изотоп A+1	Релативна застапеност	Изотоп A+2	Релативна застапеност
јаглерод	^{12}C	100	^{13}C	1,11		
водород	^1H	100	^2H	0,016		
азот	^{14}N	100	^{15}N	0,38		
кислород	^{16}O	100	^{17}O	0,04	^{18}O	0,20
сулфур	^{32}S	100	^{33}S	0,78	^{34}S	4,40
хлор	^{35}Cl	100			^{37}Cl	32,5
бром	^{79}Br	100			^{81}Br	98,0

3 Се пресметува степенот на незаситеност.

За молекулската формула $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_n$, степенот на незаситеност се пресметува според формулата: $x - (1/2)y + (1/2)z + 1$.

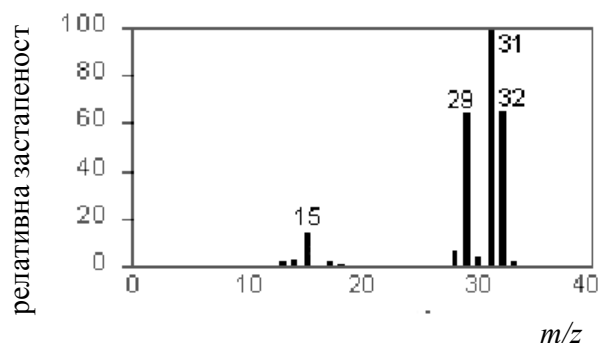
4 Се предлага структура за која треба да се потврди присуството на m/z фрагменти во масениот спектар.

ИНТЕРПРЕТАЦИЈА НА МАСЕН СПЕКТАР НА МЕТАНОЛ CH_3OH

Како добар пример за интерпретација на масен спектар може да послужи масениот спектар на CH_3OH . Вредностите за m/z за молекулскиот јон, како и за соодветните фрагменти прикажани се на слика 2 и во табела 2.

Табела 2. Јони на метанол добиени како последица на фрагментација

јони	m/z
CH_3OH^{+}	32
$\text{H}_2\text{C}=\text{OH}^{+}$	31
$\text{HC}\equiv\text{O}^{+}$	29
H_3C^{+}	15



Слика 2. Масен спектар на метанол

На масениот спектар на x -оската се наоѓа односот маса/полнеж (m/z), додека на y -оската се наоѓа релативната застапеност на секој јон. Асигнацијата според релативната застапеност започнува од оној пик којшто се должи на фрагмент којшто е најзастапен и чијашто релативна застапеност изнесува 100% (во овој спектар пикот на CH_2OH^{+} фрагментот) и тој се нарекува основен пик. Сите останати пикови се прикажани како проценти изразени во однос на фрагментот на најдоминантниот јон. На пример, во овој спектар пикот на CHO^{+} е 64% во однос на пикот на CH_2OH^{+} .

Застапеноста на фрагментите во примерокот не мора да биде прикажана релативно во %, туку може да бидат изразени и нивните апсолутни вредности. Релативната застапеност овозможува директно споредување на спектрите добиени во различен временски период или од страна на различни инструменти.

ЗАКЛУЧОК

Постојат неколку генерални информации кои треба да се имаат предвид при интерпретацијата на масени спектри и тоа:

Молекулски јон (M^+): Молекулскиот јон укажува колкава е молекулската маса на испитуваната супстанца. Ако тој е парен број покажува дека супстанцата не содржи непарен број на атоми на азот. Неговиот интензитет е поврзан со стабилноста на анализираната компонента. Присуството на двојни врски, циклични структури и ароматични прстени предизвикува стабилизација на молекулскиот јон, а со тоа и поголем интензитет на пикот кој се должи на овој јон.

Фрагментација: Постојат општи правила за фрагментација кои значително помагаат за интерпретација на масениот спектар и предвидување на структурата на анализираната компонента. Присуството на различни функционални групи значително ја олеснува анализата на масените спектри.

Јонски серии: Постојат карактеристични фрагменти (или загуби) кои укажуваат на која класа соединенија припаѓа испитуваната компонента (табела 3).

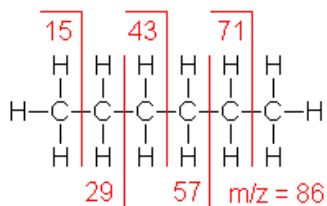
Изотопи: Присуството на изотопи во масените спектри соодветствува на нивното присуство во природата. Односот на присуството на изотопите во природата и во масениот спектар, овозможува да се добие бројот на атоми на јаглерод, кислород и др. во соединението.

Табела 3. Фрагменти кои се должат на присуство на јонски серии

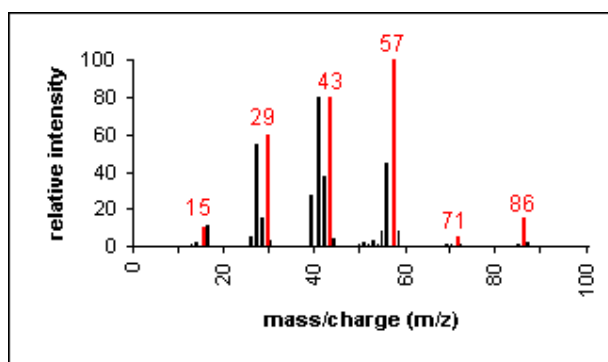
Група	Формула	m/z
Алкил	$C_nH_{2n+1}^+$	15 29 43 57 71 85
Алдехиди, кетони	$C_nH_{2n-1}O^+$	29 43 57 71 85
Амини	$C_nH_{2n+2}N^+$	30 44 58 72 86
Алкохоли, етери	$C_nH_{2n+1}O^+$	31 45 59 73 87
Киселини, естери	$C_nH_{2n-1}O_2^+$	45 59 73 87
Нитрили	$C_nH_{2n-2}N^+$	40 54 68 82
Алкенил, циклоалкил	$C_nH_{2n-1}^+$	27 41 55 69 83
Алкил, циклоалкенил	$C_nH_{2n}^+$	28 42 56 70 84
Тиоли, сулфиди	$C_nH_{2n+1}S^+$	33 47 61 75 89
Хлороалкил	$C_nH_{2n}Cl^+$	35 49 63 77 91

АЛКАНИ

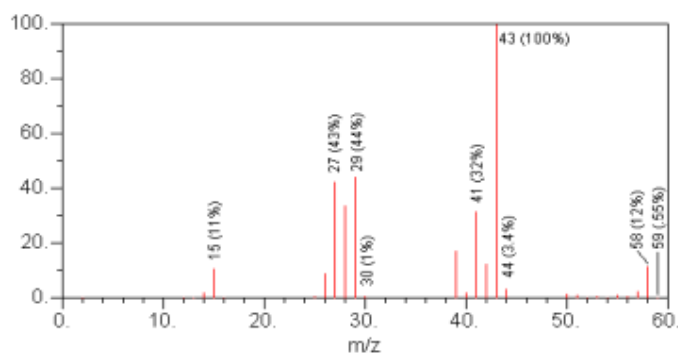
Молекулскиот јон на алканите е со мал интензитет. Кај нив се забележува серија на загуба од 14 единици за маса.



Пример: Масен спектар на хексан, C_6H_{14} , MW = 86,18



- 1 Молекулскиот јон во следниот спектар има маса 58. На која алкил група настанала загуба за да се добие најинтензивниот фрагмент со m/z 43?

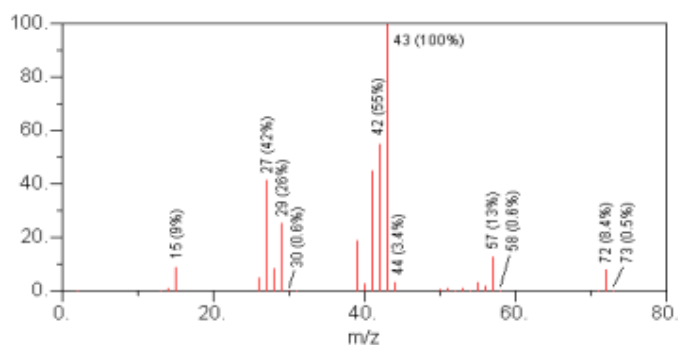


- а) метил (CH_3) б) етил (CH_3CH_2) в) пропил ($CH_3CH_2CH_2$)

- 2 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.

а) 2-метил бутан б) бутан в) пентан г) циклобутан д) 1-бутен

- 3 Најинтензивниот пик во спектарот може да е пик на молекулскиот јон или пик на негов изотоп. Во спектарот подолу, колку јаглеродни атоми се прикажани со молекулскиот пик 72 и со неговиот изотопски пик 73?

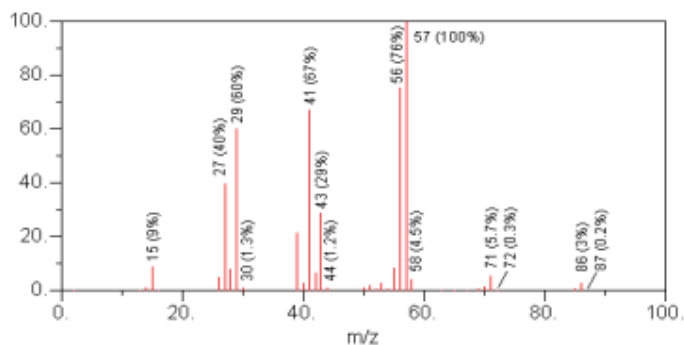


а) 3 б) 4 в) 5 г) 6

- 4 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.

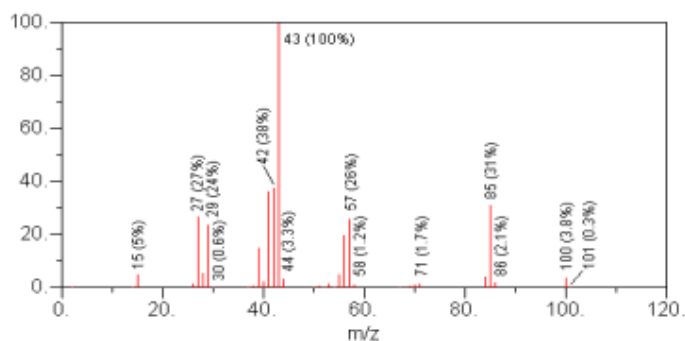
а) хексан б) 1-пентен в) 2-метил пентан г) 2,2-диметил пропан д) пентан

- 5 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



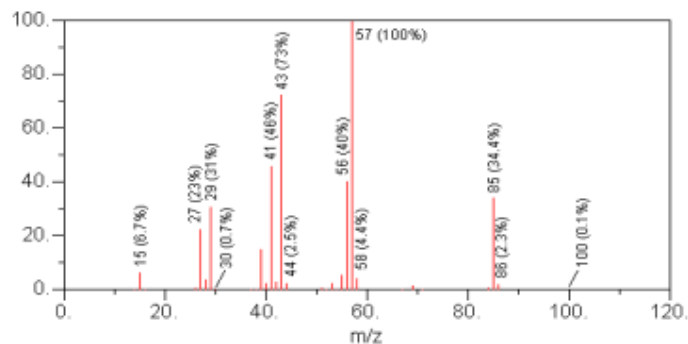
а) 2,2-диметил пентан б) 2-метил хексан в) хептан г) 3,3-диметил бутан
д) октан

- 6 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува следниот масен спектар.



- а) октан б) 2,2-диметил пентан в) 2-метил хексан г) 3,3-диметил бутан
д) хептан

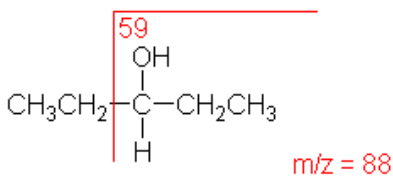
- 7 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



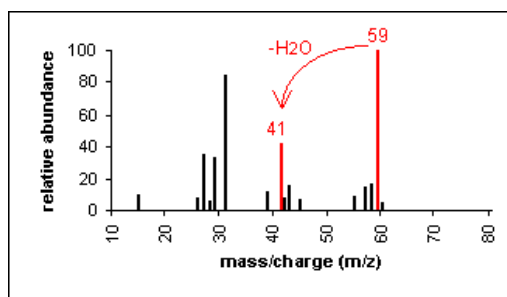
- а) 3-метил пентан б) 2,2-диметил бутан в) хептан г) хексан
д) 2-метил пентан

АЛКОХОЛИ

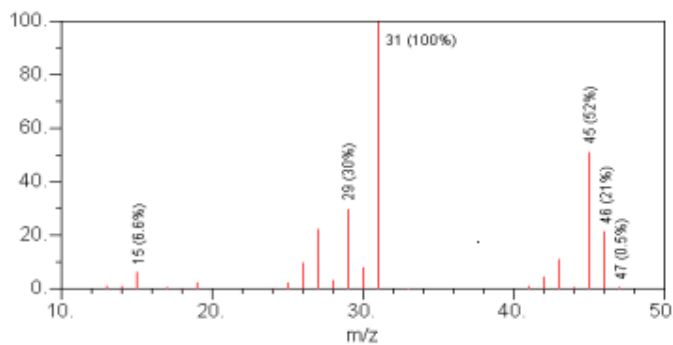
Молекулскиот јон на алкохолите е со многу мал интензитет, а понекогаш воопшто и не постои. Најверојатна е фрагментација на C–C врската која се наоѓа веднаш до кислородот. Кај оваа група соединенија често може да се забележи загуба на вода.



Пример: Масен спектар на 3-пентанол, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, MW = 88,15



1 Идентификувајте го молекулскиот јон на следниот спектар.

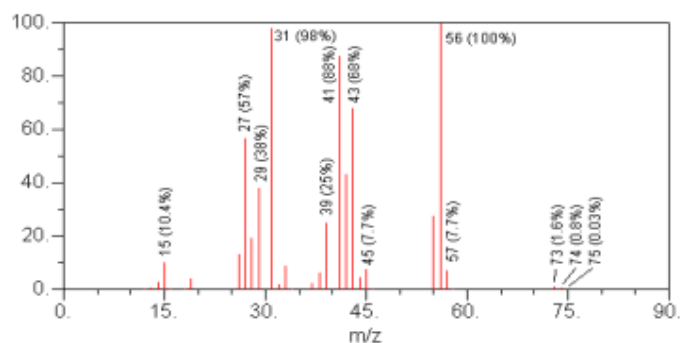


a) 45 б) 46 в) 47

- 2 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.

а) мравска киселина б) 1-пропанол в) 2-етанол г) метанол д) изопропил алкохол

- 3 На спектарот подолу, определете ги фрагментите на алкилната јонска серија.



а) 15, 29, 43, 57 б) 31, 45 в) нема

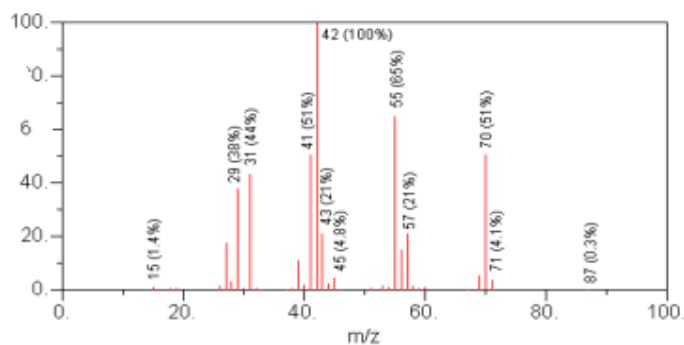
- 4 Определете ги загубите на алкилната јонска серија

а) 15, 29, 43, 57 б) 31, 45 в) нема

- 5 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.

а) 2-метил-2-пропанол б) 1-бутанол в) 2-бутанол г) 1-пентанол
д) 2-метил-1-пропанол

- 6 Идентификувајте го молекускиот јон на следниот спектар.

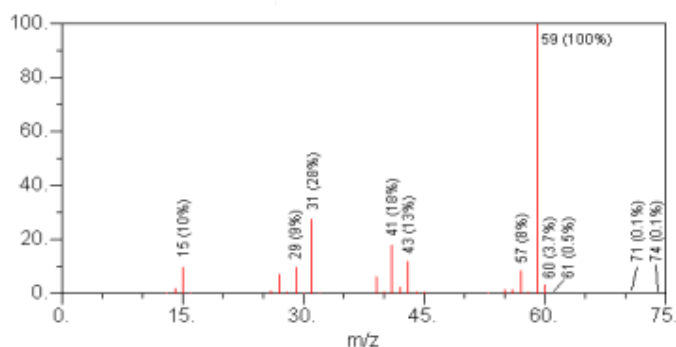


а) 70 б) 71 в) 87 г) 88

7 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.

а) 1-хексанол б) 1-пентанол в) 2-метил-2-бутанол г) 2-пентанол д) 1-бутанол

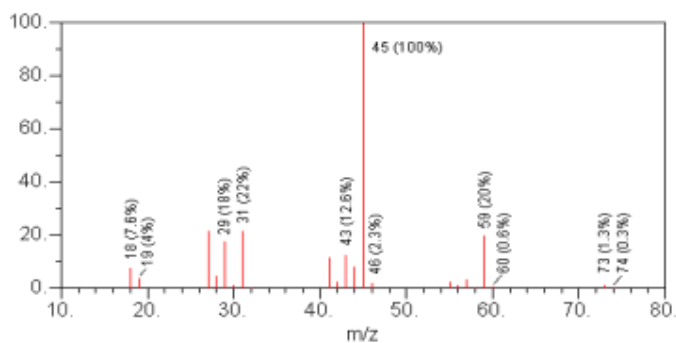
8 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



а) 2-метил-2-бутанол б) 2-метил-2-пропанол в) 2-бутанол д) 1-бутанол

ѓ) 2-метил-1-пропанол

9 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.

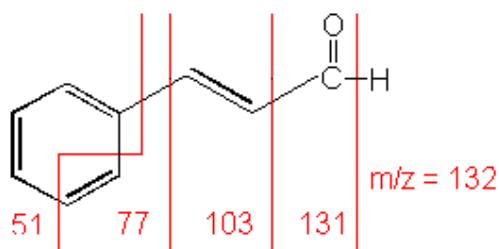


а) 2-пентанол б) 2-метил-2-пропанол в) 1-бутанол г) 2-метил-1-пропанол

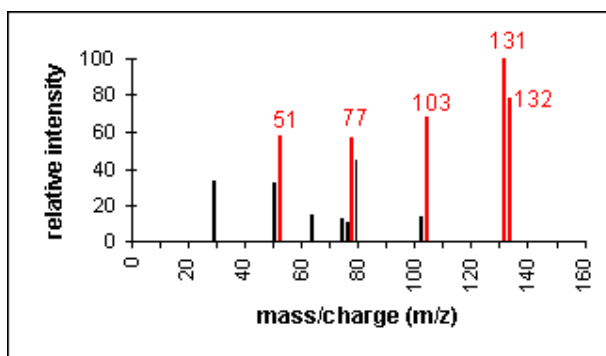
д) 2-бутанол

АЛДЕХИДИ

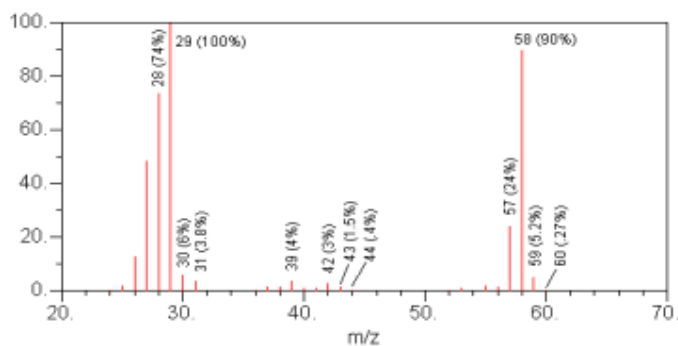
За алдехидите карактеристична е загуба на водородот (при што се добива пик со маса за еден помала од масата на молекулскиот пик) или пак загуба на CHO (загуба од 29).



Пример: Масен спектар на 3-фенил-2-пропенал, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$, $\text{MW} = 132,16$



1 Колку атоми на кислород има во следната компонента?

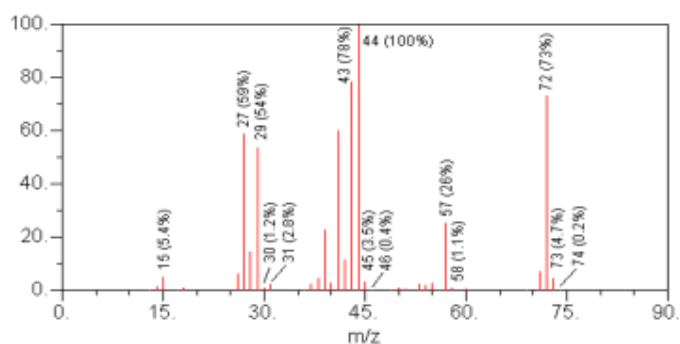


а) 0 б) 1 в) 2

- 2 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.

а) бутанал б) пропанал в) 2-пропенал г) метокси етен д) етандиол

- 3 Определете кои фрагменти се должат на алкална серија во следниот спектар.



а) 15, 29, 43 б) 29, 43, 57 в) нема

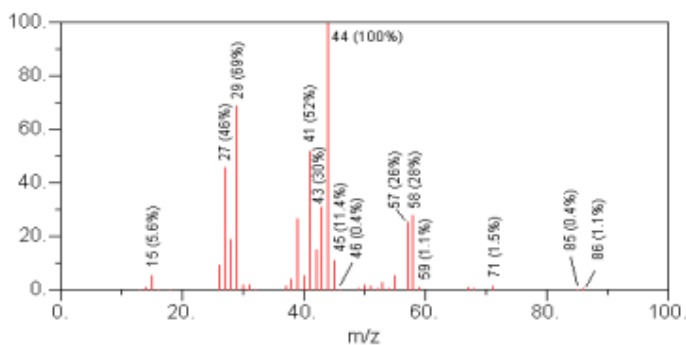
- 4 Определете ги загубите на алкалната серија во претходниот спектар.

а) 15, 29, 43 б) 29, 43, 57 в) нема

- 5 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.

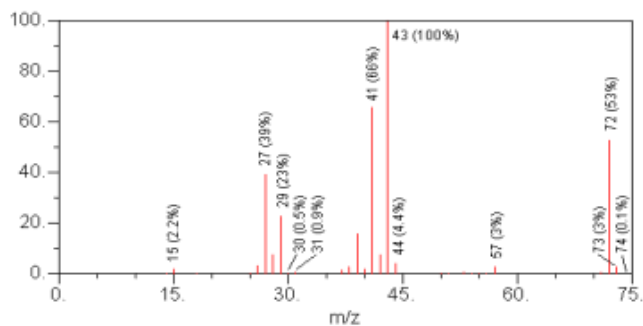
а) 2-пропенал б) 2-метил пропанал в) пентанал г) 2-оксо-пропанал д) бутанал

- 6 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува спектарот.



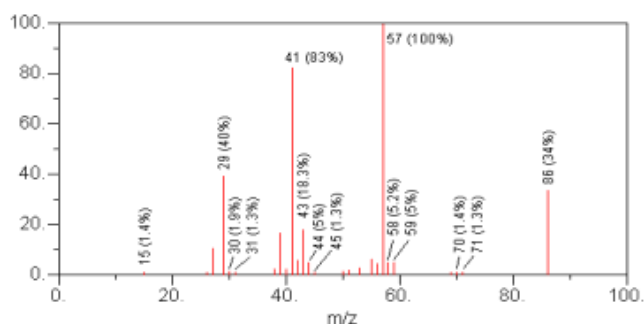
а) хексанал б) 3-метил бутанал в) пентанал г) 2-метил пропанал
д) 2,2-диметил пропанал

- 7 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



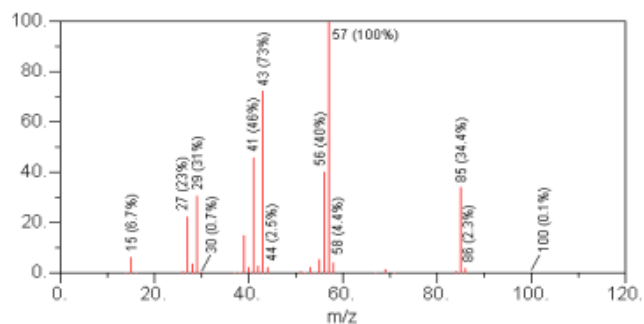
- а) 2-метил пропанал б) бутанал в) 2-оксо-пропанал г) 2-пропенал д) пентанал

- 8 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



- а) 2,2-диметил пропанал б) хексанал в) 2-оксо-пропанал г) 3-метил-бутанал
д) пентанал

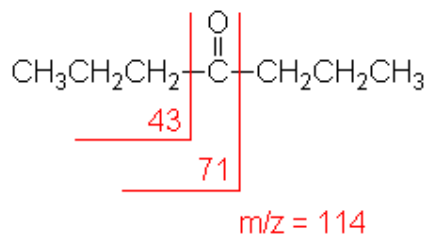
- 9 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



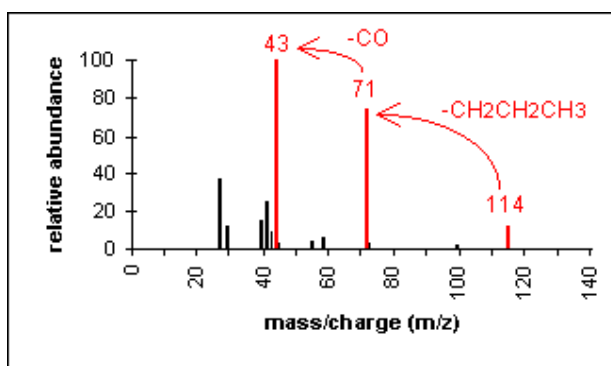
- а) 3-метил пентан б) 2,2-диметил бутан в) хептан г) хексан д) 2-метил пентан

КЕТОНИ

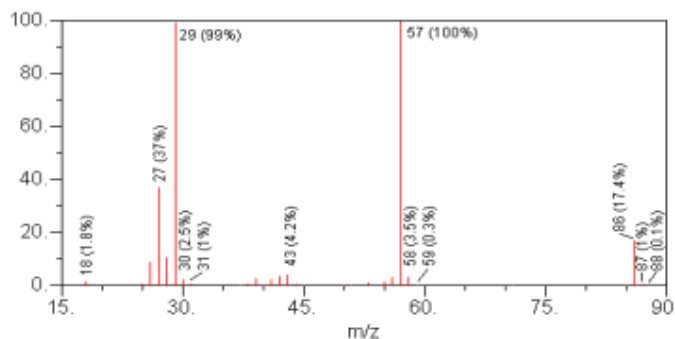
Кај кетоните, фрагментацијата главно настанува на C–C врската меѓу јаглеродот од карбонилната група и соседниот.



Пример: Масен спектар на 4-хептанон, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, $\text{MW} = 114,19$

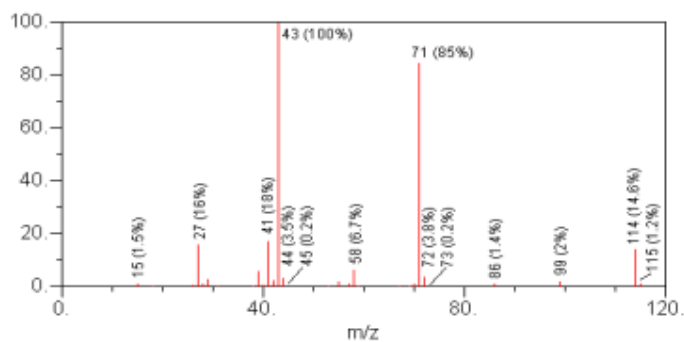


- 1 Определете кои фрагменти се должат на алкална серија во следниот спектар.

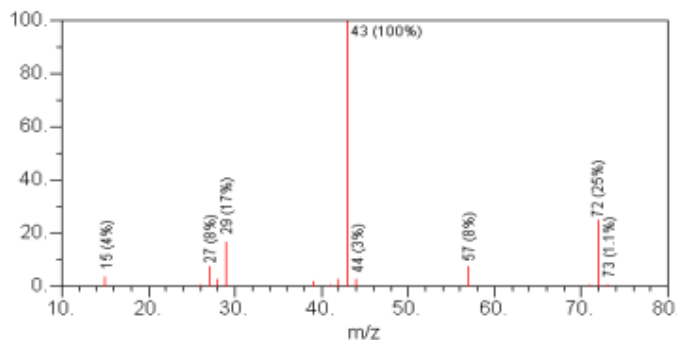


- а) 29, 43 б) 43, 57 в) нема

- 2 Определете ги загубите на алкалната серија во претходниот спектар.
- а) 29, 43 б) 43, 57 в) нема
- 3 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.
- а) 4-хептанон б) 3-метил-2-бутанон в) 3-пентанон г) 2-бутанон д) 2-пентанон
- 4 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.

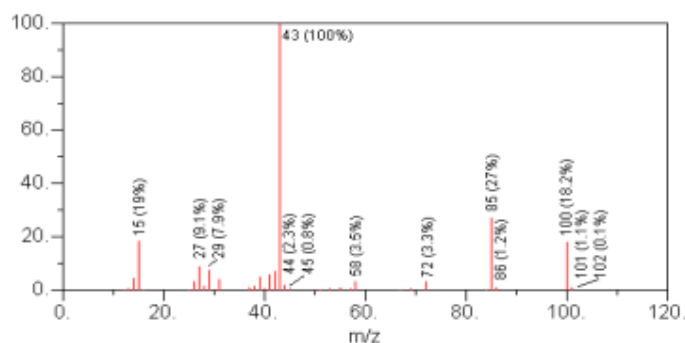


- а) 2-хептанон б) 4-хептанон в) 3-пентанон г) 4-метил-2-хептанон
д) 2,4-диметил-3-пентанон
- 5 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



- а) циклобутанон б) 2-бутанон в) 2-пропанон г) 3-пентанон
д) 1-хидрокси-2-пропанон

- 6 Колку атоми на кислород се наоѓаат во компонентата за која молекулскиот пик е даден на следниот спектар?

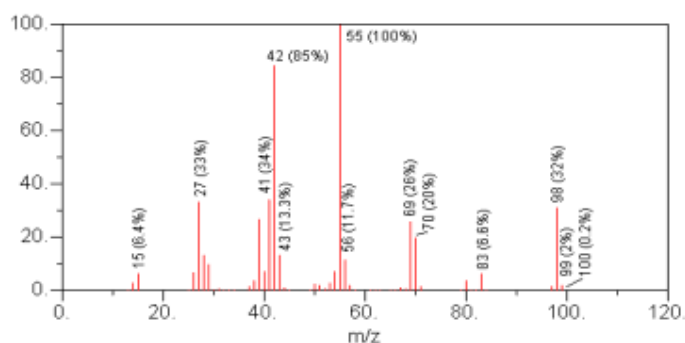


а) 0 б) 1 в) 2 г) 3

- 7 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува претходниот масен спектар.

а) 4-метил циклохексанон б) пентанон-2,4-ен в) 2-хексанон
г) 3,3-диметил-2-бутанон д) циклохексанон

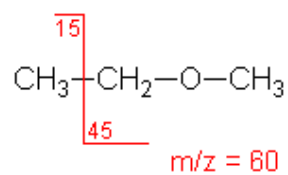
- 8 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува претходниот масен спектар.



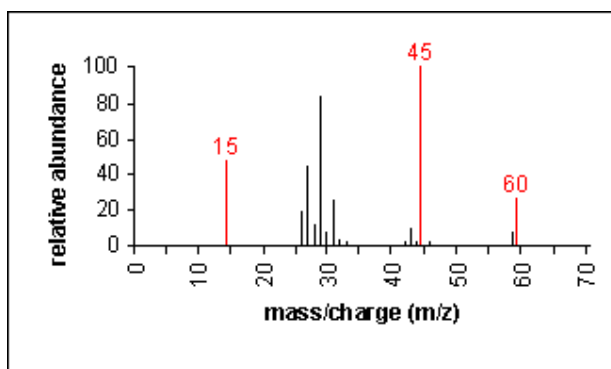
а) 3-метил-2-бутанон б) 2-хексанон в) 4-метил-3-пентен-2-он
г) 3-метил-2-пентанон д) циклохексанон

ЕТЕРИ

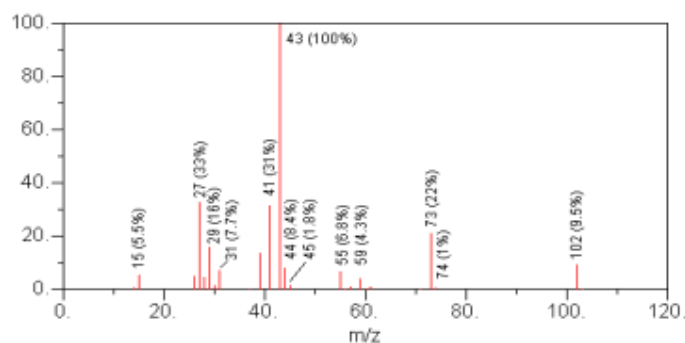
Кај етерите најверојатна е фрагментацијата на првата C–C врска после кислородот.



Пример: Масен спектар на етил метил етер, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, MW = 60,10



- 1 Определете кои фрагменти се должат на алкилна серија во следниот спектар.



- а) 29, 43 б) 59, 73 в) нема

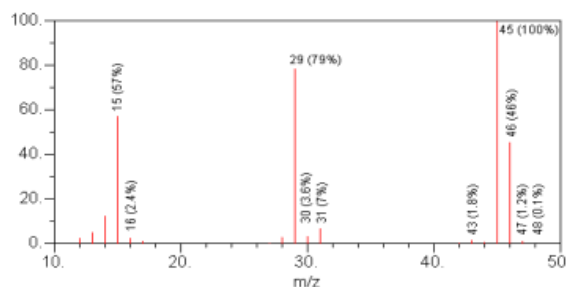
- 2 Определете ги загубите кои се должат на алкилна серија во претходниот спектар.

а) 29, 43 б) 59, 73 в) нема

- 3 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.

а) етилен оксалат б) изобутил метил етер в) 1-етокси-2метил пропан
г) дипропил етер д) диизопропил етер

- 4 На што се должи пикот со m/z 29 на следниот масен спектар?

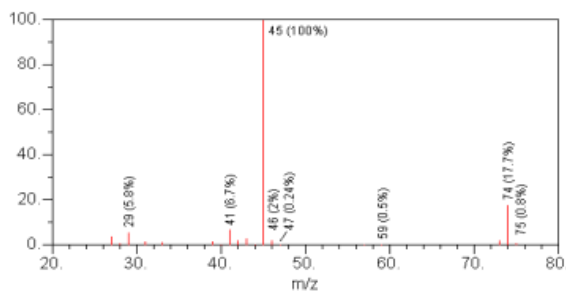


а) HCO б) CH_2CH_3

- 5 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува претходниот масен спектар.

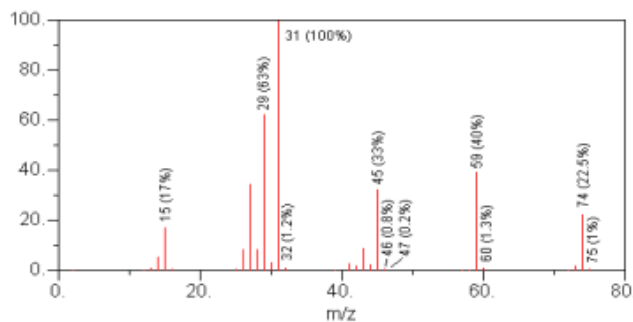
а) метокси етан б) метокси етен в) диметил етер г) формаид д) етил етер

- 6 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



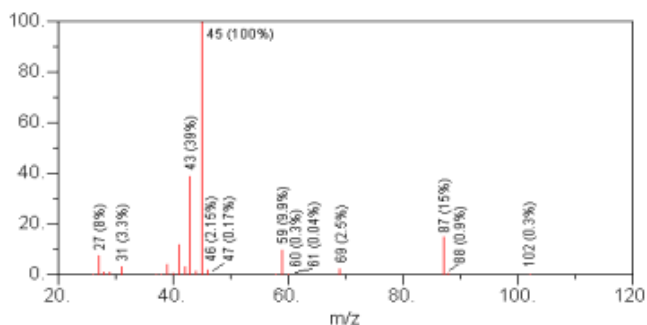
а) тетраидрофуран б) 2-метокси пропан в) метил пропил етер г) етил етер
д) 1-метокси бутан

- 7 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува следниот масен спектар.



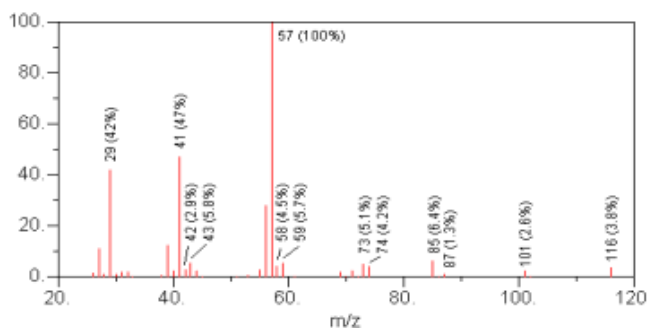
- а) метил пропил етер б) 1-метокси бутан в) 2-метокси пропан
г) тетраhydroфуран д) етил етер

- 8 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



- а) етил бутаноат б) етил пентаноат в) метил 3-метилбутаноат
г) етил 3-метилпропаноат д) метилбутаноат

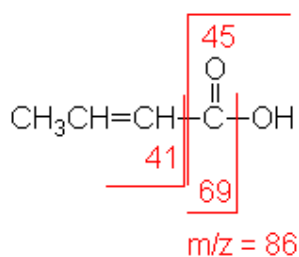
- 9 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



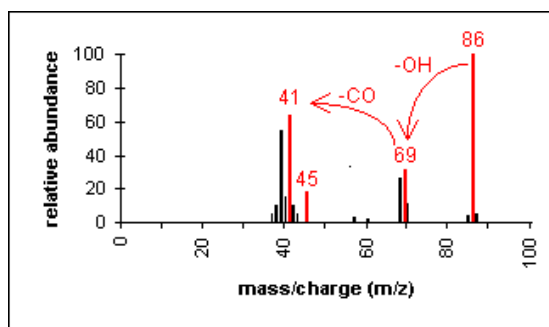
- а) етил пентаноат б) метил бутаноат в) етил бутаноат г) 2,2-диметил
пропионска киселина, метил естер д) бутил етаноат

КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

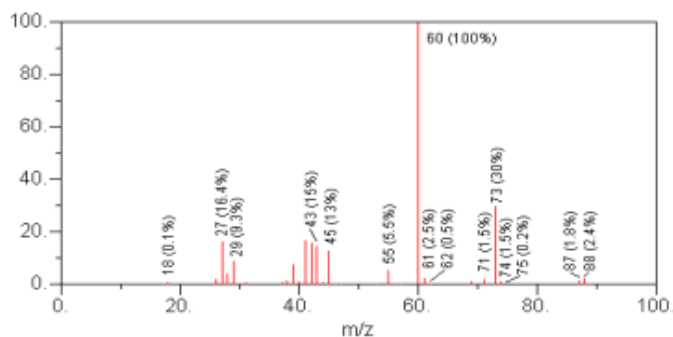
При фрагментација на карбоксилните киселини, најверојатна е загуба на OH група (маса на молекулски јон – 17), потоа загуба на COOH група (маса на молекулски јон – 45), а потоа настанува раскинување на C–C врската која се наоѓа веднаш после карбоксилната група.



Пример: 2-пропенска киселина $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, MW = 86,09

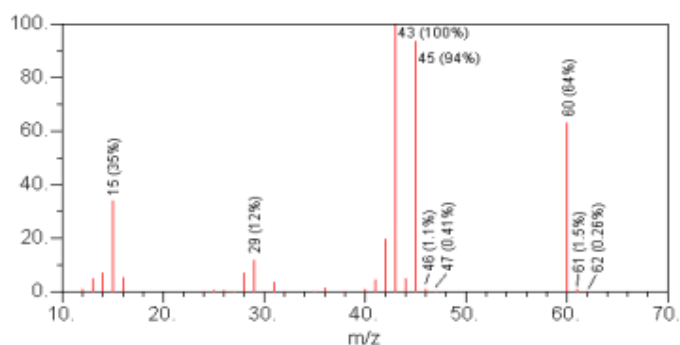


- 1 Определете кои фрагменти се должат на алкилна серија во следниот спектар.

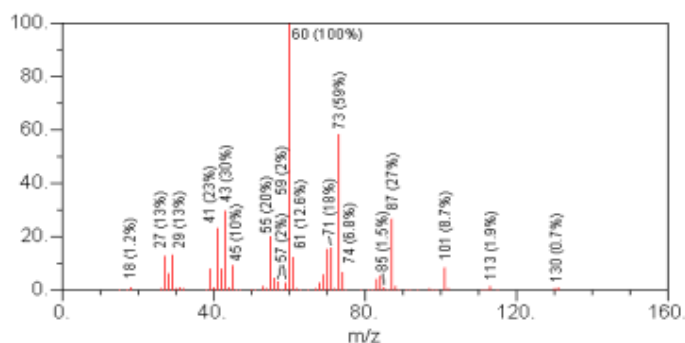


- а) 29, 43 б) 45, 73 в) нема

- 2 Определете ги загубите на алкилната серија во претходниот спектар.
- а) 29, 43 б) 45, 73 в) нема
- 3 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.
- а) 2-пропионска киселина б) хидразин карбоксилна киселина, метил естер
в) бутанска киселина г) 2-метил пропанска киселина д) 1-метокси бутан
- 4 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.

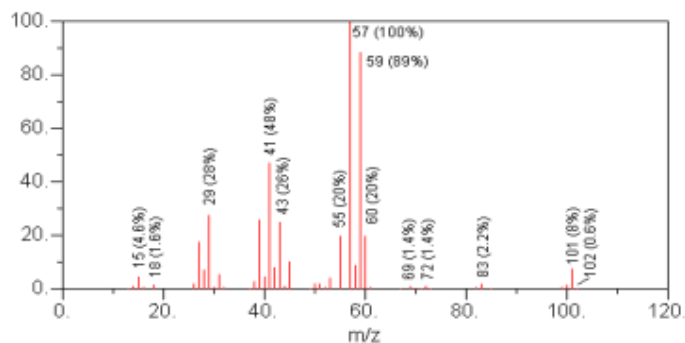


- а) метил формат б) оцетна киселина в) хидрокси ацетонитрил
г) 2-пропионска киселина д) бутанска киселина
- 5 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



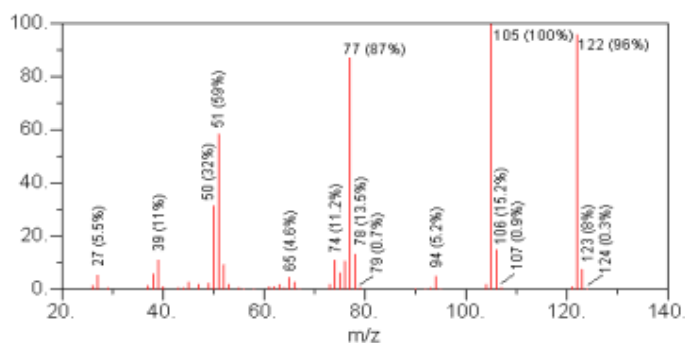
- а) бутанска киселина, пропил естер б) хептанска киселина
в) бензоева киселина г) октанска киселина д) 2-метил пропанска киселина

- 6 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



- а) циклопентанска киселина б) 3,3-диметил-бутанска киселина в) 2-етил-бутанска киселина г) бензоева киселина д) 2,2-диметил бутанска киселина

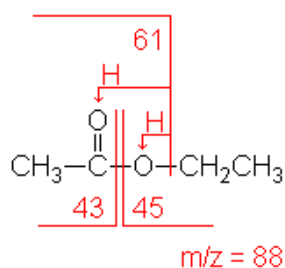
- 7 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



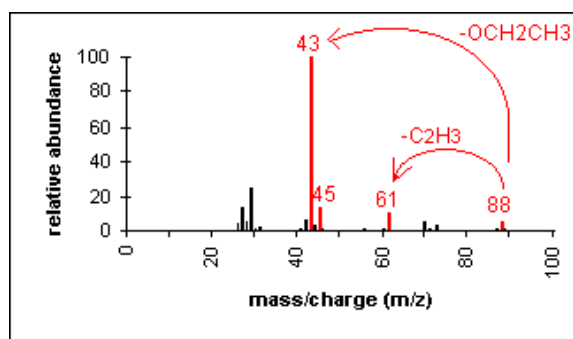
- а) 2-метил бензалдехид б) бензоева киселина в) хептанска киселина
г) 2-хидрокси бензалдехид д) етил хлороацетат

ЕСТЕРИ

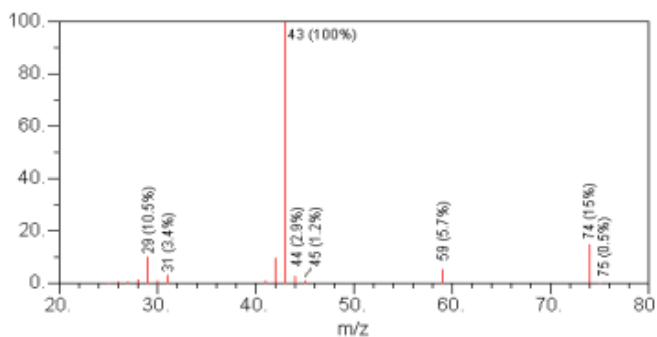
За естерите е карактеристично раскинување на врската помеѓу C (од C=O) и O. Карактеристични се загубите на CO групата или на OR. За нив се карактеристични и преуредувања на водородните атоми.



Пример: Масен спектар на етил ацетат, $C_4H_8O_2$, MW = 88,11

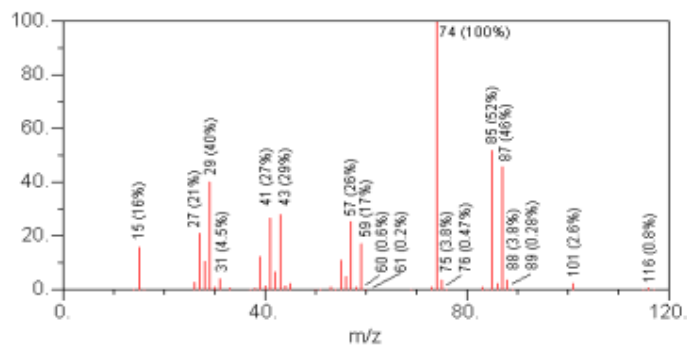


- 1 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



- а) етил метаноат б) метил метаноат в) пропионска киселина г) етил етаноат
 д) 2-пропионска киселина д) етандиол

- 2 Определете кои фрагменти се должат на алкилна серија во следниот спектар.

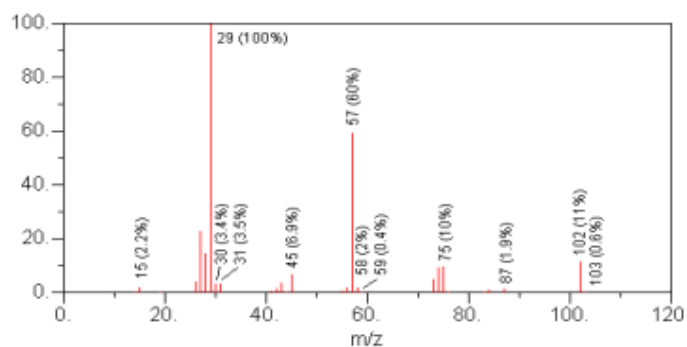


а) 15, 29, 43, 57, 71 б) 31, 45, 59, 87, 101 в) нема

- 3 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува претходниот масен спектар.

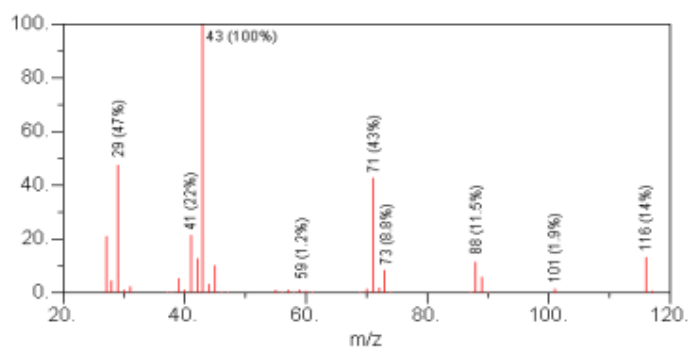
а) метил пентаноат б) метил бутаноат в) бутил етаноат г) етил бутаноат
д) етил пентаноат

- 4 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



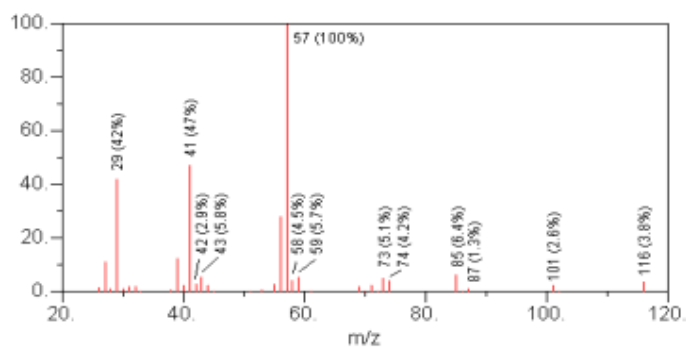
а) изопропил етаноат б) бутил формат в) етил етаноат г) етил пропаноат

- 5 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



- а) етил бутаноат б) етил пентаноат в) метил 3-метилбутаноат
г) етил 3-метилпропаноат д) метилбутаноат

- 6 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



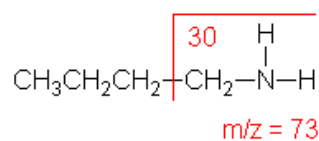
- а) етил пентаноат б) метил бутаноат в) етил бутаноат г) 2,2-диметил
пропионска киселина, метил естер д) бутил етаноат

АМИНИ

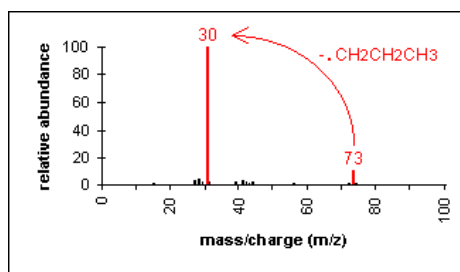
Масата на молекулскиот јон е непарен број (за непарен број атоми на азот).

Примарни амини:

За примарни амини најверојатно е раскинување на C–C врската која се наоѓа после атомот на азот.

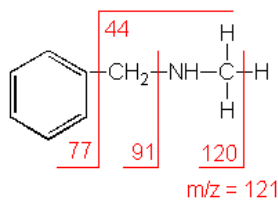


Пример: Масен спектар на n-бутиламин, C₄H₁₁N, MW = 71,13

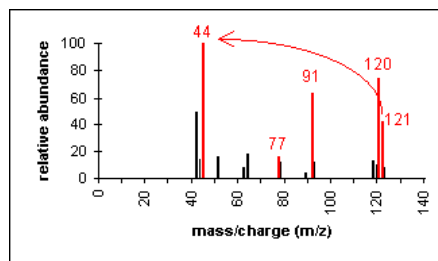


Секундарни амини:

Кај секундарен амин настанува раскинување на C–N врската.



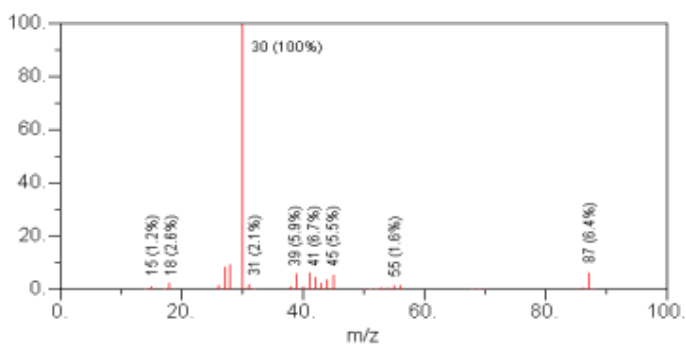
Пример: Масен спектар на N-метилбензил амин, C₈H₁₁N, MW = 121,18



- 1 Компонентата содржи атоми на С, Н, О кои имаат молекулска маса која е парен број. Ако на компонентата и се додаде еден атом на азот, молекулската маса на компонентата ќе биде непарен број. Проверете го ова со пресметување на молекулската маса на етиламин ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$).

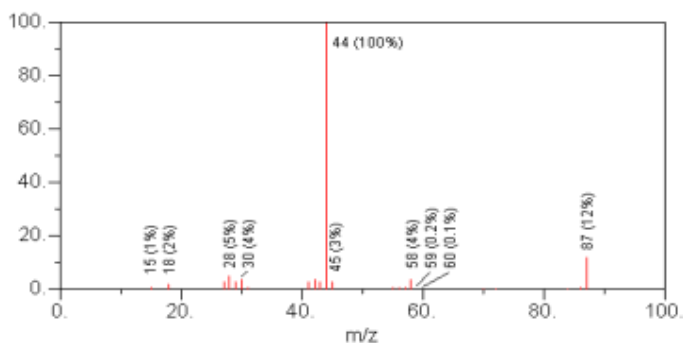
а) 44 б) 45 в) 46

- 2 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



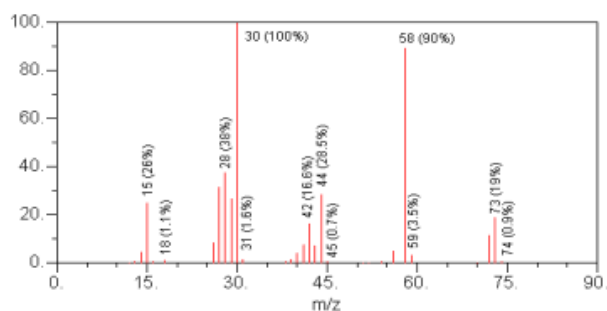
а) 1-хексанамин б) 1-пентанамин в) N-метил-1-бутанамин
г) 2-метил-2-бутанамин д) 1-бутанамин

- 3 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



а) 1-хексанамин б) N-метил-1-бутанамин в) 1-пентанамин
г) 2-метил-2-бутанамин д) 1-бутанамин

4 Определете ги загубите на алкилната серија во следниот спектар.

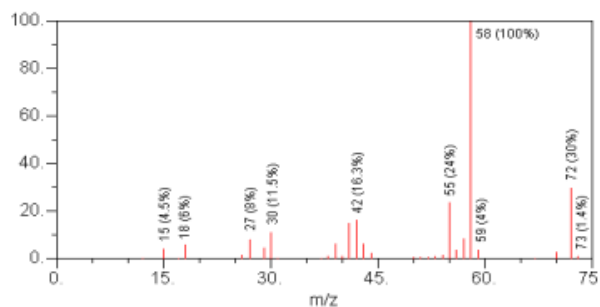


а) 15, 29, 43 б) 29, 43, 57 в) нема

5 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува претходниот масен спектар.

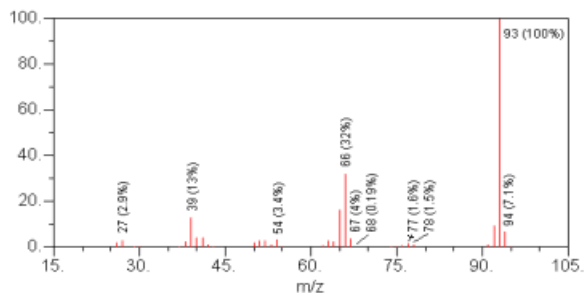
- а) метилхидразон ацеталдехид б) 1-пентанамин в) диетиламин
г) 2-метил-2-пропанамин д) 1-пропанамин

6 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



- а) N-метил-1-бутанамин б) 2-метил-2-бутанамин в) 1-пентанамин
г) 1-хексанамин

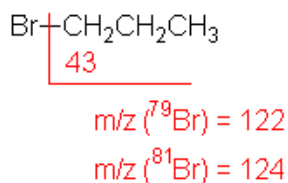
7 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



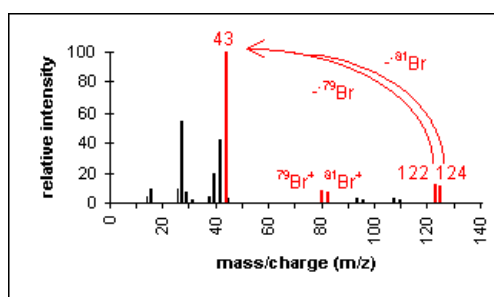
- а) 1-метил-1Н-пирол б) анилин в) бензиламин
г) 2,4-хексадиенонитрил д) 2-метил-бензамин

ХАЛИДИ

Присуството на атоми на хлор или бром вообичаено се определува со постоење на изотопски пикови.



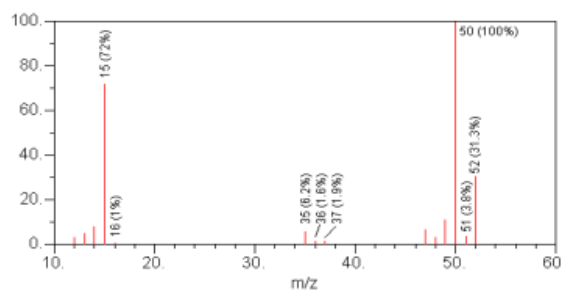
Пример: Масен спектар на 1-бромопропан, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, MW = 123



- Масата на атомите која се наоѓа во периодниот систем е просечна вредност од масите на неговите изотопи. На пример, хлорот има два изотопи, ^{35}Cl и ^{37}Cl , но неговата маса во периодниот систем е 35,45. Но во масениот спектрометар застапени се сите изотопи. Кои молекуларни пикови можат да се забележат во масениот спектар на $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$?

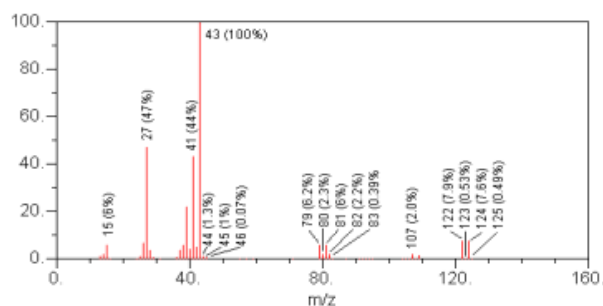
а) 64 б) 65 в) 66 г) 64, 65 д) 64, 66

- Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



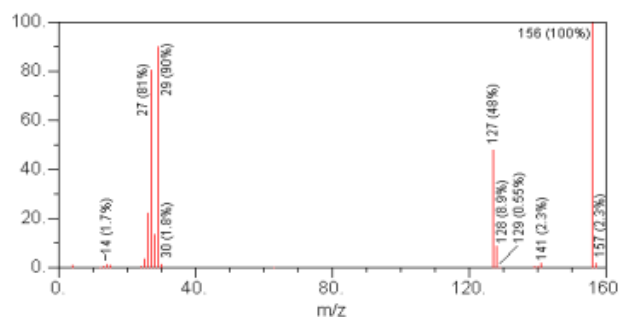
- а) хлорометан б) дифлуорометан в) метилен хлорид г) хлороводород
 д) дифлуороамин

- 3 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



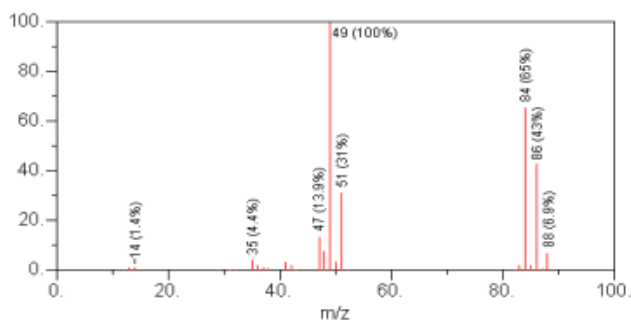
- а) бромостан б) 1,4-дихлоро-2-бутен в) 1-бромпропан г) 2-бромпропан
д) метил јодид

- 4 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



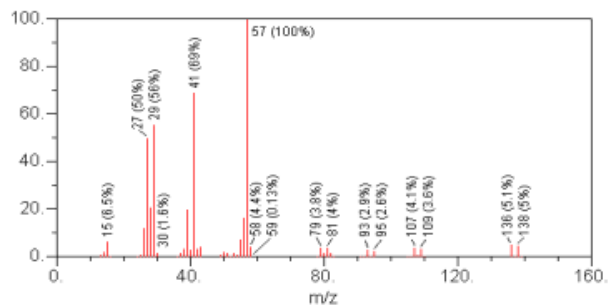
- а) метил јодид б) 3-бром-циклохексен в) јодостан г) 2-бром-1-хлоропропан
д) бромобензен д) пентан

- 5 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



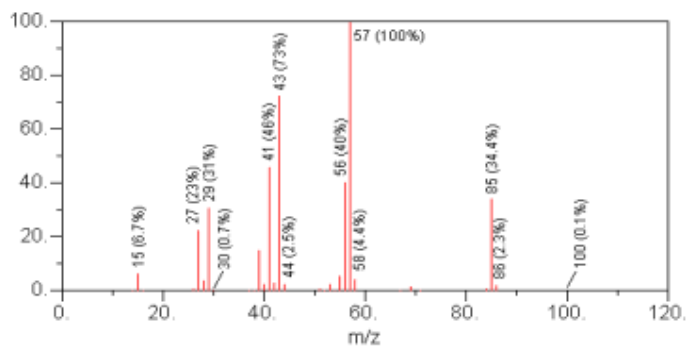
- а) хлорометан б) 2-хлоро-1,3-бутадиен в) дихлорооксид г) трифлуороетан
д) метилен хлорид

- 6 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



- а) 2-бромо-1-хлоро пропан б) трихлоромонофлуоро метан в) 1-бромобутан
г) 1-бромопропан д) 1-хлоро-4-етил-бензен

- 7 Определете ја компонентата на која сметате дека се однесува масениот спектар.



- а) 3-метил пентан б) 2,2-диметил бутан в) хептан г) хексан д) 2-метил пентан