



Поглавје 7

Земање и подготовка на примероците за анализа

Кога за прв пат употребуваме некоја аналитичка метода за да решиме проблем, не е невообичаено да откриеме дека нашите резултати се со сомнителна точност или се толку неточни што се комплетно неупотребливи. При проверка, ништо во методата не изгледа погрешно. При поставувањето на методата, земени се предвид изворите на определени и неопределени грешки и преземени се соодветни мерки, како што е користење на слепа проба и калибрирање на инструментите. Зошто, тогаш, внимателно поставената метода дава толку лоши резултати? Едно можно објаснение е дека можеби не сме ги зеле предвид грешките што произлегуваат од примерокот. Кога ќе земеме погрешен примерок или изгубиме аналит додека го подготвуваме примерокот за анализа, воведуваме определен извор на грешка. Ако не земеме доволен број на примероци или земеме примероци со погрешна големина, прецизноста на анализата може да страда. Во ова поглавје ќе разгледаме како земањето примероци и нивното подготвување за анализа, може да влијае на точноста и прецизноста на нашите резултати.

7A Важноста на земањето примерок

Кога производителот што произведува хемикалии, сака тие да бидат на листата од ACS, со чистота за аналитички цели, мора да покаже дека тие одговараат на спецификациите воведени од Американското хемиско друштво (ACS). На пример, ACS спецификациите за NaHCO_3 бараат застапеноста на железо да биде помала или еднаква на 0,001 % w/w. Како доказ дека целокупното производство го исполнува овој стандард, производителот прави квантитативна анализа, соопштувајќи го резултатот на етикета од производот. Не е изводливо анализирање на целокупното производство, па затоа карактеристиките се генерализираат од анализа на ограничен број примероци. Се анализираат неколку примероци и средната вредност од резултатите, $\bar{X}$, и стандардната девијација, s , се употребуваат за да се добие интервал на доверба за вистинската средна вредност од целокупното производство, μ

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad 7.1$$

каде n е бројот на примероци, а t е статистички фактор чија вредност е определена од бројот на примероци и посакуваното ниво на доверба. (*Вредности за t може да се најдат во Прилог 1Б.)

Изборот на примерок воведува определена грешка која не може да се коригира за време на анализата. Ако примерокот не ја претставува точно популацијата од каде што е избран, тогаш анализата, која инаку е внимателно спроведена, ќе даде неточни резултати. Грешки при земање примерок се воведуваат секогаш кога се врши екстраполација од примерокот кон неговата целна популација. За да се минимизираат грешките при земање примерок, мора да се земе вистинскиот примерок.

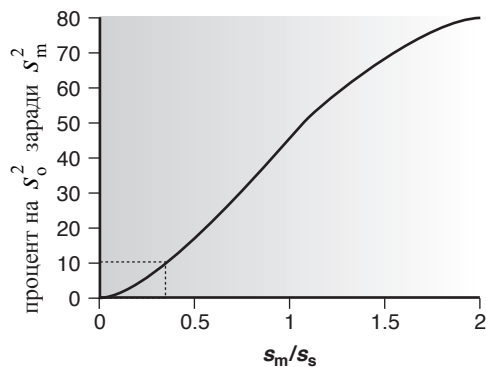
Дури и кога е земен вистинскиот примерок, неопределените или случајни грешки може да ја ограничат употребливоста на резултатите. Равенството 7.1 покажува

дека ширината на интервалот на доверба е пропорционална со стандардната девијација. Вкупната стандардна девијација за една анализа, s_o , е определена со случајните грешки кои влијаат на секој чекор од анализата. Од практични причини, ќе ја поделиме анализата во два чекори; случајни грешки воведени кога се земаат примероци кои се карактеризираат со стандардна девијација на земање примерок, s_s , и стандардната девијација на аналитичката метода, s_m , одговорна за грешките воведени при примена на постапките од методата. Релацијата помеѓу s_o , s_s и s_m е дадена со пропагација на случајните грешки

$$s_o^2 = s_m^2 + s_s^2 \quad 7.2$$

Равенството 7.2 покажува дека вкупната варијанца на анализата може да е условена или од аналитичката метода или од земањето на примерок.

Аналитичарите често се обидуваат да ја минимизираат вкупната варијанца единствено со подобрување на прецизноста на методата. Меѓутоа, ова не дава резултат ако стандардната девијација на земање примерок е повеќе од три пати поголема од онаа на методата.¹ Слика 7.1 покажува како односот s_m/s_s влијае на процентот на вкупна варијанца што може да се припише на методата. Кога стандардната девијација на методата е една третина од онаа на земање примерок, неопределените грешки во методата објаснуваат само 10 % од вкупната варијанца. Обидот за подобрување на анализата со намалување на s_m обезбедува само безначајна промена во вкупната варијанца.



Слика 7.1

Процент на вкупна варијанца (S_o^2) на методата, во функција од големините на стандардната девијација на методата и стандардната девијација на земањето примерок (s_m/s_s). Испрекинатите линии покажуваат дека варијанцата заради методата е одговорна за 10 % од вкупната варијанца кога $s_s = 3 \cdot s_m$.

Пример 7.1

Квантитативната анализа на некој аналит дава средна вредност од 12,6 ppm. Покажано е дека стандардната девијација на методата е 1,1 ppm, а онаа заради земање на примерок 2,1 ppm. (а) Колку е вкупната варијанца на анализата? (б) За колку ќе се промени вкупната варијанца ако s_m се подобри за 10 % до 0,99 ppm? (в) За колку ќе се промени вкупната варијанца ако s_s се подобри за 10 % до 1,9 ppm?

РЕШЕНИЕ

(а) Вкупната варијанца е

$$s_0^2 = s_m^2 + s_s^2 = (1.1)^2 + (2.1)^2 = 1.21 + 4.41 = 5.62 \approx 5.6$$

(б) Подобрувањето на стандардната девијација на методата ја менува вкупната варијанца до

$$s_0^2 = (0.99)^2 + (2.1)^2 = 0.98 + 4.41 = 5.39 \approx 5.4$$

Според тоа, подобрување за 10 % во стандардната девијација на методата ја менува вкупната варијанца за приближно 4 %.

(в) Менувањето на стандардната девијација на земање примерок

$$s_0^2 = (1.1)^2 + (1.9)^2 = 1.21 + 3.61 = 4.82 \approx 4.8$$

ја подобрува вкупната варијанца за речиси 15 %. Како што се очекуваше, бидејќи s_s е поголема од s_m , позначајно подобрување во вкупната варијанца се остварува кога го фокусираме нашето внимание на грешките при земање примерок.

За да се определи кој чекор има најголем ефект врз вкупната варијанца, обете s_m^2 и s_s^2 мора да биде познати. За предвидување на вкупната варијанца може да се употреби анализата на паралелни проби. Варијанцата заради методата се определува со анализа на стандарден примерок, за кој се претпоставува дека има занемарлива варијанца на земање примерок. Во таков случај, варијанцата заради земање примерок се определува од разликата.

Пример 7.2

Следните податоци се дел од истражување за определување на влијанието на варијанцата при земањето примероци, врз анализата за содржината на лекови во храната за животни ²

% Лекарство (w/w)			% Лекарство (w/w)		
0,0114	0,0099	0,0105	0,0105	0,0109	0,0107
0,0102	0,0106	0,0087	0,0103	0,0103	0,0104
0,0100	0,0095	0,0098	0,0101	0,0101	0,0103
0,0105	0,0095	0,0097			

Податоците од лево се добиени под услови во кои случајните грешки во земањето примерок и аналитичката метода придонесуваат во вкупната варијанца. Податоците од десно се добиени под услови во кои е познато дека варијанцата на земање примерок е безначајна. Определи ја вкупната варијанца и уделите од земањето примерок и аналитичката метода.

РЕШЕНИЕ

Вкупната варијанца, s_o^2 , се определува од податоците од лево и е еднаква на $4,71 \cdot 10^{-7}$. Уделот на методата во вкупната варијанца, s_m^2 , се определува од податоците од десно и изнесува $7,00 \cdot 10^{-8}$. Варијанцата заради земање примерок, s_s^2 , според тоа, е

$$s_s^2 = s_o^2 - s_m^2 = 4,71 \times 10^{-7} - 7,00 \times 10^{-8} = 4,01 \times 10^{-7}$$

план за земање примерок

План кој обезбедува земање репрезентативен примерок

7Б Нацрт план за земање примерок

Планот за земање на примерок мора да ги содржи целите на анализа. При анализите, чистотата на примерокот често е најважниот параметар. На пример, научник од областа на материјалите, заинтересиран за хемијата на површината на металите, поверојатно ќе одбере свежо изложена површина, добиена со кршење под вакуум, отколку површина која била изложена на атмосфера, за подолго време. Во квалитативната анализа, составот на примерокот не мора да биде идентичен со оној на анализираната супстанца, но треба да се обезбеди доволно примерок за да се откријат сите компоненти. Всушност, кога целта на анализа е да се идентификуваат компонентите присутни во траги, може да биде пожелно, при земањето примерок, да се занемарат главните компоненти. Во квантитативната анализа, меѓутоа, составот на примерокот мора точно да ја претставува целната популација. Во овој дел, се фокусираме на правење план за земање примерок за квантитативна анализа.

Пет прашања би требало да се земат предвид кога се дизајнира план за земање примерок:

1. Од каде, во рамки на целната популација, треба да се земат примероците?
2. Каков вид на примероци треба да се земат?
3. Колку е минималното количество од примерок потребно за секоја анализа?
4. Колку примероци треба да бидат анализирани?
5. Како може вкупната варијанца да се минимизира?

Секое од овие прашања е разгледано подолу, во повеќе детали.

7Б.1 Од каде да се земе примерок од целната популација

Грешките при земање примерок настануваат кога составот на примерокот не е идентичен со оној на популацијата од каде е извлечен. Кога материјалот од кој се зема примерокот е хомоген, се земаат посебни примероци без да се води сметка за можните грешки. За жал, најчесто, целната популација е хетерогена или во време или во простор. Како резултат на таложење, на пример, лекарствата достапни како суспензии за орална употреба, може да имаат повисока концентрација на нивните активни состојки на дното од садот. Пред земање на доза (примерок), суспензијата се протресува за да се минимизира ефектот од нејзината просторна хетерогеност. Нивото на глукоза во крвта од пациентот, на пример, се менува во зависност од активностите (јадење, лекарства или вежбање). Некои системи покажуваат и просторна и временска хетерогеност. Концентрацијата на растворен O_2 во езеро покажува временска хетерогеност поради промените на годишните времиња, додека расфрлени извори на загадување може да доведат до просторна хетерогеност.

Заради хетерогеноста на целната популација, примероците мора да бидат земени на начин што обезбедува безначајни определени грешки при земањето примерок. Ако целната популација може целосно да се хомогенизира, тогаш примероците

може да се земат без воведување на грешка при земањето примерок. Меѓутоа, во повеќето случаи, хомогонизирање на целната популација е неизводливо. Уште поважно, хомогенизацијата уништува информации во врска со просторната или временската распространетост на анализот во целната популација.

Примерок по случаен избор Идеалниот план за земање примерок обезбедува непристрасно проценување на својствата на целната популација. Ова барање е задоволено ако примерокот се зема по случаен избор од целната популација.³ Иако ова изгледа многу едноставно, вистински **случаен примерок** е тешко да се земе. Неорганизирано земање примерок, каде примероците се земаат без план за земање примерок, не е случајно и може да биде одраз на ненамерна пристрасност на аналитичарот. Најдобрата метода за обезбедување колекција од случајни примероци е да се подели целната популација на исти делови, доделувајќи единствен број на секој дел и да се употреби табела на случајности (Прилог 1Д) за да се одберат деловите од кој ќе се земе примерокот. Во пример 7.3 е покажана постапката.

случаен примерок
Примерок земен по случаен избор од целната популација.

Пример

Пример 7.3

За да се анализираат својствата на полимерна плоча со димензии 100 cm × 100 cm, треба да се одберат, по случаен избор, и да се земат за анализа десет примероци со димензии 1 cm × 1 cm. Објасни како табелата со случајни броеви може да се употреби за да се осигура дека примероците се избрани по случаен избор.

РЕШЕНИЕ

Како што е прикажано на следната мрежа, полимерната плоча се дели на 10000 1 cm×1 cm квадрати, така што секој квадрат се идентификува со број на редот и бројот на колоната.

	0	1	2	98	99
0					
1					
2					
98					
99					

На пример, обележаниот квадрат е во ред 1 и колона 2. За да се земат десет квадрати на среќа, влегуваме во табелата со случајни броеви во произволна точка и сметаме дека тој број го преставува редот за првиот примерок. Потоа се движиме низ табелата на однапред определен начин, одбирајќи случајни броеви за колоната на првиот примерок, редот на вториот примерок итн., сè додека сите десет примероци не се селектирани. Бидејќи во оваа табела на случајности (Прилог 1Д) се употребуваат петоцифрени броеви, ќе ги употребиме само последните две цифри. Да започнеме со петтиот број и да го употребуваме секој нареден број после тоа. Петтиот број е 65423 правејќи го бројот на првиот ред 23. Следниот број кој го употребуваме е 41812, давајќи го бројот 12 на првата колона. Продолжувајќи на ваков начин, десетте примероци се следните:

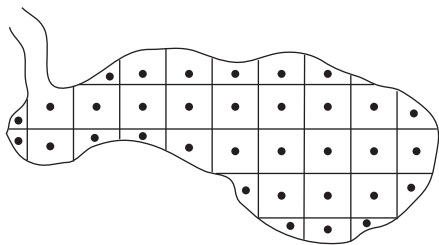
Примерок	Ред	Колона	Примерок	Ред	Колона
1	23	12	6	93	83
2	45	80	7	91	17
3	81	12	8	45	13
4	66	17	9	12	92
5	46	01	10	97	52

проценето земање примерок

Примероци земени од целната популација, употребувајќи достапна информација за распространетоста на аналитот во популацијата.

систематско земање примерок

Примероци земени од целната популација во точни временски или просторни интервали.

**Слика 7.2**

Пример на план за систематско земање примероци од езеро. Секоја точка претставува примерок земен според мрежата на земање примероци.

Nyquist-ова теорема

Исказ дека периодичен сигнал мора да биде земен најмалку два пати во секој период, за да се избегне определена грешка во мерењето на неговата фреквенција.

систематско-проценето земање примерок

План за земање примерок кој ги комбинира проценетото земање примерок и систематското земање примерок.

При случајно земен примерок, не се тргнува од било каква претпоставка во врска со целната популација, правејќи го со тоа, најмалку пристрасен пристап на земање примерок. Од друга страна, случајното земање примерок бара повеќе време и трошок од другите методи на земање примерок бидејќи поголем број на примероци се потребни за карактеризација на целната популација.

Проценето земање примерок Спротивно на случајното земање примерок е селективното или **проценето земање примерок**, во кое употребуваме достапна информација за целната популација за да се олесни изборот на примерок. Бидејќи претпоставките за целната популација се вклучени во планот за земање примерок, проценетото земање примерок е попристрасно од случајното земање примерок, но се потребни помалку примероци. Проценетото земање примерок е вообичаено кога сакаме да го ограничимо бројот на независни променливи кои влијаат на резултатите од анализата. На пример, истражувач кој ја испитува биоаккумуляцијата на полихлорирани бифенили (PCBs) кај риби, може да се реши да ги исфрли рибите кои се многу мали или кои изгледаат болно. Проценетото земање примерок исто така се сретнува во многу протоколи, во кои, примерокот којшто се зема е специфично дефиниран од страна на регулаторната агенција.

Систематско земање примерок Случајно земање примерок и проценето земање примерок претставуваат екстреми во пристрасноста и бројот на примероци потребни за точно карактеризирање на целната популација. **Систематско земање примерок** се наоѓа помеѓу овие два екстреми. При систематското земање примерок од целната популација, се зема примерок во точни просторни или временски интервали. За систем кој покажува просторна хетерогеност, како што е распространетоста на растворениот O_2 во езеро, примероците може систематски да се земаат така што системот се дели во засебни делови употребувајќи дво- или тридимензионален мрежен модел (слика 7.2). Примероци се земаат од средината на секој дел или од пресекот на линиите од мрежата. Кога хетерогеноста зависи од времето, што е вообичаено во клиничките испитувања, примероците се земаат во точни интервали.

Кога просторната или временска хетерогеност на целната популација покажува периодичен тренд, систематското земање примерок доведува до значителна пристрасност ако примероците не се земаат доволно често. Ова е вообичаен проблем кога се земаат електрични сигнали како примерок. Во овој случај, проблемот е познат како назабување. На пример сигнал кој се состои од еден синусоиден бран. Слика 7.3 а покажува како недоволно често земање на примерок ја потценува вистинската фреквенција на сигналот.

Според **Nyquist-овата теорема**, за да се определи фреквенцијата на периодичен сигнал, мора да се собира сигналот со честота која е најмалку двојно поголема од неговата фреквенција (слика 7.3 б); тоа значи дека сигналот мора да се земе најмалку два пати за време на еден циклус или период. Кога се земаат примероци, во интервал Δt , највисоката фреквенција која може точно да се следи има фреквенција $(2 \Delta t)^{-1}$. На пример, ако примероците се земаат секој час, највисоката фреквенција која може да се следи е $0,5 \text{ h}^{-1}$, или периодичен циклус кој трае 2 h. Сигнал со цикличен период од помалку од 2 h (фреквенција поголема од $0,5 \text{ h}^{-1}$) не може да се следи. Идеално, фреквенцијата на земање примерок треба да биде најмалку три или четири пати поголема од највисоката фреквенција на сигналот од интерес. Според тоа, ако е од интерес часовен периодичен циклус, треба да се земаат примероци на најмалку 15-20 min.

Систематско-проценето земање примерок Можни⁴ се и комбинации од основните три пристапи на земање примерок. Една таква комбинација е **систематско-проценето земање примерок**, којашто се сретнува во истражувања на околината,

кога се очекува просторна или временска распространетост на загадувачите. На пример, отпаден проток кој истекува од депонија може да се очекува да се движи во иста насока со течењето на подземната вода. Планот за систематско-проценето земање примерок, покажан на слика 7.4, вклучува правоаголна мрежа за систематско земање примерок и линеарни пресеци проширувајќи го земањето примерок долж очекуваната главна и споредна оска од протокот.

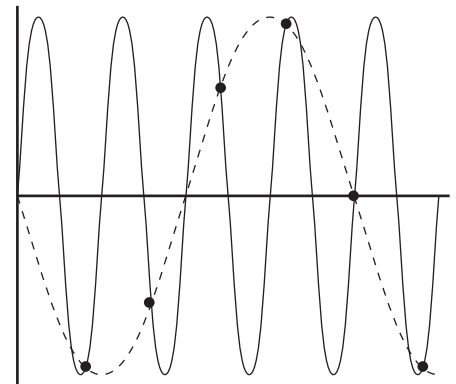
Слоевито земање примерок Поинаква комбинација од трите основни пристапи на земање примерок е проценето-случајно или **слоевито земање примерок**. Многу целни популации погодни се поделени во одделни единици или слоеви. На пример, при определување на концентрацијата на честички од Pb во воздух во урбани средини, целната популација може да се подели според големината на честичките. Во овој случај, примероците може да се земаат на два начини. Во случајно земање примерок, разликите во слоевите се занемаруваат и поединечни примероци се земаат по случаен избор од целата целна популација. Во слоевито земање примерок, целната популација се дели во слоеви и случајни примероци се земаат од секој од овие слоеви. Слоевите се анализираат одвоено и нивните соодветни средни вредности се собираат при што се добива вкупната средна вредност за целната популација.

Предноста на слоевито земање примерок е тоа што составот на секој слој е често хомоген, за разлика од оној на целата целна популација. Во таков случај, варијанцата на земање примерок е помала за секој слој отколку во случај кога целната популација се третира како единка. Како резултат, вкупната варијанца на земање примерок за слоевито земање примерок е секогаш исто добра како и таа добиена со едноставно случајно земање примерок, а често и подобра.

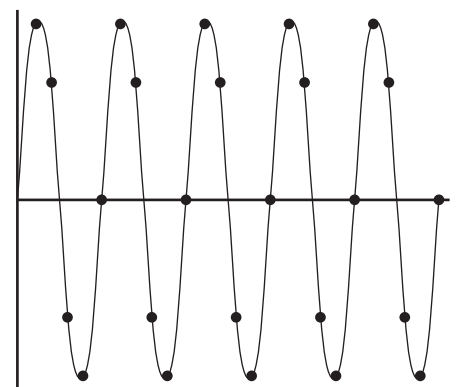
Погодно земање примерок Една додатна метода на земање примерок заслужува да биде на кратко спомната. Во **погодно земање примерок**, местата за земање примерок се одбираат употребувајќи критериуми што се различни од обидот за минимизирање на грешките при земање примерок и варијанцата на земање примерок. На пример, во истражувањето на квалитетот на подземната вода, примероци може да се земат со дупчење бунари на случајно избрани места или користејќи ги веќе постоечките бунари. Вообичаено, поприфатлив избор е вториот приод. Во овој случај, чинењето, експедитивноста и пристапноста се основните фактори употребени во изборот на местата за земање примерок.

7Б.2 Каков вид примерок да се земе

Откако ќе се утврди каде ќе се земаат примероци, следниот чекор во составување на планот за земање примерок е да се одлучи каков вид примерок ќе се земе. Вообичаено, се употребуваат три методи за земање примероци: земање одвоен примерок, земање композитен примерок и земање *in situ* примерок. Најчест вид на примерок е **одвоен примерок**, при што, дел од целната популација се отстранува во дадено време и местоположба во просторот. Одвоениот примерок, според тоа, обезбедува „снимка“ на целната популација. Земање одвоен примерок лесно се приспособува на било која од шемите за земање примерок дискутирани во претходниот дел. Ако целната популација е поприлично униформна во време и простор, неколку одвоени примероци, по случаен избор, може да се употребат за да се утврдат нејзините својства. Систематско земање примероци употребувајќи одвоени примероци може да се употреби за карактеризирање на целната популација, чиј состав варира со време или простор.



(а)



(б)

Слика 7.3

Влијание на честотата на земање примерок при следење на периодичен сигнал. Во (а) честотата на земање примерок е 1,2 примероци на период. Испрекинатата линија го покажува привидниот сигнал, додека полните линии го покажуваат вистинскиот сигнал. Во (б) честотата на земање примерок изнесува 5 примероци на период што е доволно за точно предвидување на вистинскиот сигнал

слоевито земање примерок

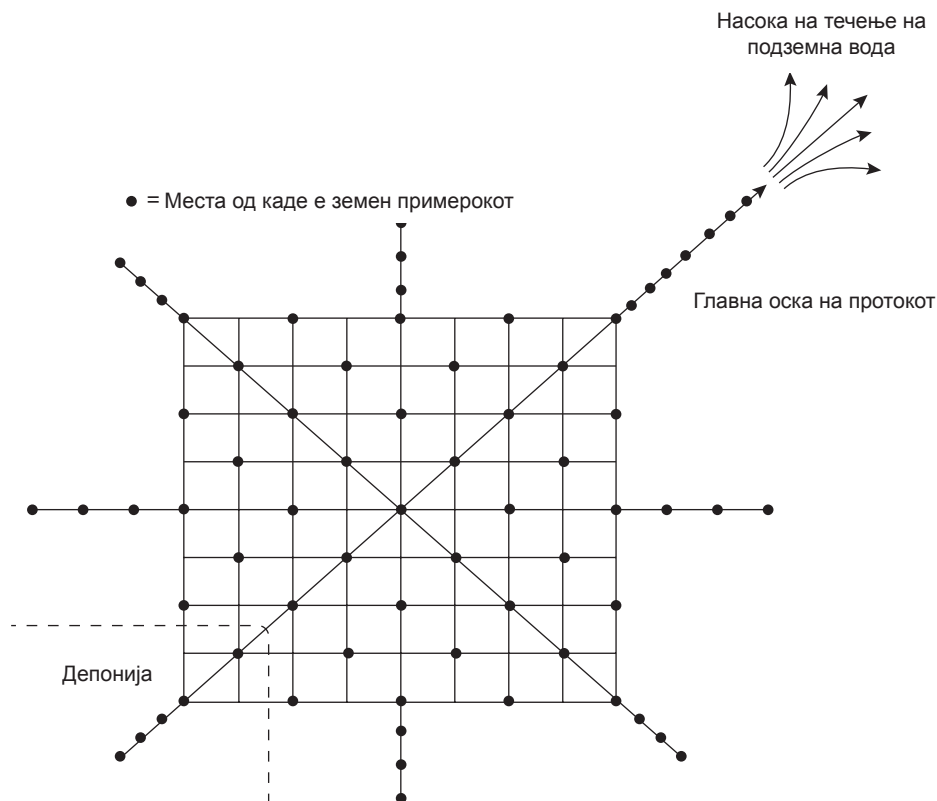
План за земање примерок кој ја дели популацијата на одделни слоеви од кои се земаат случајни примероци.

погодно земање примерок

План за земање примерок, во кој примероци се земаат бидејќи е лесно да се обезбедат.

одвоен примерок

Еден примерок земен од целната популација.



Слика 7.4

Шема на систематско-проценето земање примерок за следење на истекувањето на загадувачи од депонија. Местата од каде се земаат примероците се означени со точки.

композилен примерок

Неколку одвоени примероци што се комбинираат за да образуваат единствен примерок.

Композитен примерок се состои од неколку одвоени примероци кои се комбинираат за да образуваат единствен примерок. После комплетно мешање, композитниот примерок се анализира. Кога примероците се комбинираат, се губат некои информации, па често е пожелно да се анализира секој одвоен примерок одделно. Во некои ситуации, меѓутоа, има предности да се работи со композитни примероци. Една од тие ситуации е определувањето на просечниот состав на целната популација во време или простор. На пример, постројките за третирање на отпадната вода мораат да го следат и пријавуваат просечниот состав на третирана вода испуштена во околината. Еден од пристапите е да се анализира серија од одделни одвоени примероци, собрани употребувајќи план за систематско земање примерок и барање просек на резултатите. Алтернативно, одделните одвоени примероци може да се комбинираат за да формираат единствен композитен примерок. Анализата на еден композитен примерок, наместо многу индивидуални одвоени примероци, обезбедува значителна заштеда на време и пари. Композитното земање примерок е корисно и кога со еден примерок не може да се обезбеди доволен материјал за анализа. На пример, методата за определување на PCBs во риби често бара околу 50 g ткиво, количина која тешко може да се обезбеди од една риба. Примероци од ткива од неколку риби може да се комбинираат и хомогенизираат, и 50 g од композитниот примерок да се земат за анализа.

Значителен недостаток на одвоените и композитните примероци е што тие се отстранети делови од целната популација, за анализа. Како резултат, ни еден од овие видови на земен примерок не може да се употреби за континуирано следење на, временски зависната, промена на целната популација. **In situ земање примерок**, при кое аналитички сензор директно се сместува во целната популација, обезбедува континуирано следење, без отстранување на одвоени примероци. На пример, pH на раствор кој се движи низ индустриска производствена линија може континуирано да се следи со внесување на pH електрода во протокот на раствор.

in situ земање примерок

Земање примерок во популацијата без физичко отстранување на примерок.

7Б.3 Колку примерок да се земе

За да се минимизираат грешките при земање примерок, случајно земениот, одвоен примерок, мора да има соодветна големина. Ако примерокот е многу мал, неговиот состав може значително да се разликува од оној на целната популација, што ќе резултира во значајна грешка при земање примерок. Но за многу големи примероци, потребно е повеќе време и пари да се соберат и анализираат, без притоа да се обезбеди значително подобрување на грешката при земање примерок.

Како почетна точка, претпоставка е дека целната популација се состои од два вида на честички. Честичките од вид А содржат аналит со константна концентрација, а честичките од тип Б не содржат аналит. Ако двата вида честички се случајно распределени, тогаш примерокот земен од популацијата ќе ја следи биномната распределба.* (*Погледни во Поглавје 4 за да ги разгледаш својствата на биномната распределба.) Ако земениот примерок содржи n честички, очекуваниот број честички кои содржат аналит, n_A , е

$$n_A = np$$

каде p е веројатноста за избор на честичка од видот А. Стандардната девијација на земање примерок е

$$s_s = \sqrt{np(1-p)} \quad 7.3$$

Релативната стандардна девијација на земање примерок, $s_{s,r}$, се добива со делење на равенството 7.3 со n_A .

$$s_{s,r} = \frac{\sqrt{np(1-p)}}{np}$$

Решавањето за n овозможува да се пресмета бројот на честички кои мора да бидат земени, за да се добие посакуваната варијанца на земање примерок.

$$n = \frac{1-p}{p} \times \frac{1}{s_{s,r}^2} \quad 7.4$$

Треба да се нагласи дека релативната варијанца на земање примерок е обратно пропорционална со бројот на земени честички. Зголемувањето на бројот на честички во примерокот, ја подобрува варијанцата на земање примерок.

Пример 7.4

Треба да се анализира цврста супстанца каде честичките кои содржат аналит претставуваат само $1 \cdot 10^{-7} \%$ од популацијата. Колку честички треба да се земат за да се добие релативна варијанца на земање примерок од 1 %?

РЕШЕНИЕ

Бидејќи честичките од интерес одговараат на $1 \cdot 10^{-7} \%$ од сите честички во популацијата, веројатноста за избирање на една од овие честички е $1 \cdot 10^{-9}$. Заменивајќи во равенството 7.4 се добива

$$n = \frac{1 - (1 \times 10^{-9})}{1 \times 10^{-9}} \times \frac{1}{(0.01)^2} = 1 \times 10^{13}$$

Според тоа, за да се добие посакуваната варијанца на земен примерок, треба да се земат $1 \cdot 10^{13}$ честички.

Примерок кој содржи 10^{13} честички може да биде прилично голем. Претпоставка е дека ова е еднакво со маса од 80 g. Работење со примерок кој е толку голем не е практично; но дали ова значи дека треба да се работи со помал примерок и притоа да се прифати поголема релативна варијанца на земање примерок? За среќа, одговорот е не. Важна карактеристика на равенството 7.4 е тоа што релативната варијанца на земање примерок е функција од бројот на честички, но не од нивната вкупна маса. Потребната маса може да се намали со дробење и мелење на честичките, за да се направат помали. Овој примерок сè уште содржи 10^{13} честички, но бидејќи секоја честичка е помала, нивната маса, исто така, е помала. Ако се претпостави дека честичките се сфери, нивната маса е пропорционална со нивниот радиус на трет степен.

$$\text{маса} \propto r^3$$

Намалувањето на радиусот на честичката за 2, на пример, ја намалува нејзината маса за фактор од 2^3 , или 8. Наместо 80 g примерок, сега 10 g примерок ќе содржи 10^{13} честички.

Пример

Пример 7.5

Претпостави дека примерок со 10^{13} честички од примерот 7.4 тежи 80 g. За колку мора да се намали радиусот на честичките за да се работи со примерок од 0,6 g?

РЕШЕНИЕ

За да се намали примерокот од 80 g до 0,6 g треба да се намали неговата маса за фактор

$$\frac{80}{0,6} = 133 \text{ пати}$$

Тоа може да се постигне со намалување на радиусот на честичките за фактор

$$x^3 = 133$$

$$x = 5,1$$

Намалување на радиусот за приближен фактор 5 дозволува намалување на масата на примерокот од 80 g на 0,6 g.

Третирањето на популација како да содржи само два вида на честички е корисна вежба, бидејќи покажува дека релативната варијанца на земање примерок може да се подобри со земање на повеќе честички од примерокот. Покрај тоа, потребната маса од примерокот може да се намали со намалување на големина на честичките без притоа да се влијае на релативната варијанца на земање примерок. И двата заклучоци се важни.

Малку популации се среќаваат во услови на вистинска биномна распределба. Реалните популации обично содржат повеќе од два вида честички, каде анализот е присутен во неколку нивоа на концентрации. Но кај добро промешани популации, во кои, составот на популацијата е хомоген во опсег во кој вршме земање примерок, може да се примени биномна статистика на земање примерок. Под овие услови често важи⁶ следната релација помеѓу масата на случајно земен одвоен примерок, m , и релативната стандардна девијација на земање примерок, во проценти, R

$$mR^2 = K_s \quad 7.5$$

каде K_s е константа на земање примерок еднаква со масата на примерокот при која се добива релативна стандардна девијација на земање примерок, во проценти, од $\pm 1\%$.* (*Проблемот 8 од групата проблеми на крај од поглавјето дава поле за размисла

за врската помеѓу равенствата 7.4 и 7.5) Константата на земање примерок се оценува преку определување на R употребувајќи неколку примероци со слична маса. Штом K_s е позната, може да се пресмета масата на примерокот потребна за постигнување на посакуваната релативна стандардна девијација на земање примерок.

Пример

Пример 7.6

Следните податоци се добиени во почетното определување на количината од неорганска пепел во житни снегулки.

Маса на житни снегулки (g)	Процент на пепел (w/w)
0,9956	1,34
0,9981	1,29
1,0036	1,32
0,9994	1,26
1,0067	1,28

Опреди ја K_s и количината од примерок потребна за да се добие релативна стандардна девијација на земање примерок од $\pm 2,0$ %. Предвиди ја релативната стандардна девијација, во проценти, и апсолутната стандардна девијација ако се земени 5 g примерок.

РЕШЕНИЕ

За да се определи K_s потребно е да е позната просечната маса на примероците од житни снегулки и релативната стандардна девијација за $\%(w/w)$ пепел. Просечната маса на петте примероци од житни снегулки е 1,0007 g. Просечниот $\%(w/w)$ пепел и апсолутната стандардна девијација се 1,298 % и 0,03194, соодветно. Релативната стандардна девијација, во проценти, според тоа е

$$R = \frac{s_s}{\bar{X}} \times 100 = \frac{0,03194}{1,298} \times 100 = 2,46\%$$

Оттука

$$K_s = mR^2 = (1,0007 \text{ g})(2,46)^2 = 6,06 \text{ g}$$

Количината од примерок потребна за да се добие релативна стандардна девијација од ± 2 %, според тоа е

$$m = \frac{K_s}{R^2} = \frac{6,06 \text{ g}}{(2,0)^2} = 1,5 \text{ g}$$

Ако се употреби 5,00 g примерок, тогаш очекуваната релативна стандардна девијација, во проценти, е

$$R = \sqrt{\frac{K_s}{m}} = \sqrt{\frac{6,06 \text{ g}}{5,00 \text{ g}}} = 1,10\%$$

и очекуваната апсолутна стандардна девијација е

$$R = \frac{s_s}{\bar{X}} \times 100$$

$$s_s = \frac{R\bar{X}}{100} = \frac{(1,10)(1,298)}{100} = 0,0143$$

Во случаи кога целната популација е раслоена или слоевита, равенството 7.5 дава лоша проценка за количината од примерок потребна за да се постигне посакуваната релативна стандардна девијација на земање примерок. Посоодветна релација е следната, која може да се примени и на раслоени и неодвоени примероци,

$$s_s^2 = \frac{A}{mn_s} + \frac{B}{n_s} \quad 7.6$$

каде n_s е бројот на примероци кои треба да се анализираат, m е масата на секој примерок, A е константа на хомогеност која одговара на случајна распределба на аналит во целната популација, а B е константа на раслојување која ја вклучува неслучајната распределба на аналитот во целната популација. Равенството 7.6 покажува дека варијанцата на земање примерок, заради случајната распределба на аналитот, може да се минимизира со зголемување или на масата на секој примерок или на вкупниот број примероци. Но, грешките при земање примерок заради неслучајната распределба на аналитот, може да се минимизираат единствено со зголемување на бројот на примероци. Вредностите за константата на хомогеност и константата на хетерогеност се определуваат, употребувајќи две групи на примероци кои значително се разликуваат во масата.

Пример

Пример 7.7

За да се постави план за земање примерок за определување на PCBs во езерски седименти, спроведени се следните два експерименти. Прво, се анализирани 15 примероци, секој со маса од 1,00 g, при што е добиена варијанца на земање примерок од 0,0183. Во вториот експеримент се анализирани десет примероци, секој со маса од 10,0 g, при што е добиена варијанца на земање примерок од 0,0069. Колку примероци, кои тежат 5,00 g, треба да се земат, за да се добие варијанца на земање примерок од 0,0100? Ако се земат пет примероци, колку треба секој од нив да тежи?

РЕШЕНИЕ

Заменувајќи ги познатите вредности од двата експерименти во равенството 7.6 се добива следната двојка од равенства

$$0,0183 = \frac{A}{(1,00)(15)} + \frac{B}{15}$$

$$0,0069 = \frac{A}{(10,0)(10)} + \frac{B}{10}$$

Решавајќи за A и B добиваме вредности 0,228 и 0,0462, соодветно. Бројот на примероци од по 5,00 g, се определува со решавање на

$$0,0100 = \frac{0,228}{(5,00)n} + \frac{0,0462}{n}$$

за n , при што се добива $n = 9,2 \approx 9$ примероци. Кога се употребуваат пет примероци, масата на секој е дадена со равенството

$$0,0100 = \frac{0,228}{m(5)} + \frac{0,0462}{5}$$

за кои m е 60,0 g.

7Б.4 Колку примероци да се земат

Во претходната секција, разгледуван е бројот/масата на примероци потребна за минимизирање варијанцата на земање примерок. Друго важно разгледување е бројот на примероци потребни за да се постигне предвидената грешка при земање на примерокот. Ако примероците кои се земаат од целната популација се нормално распределени, тогаш следното равенство го опишува интервалот на доверба за грешката при земање примерок

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{ts_s}{\sqrt{n_s}}$$

каде n_s е бројот на примероци, а s_s е стандардната девијација на земање примерок. Преуредувајќи и заменувајќи e за $(\mu - \bar{X})$, се добива бројот на примероци

$$n_s = \frac{t^2 s_s^2}{e^2} \quad 7.7$$

каде s_s^2 и e^2 се изразени како апсолутни несигурности или како релативни несигурности. Наоѓањето на решение за равенството 7.7 е комплицирано поради фактот што вредноста на t зависи од n_s . Како што е прикажано во Пример 7.8, равенството 7.7 се решава итеративно.

Пример

Пример 7.8

Во пример 7.6, за анализа за неорганската пепел што се содржи во житните снегулки, потребен е примерок од 1,5 g за да се добие релативна стандардна девијација на земање примерок од $\pm 2,0\%$. Колку примероци се потребни за да се добие релативна грешка при земање примерок не повеќе од $0,8\%$, при ниво на доверба од 95% ?

РЕШЕНИЕ

Бидејќи вредноста на t зависи од n_s , а вредноста на n_s е сè уште непозната, се започнува со $n = \infty$ и со употреба на соодветната вредност на t . Од Прилог 1Б, вредноста за t е 1,96. Се заменуваат познатите вредности во равенството 7.7

$$n_s = \frac{(1,96)^2 (2,0)^2}{(0,80)^2} = 24$$

Кога $n_s = 24$, вредноста на t од Прилог 1Б е 2,075. Со повторно пресметување на n_s се добива

$$n_s = \frac{(2,075)^2 (2,0)^2}{(0,80)^2} = 26,9 \approx 27$$

Кога $n_s = 27$, вредноста на t е 2,066. Со повторно пресметување на n_s се добива

$$n_s = \frac{(2,066)^2 (2,0)^2}{(0,80)^2} = 26,7 \approx 27$$

Бидејќи две последователни пресметки даваат иста вредност за n_s , најдено е итеративно решение. Оттука, 27 примероци се потребни за да се постигне бараната грешка при земање примерок.

Равенството 7.7 единствено обезбедува предвидување за најмалиот број на примероци потребни за постигнување на посакуваната грешка при земање примерок. Вистинската грешка при земање примерок може да биде значително поголема ако стандардната девијација за земените примероците е значително поголема од стандардната девијација заради земање примерок, која е употребена за пресметување на

n_s . Ова не е невообичаен проблем. За целна популација со релативна варијанца на земање примерок од 50 и посакувана релативна грешка при земање примерок од $\pm 5\%$, равенството 7.7 предвидува дека десет примероци се доволни. Но во симулација, при која се разгледани 1000 примероци со големина 10, само 57 % од примероците резултирале со грешка при земање примерок помала од $\pm 5\%$.⁸ Со зголемување на бројот на примероци на 17, посакуваната грешка при земање примерок се постигнува во 95 % од времето.

7Б.5 Минимизирање на вкупната варијанца

Во создавањето на план за земање примерок, на крај, да разгледаме приод кон минимизирање на вкупната варијанца на анализата. Равенството 7.2 покажува дека вкупната варијанца е функција од варијанцата заради методата и варијанцата заради земање примерок. Како што беше покажано, варијанцата се подобрува со земање повеќе примероци со соодветна големина. Анализирање на паралелни проби од секој примерок ја подобрува варијанцата заради методата. Ако S_s^2 е значително поголема од S_m^2 , тогаш варијанцата на методата може да се занемари и равенството 7.7 да се употреби за проценување на бројот на примероци за анализа. Анализа на било кој примерок повеќе од еднаш нема да ја подобри вкупната варијанца, бидејќи варијанцата заради методата е недоволна.

Ако S_m^2 е значително поголема од S_s^2 тогаш треба да се земе и анализира само еден примерок. Бројот на паралелни проби, n_r , кои се потребни за да се минимизира грешката заради методата, е даден со равенство слично со равенството 7.7

$$n_r = \frac{t^2 S_m^2}{e^2}$$

За жал, штотуку опишаните едноставни ситуации се најчесто исклучок. Во многу случаи, и варијанцата на земање примерок и варијанцата на методата се значајни, па се потребни и повеќекратни примероци и паралелни анализи на секој примерок. Вкупната грешка при овие услови е дадена со

$$e = t \left(\frac{S_s^2}{n_s} + \frac{S_m^2}{n_s n_r} \right)^{1/2} \quad 7.8$$

Равенството 7.8 нема единствено решение бидејќи различни комбинации од n_s и n_r даваат истата вкупна грешка. Изборот за тоа, колку примероци да се земат и колку пати секој примерок треба да се анализира е диригиран и од други интереси, како цената на земање и анализирање примероци, и количината на достапен примерок.

Пример

Пример 7.9

Дадена аналитичка метода има релативна варијанца на земање примерок од 0,40 % и релативна варијанца на методата од 0,070 %. Определи ја релативната грешка ($\alpha=0,05$) ако се (а) земени пет примероци и секој е анализиран два пати; и (б) земени два примероци и секој е анализиран пет пати.

РЕШЕНИЕ

И двете стратегии за земање примерок бараат вкупно десет определувања. Од Прилог 1Б, вредноста на t е 2,26. Заменивајќи во равенството 7.8, релативната грешка за првата стратегија за земање примерок е

$$e = 2,26 \left(\frac{0,40}{5} + \frac{0,070}{(5)(2)} \right)^{1/2} = 0,67\%$$

и онаа за втората стратегија за земање примерок е

$$e = 2,26 \left(\frac{0,40}{2} + \frac{0,070}{(2)(5)} \right)^{1/2} = 1,0\%$$

Како што се очекуваше, бидејќи релативната варијанца на методата е поголема од релативната варијанца на земање примерок, стратегијата за земање примерок, која фаворизира земање на повеќе примероци и помалку паралелни анализи, дава подобра релативна грешка.

7B Примена на планот за земање примерок

Откако планот за земање примерок е разработен, тој почнува да се применува. Применувањето на планот за земање примерок вообичаено вклучува три чекори; физичко отстранување на примерокот од неговата целна популација, конзервирање на примерокот и подготовка на примерокот за анализа. Со исклучок на *in situ* земање примерок, анализата на примерок се прави откако е отстранет од целната популација. Бидејќи земањето примерок ја изложува целната популација на потенцијално загадување, уредот за земање примерок треба да биде инертен и чист.

Откако примерок е отстранет од целната популација, се јавува опасност дека тој може да претрпи хемиска или физичка промена. Ова е сериозен проблем бидејќи својствата на примерокот нема повеќе да бидат репрезентативни за целната популација. Од оваа причина, примероците често се конзервираат пред нивното транспортирање до лабораторијата за анализа. Дури и кога примероците се анализираат на терен, сè уште конзервирањето може да биде нужно.

Почетниот примерок се нарекува основен или **груб примерок** и може да биде единичен инкремент извлечен од целната популација, или пак да е составен од неколку инкременти. Во многу случаи, грубиот примерокот не може да се анализира без претходно третирање. Може да се употреби обработка на грубиот примерок за намалување на големината на честичките од примерокот, за преведување на примерокот во форма посоодветна за анализа или за да се подобри хомогеноста.

Во следните секции, овие три чекори се разгледуваат кај земање примерок од течни (вклучувајќи и раствори), гасовити и цврсти супстанции.

груб примерок

Почетен примерок, земен од целната популација без никакво претходно обработување.

7B.1 Раствори

Типични примери за течни примероци се оние земени од садовите со комерцијални растворувачи; пијалаци, како млеко или овошни сокови; природни води, вклучувајќи ги оние од езерата, потоци, мориња и дожд; телесни течности, како крв и урина; и, суспензии, како лекови.

Земање примерок Хомогени раствори лесно се земаат со испуштање преку вентил, декантирање, или користење на пипета или шприц. За жал, малку раствори се хомогени. Кога материјалот, од кој се зема примерок, е доволно голем, рачно протресување често е доволно за да се обезбеди хомогеност. Тогаш примероците може да се земаат со пипета, шприц или шише. Поголемиот број раствори, меѓутоа, не може да се земат на ваков начин. За да се минимизира ефектот на хетерогеноста, методата за земање на груб примерок треба да се адаптира на материјалот од кој се зема примерокот.

Еколошкото земање примероци од води и отпадни води дава добра илустрација на многу од методите кои се употребуваат за земање примерок од раствори. Хемискиот состав на површинските води, како што се потоци, реки, езера, естуари и океани, зависи од брзината на токот и длабочината. Плитки потоци и реки, кои имаат брз ток, како и плитки (<5 m) езера, вообичаено се добро измешани и пока-

жуваат мала слоевитост со длабочината. Одвоени примероци, по договор, се земаат со вронување на шише со затворац под површината а потоа се отстранува затворацот. Граничниот слој воздух – вода, која може да е збогатен со тешки метали⁹ или контаминиран со масло, вака се избегнува при земањето на примерокот. Откако шишето за земање примерок е наполнето, повторно се става затворацот и шишето се вади од водата. Кај потоците и реки што се движат бавно, езера подлабоки од 5 m, естуари и океани може да се јави битна слоевитост. Се собираат одвоени примероци во близина на површината како што претходно беше опишано, додека примероци од поголема длабочина се земаат со тешко шише за земање примерок кое се спушта до посакуваната длабочина. Откако ја има постигнато посакуваната длабочина, шишето за земање примерок се отвора, се остава да се наполни и се затвора пред да се извлече. Одвоените примероци може да се анализираат одделно, давајќи информација за промената во концентрацијата на аналитот во однос на длабочината. Алтернативно, одвоените примероци може да се здружат за да се добие композитен примерок.

Бунарите од кои се собираат примероци од подземните води мора да бидат исчистени пред примерокот да се земе, бидејќи хемискиот состав на водата во бунарот и во околината може да биде значително различен од оној на околната подземна вода. Овие разлики може да се резултат на загадувачи внесени кога е дупчен бунарот или заради разликите во редокс потенцијалот на подземната вода кога е изложена на атмосферски кислород. Општо, бунарите се чистат со испумпување на волумен еднаков на неколку волумени од длабочина на бунарот или додека температурата, рН и специфичната кондуктанца на водата не се константни. Примероците земени од градски водовод мора исто така да бидат прочистени, бидејќи хемискиот состав на заостанатата вода во цевките може значително да се разликува од водата од водовод. Водата од чешма се зема откако е оставена 2-3 минути непрекинато да тече.

Примероци од градски водоводи и примероци од индустриска отпадна вода често се земаат како 24 часовни смеши. Примероците се собираат употребувајќи автоматски семплер кој периодично зема одвоени примероци. Волуменот на секој земен примерок и честотата на земање примерок може да бидат константни, или може да варираат во зависност од промената на протокот.

Садовите за земање раствори се направени од стакло или пластика. Садовите направени од Кітах или Ругех борсиликатно стакло се подобри бидејќи може да се стерилизираат, едноставни се за чистење и се инертни на сите раствори, освен на многу алкални. Недостатоци на стаклените садови е цената, тежината и кршливоста. Пластичните садови се направени од различни полимери, вклучувајќи ги полиетилен, полипропилен, поликарбонат, поливинил хлорид и тефлон (политетрафлуороетилен). Пластичните садови се лесни, издржливи и, освен оние направени од тефлон, не се скапи. Најчесто се употребуваат стаклени или пластични шишиња, при што полиетиленските шишиња се најшироко применувани, поради нивната ниска цена. Стаклените садови секогаш се употребуваат, кога се земаат примероци за анализа на пестициди, масла и масти, и органски супстанции, бидејќи овие соединенија често заемодејствуваат со пластичната површина. Бидејќи стаклената површина лесно апсорбира јони од метали, пластичните шишиња се подобри за примероци за анализа на метали во трагови.

Во најголем дел од случаите, шишињата за земање примерок имаат широк отвор, олеснувајќи го полнењето и отстранувањето на примерокот. Шишиња за земање примерок со тесен отвор се користат во случаи кога изложувањето на примерокот на затворацот од садот или на надворешната околина е нежелно. Освен во случаи кога изложувањето на пластика предизвикува проблеми, затвораците на шишиња за земање примерок се произведуваат од полиетилен. Кога се избегнува полиетилен, затвораците на садови од внатре се обложени со неопрен или тефлон.

Конзервирање на примерок Откако е отстранет од неговата целна популација, хемискиот состав на течниот примерок може да се промени како резултат на хемиски,

Табела 7.1 Методи на конзервирање и максимално време на задржување, за одбрани параметри во вода и отпадна вода

Параметар	Конзервирање	Максимално време на задржување
амонијак	разлади до 4 °C, H ₂ SO ₄ до pH<2	28 дена
хлорид	ништо не е потребно	28 дена
метали – Cr(VI)	разлади до 4 °C	24 h
метали – Hg	HNO ₃ до pH<2	28 дена
метали – сите останати	HNO ₃ до pH<2	6 месеци
нитрати	ништо не е потребно	48 h
органохлоридни пестициди	1 mL 10 mg/mL HgCl ₂ ; или додавање на раствор за екстракција	7 дена без екстракција 40 дена со екстракција
pH	ништо не е потребно	анализирај веднаш

биолошки или физички процеси. Откако се земени, примероците се конзервираат, со контрола на pH и температурата на растворот, ограничувајќи ја нивната изложеност на светлина или на атмосферата, или преку додавање на хемиски конзерванси. Откако се конзервирани, примероците може безбедно да се чуваат за понатамошни анализи. Максималното време на задржување помеѓу конзервирањето и анализата зависи од растворливоста на аналитот и ефикасноста на конзервирање на примерокот. Во Табела 7.1 се прикажани некои методи за конзервирање на примероци и максималното време на задржување, за неколку важни аналити во анализата на вода и отпадна вода.

Подготовка на примерокот Повеќето аналитички методи се применуваат за аналити во течна состојба или раствор. Поради ова, груб примерок од течност или раствор нема потреба од додатна обработка за преведување во посоодветна форма за анализа.

7B.2 Гасови

Во типични примери за гасовити примероци спаѓаат издувните гасови од автомобили, гасовите ослободени од индустриските ојаци, атмосферските гасови и компримираните гасови. Во гасовити примероци се вклучени и честичките од цврсти аеросоли.

Земање примерок Наједноставниот приод за земање гасовит примерок е да се наполни сад, како што е сад од челик што не 'рѓосува или tedlar/teflon вреќа, со дел од гасот. За внесување на гасот во садот се користи пумпа, и, после определено време, садот се затвора. Оваа метода е попогодна за земање на репрезентативен примерок од гас во однос на другите техники на земање примероци. Во непогодност на методата спаѓа афинитетот на некои гасови да се апсорбираат во сидовите на садот, присуството на аналити во толку ниски концентрации што е тешко да се детектираат точно и прецизно, и присуството на реактивни гасови, како озон и оксиди на азот, кои може, со тек на време да го променат хемискиот состав на примерокот или да реагираат со садот. При употреба на сад од челик што не 'рѓосува, со криогено ладење се надминува голем дел од овие недостатоци. При тоа, се менува формата на примерокот од гасовита во течна состојба.

Заради проблеми со чувањето на гасовите, повеќето гасови се собираат, задржувајќи ги на цврст адсорбент или со филтрирање. Цврстите адсорбенти се употребуваат за собирање на испарливи гасови (притисок на пареи повеќе од приближно 10^{-6} atm) и семииспарливи гасови (притисок на пареи помеѓу приближно 10^{-6} atm и 10^{-12} atm), а филтрирање се употребува за собирање на неиспарливи гасови.

Земањето примерок со цврсти адсорбенти се изведува со спроведување на гас низ сад во кој се наоѓаат честички од адсорбентот. Вообичаено, за испарливи соединенија, се земаат 2-100 L гас како примерок, а 2-500 m³ кога се работи за семиспарливи гасови.* (*1 m³ е еднаков на 1000 L.) Се употребува мноштво неоргански, органски полимерни и јаглеродни адсорбенти. Неоргански адсорбенти, како што е силика гел, алуминиум оксид, магнезиум алуминиум силикат и молекуларните сита, се ефикасни собирачи на поларни соединенија. Но, нивната ефикасност кон собирање вода, го ограничува нивниот адсорпционен капацитет кон многу органски соединенија.

Органски полимерни адсорбенти се произведуваат, употребувајќи полимерни смоли од 2,4-дифенил-*p*-фенилен оксид или стирен-дивинилбензен за испарливи супстанции, или полиуретанска пена за семииспарливи соединенија. Овие материјали имаат мал афинитет кон водата и се ефикасни собирачи за сите освен за многу испарливи органски соединенија и некои алкохоли и кетони со мала молекулска маса. Јаглеродните адсорбенти се со посупериорна способност за адсорпција во однос на органските полимерни смоли. Тие може да се употребуваат за собирање на многу испарливи органски соединенија кои не може да се соберат со полимерни смоли. Способноста за адсорбирање на јаглеродните адсорбенти може да биде и недостаток, бидејќи адсорбираните соединенија тешко се десорбираат.

Неиспарливите соединенија често се присутни или како цврсти честички или сврзани за цврсти честички. Примероците се земаат со внесување на големи волумен гас низ постројки за филтрирање каде честичките се собираат на филтри од стаклена волна.

Еден од најголемите проблеми кога се зема примерок со адсорбент е ограничениот капацитет на адсорбентот да го задржи гасовитиот аналит. Ако капацитетот на адсорбентот е надминат пред да заврши земањето примерок, тогаш дел од аналитот ќе помине низ садот без да се задржи, оневозможувајќи точно определување на неговата концентрација. Поради оваа причина, не е невообичаено да се постави втор сад со адсорбент долж струењето на гасот после првиот. Ако аналитот не се детектира во вториот сад, тогаш со сигурност се смета дека капацитетот на првиот сад не бил надминат. Волуменот на гас којшто може да помине пред да се надмине капацитетот на адсорбентот, се нарекува **продорен волумен** (breakthrough volume) и вообичаено се мери во единици m³/(g_{pack}), каде g_{pack} се грами од адсорбентот.

Краткотрајната изложеност на луѓе, животни и растенија на гасовити загадувачи е посериозна од онаа на загадувачи во матрици. Бидејќи составот на атмосферските гасови може да покажува значителни промени со времето, важно е континуирано следење на атмосферските гасови, како што се O₃, CO, SO₂, NH₃, H₂O₂ и NO₂ со *in situ* земање примерок.

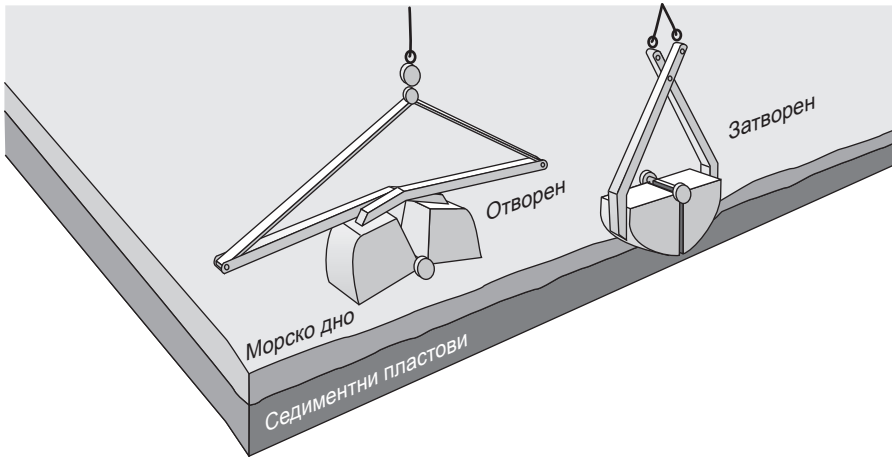
Конзервирање и подготовка на примерок Откако е земен груб примерок, често е потребно негово конзервирање или подготовка. Кога се зема гасовит примерок, употребувајќи цврст адсорбент, филтер или криогено ладење, неговиот хемиски состав е обично стабилен. Кога е употребен цврст адсорбент, гасовитите соединенија пред анализата се ослободуваат со термална десорпција или со екстракција со соодветен растворувач. Кога адсорбентот е селективен само за еден аналит, зголемувањето на масата на адсорбентот може да се употреби за определување на концентрацијата на аналитот во примерокот.

7B.3 Цврсти супстанции

Типични примери за цврсти примероци може да содржат големи парчиња, како оние што се наоѓаат во рудите; помали честички, како почви и седименти; таблети, мали капсули од фармацевтски производи и храна за животни; фолии, како што се полимерите и валаните метали; и примероци од ткива од биолошки материјал.

продорен волумен

Волумен од примерокот што може да помине низ цврст адсорбент пред да се надмине капацитетот на адсорбентот.



Слика 7.5

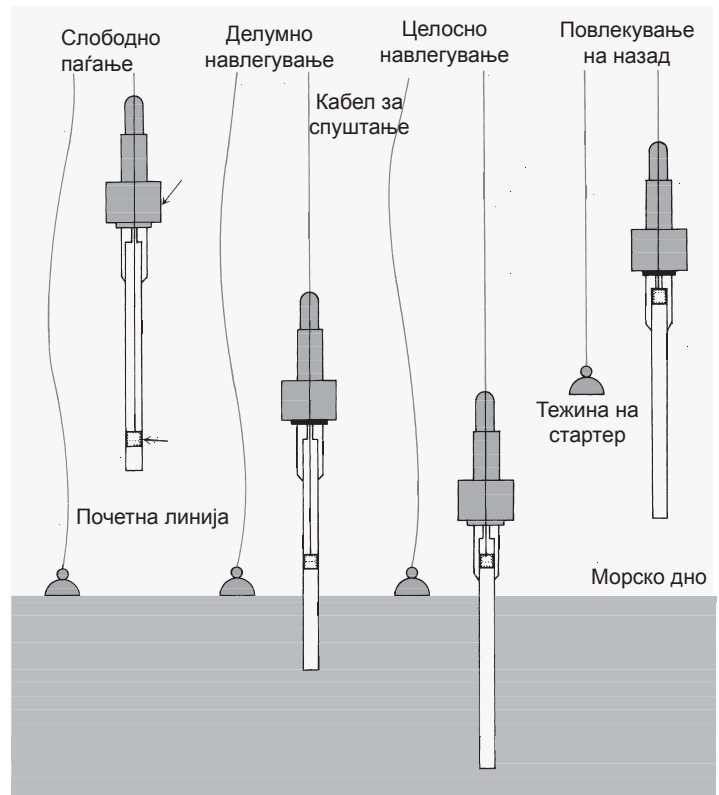
Шематски дијаграм на виличен семплер. Кога семплерот ќе го достигне седиментот, вилиците од семплер се затвораат земајќи примерок од седиментот.

Земање примерок Цврстите супстанции најчесто се хетерогени и примероците се земаат внимателно, за да бидат репрезентативни за целната популација. Како што веќе беше кажано, цврстите супстанции доаѓаат во мноштво од форми и затоа се употребуваат различни начини на земање примерок.

Седименти формирани на дното од потоци, реки, езера, естуари и океани се земаат со виличен семплер од дното или со цевка за дупчење. Виличните семплери се опремени со двојка од „вилици“ кои се затвораат кога доаѓаат во контакт со седиментот, при што го црпат седиментот (слика 7.5). Нивните најважни предности се лесната употреба и можноста за земање голем примерок. Во недостатоците спаѓа можноста за губење на поситните честички од седиментот кога водата истекува од семплерот и губењето на просторните информации, (страничните и длабочински) заради мешање на примерокот.

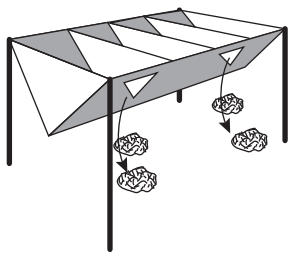
Примерок од седименти може да се зема и со цилиндрична цевка за дупчење (слика 7.6). Цевката се спушта во седиментот, земајќи столб од седимент и вода која е во контакт со седиментот. Освен за седиментот на површината, каде може да дојде до мешање, примероците земени со цевката го задржуваат вертикалниот профил. Како резултат на тоа, се задржуваат промените во составот на седиментот, во однос на длабочина. Главен недостаток на цевката за дупчење е тоа што се зема примерок само од мала површина. Поради ова, при употребата на цевка за дупчење, вообичаено се земаат повеќе примероци.

Примероци од почва на длабочина до 30 cm лесно се земаат со лопати, иако варијанцата на земање примерок е обично голема. Подобра метода за земање примероци од почва во близина на површината, е да се употребува дупчалка за почва. Оваа челична цевка со тенки сидови кога е внесена во почвата, а потоа извадена, задржува во себе слој примерок. Примероци од почва, на длабочини поголеми од 30 cm, се земаат со копање на окоп и земање на површински примероци со дупчалка за

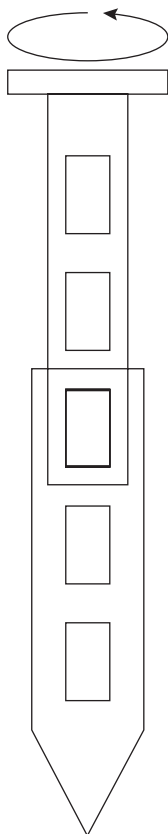


Слика 7.6

Шематски дијаграм на клипна цевка за дупчење, во работа. Тежината на цевката е доволна да предизвика навлегување во седиментот, додека движењето на клипот нагоре овозможува притисокот на водата да придонесува во туркањето на столбот со седимент во комората од цевката.

**Слика 7.7**

Уред за квартирање. Примерокот се додава од горната страна и се дели во четири делови, по две на секоја од страните на уредот

**Слика 7.8**

Шематски дијаграм на конусен семплер. Со ротирање на внатрешниот цилиндер, се отвораат и затвораат отворите долж надворешната оска од цилиндарот.

почва. Може да се употреби и голем сврдел за да се ископа дупка до посакуваната длабочина и примерокот се зема со дупчалка за почва.

Земањето примерок од материјали изградени од честички, често зависи од големината на честичките. Цврстите супстанции со големи парчиња, како јаглен и руда, може да се земаат со случајно земање примерок со лопата или со уредот за квартирање. Уред за квартирање (слика 7.7) е корито кое содржи чифтен број оддели така што соседните оддели се празни на спротивните страни од уредот. Парчињата материјал се внесуваат во уредот каде се делат на два дела. При повторно поминување на половина од одделениот материјал низ уредот, може да се земе примерок со било која големина. Материјали со помали честички, како прашоци, најдобро се земаат со конусен семплер, што овозможува материјалот да се земе истовремено од неколку места (слика 7.8). Типичен конусен семплер се состои од две цевки вментнати една во друга. Секоја цевка има идентичен сет од надолжно подредени процепи. Пред да се внесе во материјалот за земање проба, внатрешната цевка на конусниот семплер се ротира така што процепите да бидат затворени. Кога е поставен на место, внатрешната цевка се ротира така што сега процепите се отвораат, дозволувајќи прашокот да навлезе во семплерот преку секој процеп. Потоа внатрешната цевка се ротира до затворена положба и семплерот се извлекува.

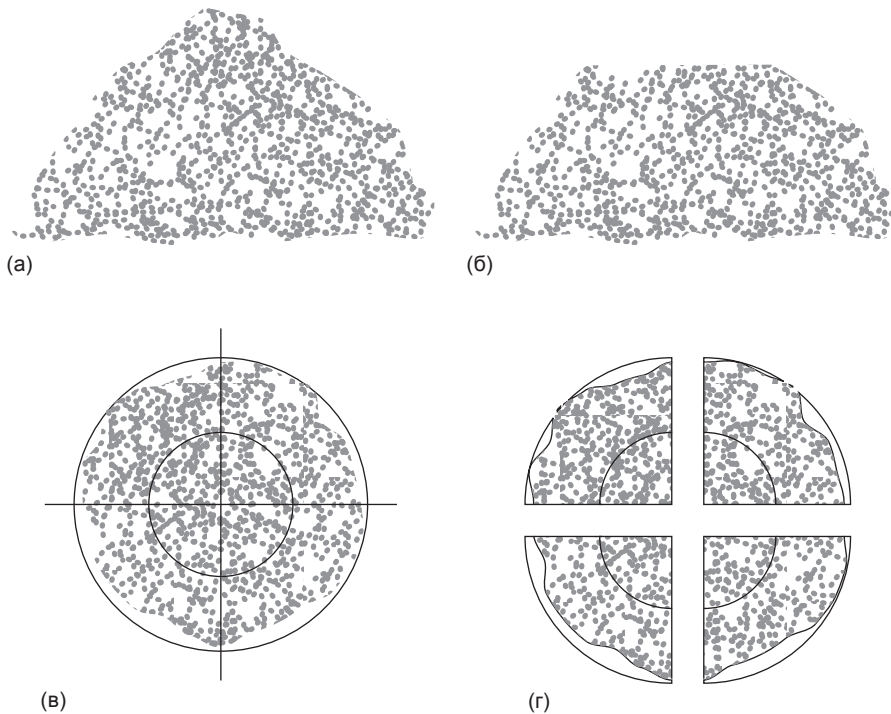
Кога се земаат примероци од метали, вообичаено се обезбедува примерок и од површината и од внатрешноста. Кога материјалот е во вид на плоча, случајни примероци може да се земат со дупчалка за метал. Примероци од метална жица може да се земат со сечење, по случаен избор, на парчиња со соодветна должина. Од големи парчиња метал, како шипки или тули, најдобро се зема примерок со сечење со пила низ металот на случајно одбрани места и собирање на „струготини“ или со дупчење низ металот и собирање на струготини. Од површинските слоеви може да се зема примерок *in situ* или со растворање на пластот со соодветен растворувач.

Земање примерок од биолошки ткива се прави со отстранување на целиот орган, кој потоа се хомогенизира пред помали делови да се земат за анализа. Понекогаш, неколку помали делови од ткиво може да се комбинираат за да формираат композитен примерок. Композитниот примерок потоа се хомогенизира и анализира.

Конзервирање на примерок Без конзервирање, многу цврсти примероци претрпуваат промена во хемискиот состав заради губитокот на испарливите материјали, биодеградација и хемиска реактивност (особено редокс реакции). Примероците чувани на пониски температури покажуваат помала биодеградација и губиток на испарливи материји, но може да се јават проблеми заради напнисувања и раздвојување на фазите. Губитокот на испарливи материјали се намалува кога примерокот целосно го исполнува садот без да остане празнина за собирање гасови. Примероци земени од материјали кои не биле изложени на O_2 се особено подложни на реакции на оксидација. На пример, мора да се спречи контактот на анаеробни седименти со воздух.

Подготовка на примерок За разлика од гасовите и течностите, кои обично бараат мала подготовка на примерокот, цврстите примероци имаат потреба од подготовка пред анализата. Има две причини за ова. Прво, како што беше дискутирано во делот 7Б.3, варијанцата на земање примерок е функција од бројот на земени честички, а не од нивната заедничка маса. За екстремно хетерогени популации, кои се состојат од големи парчиња, грубиот примерокот може да биде многу голем за анализа. На пример, за вагон кој содржи товар од никелна руда со просечна големина на честичките од 5 mm, за да се добие разумна варијанца на земање примерок, потребен е примерок тежок еден тон. Намалувањето на просечната големина на честичките на примерокот овозможува земање на ист број на честички, но со помала и комбинирани маса со која полесно се работи.

Второ, за поголемиот дел од аналитичките техники, особено оние кои се употребуваат за квантитативни анализи, потребно е аналитот да биде преведен во раствор. Цврстите примероци, или барем аналитите од цврстиот примерок, мора да се преведат во раствор.



Слика 7.9

Метода на конусирање и **квртирање** како средства за намалување на грубиот примерокот до помали примероци. (а) грубиот примерокот прво се собира и моделира во вид на конус и (б) се израмнува. Гледајќи од горе надолу (в) конусот се дели во четири четвртини, (д) кои потоа се раздвојуваат.

Намалување на големината на честичките Намалување на големината на честичките се постигнува со дробење и мелење на грубиот примерок. Добиените честички, потоа, внимателно се мешаат и се делат на примероци со помала маса кои го содржат соодветниот број честички. Процесот ретко се случува во еден чекор. Најчесто, примероците кружат низ процесот неколку пати, сè додека не се добие **лабораториски примерок** со посакуваната маса.

За дробење и мелење се употребува механичка сила за да се издробат големите честички во помали. Се употребуваат мноштво од алатки во зависност од големината на честичките и нивната тврдина. Големи парчиња се дробат употребувајќи челюстни дробилки способни да ги намалат честичките до дијаметар од неколку милиметри. Мелници со топки, мелници со дискови, авани и толчници се употребуваат за понатамошно намалување на големината на честичките.

За време на дробењето и мелењето можат да настанат значителни промени во составот. Намалувајќи ја големината на честички, се зголемува допирната површина. Со зголемена површина, се наголемува ризикот од губење на испарливи компоненти, а проблемот се зголемува заради топлината што се ослободува при процесот на триење што го придружува дробењето и мелењето. Освен тоа, дел од примерокот, со зголемување на површината, изложен е на атмосферата, заради оксидација може да се промени составот на примерокот. Други проблеми вклучуваат онечистување заради механичката абразија со металите кои се употребуваат при дробење и мелење на примерокот како и разликите во начинот на намалување на честичките. Помеките честички се намалуваат полесно и може да се загубат како прашина пред останатиот дел од примерокот да се обработи. Ова е сериозен проблем, бидејќи распределбата на аналитот може да не е униформна помеѓу честичките со различни големини.

За да се обезбеди униформна големина на сите честички, примерокот повремено се пропушта низ сито. Обработката на оние честички кои не поминале низ ситото продолжува се додека целиот примерок не постигне униформна големина. Потоа примерокот внимателно се меша за да се обезбеди хомогеност, а секундарен

лабораториски примерок

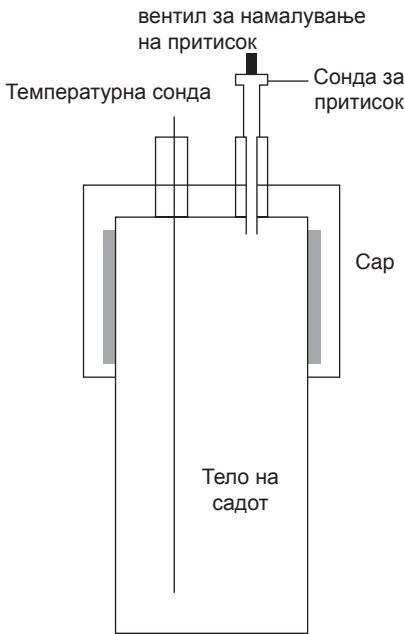
Примерок земен во лабораторија за анализа, по обработката на грубиот примерокот.

Конусирање и квртирање

Процес за намалување на големината на грубиот примерок

Табела 7.2 Киселини и бази кои се употребуваат за растворање на примероци

Раствор (≈ %w/w)	Примени и својства
HCl (37 %)	- раствора метали кои полесно се редуцираат од H₂ (E_o < 1) - раствора нерастворливи карбонати, сулфиди, фосфати, флуориди, сулфати и многу оксиди
HNO ₃ (70 %)	- силен оксидационен реагенс - ги раствора најчестите метали освен Al и Cr - разложува органски и биолошки примероци (мокро согорување)
H ₂ SO ₄ (98 %)	- раствора многу метали и легури - разложува органски супстанции преку оксидација и дехидратација
HF (50 %)	раствора силикати образувајќи испарлив SiF₄
HClO ₄ (70 %)	- топли, концентрирани раствори се силни оксидациони реагенси - раствора многу метали и легури - разложува органски супстанции (реакциите со органски супстанции често се експлозивни, употреби ги во специјално опремени дигестори со заштитно стакло и после разложување со HNO₃)
HCl:HNO ₃ (3:1 v/v)	- познат уште како царска вода (aqua regia) - раствора Au и Pt
NaOH	раствора Al и атмосферски оксиди од Sn, Pb, Zn и Cr.



Слика 7.10 Шематски дијаграм на сад за растворање со микробранови.

примерок се добива со уредот за кватерирање или со **конусирање и кватирање**. Шемата за вториот наведен приод е прикажана на слика 7.9. Грубиот примерокот се напластува во вид на конус, врвот се рамни, се дели во четири четвртини и две дијагонално спротивни четвртини се отстрануваат.

Преведување на цврсти примероци во раствор Понекогаш, примерокот лесно се раствора во соодветен растворувач, со благо мешање и загревање. Дестилираната вода е вообичаениот растворувач за неоргански соли, додека органски растворувачи, како метанол, хлороформ или толуен се употребуваат за органски материјали. Често, еден или повеќе од компонентите од примерокот се отпорни кон едноставно растворање.

Првиот приод кон примероците кои тешко се раствораат, е со растворање во киселина или база. Во табела 7.2 се прикажани најчесто употребуваниите киселини и бази и е сумирана нивната употреба. Растворањето често се изведува во отворени садови, како што е лабораториска чаша, употребувајќи грејна плоча како извор на топлина. Главната предност на овој приод е малата цена бидејќи не бара специјална опрема. Но, на овој начин се губат испарливите продукти на реакцијата, доведувајќи до определена грешка ако анализот е дел од испарливите супстанции.

Многу од растворањата денес се изведуваат во затворени садови употребувајќи микробраново зрачење како извор на енергија за загревање на растворот. Садови за растворање со микробранови се произведуваат од тефлон (или некој друг флуорополимер) или стопен силициум оксид. Обата материјали се термички стабилни, хемиски отпорни, транспарентни за микробранови и способни да издржат зголемени притисоци. Типичен сад за растворање со микробранови е прикажан на слика 7.10 и се состои од тело на садот и затворац, температурна сонда и вентил за намалување на притисокот. Садовите се внесуваат во микробранови печки (вообичаено може да се сместат 6 – 12 садови), а енергијата на микробрановите се контролира

Табела 7.3 Вообичаени топители за разложување на неоргански примероци

Топител	Температура на топење (°C)	Лонче	Типични примероци
Na ₂ CO ₃	851	Pt	силикати, оксиди, фосфати, сулфиди
Li ₂ B ₄ O ₇	930	Pt, графит	алумосиликати, карбонати
LiBO ₂	845		
NaOH	318	Au, Ag	силикати, силициум карбид
KOH	380		
Na ₂ O ₂	—	Ni	силикати, хромиран челик, Pt легури
K ₂ S ₂ O ₇	300	Pt, порцелан	оксиди
B ₂ O ₃	577	Pt	силикати, оксиди

преку следење на температурата или притисокот во садовите. Растворањето со микробранови има неколку важни предности над растворањето во отворен сад, вклучувајќи повисоки температури (200–300 °C) и притисоци (40–100 bar). Како резултат, растворања за кои, во отворен сад, е потребно неколку часа, со микробранови може да се постигнат за помалку од половина час.

Освен заштедата во време, затворениот сад спречува губиток на испарливи гасови. Во недостатоци спаѓа неможноста за додавање реагенси за време на растворањето, ограничено количество примерок (вообичаено 1 g или помалку) и безбедносни причини заради употребата на високи притисоци и корозивни реагенси. Овие постапки се применуваат и на биолошки и еколошки примероци.

Неоргански примероци кои се отпорни на растворање со киселини или бази, често може да се преведат во раствор преку топење со голем вишок од соли на алкални метали, наречени топители. Примерокот и топителот се мешаат заедно во лонче и се загреваат се додека супстанциите не поминат во стопена состојба. Добиениот растоп се остава бавно да се олади до собна температура. Вообичаено, растопот се раствора лесно во дестилирана вода или разредена киселина. Неколку вообичаени топители и нивната примена се прикажани во Табела 7.3. Во ситуации кога другите методи на разложување не делуваат, топењето дава добри резултати, заради високите температури и високата концентрација на реактивни топители во стопената течност. Во недостатоци спаѓаат: големиот ризик за загадување од големата количина на топител и од лончето и загубата на испарливи материи.

Конечно, органските материјали може да се разложат со суво согорување. Во оваа метода, примерокот се сместува во соодветно лонче и се загрева на пламен или во печка. Присутниот јаглерод се оксидира до CO₂ и водород, сулфур и азот се одвојуваат како H₂O, SO₂ и N₂. Овие гасови може да се задржат и измерат за да се определи составот на органскиот материјал. Често, целта на сувото согорување е отстранување на органскиот материјал, при што се добива неоргански остаток, или пепел, кој понатаму може да се анализира.

7Г Раздвојување на аналитот од интерференти

Примената на методи што имаат значителна селективност за аналитот многу ја упростила задачата на квантитативната, квалитативната или карактеризационата анализа. На пример, квантитативната анализа на глукоза во медот полесно се изведува ако методата е селективна за глукоза, во присуство на други редукциони шеќери, како што е фруктозата. За жал, аналитичките методи ретко се селективни за едно соединение.

Во отсуство на интерференти, врската помеѓу сигналот од примерокот, $S_{\text{примерок}}$ и концентрацијата од аналит, C_A , е

$$S_{\text{прим.}} = k_A C_A \quad 7.9$$

каде k_A е осетливоста на аналитот.* Во присуство на интерферент, равенството 7.9 станува

$$S_{\text{прим.}} = k_A C_A + k_I C_I \quad 7.10$$

каде k_I и C_I се осетливоста и концентрацијата на интерферентите, соодветно. Селективноста на методата се определува преку релативната разлика во осетливоста помеѓу аналитот и интерферентот. Ако k_A е поголемо од k_I , тогаш методата е поселективна за аналитот. Методата е поселективна за интерферентот ако k_I е поголемо од k_A .

Во случаи кога методата е поселективна за интерферентот, сепак може да се употреби за определување на концентрацијата на аналит, ако уделот на интерферентот во $S_{\text{прим.}}$ е незначителен. Коефициентот на селективност, $K_{A,I}$, е воведен во Поглавје 3 како средство за карактеризација на селективноста на методата.

$$K_{A,I} = \frac{k_I}{k_A} \quad 7.11$$

Решавајќи го равенството 7.11 за k_I и заменувајќи во равенството 7.10, после поедноставување, се добива

$$S_{\text{прим.}} = k_A (C_A + K_{A,I} \times C_I) \quad 7.12$$

Интерферентот, според тоа, нема да претставува проблем сè додека производот на неговата концентрација и коефициентот на селективност е значително помал од концентрацијата на аналит.

$$K_{A,I} \times C_I \ll C_A$$

Кога интерферентот не може да се игнорира, за добивање на точна анализа, мора да се започне со одвојување на аналитот од интерферентот.

7Д Општа теорија за ефикасност на раздвојување

Целта на аналитичкото раздвојување е да се отстрани или аналитот или интерферентот од матрицата на примерокот. За да се постигне раздвојување, мора да постои барем една значителна разлика помеѓу хемиските или физичките својства на аналитот и интерферентот. Притоа, фундаменталниот проблем останува – и раздвојувањето се темели на селективност. Раздвојување, во кое целосно се отстранува интерферентот може да доведе до делумно губење на аналитот. Ако, пак, се адаптира раздвојувањето за да се минимизира загубата на аналит, може да заостане интерферентот.

На ефикасноста на раздвојувањето влијае и неможноста за зачувување на целиот аналит и неможноста за отстранување на целиот интерферент. Се дефинира *принос* на аналитот, R_A , како

$$R_A = \frac{C_A}{(C_A)_0}$$

каде C_A е концентрацијата на аналит која останува после раздвојувањето, а $(C_A)_0$ е почетната концентрација на аналитот. Принос од 1,00 значи дека нема губиток на аналит за време на разделувањето. Приносот на интерферентот, R_I , е дефиниран на истиот начин

$$R_I = \frac{C_I}{(C_I)_0} \quad 7.13$$

Во равенството 7.9 и равенствата што следуваат, при разгледување на севкупната анализа концентрацијата на аналитот, C_A , може да се замени со молови од аналит, n_A .

принос (recovery)

Дел од аналит или интерферент што заостанува после раздвојување (R).

каде C_I е концентрацијата од интерферентот што останува после раздвојувањето, а $(C_I)_0$ е почетната концентрација од интерферентот. Степенот на раздвојување е даден со **фактор на раздвојување**, $S_{I,A}$, кој претставува промена на односот помеѓу интерферентот и анализот, предизвикана со раздвојувањето.¹¹

$$S_{I,A} = \frac{C_I / C_A}{(C_I)_0 / (C_A)_0} = \frac{R_I}{R_A}$$

фактор на раздвојување

Мерка за ефикасноста на раздвојување, при раздвојување на аналит од интерферент ($S_{I,A}$)

Пример

Пример 7.10

При определување на концентрацијата на Cu во индустриска када за галванизирање, се употребува постапка за која Zn е интерферент. Кога од примерокот што содржи 128,6 ppm Cu се отстранува Zn, концентрацијата на останатиот Cu изнесува 127,2 ppm. Кога на 134,9 ppm раствор од Zn се примени истата постапка, заостануваат 4,3 ppm Zn. Пресметај го приносот за Cu и Zn и факторот на раздвојување.

РЕШЕНИЕ

Приносот за анализот и интерферентот се

$$R_{Cu} = \frac{127,2 \text{ ppm}}{128,6 \text{ ppm}} = 0,9891 \quad \text{или} \quad 98,91\%$$

и

$$R_{Zn} = \frac{4,3 \text{ ppm}}{134,9 \text{ ppm}} = 0,032 \quad \text{или} \quad 3,2$$

Факторот на раздвојување е

$$S_{Zn,Cu} = \frac{R_{Zn}}{R_{Cu}} = \frac{0,032}{0,9891} = 0,032$$

При идеално раздвојување $R_A=1$, $R_I=0$ и $S_{I,A}=0$. Во општ случај, за квантитативна анализа на аналити во траги, факторот на раздвојување треба да биде приближно 10^{-7} во присуство на макро интерферент, и 10^{-3} кога анализот и интерферентот се во приближно еднакви количини.

Приносот и факторите на раздвојување се начин за проценка на ефикасноста на раздвојување. Меѓутоа, тие не даваат директна информација за воведената релативна грешка заради неможноста за отстранување на сите интерференти или неможноста да се зачува целиот аналит. Релативната грешка воведена со раздвојувањето, E , е дефинирана како

$$E = \frac{S_{\text{приме.}} - S_{\text{приме.}}^*}{S_{\text{приме.}}^*}$$

каде $S_{\text{приме.}}^*$ е очекуваниот сигнал за идеално раздвојување кога целиот аналит е зачуван.

Заменувајќи ги равенствата 7.12 и 7.15 во 7.14 се добива

$$E = \frac{k_A(C_A + K_{A,I} \times C_I) - k_A(C_A)_0}{k_A(C_A)_0}$$

што се поедноставува до

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{C_A + K_{A,I} \times C_I - (C_A)_o}{(C_A)_o} \\
 &= \frac{C_A}{(C_A)_o} - \frac{(C_A)_o}{(C_A)_o} + \frac{K_{A,I} \times C_I}{(C_A)_o} \\
 &= (R_A - 1) + \frac{K_{A,I} \times C_I}{(C_A)_o}
 \end{aligned} \tag{7.16}$$

Поприменливо равенство за релативната грешка се добива со решавање на равенството 7.13 за C_I и заменувајќи во равенството 7.16

$$E = (R_A - 1) + \left[\frac{K_{A,I} \times (C_I)_o}{(C_A)_o} \times R_I \right] \tag{7.17}$$

Првиот член од равенството 7.17 одговара на нецелосен принос на аналитот, а вториот член одговара на неможноста за отстранување на целиот интерферент.

Пример

Пример 7.11

По раздвојувањето прикажано во пример 7.10, треба да се определи концентрацијата на Cu во индустриска када за галванизирање. Односот на концентрациите од Cu и Zn во кадата за галванизирање е 7:1. Анализата на стандардни раствори, кои содржат само Cu или Zn ги даваат следните вредности

$$S_{Cu} = 1250 \times (\text{ppm Cu})$$

$$S_{Zn} = 2310 \times (\text{ppm Zn})$$

(а) Каква грешка се очекува ако Zn не се отстрани пред анализата на Cu? (б) Каква е грешката ако се направи раздвојување? (в) Кој е максималниот прифатлив принос за Zn, ако Cu комплетно се извлекува од растворот, а грешката заради раздвојувањето не треба да биде поголема од 0,10 %?

РЕШЕНИЕ

(а) Ако анализата е изведена без раздвојување, тогаш R_{Cu} и R_{Zn} се еднакви на 1,000 и равенството 7.17 се поедноставува до

$$E = \frac{K_{Cu,Zn} \times (\text{ppm Zn})_o}{(\text{ppm Cu})_o}$$

Од равенството 7.11 коефициентот на селективност е

$$K_{Cu,Zn} = \frac{k_{Zn}}{k_{Cu}} = \frac{2310}{1250} = 1,85$$

Иако не ја знаеме вистинската концентрација на Zn или Cu во примерокот, знаеме дека односот на концентрации $(\text{ppm Zn})_o / (\text{ppm Cu})_o$ е 1/7. Оттука

$$E = \frac{(1,85)(1)}{(7)} = 0,264, \text{ или } 26,4\%$$

(б) За да ја пресметаме грешката, ги заменуваме приносите пресметани во Пример 7.10 во равенството 7.17

$$E = (0.9891 - 1) + \left[\frac{(1.85)(1)}{(7)} \times 0.032 \right]$$

$$= (-0.0109) + (0.0085)$$

$$= -0.0024, \text{ or } -0.24\%$$

Треба да се забележи дека негативната определена грешка воведена преку неможноста да се зачува целиот аналит се компензира од позитивната определена грешка заради неможноста за отстранување на целиот интерферент.

(в) За да се определи максималниот дозволен принос за Zn, се прави соодветна замена во равенството 7.17

$$0.0010 = (1.000 - 1) + \left[\frac{(1.85)(1)}{(7)} \times R_{\text{Zn}} \right]$$

и се решава за R_{Zn} , при што се добива принос од 0,0038 или 0,38 %. Според тоа, најмалку 99,63 % од Zn треба да биде отстрането со раздвојувањето.

7Г Класификација на техниките за раздвојување

Аналит и интерферент може да се раздвојат ако има значајна разлика во барем едно од нивните хемиски или физички својства. Во табела 7.4 се прикажани неколку техники за раздвојување, класифицирани според употребените хемиските или физичките својства.

7Г.1 Раздвојувања базирани на големина

Наједноставното физичко својство кое може да се искористи при раздвојувањата е големината. Раздвојувањето се постигнува употребувајќи порозен медиум низ кој може да помине само аналитот или интерферентот. Филтрирање, при што се користи гравитација, всмукување или притисок за да се пренесе примерокот низ порозен филтер е најчесто применуваната техника на раздвојување, базирана на големина.

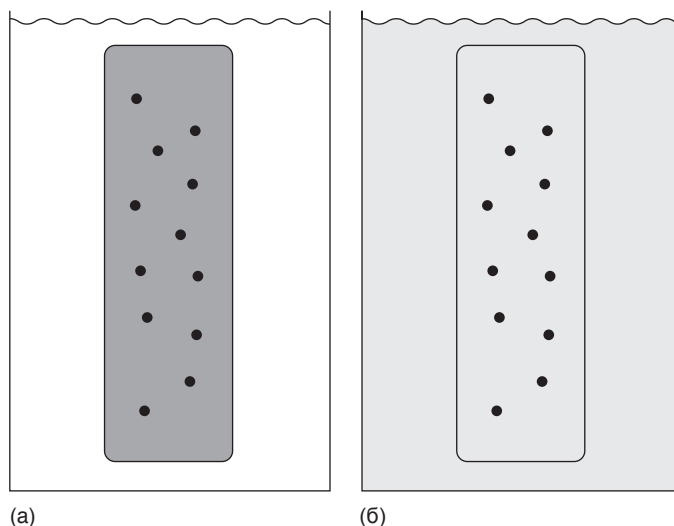
Интерферентите, во форма на честички, може да се раздвојат од растворениот аналит со филтрирање, употребувајќи филтер со големина на пори што го задржува интерферентот. Оваа техника на раздвојување е важна во анализата на многу природни води, каде присуството на суспендирани цврсти супстанции може да влијае на анализата. Филтрацијата, исто така, може да се употреби за издвојување на аналити, присутни како цврсти честички, од растворените јони во матрицата од примерокот. На пример, ова е нужен чекор во гравиметрија, каде аналитот се издвојува како талог. Подетален опис на постоечките видови филтри се наоѓа во текстот за таложна гравиметрија и гравиметрија на честички, во поглавје 8.

Табела 7.4 Класификација на техниките за раздвојување

Основа на раздвојување	Техника на раздвојување
големина	филтрирање дијализа димензионо-исклучувачка хроматографија
маса и густина	центрифугирање
образување на комплекси	маскирање
промена во физичка состојба	дестилација сублимација рекристализација
промена во хемиска состојба	таложене јонска размена електродна депозиција испарување
одвојување помеѓу фази	екстракција хроматографија

Слика 7.11

Цртеж на мембрана за дијализа во работна состојба. Во (а) растворениот примерок е сместен во цевка за дијализа која е вронета во растворувач. (б) Помалите честички поминуваат низ мембраната, но поголемите честички остануваат во цевката за дијализа

**дијализа**

Метода на раздвојување каде што се употребува семипермеабилна мембрана

димензионо-исклучувачка хроматографија

Метода на раздвојување во која смешата поминува низ слој од порозни честички, при што на помалите честички им треба подолго време да поминат низ слојот заради нивната способност да влегуваат во структурата на порите.

Друг пример за техника на раздвојување, базирана на големина е **дијализата**, во која семипермеабилна мембрана се употребува за раздвојување на анализот од интерферентот. Мембрани за дијализа вообичаено се изработуваат од целулоза, со големина на пори од 1-5 nm. Примерокот се става во внатрешноста на навлака или цевка изработена од мембраната. Мембраната за дијализа и примерокот се сместуваат во сад исполнет со раствор чиј состав се разликува од оној на примерокот. Ако концентрацијата на определено соединение не е еднаква на двете страни од мембраната, добиениот концентрационен градиент обезбедува движечка сила за негова дифузија низ мембраната. Иако мали честички може слободно да поминуваат низ мембраната, поголеми честички не се во состојба да поминуваат (слика 7.11). Дијализата често се употребува за прочистување на протеини, хормони и ензими. За време на дијализа на бубрезите, метаболитичките отпадни продукти, како уреа, уринска киселина и креатинин, се отстрануваат од крвта при поминување низ мембраната за дијализа.

Димензионо-исклучувачка хроматографија, која уште се нарекува и гел-пропустлива или хроматографија со раздвојување базирано на големина на молекулите, е трет пример за техника на раздвојување базирана на големина. Во оваа техника, колоната се полни со мали, приближно 10 μm , порозни честички од вкрстено-сврзан декстрин или полиакриламид. Големината на порите од честичките се контролира преку степенот на вкрстено сврзување, така што поголемо вкрстено сврзување одговара на помала големина на пори. Примерокот што треба да се раздвои се внесува во струја од растворувач, кој се пумпа низ колоната со фиксирана брзина на течење. Честичките кои се преголеми за да влезат во порите, не се задржуваат и поминуваат низ колоната со иста брзина како и растворувачот. Но подолго време им треба на оние честички што можат да навлезат во структурата на порите, за да поминат низ колоната. На најмали честички, кои влегуваат подлабоко во структурата на порите, им треба најмногу време за да поминат низ колоната. Димензионо-исклучувачка хроматографија широко се употребува во анализата на полимери и во биохемијата, каде се употребува за раздвојување на протеини.

7Г.2 Раздвојувања базирани на маса или густина

Ако постои разлика помеѓу масата или густината на анализот и интерферентот, можно е раздвојување, со употреба на центрифуга. Примерокот, на пр. суспензија, се внесува во епруветите за центрифугирање и се врти со голема аголна брзина (голем број на вртежи во минута, rpm). Честичките со поголема центрифугална сила имаат

Табела 7.5 Услови за раздвојувањето на одбрани клеточни компоненти со центрифугирање

Компоненти	Центрифугална сила ($\cdot g$)	Време (min)
еукариотски клетки	1000	5
мембрани од клетки, јадра	4000	10
митохондри, клетки од бактерии	15 000	20
лизозоми, мембрани од бактерии	30 000	30
рибозоми	100 000	180

Извор: Преземено од Adapted from Zubay G. *Biochemistry*, 2nd ed. Macmillan: New York, 1988, p. 120.

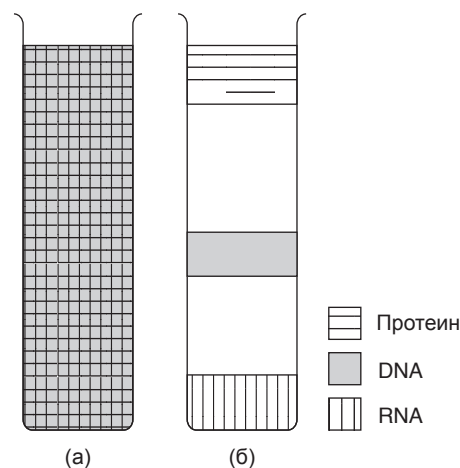
поголема брзина на седиментација и попрво се повлечени кон дното на епруветата за центрифугирање. За честички со еднаква густина, раздвојувањето е базирано на маса, каде потешките честички имаат поголеми брзини на седиментација. Кога честичките имаат еднаква маса, оние со поголема густина имаат поголема брзина на седиментација.

Центрифугирањето е со особено значење како техника за раздвојување во биохемијата. Како што е прикажано во Табела 7.5 со центрифугирање¹² може да се раздвојат клеточните компоненти. На пример, лизозомите може да се раздвојат од другите клеточни компоненти со многукратно диференцијално центрифугирање, при кое примерокот е поделен на цврст остаток и раствор кој се нарекува матичен раствор. Откако мембраните на клетките се уништени, растворот се центрифугира 20 min, на 15000-g (сила на полето на центрифугирање која е 15000 пати поголема од гравитационото поле на Земјата) при што се таложат остатокот од клеточни мембрани и митохондриите. Матичниот раствор се одвојува со декантација од остатокот и се центрифугира на 30000-g за 30 min, при што се таложат лизозомите.

Освен диференцијалното центрифугирање, може да се користи и центрифугирање со рамнотежна градиентна густина. Примерокот е или сместен во раствор со подготвена градиентна густина или во раствор кој, откако е центрифугиран, формира градиентна густина. На пример, градиенти на густината може да се постигнат со раствори од сахароза или CsCl. За време на центрифугирањето, компонентите од примерокот се подложни на седиментација со брзина, определена од нивната центрифугална сила. Бидејќи густината на растворот се зголемува одејќи кон дното на цевката за центрифугирање, брзината на седиментација за секоја компонента се намалува одејќи кон дното на цевката за центрифугирање. Кога компонентата го достигнува нивото каде нејзината густина е еднаква со онаа на растворот, центрифугалната сила опаѓа на нула и седиментацијата запира. Секоја компонента, според тоа, е издвоена како посебен прстен сместен онаму каде густината на компонентите е еднаква со густината на растворот. На пример, смеша од протеини, RNA и DNA може да се раздвои на овој начин, бидејќи нивните густини се различни. Градиентна густина од 1,65 g/cm³ до 1,80 g/cm³ се воспоставува употребувајќи CsCl. Протеините, со густина помала од 1,3 g/cm³ не таложат, додека RNA, со густина поголема од 1,8 g/cm³ се собира како остаток на дното од цевката за центрифугирање. DNA, која има приближна густина од 1,7 g/cm³ се раздвојува како прстен во близина на средината од цевката за центрифугирање (слика 7.12).

7Г.3 Раздвојувања базирани на реакции на образување на комплекси (маскирање)

Една од најшироко употребувани техники за спречување на интерференциите е сврзување на интерферентот во форма на растворлив комплекс, спречувајќи го да интерферира при определувањето на анализот. Овој процес е познат како **маскирање**.


Слика 7.12

Цртежот прикажува раздвојување со употреба на рамнотежен градиент на густина при центрифугирањето. Со применета на центрифугална сила, хомогената смеша во (а) се раздвојува на три прстени (б).

маскирање

Методата на псеудо-раздвојување, при што соединението не учествува во хемиската реакција затоа што се сврзува со маскирното средство во нереактивен комплекс

Табела 7.6 Примери на маскирни средства

Маскирно средство	Елементи што може да се маскираат
CN ⁻	Ag, Au, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pd, Pt, Zn
SCN ⁻	Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Zn
NH ₃	Ag, Co, Cu, Fe, Pd, Pt
F ⁻	Al, Co, Cr, Mg, Mn, Sn, Zn
S ₂ O ₃ ²⁻	Au, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Pd, Pt, Sb
тартарат	Al, Ba, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Pd, Pt, Sb, Sn, Zn
оксалат	Al, Fe, Mg, Mn, Sn
тиогликолна киселина	Cu, Fe, Sn

Извор: Преземено од Adapted from Meites, L. *Handbook of Analytical Chemistry*, McGraw-Hill: New York, 1963.

маскирно средство

Реагенс кој се употребува за да го сврзе соединението кое се маскира во нереактивен комплекс

Всушност, маскирањето не е техника на раздвојување бидејќи аналитот и интерферентот не се физички раздвоени еден од друг. Но, маскирањето може да се смета за техника на псеудо-раздвојување и затоа е вклучено тука. Мноштво од јони и молекули се употребуваат како **маскирни средства** (Табела 7.6) при што селективноста престанува да биде проблем.¹³

Пример 7.12

Предложи маскирно средство за анализа на Al во присуство на Fe. Направи го тоа и за анализа на Fe во присуство на Al како интерферент.

РЕШЕНИЕ

Соодветно маскирно средство ќе биде соединението кое ќе се сврзува за интерферентот но не и за аналитот. Оксалатот, на пример, не е соодветен избор бидејќи се сврзува и за Al и за Fe. Од Табела 7.6 се гледа дека тиогликолната киселина е селективно маскирно средство за Fe во присуство на Al и дека F⁻ е селективно маскирно средство за Al во присуство на Fe.

Како што е прикажано во Пример 7.13, ефикасноста на маскирно средство може да се процени од константите на рамнотежа за аналитичката реакција и реакцијата на маскирање.

Пример 7.13

Покажи дека CN⁻ е соодветен реагенс за маскирање за Ni²⁺ во методата каде интерференција е градењето на комплекси на никелот со EDTA.

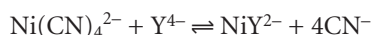
РЕШЕНИЕ

Соодветните реакции и константите на рамнотежа од Прилог 3B се



во кои Y⁴⁻ е кратенка за етилендиаминететраоцетна киселина (EDTA). Цијанидот е соодветно маскирно средство бидејќи константата на формирање на

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ е поголема од онаа на комплексот Ni-EDTA. Всушност, константата на рамнотежа за реакцијата во која EDTA го заменува маскирното средство



$$K = \frac{K_f}{\beta_4} = \frac{4,2 \times 10^{18}}{1,7 \times 10^{30}} = 2,5 \times 10^{-12}$$

е многу мала, покажувајќи дека $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ е релативно инертен во присуство на EDTA.

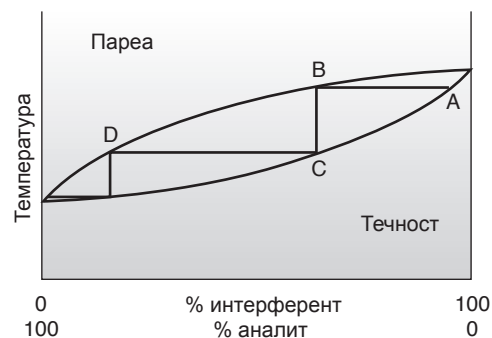
7Г.4 Раздвојувања базирани на промена во состојбата

Бидејќи аналитот и интерферентот се наоѓаат во иста фаза, разделување може да се постигне ако се предизвика промена на една од нивните физички или хемиски состојби. Промени во физичката состојба, што се користат за раздвојување вклучуваат промени од типот течност-гас и цврсто-гас. Промени во хемиската состојба вклучуваат една или повеќе хемиски реакции.

Промени во физичка состојба Кога аналитот и интерферентот се мешливи течности, раздвојувањето базирано на дестилација е возможно ако нивните температури на вриење значително се разликуваат. Процесот на дестилацијата е прикажан на слика 7.13, во график на зависноста на температурата од составот на парната и течната фаза од смеша составена од аналит со ниска температура на вриење и интерферент со висока температура на вриење. Почетната смеша е обележана со точката означена со А. Кога овој раствор е доведен до точка на вриење, парната фаза, со состав обележан со точката В, е во рамнотежа со почетната течна фаза. Оваа рамнотежа е обележана со хоризонталната отсечка помеѓу точките А и Б. Кога парната фаза при точката Б кондензира, се добива нова течна фаза со истиот состав како и парната фаза (точка В). Течната фаза при точка В врие на пониска температура, при рамнотежа воспоставена со составот на парната фаза обележан со точката Г. Овој процес на повторливи испарувања и кондензации, постепено ги раздвојува аналитот од интерферентот.

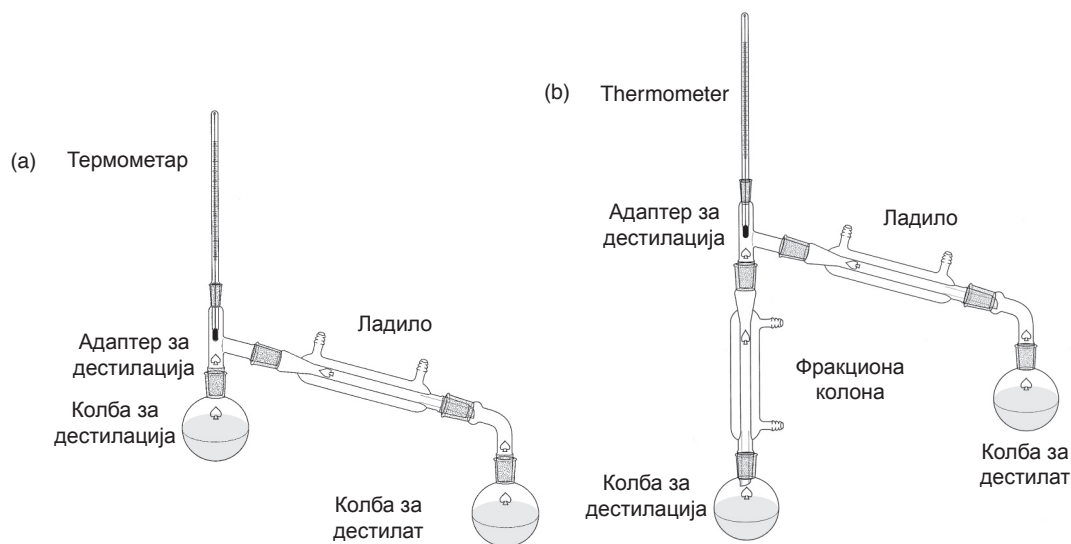
Два примери за апаратури за дестилација се прикажани на слика 7.14. Наједноставната апаратура за дестилација, прикажана на слика 7.14а, не дава многу ефикасно раздвојување и се користи само за раздвојување на испарливи течности од неиспарливи или за раздвојување на течности кои се разликуваат во точките на вриење за повеќе од 150 °C. Поефикасно раздвојување се постигнува преку фракциона дестилација (слика 7.14б). Полнењето на колона за дестилација со материјал со голема површина, како челичен сунѓер или стаклени меури, обезбедува поголема можност за повторување на процесот на испарување и кондензација нужен за постигнување на целосно раздвојување.

Кога примерокот е цврст, возможно е раздвојување на аналитот и интерферентот со сублимација. Примерокот се загрева на температура и притисок под неговата тројна точка каде цврстата супстанца испарува без преминување во течна состојба. Парната потоа се кондензира и се добива прочистена цврста супстанца. Добар пример за примена на сублимацијата е изолацијата на аминокиселини од фосилни обвивка на мекотели и од морски седименти.¹⁴



Слика 7.13

Дијаграм на зависност на температурата на вриење од составот, за скоро идеален раствор, што го покажува процесот на дестилација.

**Слика 7.14**

Типична апаратура за (а) едноставна дестилација; и (б) фракциона дестилација.

Друг пристап за прочистување на цврстите супстанции е рекристализација. Цврстата супстанца се раствора во минимален волумен од растворувач, кој значително го раствора аналитот кога е жежок, а минимално кога растворувачот е ладен. Интерферентите треба да бидат помалку растворливи во жешкиот растворувач од аналитот, или да се присутни во многу мали количини. Дел од растворувачот се загрева во ерленмаер и се додаваат мали количини од примерокот се додека не остане нерастворен примерок. Дополнително загреан растворувач се додава се додека примерокот повторно не се раствори или додека не останат единствено нерастворливите нечистотии. Процесот на додавање на примерок и растворувач се повторува сè додека целиот примерок е додаден во ерленмаерот. Ако е нужно, нерастворливите нечистотии се отстрануваат со филтрирање на загреаниот раствор. Растворот се остава бавно да се лади, помагајќи го растењето на големи, чисти кристали, а потоа се лади во ледена бања за минимизирање на загубите поради растворливоста. Конечно, примерокот се суши за да се отстранат било кои заостанати траги од растворувачот. Понатамошно пречистување, ако е неопходно, може да се постигне со дополнителна рекристализација.

Промени во хемиската состојба Кај дестилација, субlimација и рекристализација, како средства за раздвојување, се користи промената на физичката состојба. И хемиската реактивност може да се искористи за раздвојување, влијаејќи на промената

на хемиската состојба на аналитот или интерферентот. На пример SiO_2 може да се одвои од примерокот со реакција со HF . Формируваниот, испарлив SiF_4 , лесно се отстранува со испарување. Во други случаи, може да се употреби дестилација за отстранување на неиспарлив неоргански јон откако хемиски е претворен во поиспарлива форма. На пример, NH_4^+ може да се одвои од примерокот, ако растворот се направи силно базен, што доведува со образување на NH_3 . Добиениот амонијак може да се отстрани со дестилација. Други примери се прикажани во Табела 7.7.

Други видови на реакции што се употребуваат за хемиско раздвојување на аналитот и интерферентот се таложење, електродепозиција и јонска размена. Два важни

Табела 7.7 Примена на дестилацијата во раздвојување на некои неоргански јони

Аналит или интерферент	Обработка ^a
CO_3^{2-}	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \underline{\text{CO}_2} + 3\text{H}_2\text{O}$
NH_4^+	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \underline{\text{NH}_3} + \text{H}_2\text{O}$
SO_3^{2-}	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \underline{\text{SO}_2} + 3\text{H}_2\text{O}$
S^{2-}	$\text{S}^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \underline{\text{H}_2\text{S}} + 2\text{H}_2\text{O}$

^aПодвлечените соединенија се отстрануваат со дестилација

примери на примената на таложето се: pH зависна растворливоста на металните оксиди и хидроксиди и растворливоста на металните сулфиди.

Раздвојувањата базирани на pH зависната растворливоста на металните оксиди и хидроксиди, се постигнуваат употребувајќи јаки киселини, јаки бази или $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ пуфери. Повеќето метални оксиди и хидроксиди се растворливи во жешка концентрирана HNO_3 , иако неколку оксиди, како WO_3 , SiO_2 и SnO_2 остануваат нерастворливи и во овие агресивни услови. При определување на Cu во бронза, на пример, интерференцијата од Sn се избегнува со растворање на примерокот во јака киселина. Се добива нерастворлив остаток од SnO_2 кој може да се отстрани со филтрирање.

Повеќето метали се таложат како хидроксиди во присуство на концентриран NaOH. Но, металите што формираат амфотерни хидроксиди остануваат растворени во концентриран NaOH заради формирањето на хидроксидни комплекси од повисок ред. На пример, Zn^{2+} и Al^{3+} нема да се исталожат во концентриран NaOH заради формирањето на $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Растворливоста на Al^{3+} во концентриран NaOH се применува кај одвојувањето на алуминиумот од нечист боксит, руда од Al_2O_3 . Рудата се спрашува и се внесува во концентриран NaOH каде Al_2O_3 се раствора, формирајќи $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Другите оксиди, кои можеби се присутни во рудата, како Fe_2O_3 и SiO_2 остануваат нерастворени. После филтрирање, филтратот се закислува за да се добие алуминиумот како талог од $\text{Al}(\text{OH})_3$.

pH на $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ пуферот ($\text{pK}_a=9,24$) обезбедува таложение на повеќето метали како хидроксиди. Земноалкалните и алкалните метали, меѓутоа, нема да се исталожат на ова pH. И метални јони кои формираат растворливи комплекси со NH_3 , како Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} , нема да исталожат при овие услови.

Историски, употребата на S^{2-} како таложен реагенс е еден од најраните примери на техника за раздвојување. Во текстот на Fresenius од 1881, *A System of Instruction in Quantitative Chemical Analysis*,¹⁵ сулфидот често се употребува како средство за раздвојување на метални јони од остатокот на матрицата од примерокот. Важноста на сулфидот, како таложен реагенс за раздвојување, е заради два фактори: повеќето метални јони, со исклучок на алкалните и земноалкалните метали, формираат нерастворливи сулфиди; растворливоста на овие метални сулфиди покажува значителни разлики. Бидејќи концентрацијата на S^{2-} зависи од pH, се врши контрола на pH за диригирано таложение на металните јони. На пример, во гравиметриската постапка од Fresenius за определување на Ni во примероци од руда (види слика 1.1 во поглавје 1 за шематски приказ на оваа постапка), сулфидот е употребен три пати како средство за раздвојување на Co^{2+} и Ni^{2+} од Cu^{2+} и до помал степен од Pb^{2+} .

7Г.5 Раздвојувања базирани на распределба помеѓу фази

Најважната класа на техники за раздвојување се темели на селективна распределба на аналитот или интерферентот помеѓу две немешливи фази. Кога фаза, која содржи растворена супстанца, S , се доведе во контакт со втора фаза, растворената супстанца се распределува помеѓу двете фази.

$$S_{\text{фаза1}} \rightleftharpoons S_{\text{фаза2}} \quad 7.18$$

Константата на рамнотежа за реакцијата 7.18

$$K_D = \frac{[S_{\text{фаза2}}]}{[S_{\text{фаза1}}]}$$

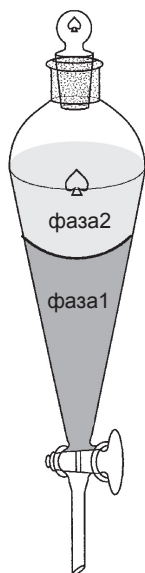
се нарекува константа на распределба или **коэффициент на распределба**. Ако K_D е доволно голем, тогаш растворената супстанца ќе помине од фаза 1 во фаза 2.

коэффициент на распределба

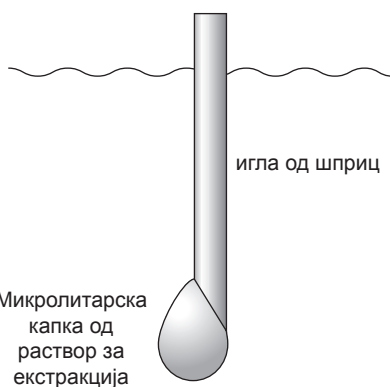
Константа на рамнотежа која ја опишува распределбата на растворената супстанца помеѓу две фази, само една форма од растворената супстанца се употребува за дефинирање на коэффициентот на распределба (K_D).

екстракција

Процес при кој растворената супстанца се пренесува од една фаза во нова фаза.

**Слика 7.15**

Одделителна инка што се употребува во течно-течна екстракција

**Слика 7.16**

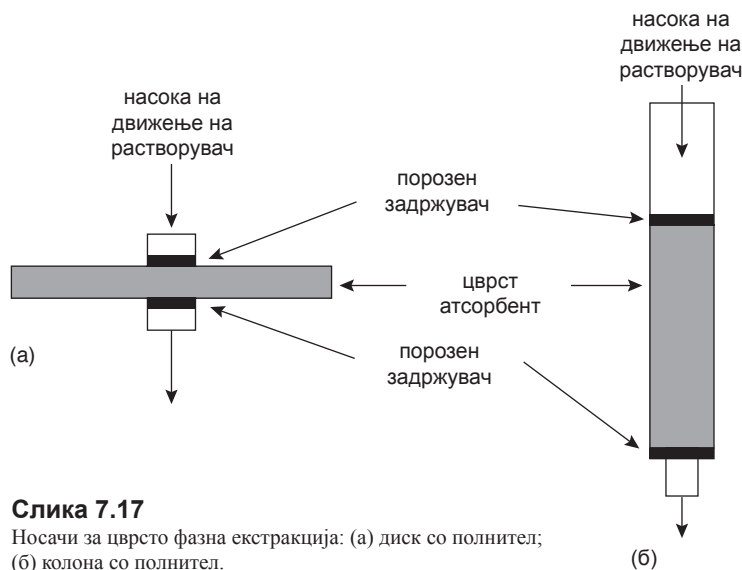
Шематски приказ на течно-течна микроекстракција каде е прикажана една игла од шприц со прикачена капка од 1 μL .

Растворената супстанца ќе остане во фаза 1 ако коефициентот на одвојување е мал. Ако фазата која содржи две растворени супстанции се доведе во контакт со втора фаза, и K_D е погоден само за една од растворените супстанции, возможно е раздвојување на растворените супстанции. При запишување на процесот на раздвојување се прикажуваат физичките состојби на двете фази, при што прва се запишува фазата која го содржи примерокот. На пример, кога примерокот е во течна фаза, а втората фаза е цврста, раздвојувањето се однесува на распределба течност-цврсто.

Екстракција помеѓу две фази Кога примерокот е првично присутен во една од фазите, раздвојувањето е познато како **екстракција**. При едноставна екстракција, примерокот се екстрахира еднаш или повеќе пати со делови од втората фаза. Едноставните екстракции се особено корисни за раздвојување кога само една од компонентата има погоден однос на распределба. Неколку важни техники за раздвојување се темелат на екстракција, вклучувајќи течно-течни, течно-цврсти, цврсто-течни и гасно-цврсти екстракции.

Течно-течни екстракции Течно-течни екстракции најчесто се изведуваат во одделителна инка (слика 7.15). Двете течности се внесуваат во одделителната инка која се клумка за да се зголеми допирната површина помеѓу фазите. Кога екстракцијата е завршена, течностите се оставаат да се раздвојат, така што погустата фаза се одвојува на дното од одделителната инка. Течно-течна екстракција може да се изведе и во садот со примерок, со додавање на раствор за екстракција. Пестициди во вода, на пример, може да се конзервираат за подолг период, со екстракција во мал волумен од хексан кој се додава на примерокот, на терен. Опишани се¹⁶ и течно-течни микроекстракции, при кои, фазата за екстракција е капка од 1 μL внесена со микрошприц (слика 7.16). Заради важноста, во секција 7Е е дадена потемелна дискусија за течно-течната екстракција.

Цврсто фазни екстракции Во цврсто фазни екстракции, примерокот поминува низ полнител кој содржи цврсти честички кои служат како материјал за адсорпција. За течни примероци, цврстиот адсорбент е изолиран или во носач во форма на диск или во колона (слика 7.17). Изборот на адсорбент зависи од својствата на соединенијата кои ќе се задржуваат и од матрицата во која се наоѓаат. Во табела 7.8 се прикажани примери на цврсти адсорбенти. На пример, седативи, како секо-

**Слика 7.17**

Носачи за цврсто фазна екстракција: (а) диск со полнител; (б) колона со полнител.

барбитал и фенобарбитал, може да се изолираат од серум со цврсто фазна екстракција употребувајќи C-18 цврст атсорбент. Вообичаено, 500 μL примерок од серум се пропуштаат низ полнителот, така што седативите се задржуваат со течно-течна екстракција. Полнителот се измива со дестилирана вода за да се отстранат заостанатите траги од серумската матрица. Конечно, задржаните седативи се елуираат од полнителот со цврсто-течна екстракција употребувајќи 500 μL ацетон. За многу анализи, цврсто фазните екстракции ги заменуваат течно-течните екстракции заради нивната лесна употреба, побрзи времиња на екстракција, намалување на волуменот од растворувач и нивната голема способност за концентрирање на аналитите. Способноста за концентрирање, во повеќе детали, се разгледува во последниот дел од ова поглавје.

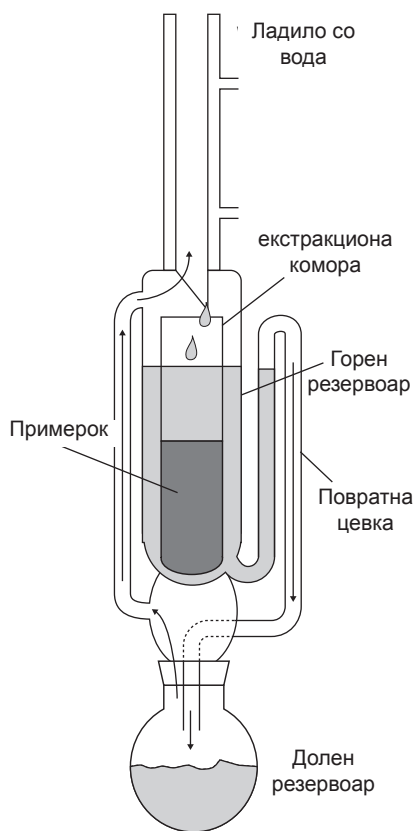
Развиени се и цврсто фазни микроекстракции. Во една постапка, влакно од стопен силициум диоксид е внесено во игла од шприц. Влакното, кое е прекриено со тенок органски слој, како поли(диметил силоксан), се внесува во примерокот со притискање на клипот и се изложува на примерокот за претходно определено време. Влакното потоа се повлекува во иглата и се пренесува до гасен хроматограф за анализа.¹⁷

Во гасно-цврстите екстракции примерокот поминува низ сад наполнет со цврст атсорбент. Еден пример за примената на гасно-цврстата екстракција е анализата на присуство на јаглерод и водород во органски соединенија. Примерокот се согорува во струја од O_2 и гасовитите продукти на горењето поминуваат низ серија од цврсто фазни атсорбенти кои ги отстрануваат CO_2 и H_2O .

Континуирани екстракции Екстракција е сè уште возможна дури и кога компонентата од интерес нема погоден коефициент на одвојување, под услов дека сите останати компоненти имаат значително помал коефициент на одвојување. Бидејќи коефициентот на одвојување не е погоден, едноставната екстракција нема да биде

Табела 7.8 Избрани атсорбенти за цврсто фазна екстракција на течни примероци

Атсорбент	Структура на површина	Својства и употреби
силициум диоксид	$\begin{array}{c} \text{—O—Si—O—Si—O—} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$	- задржува слабо до средно поларни соединенија од органски матрици - витамини растворливи во масти, стероиди
алуминиум оксид	$\begin{array}{c} \text{—O—Al—O—Al—O—} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$	- задржува хидрофилни соединенија од органски матрици
цијанопропил	$\text{—C}_3\text{H}_6\text{CN}$	- задржува најразлични соединенија од водни и органски матрици - пестициди, хидрофобни пептиди
диола	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	- задржува голем број соединенија од водни и органски матрици - протеини, пептиди, фунгициди
октадецил (C-18)	$\text{—C}_{18}\text{H}_{37}$	- задржува хидрофобни соединенија од водни матрици - кофеин, седативи, полиароматични јаглеводороди, јаглехидрати, пестициди
октил (C-8) стирен	$\text{—C}_8\text{H}_{17}$	- слично со C-18 - задржува голем број соединенија од водни матрици
дивинил бензен		- полиароматични јаглеводороди

**Слика 7.18**

Шематски приказ на Soxhlet-ов екстрактор.

ослободи и фати

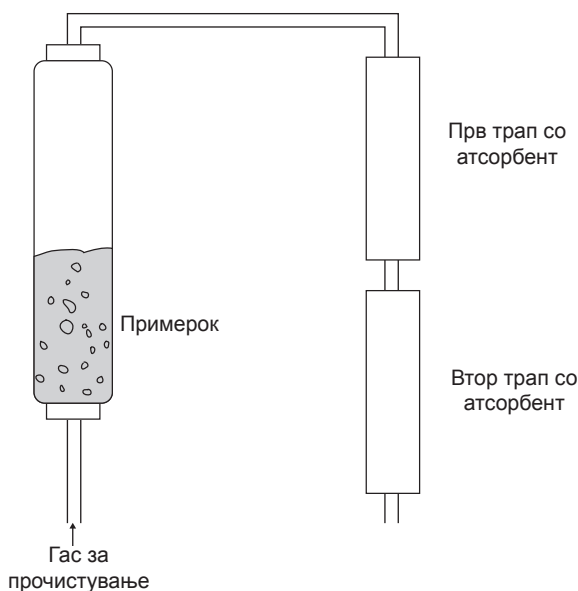
Техника за раздвојување на испарливи аналити од течни примероци, во кои аналитот се фака на цврст апсорбент.

квантитативна. Наместо тоа, екстракцијата се изведува со континуирано поминување на фазата за екстракција низ примерокот се додека да се постигне квантитативна екстракција.

Многу од континуираните екстракции за цврсти примероци се изведуваат со Soxhlet-ов екстрактор (слика 7.18). Растворувачот за екстракција се внесува во долниот резервоар и се загрева до неговата точка на вриење. Растворувачот во парната фаза се движи нагоре низ цевката од левата страна на апаратурата до кондензаторот каде кондензира назад во течна состојба. Потоа растворувачот поминува низ примерокот, кој е сместен во целулозен порозен сад за екстракција, и се собира во горниот резервоар. Кога волуменот од растворувачот во горниот резервоар ќе стаса до закривената повратната цевка, растворувачот и екстрахираната компонента се испуштаат назад во долниот резервоар. Со тек на време концентрацијата на екстрахираната компонента во долниот резервоар се зголемува.

Во некои случаи, Soxhlet-ови екстракции се заменуваат со микробранови екстракции.¹⁸ Процесот е ист како во случај на микробраново растворање. Примерокот се внесува во затопен сад за растворање заедно со течната фаза за екстракција. Микробранова печка се употребува за загревање на смештата за екстракција. Употребата на затопениот сад за растворање овозможува екстракцијата да се одвива при повисока температура и притисок, со тоа намалувајќи го времето потребно за квантитативна екстракција. Во Soxhlet-ова екстракција температурата е ограничена со точката на вриење на растворувачот, при атмосферски притисок. На пример, кога ацетон е растворувач, Soxhlet-ова екстракција е ограничена на 56 °C. Но при екстракција со ацетон, потпомогната од микробранови, може да се постигне температурата повисока од 150 °C.

Уште два други примери за континуирана екстракција заслужуваат да се спомнат. Со течно-гасна екстракција може квантитативно да се отстранат испарливи органски соединенија (VOCs) од течен примерок. Како што е прикажано на слика 7.19, VOCs се отстрануваат така што инертен гас за ослободување, како He, поминува низ примерокот. Гасот ги отстранува VOCs, и ги носи до цевка каде се собираат на цврст апсорбент. Кога екстракцијата е завршена, VOCs може да се отстранат од трапот за анализа со нагло загревање на цевката и промивање со He. Оваа техника е позната како **ослободи и фати**. Приносот на аналитите, според “ослободи и фати”

**Слика 7.19**

Шематски дијаграм на системот ослободи и фати. Аналитот се собира во првиот трап со апсорбент. Вториот трап со апсорбент служи за контрола, за регистрирање на евентуално пробивање.

пристапот не е репродуцибилен, па за квантитативни определувања се употребува внатрешен стандард.

Континуирани екстракции, може да се изведат и со **суперкритични флуиди**.¹⁹ Кога супстанца се загрева над нејзината критична температура и притисок, се формира суперкритичен флуид чии својства се помеѓу оние на гас и течност. Суперкритичните флуиди се подобри растворувачи од гасовите, со што стануваат подобри реагенси за екстракции. Освен тоа, вискозноста на суперкритичниот флуид е значително помала од онаа на течен растворувач, со што поминува побрзо низ примерок од честички. Еден пример на суперкритична екстракција е определувањето на вкупни јаглеводороди од сурова нафта (TPHs) во почви, седименти и тиња со суперкритичен CO₂. Приближно 3 g примерок се внесуваат во 10 mL челичен носач што не 'рѓосува. Суперкритичен CO₂, на притисок од 340 atm и температура од 80 °C, се пропушта 30 min низ носачот со полнителот при брзина на проток од 1-2 mL/min. Јаглеводородите од суровата нафта се собираат на тој начин што ефлуентот од носачот се пропушта низ 3 mL од тетрахлороетилен на собна температура. На оваа температура, CO₂ преминува во гасна фаза и се ослободува во атмосферата.

суперкритичен флуид

Состојба на материјата која се постигнува кога супстанцата се одржува на температура и притисок кои ја надминуваат нејзината критична температура и притисок.

Хроматографски раздвојувања При екстракција, примерокот се наоѓа во една фаза а компонентата од интерес се екстрахира во другата фаза. Раздвојувања може да се постигнат и со континуирано поминување на една фаза, која се нарекува мобилна фаза (во која примерокот се инјектира или се внесува) над втора фаза која останува фиксна или неподвижна. При движење на компонентите од примерокот со мобилната фаза, тие се распределуваат помеѓу мобилната и стационарната фаза. Компонентите со најголеми коефициенти на раздвојување, најверојатно ќе навлезат во стационарната фаза, и ќе им треба подолго време за да поминат низ системот. Ова е основата на сите хроматографски техники за раздвојување. Модерната хроматографија овозможува раздвојување на аналити и интерференти, но и квалитативна и/или квантитативна анализа на аналитот. Поради оваа, потемелна разработка на хроматографијата е дадена во поглавје 12.

7Е Течно-течни екстракции

Течно-течна екстракција е една од најважните техники за раздвојување која се употребува во еколошките, клиничките и индустриските лаборатории. За илустрирање на нејзината важност, дадени се два примери од анализа на околината. Во водата од јавен водовод, рутински се следи присуството на трихалометани (CHCl₃, CHBrCl₂, CHBr₂Cl и CHBr₃) заради нивното познато/претпоставено карциногено дејство. Пред да се анализираат со гасна хроматографија, трихалометаните се раздвојуваат од нивните водни матрици со течно-течна екстракција употребувајќи пентан.²¹ Течно-течна екстракција се употребува и во проверката на присуството на органофосфорни пестициди во сок од портокал. Примерок од сок од портокал се меша со ацетонитрил и се филтрира. Било кој органофосфорен пестицид, присутен во филтратот, се екстрахира со петрол етер пред анализата со гасен хроматограф.

Во едноставни течно-течни екстракции, растворената супстанца се распределува помеѓу две немешливи фази. Во повеќето случаи, една од фазите е водна, а другата е органски растворувач како диетил етер или хлороформ. Бидејќи фазите се немешливи, тие формираат два слоја, при што погустата фаза се наоѓа подолу. Растворената супстанца првично е присутна во една фаза, но после екстракцијата е присутна и во двете фази. Ефикасноста на течно-течна екстракција е определена од константата на рамнотежа за одвојувањето на растворената супстанца помеѓу двете фази. Врз ефикасноста на екстракција, исто така, има влијание и било која споредна реакција која ја вклучува растворената супстанца. Такви се киселинско-базните рамнотежи и рамнотежи на градење комплекси.

7Е.1 Коефициент на распределба и распределителен однос

Претходно научивме дека распределбата на растворената супстанца помеѓу две фази е опишана со коефициент на распределба. Ако растворената супстанца првично е во водна фаза и се екстрахира во органска фаза*

коефициентот на распределба е $S_{aq} \rightleftharpoons S_{org}$

$$K_D = \frac{[S_{org}]}{[S_{aq}]}$$

Голема вредност за K_D покажува дека екстракцијата на растворената супстанца во органската фаза е погодна.

Во проценување на ефикасноста на екстракцијата, треба да се земе предвид вкупната концентрација од растворената супстанца во секоја од фазите. **Распределителен однос**, D , е односот на вкупната концентрација на растворената супстанца (во било која форма) во секоја од фазите.

$$D = \frac{[S_{org}]_{\text{вкупно}}}{[S_{aq}]_{\text{вкупно}}}$$

Кога растворената супстанца постои во само една форма во секоја од фазите, тогаш коефициентот на распределба и распределителниот однос се идентични. Меѓутоа, ако растворената супстанца постои во повеќе од една форма во едната или друга фаза, тогаш K_D и D вообичаено имаат различни вредности. На пример, ако растворената супстанца постои во две форми во водната фаза, А и В, од кои само едната, А, се одвојува помеѓу двете фази, тогаш

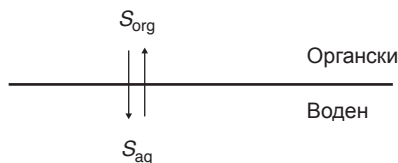
$$D = \frac{[S_{org}]_A}{[S_{aq}]_A + [S_{aq}]_B} \leq K_D = \frac{[S_{org}]_A}{[S_{aq}]_A}$$

Важно е да се прави разлика помеѓу K_D и D . Коефициентот на распределба е константа на рамнотежа и е со определена вредност за растворените супстанции што се распределуваат помеѓу две фази. Но вредноста на распределителниот однос се менува во зависност од условите во растворот, при промена на релативните количини од формите А и В. Ако се познати рамнотежните реакции што се одвиваат во секоја од фазите и помеѓу фазите, може да се постави алгебарска врска помеѓу K_D и D .

7Е. 2 Течно-течна екстракција без споредни реакции

Во наједноставната форма на течно-течна екстракција, единствената реакција што влијае на ефикасноста на екстракција, е распределбата на растворената супстанца помеѓу двете фази (слика 7.20). Во овој случај, распределителниот однос и коефициентот на распределба се еднакви.

$$D = \frac{[S_{org}]_{\text{вкупно}}}{[S_{aq}]_{\text{вкупно}}} = \frac{[S_{org}]}{[S_{aq}]} \quad 7.19$$



Слика 7.20

Шема на едноставна течно-течна екстракција без било каква споредна реакција.

Според законот за запазување на масите, моловите од растворена супстанца, првично присутни во една фаза, треба да се еднакви со збирот од молови на растворената супстанца во водната и органската фаза после екстракцијата; според тоа

$$(\text{молови } aq)_0 = (\text{молови } aq)_1 + (\text{молови } org)_1 \quad 7.20$$

*При оваа постапка, претпоставка е дека растворената супстанца е првично присутна во водната фаза, но крајното равенство за распределбата на растворената супстанца помеѓу двете фази не зависи од фазата во која првично се содржела растворената супстанца.

каде индексот го покажува бројот на екстракцијата. Концентрацијата од S во водната фаза после екстракцијата е

$$[S_{aq}] = \frac{(\text{МОЛОВИ } aq)_1}{V_{aq}} \quad 7.21$$

додека концентрацијата на растворената супстанца во органската фаза е

$$[S_{org}] = \frac{(\text{МОЛОВИ } org)_1}{V_{org}} \quad 7.22$$

каде V_{aq} и V_{org} се волумените на водната и органската фаза. Решавањето на равенството 7.30 за $(\text{МОЛОВИ } org)_1$ и заменувањето во равенството 7.22 доведува до

$$[S_{org}] = \frac{(\text{МОЛОВИ } aq)_0 - (\text{МОЛОВИ } aq)_1}{V_{org}} \quad 7.23$$

Заменувајќи ги равенствата 7.21 и 7.23 во равенството 7.19, се добива

$$D = \frac{[(\text{МОЛОВИ } aq)_0 - (\text{МОЛОВИ } aq)_1]/V_{org}}{(\text{МОЛОВИ } aq)_1/V_{aq}} = \frac{(\text{МОЛОВИ } aq)_0 V_{aq} - (\text{МОЛОВИ } aq)_1 V_{aq}}{(\text{МОЛОВИ } aq)_1 V_{org}}$$

Преуредувајќи и решавајќи за растворената супстанца која останала во водната фаза после екстракцијата, $(q_{aq})_1$, се добива

$$(q_{aq})_1 = \frac{(\text{МОЛОВИ } aq)_0}{(\text{МОЛОВИ } aq)_1} = \frac{V_{aq}}{DV_{org} + V_{aq}} \quad 7.24$$

Делот присутен во органската фаза после една екстракција, $(q_{org})_1$, е

$$(q_{org})_1 = \frac{(\text{МОЛОВИ } org)_0}{(\text{МОЛОВИ } org)_1} = 1 - (q_{aq})_1 = \frac{DV_{org}}{DV_{org} + V_{aq}}$$

Пример 7.14 покажува како равенството 7.24 се употребува за пресметување на ефикасноста на едноставна течно-течна екстракција.

Пример

Пример 7.14

Растворената супстанца, S , е со $K_D=5,00$, за вода и хлороформ. 50 mL примерок од 0,050 M воден раствор од растворената супстанца се екстрахира со 15 mL хлороформ. (а) Каква е ефикасноста на екстракцијата за ова раздвојување? (б) Колку е крајната концентрација од растворената супстанца во секоја фаза? (в) Колкав волумен од хлороформ е потребен за екстракција на 99,9 % од растворената супстанца?

РЕШЕНИЕ

За едноставна течно-течна екстракција, распределителниот однос, D , и коефициентот на распределба, K_D , се идентични.

(а) Делот од растворената супстанца што останува во водната фаза после екстракцијата е даден со равенството 7.24

$$(q_{aq})_1 = \frac{50,00 \text{ mL}}{(5,00)(15,00 \text{ mL}) + 50,00 \text{ mL}} = 0,400$$

Делот од растворената супстанца присутен во органската фаза, според тоа, е 0,600. Ефикасноста на екстракција е процентот на успешно пренесена растворена супстанца од нејзината почетна фаза во фазата за екстракција. Ефикасноста на екстракција, според тоа, е 60,0 %.

(б) Моловите од растворена супстанца присутни во водната фаза пред екстракцијата се

$$(\text{молови аq})_0 = [S_{\text{aq}}]_0 \times V_{\text{aq}} = \frac{0,050 \text{ mol}}{\text{L}} \times 0,05000 \text{ L} = 0,0025 \text{ mol}$$

Бидејќи 40,0 % од растворената супстанца останува во водната фаза, а 60,0 % се екстрахирани во органската фаза, моловите од растворена супстанца во двете фази после екстракцијата се

$$(\text{молови аq})_1 = (\text{молови аq})_0 \times (q_{\text{aq}})_1 = 0,0025 \text{ mol} \times (0,400) = 0,0010 \text{ mol}$$

$$(\text{молови org})_1 = (\text{молови аq})_0 - (\text{молови аq})_1 = 0,0025 \text{ mol} - 0,0010 \text{ mol} = 0,0015 \text{ mol}$$

Концентрацијата на растворена супстанца во секоја фаза е

$$[S_{\text{aq}}]_1 = \frac{(\text{молови аq})_1}{V_{\text{aq}}} = \frac{0,0010 \text{ mol}}{0,05000 \text{ L}} = 0,020 \text{ M}$$

$$[S_{\text{org}}]_1 = \frac{(\text{молови org})_1}{V_{\text{org}}} = \frac{0,0015 \text{ mol}}{0,01500 \text{ L}} = 0,10 \text{ M}$$

(в) За да се екстрахира 99,9 % од растворената супстанца $(q_{\text{aq}})_1$ мора да биде 0,001. Решавајќи го равенството 7.24 за V_{org} и правејќи соодветни замени за $(q_{\text{aq}})_1$ и V_{aq} се добива

$$V_{\text{org}} = \frac{V_{\text{aq}} - (q_{\text{aq}})_1 V_{\text{aq}}}{(q_{\text{aq}})_1 D} = \frac{50,00 \text{ mL} - (0,001)(50,00 \text{ mL})}{(0,001)(5,00)} = 9990 \text{ mL}$$

Се гледа дека, под овие услови, една екстракција не е вистинско решение.

Во примерот 7.14, првата екстракција има ефикасност на екстракција од само 60 %. Ако се изведе втора екстракција, делот од растворената супстанца што заостанува во водната фаза, $(q_{\text{aq}})_2$, е даден со

$$(q_{\text{aq}})_2 = \frac{(\text{молови аq})_2}{(\text{молови аq})_1} = \frac{V_{\text{aq}}}{DV_{\text{org}} + V_{\text{aq}}}$$

Ако волумените од водниот и органскиот слој се еднакви за двете екстракции, тогаш вкупниот дел од растворената супстанца што се задржал во водниот слој после две екстракции, $(Q_{\text{aq}})_2$, е

$$(Q_{\text{aq}})_2 = \frac{(\text{молови аq})_2}{(\text{молови аq})_0} = (q_{\text{aq}})_1 (q_{\text{aq}})_2 = \left(\frac{V_{\text{aq}}}{DV_{\text{org}} + V_{\text{aq}}} \right)^2$$

Општо, за серии од n идентични екстракции, делот од аналитот што заостанува во водната фаза после последната екстракција е

$$(Q_{\text{aq}})_n = \left(\frac{V_{\text{aq}}}{DV_{\text{org}} + V_{\text{aq}}} \right)^n \quad 7.25$$

Пример

Пример 7.15

За екстракцијата, опишана во пример 7.14, определи (а) ефикасност на екстракцијата за две и три екстракции; и (б) бројот на екстракции потребни за екстрахирање на 99,9 % од растворената супстанца.

РЕШЕНИЕ

- (а) Делот од растворената супстанца кој останал во водната фаза после две и три екстракции е

$$(Q_{\text{aq}})_2 = \left(\frac{50.00 \text{ mL}}{(5.00)(15.00 \text{ mL}) + 50.00 \text{ mL}} \right)^2 = 0.160$$

$$(Q_{\text{aq}})_3 = \left(\frac{50.00 \text{ mL}}{(5.00)(15.00 \text{ mL}) + 50.00 \text{ mL}} \right)^3 = 0.064$$

Според тоа, коефициентите на екстракција се 84 % со две екстракции и 93,6 % со три екстракции.

- (б) За да се определи најмалиот број екстракции за ефикасност од 99,9 % се зема дека $(Q_{\text{aq}})_n$ е 0,001 и се решава за n во равенството 7.25.

$$0.001 = \left(\frac{50.00 \text{ mL}}{(5.00)(15.00 \text{ mL}) + 50.00 \text{ mL}} \right)^n = (0.400)^n$$

Ако се логаритмира од двете страни

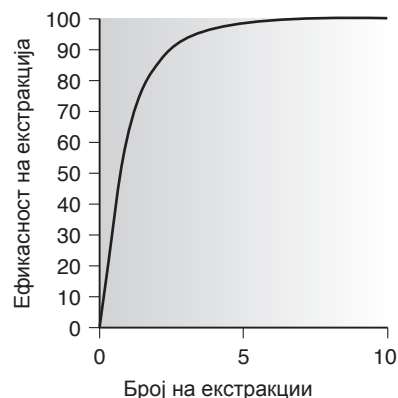
$$\log(0.001) = n \log(0.400)$$

и се реши за n , се добива

$$n = 7.54$$

Според тоа, неопходни се најмалку осум екстракции.

Важен заклучок, од примерите 7.14 и 7.15, е дека ефикасноста на екстракција од 99,9 % се постигнува со помалку растворувач, ако се применат повеќекратни екстракции. За постигнување на ваква ефикасност на екстракција, преку една екстракција, потребни се 9990 mL од органски растворувач. Но за осум екстракции, употребувајќи одделни порции од 15 mL од органски растворувач, потребни се само 120 mL. Иако ефикасноста на екстракцијата нагло се зголемува со првите повеќекратни екстракции, при понатамошен раст на бројот на екстракции, ефектот брзо се намалува (слика 7.21). Во повеќето случаи, мала е добивката во ефикасноста на екстракцијата после пет или шест екстракции. Во пример 7.15, со пет екстракции се постигнува ефикасност на екстракција од 99 % но потребни се додатни три екстракции за да се добие дополнително зголемување од 0,09 %.



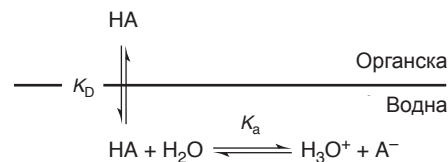
Слика 7.21

График на зависноста на ефикасноста на екстракција од бројот на екстракции за шемата на течно-течна екстракција од слика 7.20.

7E.3 Течно-течни екстракции кои вклучуваат киселинско-базна рамнотежа

Во едноставна течно-течна екстракција, распределителниот однос и коефициентот на распределба се идентични. Во таков случај, врз распределителниот однос не влијае било која промена во составот на водната или органската фаза. Но ако растворената супстанца, учествува и во рамнотежни реакции што се одвиваат само во едната фаза, тогаш распределителниот однос и коефициентот на распределба може да не се еднакви. На пример, на слика 7.22 е прикажана рамнотежа која настанува при екстракција на воден раствор кој содржи молекуларна слаба киселина, HA, со органска фаза во која јонските видови не се растворливи. Во овој случај, коефициентот на распределба и распределителниот однос се

$$K_D = \frac{[\text{HA}_{\text{org}}]}{[\text{HA}_{\text{aq}}]} \quad 7.26$$



Слика 7.22

Шема на течно-течна екстракција на слаба киселина.

$$D = \frac{[\text{HA}_{\text{org}}]_{\text{tot}}}{[\text{HA}_{\text{aq}}]_{\text{tot}}} = \frac{[\text{HA}_{\text{org}}]}{[\text{HA}_{\text{aq}}] + [\text{A}_{\text{aq}}^-]} \quad 7.27$$

Бидејќи положбата на киселинско-базната рамнотежа зависи од рН, распределителниот однос исто така мора да зависи од рН. За да се изведе израз за D кој ја покажува оваа зависност, се започнува со константата на дисоцијација на киселина за HA .

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+][\text{A}_{\text{aq}}^-]}{[\text{HA}_{\text{aq}}]} \quad 7.28$$

Решавајќи го равенството 7.28 за $[\text{A}_{\text{aq}}^-]$

$$[\text{A}_{\text{aq}}^-] = \frac{K_a[\text{HA}_{\text{aq}}]}{[\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+]}$$

и заменувајќи во равенството 7.27 се добива

$$D = \frac{[\text{HA}_{\text{org}}]}{[\text{HA}_{\text{aq}}] + (K_a[\text{HA}_{\text{aq}}]/[\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+])}$$

$[\text{HA}_{\text{aq}}]$ од именителот се вади пред заграда

$$D = \frac{[\text{HA}_{\text{org}}]}{[\text{HA}_{\text{aq}}]\{1 + (K_a/[\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+])\}}$$

и заменувајќи го равенството 7.26

$$D = \frac{K_D}{1 + (K_a/[\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+])}$$

се добива, бараната врска помеѓу распределителниот однос и рН на водниот раствор

$$D = \frac{K_D[\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+]}{[\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+] + K_a} \quad 7.29$$

Вредноста на D дадена со равенството 7.29 може да се употреби во равенството 7.25 за определување на ефикасноста на екстракцијата.

Пример

Пример 7.16

Кисел раствор, HA , е со киселинска константа на дисоцијација од $1,00 \cdot 10^{-5}$, и коефициент на распределба помеѓу вода и бензен од 3,00. Пресметај ја ефикасноста на екстракцијата кога 50,00 mL од 0,025 M воден раствор од HA пуфериран до рН 3, е екстрахиран со 50,00 mL бензен. Пресметај ја за случај во кој рН на водениот раствор е пуфериран на 5,00 и 7,00.

РЕШЕНИЕ

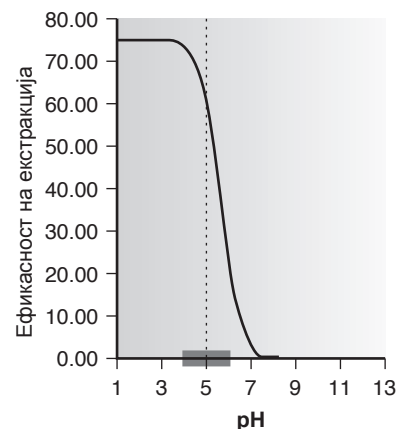
Кога рН е 3,00, $[\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+]$ е $1,00 \times 10^{-3}$, и распределителниот однос за екстракцијата е

$$D = \frac{(3,00)(1,00 \times 10^{-3})}{1,00 \times 10^{-3} + 1,00 \times 10^{-5}} = 2.97$$

Делот од растворената супстанца што останал во водната фаза е

$$(Q_{aq})_1 = \frac{50,00 \text{ mL}}{(2,97)(50,00 \text{ mL}) + 50,00 \text{ mL}} = 0,252$$

Ефикасноста на екстракција, според тоа, е речиси 75 %. Кога истата пресметка е извршена за $pH = 5,00$, ефикасноста на екстракција е 60 %, но при $pH 7,00$, ефикасноста на екстракција е само 3 %. Како што се очекуваше, ефикасноста на екстракција е подобра кај покисели pH кога HA е доминантен вид во водната фаза. Графикот на зависност на ефикасноста на екстракција од pH , за овој систем, е прикажан на слика 7.23. Треба да се забележи дека ефикасноста на екстракција е поголема за pH покисели од pK_a на слабата киселина и значително се намалува на pH побазна од pK_a . Скалест дијаграм за HA е додаден на графикот за да помогне во прикажувањето на овој ефект.



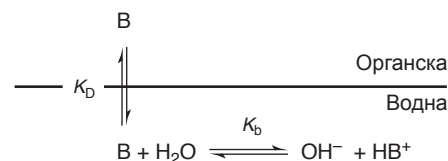
Слика 7.23

График на зависноста на ефикасноста на екстракција од pH на водната фаза за течно-течната екстракција на молекуларна слаба киселина од пример 7.16.

Истиот пристап може да се употреби за да се изведи равенство за распределителниот однос кога растворената супстанца е молекуларна слаба база, B , (слика 7.24). Добиениот распределителен однос е

$$D = \frac{K_D K_a}{K_a + [H_3O^+_{aq}]}$$

каде K_a е константата на дисоцијација на киселина за конјугираната слаба киселина на слабата база.



Слика 7.24

Шема на течно-течна екстракција на молекуларна слаба база.

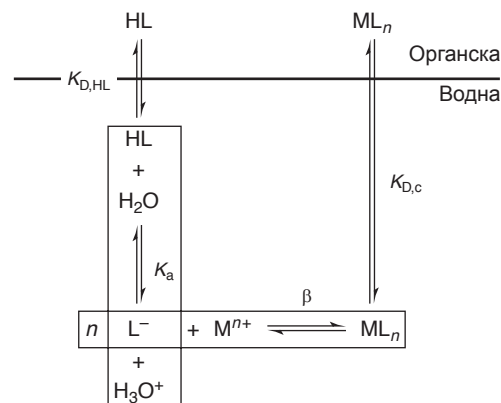
7E.4 Течно-течни екстракции со хелатни реагенси

Една од најчестите примени на течно-течната екстракција е селективна екстракција на метални јони, употребувајќи хелатни реагенси. За жал, многу хелатни реагенси имаат ограничена растворливост во вода или водните раствори се подложни на хидролиза или оксидација под дејство на воздух. Поради овие причини, хелатниот реагенс се додава во органскиот растворувач наместо во водната фаза. Хелатниот реагенс се екстрахира во водната фаза, каде реагира за да формира стабилен метал-лиганд комплекс со металниот јон. Метал-лиганд комплексот потоа се екстрахира во органската фаза. Шематски приказ на рамнотежата е прикажан на слика 7.25.

Ако концентрацијата на лигандот е многу поголема од концентрацијата на металниот јон, распределителниот однос е даден како*

$$D = \frac{\beta K_{D,c} K_a^n C_L^n}{K_{D,L} [H_3O^+_{aq}]^n + \beta K_a^n C_L^n} \quad 7.30$$

каде C_L е концентрацијата на лигандот во органската фаза пред екстракција. Пресметаниот распределителен однос (со равенството 7.30) може да се замени во равенството 7.25 за да се определи ефикасноста на екстракција. Како што е показано во пример 7.17, ефикасноста на екстракцијата на метални јони покажува забележлива зависност од pH .



Слика 7.25

Шема на течно-течна екстракција на метален јон со хелатен реагенс.

*Изведувањето на равенството 7.30 е разгледано во проблем 33 во делот со проблеми, на крајот од поглавјето.)

Пример 7.17

Двовалентен метален јон, M^{2+} треба да се екстрахира од воден раствор во органски растворувач, употребувајќи хелатен реагенс, HL, растворен во органски растворувач. Коефициентите на распределба за хелатниот реагенс, $K_{D,L}$, и метал-лиганд комплексот, $K_{D,c}$, се $1,0 \cdot 10^4$ и $7,0 \cdot 10^4$, соодветно. Киселинската константа на дисоцијација за хелатниот реагенс, K_a , е $5,0 \cdot 10^{-5}$, а константата на формирање за метал-лиганд комплексот, β , е $2,5 \cdot 10^{16}$. Пресметај ја ефикасноста на екстракција кога 100,0 mL од $1,0 \cdot 10^{-6}$ M воден раствор од M^{2+} , пуфериран до pH 1,0, е екстрахиран со 10,00 mL органски растворувач кој содржи 0,1 mM од хелатниот реагенс. Направи пресметка и за pH 3,00.

РЕШЕНИЕ

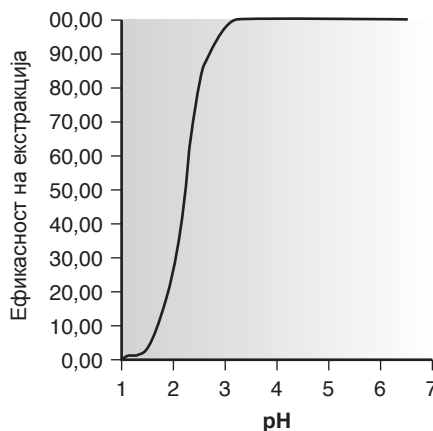
На pH 1,00 ($[H_3O_{aq}^+] = 0,10$) распределителниот однос за екстракцијата е

$$D = \frac{(2,5 \times 10^{16})(7,0 \times 10^4)(5,0 \times 10^{-5})^2(1,0 \times 10^{-4})^2}{(1,0 \times 10^4)^2(0,10)^2 + (2,5 \times 10^{16})(5,0 \times 10^{-5})^2(1,0 \times 10^{-4})^2} = 0,0438$$

и делот од метални јони што останале во водната фаза е

$$(Q_{aq})_1 = \frac{100,0 \text{ mL}}{(0,0438)(10,00 \text{ mL}) + 100,0 \text{ mL}} = 0,996$$

Според тоа, на pH 1,00 екстрахиран е само 0,40 % од металот. Но промената на pH до 3,00 дава ефикасност на екстракцијата од 97,8 %. Графикот на зависноста на ефикасноста на екстракција од pH на водната средина е прикажан на слика 7.26.



Слика 7.26

Типичен график за зависност на ефикасноста на екстракција од pH, за течно-течната екстракција на метален јон со хелатен реагенс.

Една од предностите на употребата на хелатни реагенси е, што на тој начин, се воведува висок степен на селективност во екстракцијата на метални јони. Како што е прикажано во пример 7.17 и слика 7.26, ефикасноста на екстракција за дво-валентен катјон се зголемува од приближно 0 % до 100 % за интервал од само 2 pH единици. Освен тоа, константата на формирање на комплекси со хелатен реагенс, за различни метални јони, значително се разликува. Затоа, различни метални јони претрпуваат зголемување на ефикасноста на екстракција од 0 % до 100 % во различни pH интервали, (слика 7.27).

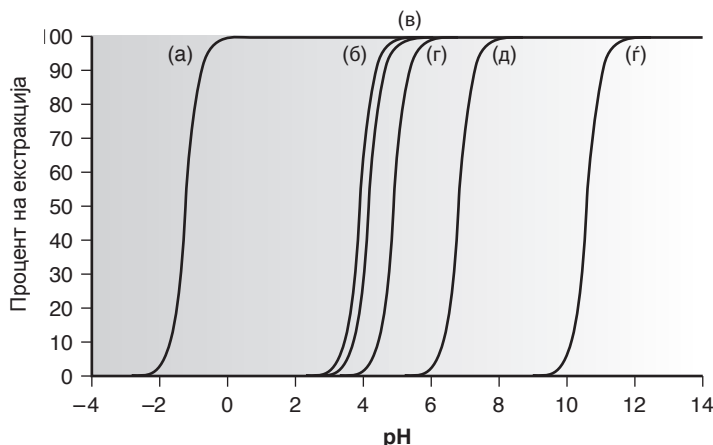
**Слика 7.27**

График на ефикасноста на екстракција за некои метали, употребувајќи дитизон во CCl_4 . Металните јони се: (а) Cu^{2+} ; (б) Co^{2+} ; (в) Ni^{2+} ; (г) Sn^{2+} ; (д) Pb^{2+} ; и (ф) Cd^{2+} .

Пример
Пример 7.18

Употребувајќи ја слика 7.27 објасни како мешата од Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} во вода може да се раздвои со екстракција со дитизон во CCl_4 .

РЕШЕНИЕ

Од слика 7.27 се гледа дека квантитативно раздвојување на Cu^{2+} од Pb^{2+} и Cd^{2+} може да се постигне ако водната фаза е пуферирана до pH помало од 5,5. Откако екстракцијата е завршена, pH се подесува до приближно 9,5, со што се овозможува селективна екстракција на Pb^{2+} .

Течно-течната екстракција, употребувајќи амониум пиролидин дитиокарбамат (APDC) како хелатен реагенс за метали, често се среќава во анализата на метални јони во водни примероци. Пред анализата, примерокот и APDC се мешаат заедно и добиените метал-лиганд комплекси се екстрахираат во метил изобутил кетон.

7Ж Раздвојување за претконцентрирање

Два, често сретнувани аналитички проблеми се: (1) присуството на компоненти во матрицата кои пречат на анализата на аналитот; и (2) присуството на аналити во многу ниски концентрации, што тешко можат точно да се определуваат. Видовме како раздвојувањето може да се употреби за решавање на првиот проблем. Но техниките на раздвојување, често може да се употребат за решавање и на вториот проблем. При раздвојувањата, преносот на аналитот може да се изведе на начин што доведува до зголемување на неговата концентрација а притоа да се постигне целосен принос на аналитот. Овој чекор, во аналитичката постапка, е познат како **претходно концентрирање**.

Два примери од анализата на примероци вода покажуваат како раздвојувањето и претконцентрирање може да се постигнат истовремено. Во анализата со гасен хроматограф на оргонофосфорни пестициди во природни води, аналитите од 1000 mL примерок може да се раздвојат од водната матрица со цврсто фазна екстракција употребувајќи 15 mL етил ацетат.²³ После екстракцијата, аналитите се присутни во етил ацетат со концентрација која е 67 пати поголема од онаа во почетниот примерок (ако екстракцијата е 100 % ефикасна). Претконцентрирање на металните јони се постигнува со течно-течна екстракција со хелатен реагенс. На пример, пред

претходно концентрирање

Процесот на зголемување на концентрација на аналитот пред анализата.

анализа со атомска апсорпциона спектроскопија, металните јони во водни примероци може да се концентрираат со екстракција во метил изобутил кетон (MIBK) употребувајќи амониум пиролдин дитиокарбамат (APDC) како хелатен реагенс. Вообичаено, 100 mL примерок се третира со 1 mL APDC и се екстрахира со 10 mL MIBK. Резултатот е десеткратно зголемување на концентрацијата на металните јони. Оваа постапка се прилагодува за зголемување на концентрацијата од метални јони, најмногу до фактор 40.



73 КЛУЧНИ ТЕРМИНИ

груб примерок (<i>сѝр. 193</i>)	маскирање (<i>сѝр. 207</i>)	проценето земање примерок (<i>сѝр.184</i>)
дијализа (<i>сѝр. 206</i>)	маскирно средство (<i>сѝр. 208</i>)	распределителен однос (<i>сѝр.216</i>)
димензионо-исклучувачка хроматографија (<i>сѝр. 206</i>)	Nyquist-ова теорема (<i>сѝр. 184</i>)	систематско земање примерок (<i>сѝр. 184</i>)
екстракција (<i>сѝр. 212</i>)	одвоен примерок (<i>сѝр. 185</i>)	систематско-проценето земање примерок (<i>сѝр. 184</i>)
<i>in situ</i> земање примерок (<i>сѝр. 186</i>)	ослободи и фати (<i>сѝр. 214</i>)	слоевито земање примерок (<i>сѝр. 185</i>)
коэффициент на распределба (<i>сѝр. 211</i>)	план за земање примерок (<i>сѝр. 182</i>)	случаен примерок (<i>сѝр. 183</i>)
композитен примерок (<i>сѝр.186</i>)	погодно земање примерок (<i>сѝр.185</i>)	суперкритичен флуид (<i>сѝр. 215</i>)
конусирање и квартирање (<i>сѝр.199</i>)	претконцентрирање (<i>сѝр. 223</i>)	фактор на раздвојување (<i>сѝр. 203</i>)
лабораториски примерок (<i>сѝр. 199</i>)	принос (<i>сѝр. 202</i>)	
	продорен волумен (<i>сѝр.196</i>)	



7S ПРЕГЛЕД

За анализа е потребен примерок, а начинот на неговото добивање е со одлучувачко значење за анализата. За да бидат употребливи, примероците што се земаат, треба точно да ја претставуваат целната популација од која потекнуваат. Освен тоа, мора да се обезбеди доволен број примероци со соодветна големина (со планот за обезбедување примероци) така што варијанцата заради земените примероци да не ја ограничува прецизноста на анализата.

Во сеопфатен план за земање примероци, се обрнува внимание на неколку работи: типот на земањето примерок (случајно, проценето, систематско, систематско-проценето, слоевито или погодно); дали се земаат одвоени примероци, композитни примероци или *in situ* примероци; дали популацијата е хомогена или хетерогена; за соодветната големина на секој примерок; и бројот на примероци што треба да се земат.

Отстранување (земање) на примерокот од неговата целна популација може да доведе до промена во неговиот состав заради хемиски или физички процеси. Поради ова, примероците се земаат во инертни садови и често веднаш се конзервираат.

Кога селективноста на аналитичката метода не е доволна, потребно е раздвојување на аналитот од потенцијалните интерференти. Вакви раздвојувања може да се темелат на физички својства, како големина, маса или густина, или хемиски својства. Примери за хемиско раздвојување се маскирање, дестилација и екстракција.

Во цврсто фазната екстракција, аналитите прво се екстрахираат од матрицата на растворот во цврст атсорбент. После миене, за да се отстранат нечистотиите, аналитите се отстрануваат од атсорбентот со соодветен растворувач. Екстракцијата може да се изведе и на поинаков начин, употребувајќи Soxhlet-ов екстрактор.

Во течно-течна екстракција, аналитот (или интерферентот) се екстрахира од една течна фаза во втора, немешлива течна фаза. Во случаи, кога аналитот учествува во споредни рамнотежни реакции, селективноста често се зголемува со внимателно прилагодување на составот на едната или на двете фази.



Следната група експерименти ги запознава студентите со влијанието од начинот на земање примерок врз квалитетот на аналитичките резултати. Секој експеримент е комбиниран со крајок опис на принципите што се применуваат.

Bauer, C. F. "Sampling Error Lecture Demonstration," *J. Chem. Educ.* **1985**, 62, 253.

Оваа кратка статија опишува демонстрација, згодна за во училища. Од две популации од затки се зема примерок за да се определи концентрацијата на етикетирани затки. Вежбата покажува како зголемувањето на бројот на замени честички, ја подобрува стандардната девијација заради земање примерок.

Clement, R. E. "Environmental Sampling for Trace Analysis," *Anal. Chem.* **1992**, 64, 1076A–1081A.

Земање на примерок од голема популација ($n=900$) од обоени бонбони (може да се искористат M&M's) ја покажува важноста на големината на примерокот во определување на концентрацијата на видовите, при различни нивоа на концентрација. Овој експеримент е сличен со претходниот опишан од Bauer, но воведени се неколку аналити.

Guy, R. D.; Ramaley, L.; Wentzell, P. D. "An Experiment in the Sampling of Solids for Chemical Analysis," *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 1028–1033.

Овој експеримент ја употребува методата со молибденско сино за определување на концентрацијата на фосфат во фосфат/натриум хлоридна матрица. За зголемување на брзината на анализа, се применува анализа

Следните експерименти ги прикажуваат дома направени уреди, за земање примероци на титрен.

Delumyea, R. D.; McCleary, D. L. "A Device to Collect Sediment Cores," *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, 172–173.

Дадено е упатство за приготвување и употреба на едноставен уред за дупчење употребувајќи цевка од PVC. Овој експеримент подробно ја опишува и постапката за определување на масениот удел на органската материја во седименти, во функција од длабочината.

Rockwell, D. M.; Hansen, T. "Sampling and Analyzing Air Pollution," *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 318–322.

Опишани се два едноставни семплери за воздух, како и нивната употреба за определување на честички во воздух.

Saxena, S.; Upadhyay, R.; Upadhyay, P. "A Simple and Low-Cost Air Sampler," *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 787–788.

со проточно инјектирање, што овозможува студентите да добијат доволно податоци, за време на една вежба во лабораторија. Вкупната варијанца на анализата е поделена на компоненти заради методата, подготовката на примероците и земањето на примероци. Се проценува и точноста на равенството 7.5.

Kratochvil, B.; Reid, R. S.; Harris, W. E. "Sampling Error in a Particulate Mixture," *J. Chem. Educ.* **1980**, 57, 518–520.

Во овој експеримент, вкупната варијанца, за анализата на калиум хидроген фталат (КНП) во смеша од КНП и сахароза, е поделена на варијанца заради земање примерок и заради аналитичката метода (киселинско-базна титрација). Со поединци кои анализираат примероци со различни %w/w од КНП, може да се проучува врската помеѓу земањето примерок и концентрацијата од аналитот.

Lochmuler, C. "Atomic Spectroscopy—Determination of Calcium and Magnesium in Sand with a Statistical Treatment of Measurements" објавена на интернет на <http://www.chem.duke.edu/~clochmul/exp4/exp4.html>.

Овој експеримент воведува случајно земање примерок. Вкупната варијанца на примерокот е поделена во варијанца заради инструментот, варијанца заради подготовката на примерок и варијанца заради земањето примерок.

Овој експеримент опишува конструкција на семплер за воздух, употребувајќи пумпа за аквариум, мерач на проток, држач за филтер и шишиња кои служат како фактори за аналити. Се употребуваат за определување на SO_2 , NO_2 , HCHO и суспендирани честички.

Shooter, D. "Nitrogen Dioxide and Its Determination in the Atmosphere," *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, A133–A140.

Оваа статија опишува конструкција и употреба на цевка за дифузија, за земање примероци од NO_2 од атмосферата. Се употребува за определување на концентрацијата од NO_2 на различни висини над основата во урбана околина и низ крошната од листови на дрвјата.

—Продолжува

Продолжува од страна 225

Следниите експериментни ги запознаваат студентите со важноста од подготвката на примероци и методите за екстракција на анализите од нивните матрици. Секој експеримент вклучува крајок опис на примерокот и анализата, како и методите на анализа употребени за мерење на концентрацијата на анализата.

Dunn, J. G.; Phillips, D. N.; von Bronswijk, W. "An Exercise to Illustrate the Importance of Sample Preparation in Chemical Analysis," *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 1188–1190.

Примероци од руда се анализирани за % w/w Ni. Челусна дробилка е употребена за дробење на оригиналниот примерок во помали парчиња кои потоа се класифицираат по големина во 5 класи. Дел од секоја класа се ситни, употребувајќи мелница со дискови а примероци за анализа се земаат со конусирање и кватирање. Се проценува ефектот на големина на честички во определувањето на % w/w Ni.

"Extract-Clean SPE Sample Preparation Guide Volume 1," Bulletin No. 83, Alltech Associates, Inc. Deerfield, IL.

Оваа публикација обезбедува неколку примери за употребата на цврсто фазна екстракција за раздвојување на аналити од нивните матрици. Некои од експериментите вклучуваат кофеин од кафе, полиароматични јаглеводороди од вода, парабени (конзерванси) во козметички препарати, хлорирани пестициди од вода и стероиди од кремове со хидрокортизон. Екстрахираните аналити може да се определат квантитативно со гасна (GC) или течна (LC) хроматографија.

Freeman, R. G.; McCurdy, D. L. "Using Microwave Sample Decomposition in Undergraduate Analytical Chemistry," *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 1033–1032.

Иако не се прикажани детали во врска со експериментот, дискутирана е примената на микробрановото

растворање за определување на Na, во примероци храна со атомска емисиона спектроскопија. Дадени се детали во врска со Kjeldahl-овата анализа на азот.

Snow, N. H.; Dunn, M.; Patel, S. "Determination of Crude Fat in Food Products by Supercritical Fluid Extraction and Gravimetric Analysis," *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 1108–1111.

Суперкритичен CO₂ е употребен за екстракција на масти од бомбони. Примероците се сместени во сад за екстракција и масата им е определена пред и после екстракција. % w/w содржина на масти се определува од разликата. Експериментално се определува волуменот од CO₂ неопходен за постигнување на целосна екстракција. Варијации во резултатот, за различни примероци, ја покажуваат важноста на земањето примерок.

Yang, M. J.; Orton, M. L.; Pawliszyn, J. "Quantitative Determination of Caffeine in Beverages Using a Combined SPME-GC/MS Method," *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 1130–1132.

Кофеин е екстрахиран од пијалаци со цврсто фазна микроекстракција употребувајќи необложено влакно од стопен силициум. Влакното се внесува во примерокот за времетраење од 5 min и примерокот се меша за подобрување на преносот на маса од аналитот на влакното. Веднаш после отстранувањето на влакното од примерокот, се носи до влезот за внесување од гасниот хроматограф, каде аналитот термички се десорбира. Квантификација се постигнува со употреба на ¹³C₃ раствор од кофеин како внатрешен стандард.



7Ј ЗАДАЧИ

1. Контактите на деца со оловни бои предизвикува загриженост, заради ризикот од труење со олово. Првиот чекор во квантитативната анализа на олово во парчиња од исушена боја е растворање на примерокот. Corl проценил неколку техники на растворање.²⁴ Во ова испитување, примероците од боја биле земени и спршени со аван и толчник од Ругех. Еднакви делови од спршената боја биле земени за анализа. Резултатите за паралелните проби од непозната боја и за стандарден референтен материјал, кај кои растворањето било постигнато со 4-6 часовно растворање со HNO₃ на електрична плоча, се прикажани на следната табела.

Паралелни проби	%w/w Pb непозната проба	%w/w Pb во стандард
1	5,09	11,48
2	6,29	11,62
3	6,64	11,47
4	4,63	11,86

(а) Определи ја вкупната варијанца, варијанцата заради методата и варијанцата заради земање примерок. (б) Колкав процент од вкупната варијанца е заради земањето примерок? Како може варијанцата заради земање примерок да се намали?

2. Пратка од 100 буриња со органски растворувач треба да се процени со земање и анализирање на еден примерок од 10 буриња. Табела со случајни броеви е употребена, за определување од кои буриња ќе се зема примерок. Од кои буриња би требало да се земе примерок ако првото буре е дадено со дванаесетта бројка од табелата со случајни броеви од Прилогот 1Е, следните буриња се дадени со секоја трета бројка?
3. Концентрацијата на растворен O_2 во езеро варира во дневен циклус заради ефектот на фотосинтеза и во годишен циклус, заради промената на температурата со годишните времиња. Предложи соодветен систематски план за земање примерок, за следење на дневните промени во растворениот O_2 . Предложи соодветен план за земање примерок за следење на годишните промени на растворениот O_2 .
4. Следните податоци биле собрани за прелиминарно истражување на рН од токот на индустриска отпадна вода

Време (h)	рН	Време (h)	рН
0,5	4,4	9,0	5,7
1,0	4,8	9,5	5,5
1,5	5,2	10,0	6,5
2,0	5,2	10,5	6,0
2,5	5,6	11,0	5,8
3,0	5,4	11,5	6,0
3,5	5,4	12,0	5,6
4,0	4,4	12,5	5,6
4,5	4,8	13,0	5,4
5,0	4,8	13,5	4,9
5,5	4,2	14,0	5,2
6,0	4,2	14,5	4,4
6,5	3,8	15,0	4,0
7,0	4,0	15,5	4,5
7,5	4,0	16,0	4,0
8,0	3,9	16,5	5,0
8,5	4,7	17,0	5,0

Конструирај график на рН како функција од времето и предложи соодветна честота на земање примерок во долгорочна програма за следење.

5. Претпостави дека треба да ги следиш дневните промени на нивоата на атмосферски озон во централното градско подрачје, за да ја определиш врската помеѓу дневниот сообраќај и нивоата на озон. (а) Опиши го планот за земање примерок којшто ти би го одбрал (случаен, систематско, критизерски, систематско-проценето или слоевит). (б) Дали би одбрал да земеш и анализираш серии од одвоени примероци или да формираш еден мешовит примерок? (в) Како би се промениле одговорите на овие прашања ако задачата на твојата работа е да определиш дали просечното дневно ниво на озон ја надминува дозволената вредност?
6. Најдобриот план за земање примероци зависи дали популацијата е хомогена или хетерогена. (а) Дефинирај хомогеност и хетерогеност. (б) Ако земеш и анализираш еден примерок,

можеш ли да определиш дали популацијата е хомогена или хетерогена?

7. Испитај го равенството 7.6 за земање примерок од хетерогена популација. (а) Објасни зашто уделот на хетерогеноста во вкупната варијанца на земање примерок може да се минимизира со зголемување на бројот на примероци, а не со масата на одделните примероци. (б) Објасни зашто уделот на хомогеноста во вкупната варијанца на земање примерок може да се минимизира со зголемување и на бројот на примероци и на масата на одделните примероци.
8. Покажи дека равенството 7.5 може да се изведе од равенството 7.4. Претпостави дека честичките се сферни со радиус r и дијаметар d .
9. Константата на земање примерок за радиоизотопот ^{24}Na во примерок од хомогенизиран човечки црн дроб била е приближно 35 g.²⁵ (а) Колкава е очекуваната релативна стандардна девијација на земање примерок ако 1,0 g примерок се анализира? (б) Колку примероци од 1,0 g треба да се анализираат за да се добие максимална грешка од $\pm 5\%$ при 95 % ниво на доверба.
10. Engels и Ingamells ги забележале следните резултати за % w/w K_2O во смеша од амфиболит и ортоклас.²⁶

0,247	0,300	0,236	0,258	0,304	0,330
0,247	0,275	0,212	0,311	0,258	0,187

Секој од 12 примероци има номинална тежина од 0,1 g. Определи ја приближната вредност на K_s и масата на примерокот, неопходна да се постигне релативна стандардна девијација од 2 %.
11. Следните податоци биле забележани за определувањето на KH_2PO_4 во смеша од KH_2PO_4 и NaCl .²⁷

Номинална маса (g)	Вистинска маса (g)	%w/w KH_2PO_4
0,10	0,1039	0,085
	0,1015	1,078
	0,1012	0,413
	0,1010	1,248
	0,1060	0,654
	0,0997	0,507
0,25	0,2515	0,847
	0,2465	0,598
	0,2770	0,431
	0,2460	0,842
	0,2485	0,964
	0,2590	1,178
0,50	0,5084	1,009
	0,4954	0,947
	0,5286	0,618
	0,5232	0,744
	0,4965	0,572
	0,4995	0,709

1,00	1,027	0,696
	0,987	0,843
	0,991	0,535
	0,998	0,750
	0,997	0,711
	1,001	0,639
2,50	2,496	0,766
	2,504	0,769
	2,496	0,682
	2,496	0,609
	2,557	0,589
	2,509	0,617

(а) Направи график на зависноста на % w/w KH_2PO_4 од вистинската маса и покажи дали овој график е согласен со твоето разбирање за факторите кои влијаат на варијанцата на земање примерок. (б) За секоја номинална маса, пресметај ја релативна стандардна девијација на анализата, во проценти. Вредноста од K_s за оваа анализа била проценета како 350. За секоја номинална маса, употреби ја K_s за да ја определиш релативна стандардна девијација, во проценти, заради земање примерок. Земајќи ги предвид овие две пресметки, каков заклучок можеш да направиш во врска со важноста на неопределените грешки при земање примерок за оваа анализа? (в) За секоја номинална маса, претвори ја релативна стандардна девијација, во проценти, во апсолутна стандардна девијација. Нацртај точки на графикот кои одговараат на ± 1 апсолутна стандардна девијација во врска со вкупниот просек од % w/w KH_2PO_4 . Нацртај криви низ овие две групи од точки. Судејќи според овие резултати, дали изгледа дека примерокот е хомоген?

12. Во овој проблем, ќе собереш и анализираш податоци од симулација на процесот на земање примероци. Набави пакетче од M&M's или други слични бонбони. Набави примерок од 5 бонбони и изброј колку се црвени. Забележи го резултатот на твојата анализа како % од црвени. Врати ги бонбоните во пакувањето, добро промешај и повтори ја анализата за вкупно 20 определувања. Пресметај ги средната вредност и стандардната девијација за твоите податоци. Погледни ги сите бонбони и определи го вистинскиот % од црвени во популацијата. Земањето примерок во оваа вежба треба да ја следи биномната статистика. Пресметај ги очекуваната средна вредност и очекуваната стандардна девијација и спореди го со твоите експериментални вредности.

13. Следните два експерименти се изведувани при создавањето план за земање примерок за определување на хербицидот diaquat во почва. Прво, осум примероци, секој со маса од 1,50 g, биле анализирани, давајќи варијанца на земање примерок од 0,013. Во вториот експеримент, осум примероци, секој со маса од 3,00 g биле анализирани, давајќи варијанца на земање примерок од 0,0071. (а) Ако се земаат примероци од 1,00 g, колку примероци се потребни за да дадат варијанца на земање примерок од 0,0100? (б) Ако пет примероци се земат, колку треба да биде масата на секој примерок?

14. Определи ја грешката ($\alpha=0,05$) за следните ситуации. Во секој од случаите, претпостави дека варијанцата за едно определување е 0,0025 и дека варијанцата на земање на еден примерок е 0,050. (а) Земени се девет примероци и секој од нив е анализиран еднаш. (б) Еден примерок е земен и е анализиран 9 пати. (в) Земени се пет примероци и секој од нив е анализиран три пати.

15. Која од шемите на земање примерок во проблем 12 е најдобра ако сакаш да имаш вкупна грешка помала од 0,25, цената на земање на еден примерок е 1 (во произволни единици), а цената за анализирање на еден примерок е 10? Што е најдобро, ако цената на земање еден примерок е 7, а цената за анализирање на еден примерок е 3?

16. May, Witry и Emond ја проценувале методата на растворање на Hg со микробранови наспроти стандардната метода на растворање во отворен сад.²⁸ При стандардната метода имаме потреба од 2 h растворање и постојано внимание на аналитичарот, додека растворањето со микробранови е завршено за приближно 0,5 h и не бара внимание од страна на аналитичарот. Биле земени примероци прашина, од опремата за контрола на загадување на воздух, кои доаѓаат од печка за согорување на отпад, и по три паралелни проби биле растворани со секоја од методите, пред да се определи концентрацијата од Hg во делови од милион (ppm). Резултатите се сумирани во следната табела.

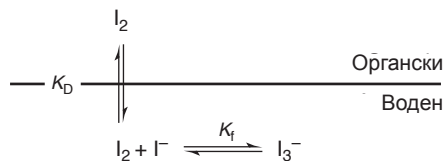
Делови од милион од Hg после растворање со микробранови

Примерок	Паралелни 1	Паралелни 2	Паралелни 3
1	7,12	7,66	7,17
2	16,1	15,7	15,6
3	4,89	4,62	4,28
4	9,64	9,03	8,44
5	6,76	7,22	7,50
6	6,19	6,61	7,61
7	9,44	9,56	10,7
8	30,8	29,0	26,2

Делови од милион од Hg после стандардно растворање

Примерок	Паралелни 1	Паралелни 2	Паралелни 3
1	5,50	5,54	5,40
2	13,1	12,8	13,0
3	5,39	5,12	5,36
4	6,59	6,52	7,20
5	6,20	6,03	5,77
6	6,25	5,65	5,61
7	15,0	13,9	14,0
8	20,4	16,1	20,0

- Процени дали растворањето со микробранови дава прифатливи резултати во споредба со стандардното растворање.
17. Simpson, Apte и Batley испитувале методи за конзервирање на примероци вода земени од бескислородна (сиромашена со O_2) околина која содржи големи концентрации од растворени сулфиди.²⁹ Пронашле дека конзервирањето на примероците вода со додавање на HNO_3 (која е вообичаена метода за конзервирање на аеробни примероци) дава значително негативни определени грешки кога се анализираше Cu^{2+} . Кога примероците биле конзервирани со додавање на H_2O_2 , а потоа HNO_3 , концентрацијата од Cu^{2+} била определувана без определена грешка. Објасни го ова однесување.
18. Во една анализа, коефициентот на селективност, $K_{A,D}$, е 0,816. Кога стандарден примерок, за кој се знае дека содржи аналит и интерферент со однос 5:1, е спроведен низ анализата, грешката во определувањето на аналитот е +6,3 %. (а) Определи го приносот на аналитот, ако $R_I=0$. (б) Определи го приносот на интерферентот, ако $R_A=1$.
19. Треба да се определи количество од Со во примерок од руда, употребувајќи постапка за која Fe е интерферент. За да се процени точноста на постапка, анализиран е примерок од руда во кој е познат односот Со/Fe и изнесува 10,2:1. Кога чисти примероци од Со и Fe се подложени на истата постапка, добиени се следните калибрациони односи
- $$S_{Co} = 0.786 \times \text{број на грами Со}$$
- $$S_{Fe} = 0.699 \times \text{број на грами Fe}$$
- Кога 278,3 mg Со се подложени на раздвојување, приносот изнесува 275,9 mg. Кога 184,9 mg примерок од Fe е спроведен низ постапката за раздвојување, приносот за Fe изнесува само 3,6 mg. Пресметај (а) принос за Со и Fe; (б) факторот на раздвојување; (в) грешката ако не се направи обид за раздвојување на Со и Fe пред анализата; (г) грешката ако се спроведе постапката за раздвојување; и (д) колкав треба да е максималниот принос за Fe ако приносот за Со треба да е комплетен а максималната дозволена грешка е 0,05 %.
20. Во примерок од урина, количеството од калциум се определува со метода, за која магнезиумот е интерферент. Коефициентот на селективност, $K_{Ca,Mg}$, за методата е 0,843. Кога примерок со Mg/Ca однос од 0,50 е обработен со таа постапка, добиена е грешка од -3,7 %. За примерок со Mg/Ca однос од 2,0, грешката изнесувала +5,5 %. (а) Определи ги приносот за Ca и Mg. (б) Колку е очекуваната грешка за примерок од урина во кој односот Mg/Ca е 10,0?
21. Покажи дека F^- е ефикасен реагенс за маскирање во спречувањето на реакција на Al^{3+} со EDTA. Се претпоставува дека единствените значајни форми од флуоридот и EDTA се F^- и Y^- .
22. Цијанидот често се употребува како реагенс за маскирање на метални јони. Ефикасноста на CN^- како реагенс за маскирање е подобра во побазни раствори. Објасни ја причината за оваа рН зависност.
23. Објасни како, со прилагодување на рН на растворот, компонентите Cu^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} во воден раствор може да се раздвојат.
24. Растворена супстанца, S, е со распределителен однос помеѓу вода и етер од 7,5. Пресметај ја ефикасноста на екстракција ако 50,0 mL воден примерок од S е екстрахиран употребувајќи 50,0 mL етер како (а) една порција од 50,0 mL; (б) две порции, секоја од 25,0 mL; (в) четири порции, секоја од 12,5 mL; и (г) пет порции, секоја од 10,0 mL. Претпостави дека растворената супстанца не е вклучена во споредни рамнотежи.
25. Колкав волумен од етер е неопходен за екстракција на 99,9 % од растворената супстанца во проблем 24 кога се употребува (а) една екстракција; (б) две екстракции; (в) четири екстракции; и (г) пет екстракции.
26. Колкав треба да биде распределителниот однос на растворената супстанца ако 99 % од растворената супстанца во 50,0 mL примерок треба да се екстрахира со една 50,0 mL порција од органски растворувач? Повтори за случајот кога се употребени две 25,0 mL порции од органски растворувач.
27. Слаба киселина, HA, со K_a од $1,0 \cdot 10^{-5}$, има коефициент на распределба, K_D , помеѓу вода и органски растворувач од 1200. Какви ограничувања на рН на примерокот се потребни за да се екстрахира минимум 99,9 % од слабата киселина, во еден чекор од 50,0 mL вода, употребувајќи 50,0 mL органски растворувач?
28. За проблем 27, колку екстракции ќе бидат неопходни ако рН на растворот не може да се намали под 7,0?
29. Слаба база, со K_b од $1,0 \cdot 10^{-3}$, има коефициент на распределба, K_D , помеѓу вода и органски растворувач од 500. Какви ограничувања на рН на примерокот се потребни за да се екстрахира минимум 99,9 % од слабата база, од 50,0 mL вода употребувајќи две порции од 25,0 mL органски растворувач?
30. Примерок содржи слаба киселина како аналит, HA, и слаба киселина како интерферент, HB. Константите на дисоцијација на киселина и распределителните коефициенти за слабите киселини се следните: $K_{a,HA}=1,0 \cdot 10^{-3}$, $K_{a,HB}=1,0 \cdot 10^{-7}$, $K_{D,HA}=K_{D,HB}=500$. (а) Пресметај ја ефикасноста на екстракција за HA и HB кога 50,0 mL примерок, пуфериран до рН 7,0, е екстрахиран со 50,0 mL органски растворувач. (б) Која фаза е збогатена со аналитот? (в) Колку е приносот на аналитот и интерферентот во оваа фаза? (г) Колку е факторот на раздвојување? Спроведена е квантитативна анализа на содржината од фазата збогатена со аналит. Колку е очекуваната релативна грешка ако коефициентот на селективност, $K_{HA,HB}$, е 0,500, а првичниот однос HB/HA е 10,0?
31. Соодветната рамнотежа за екстракција на I_2 од воден раствор на KI во органска фаза е прикажана на следниот дијаграм



- (а) Дали ефикасноста на екстракција за I_2 би била поголема за поголема или помала концентрација од I^- ? (б) Изведи израз за распределителниот коефициент за оваа екстракција.

- Gy, P. M. Sampling of Heterogeneous and Dynamic Materials: Theories of Heterogeneity, Sampling and Homogenizing. Elsevier: Amsterdam, 1992.
- Gy, P. ed. Sampling for Analytical Purposes. Wiley: New York, 1998.
- Karger, B. L.; Snyder, L. R.; Harvath, C. An Introduction to Separation Science, Wiley-Interscience: New York, 1973.
- Kingston, H. M.; Haswell, S. J., eds. Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications. American Chemical Society: Washington, DC, 1997.
- Majors, R. E.; Raynie, D. E. "Sample Preparation and Solid-Phase Extraction," LC•GC 1997, 15, 1106–1117.
- Miller, J. M. Separation Methods in Chemical Analysis, Wiley-Interscience: New York, 1975.
- Morrison, G. H.; Freiser, H. Solvent Extraction in Analytical Chemistry, John Wiley and Sons: New York, 1957.
- Pawliszyn, J. Solid-Phase Microextraction: Theory and Practice, Wiley: New York, 1997.
- Smith, R.; James, G. V. The Sampling of Bulk Materials. Royal Society of Chemistry: London, 1981.
- Sulcek, Z.; Povondra, P. Methods of Decomposition in Inorganic Analysis. CRC Press: Boca Raton, FL, 1989.
- Thurman, E. M.; Mills, M. S. Solid-Phase Extraction: Principles and Practice, Wiley: New York, 1998.
- Web-site посветен на подготовка на примероци, кој содржи корисни информации во врска со растворање со киселини и микробраново растворање, може да се најде на <http://www.sampleprep.duq.edu/sampleprep/>



7Л РЕФЕРЕНЦИ

1. Youden, Y. J. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1981**, 50, 1007–1013.
2. Fricke, G. H.; Mischler, P. G.; Staffieri, F. P.; et al. *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1213–1217.
3. (a) Cohen, R. D. *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 902–903; (b) Cohen, R. D. *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 200–203.
4. Keith, L. H. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, 24, 610–617.
5. Flatman, G. T.; Englund, E. J.; Yfantis, A. A. In Keith, L. H., ed. *Principles of Environmental Sampling*. American Chemical Society: Washington, DC, 1988, 73–84.
6. Ingamells, C. O.; Switzer, P. *Talanta* **1973**, 20, 547–568.
7. Viseman, J. *Mat. Res. Stds.* **1969**, 9(11), 8–13.
8. Blackwood, L. G. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 1366–1367.
9. Duce, R. A.; Quinn, J. G.; Olney, C. E. et al. *Science*, **1972**, 176, 161–163.
10. Tanner, R. L. In Keith, L. H., ed. *Principles of Environmental Sampling*. American Chemical Society: Washington, DC, 1988, 275–286.
11. (a) Sandell, E. B. *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers: New York, 1950, pp. 19–20; (b) Sandell, E. B. *Anal. Chem.* **1968**, 40, 834–835.
12. Zubay, G. *Biochemistry*, 2nd ed. Macmillan: New York, 1988, p. 120.
13. Meites, L. *Handbook of Analytical Chemistry*, McGraw-Hill: New York, 1963.
14. Glavin, D. P.; Bada, J. L. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 3119–3122.
15. Fresenius, C. R. *A System of Instruction in Quantitative Chemical Analysis*. John Wiley and Sons: New York, 1881.
16. Jeannot, M. A.; Cantwell, F. F. *Anal. Chem.* **1997**, 69, 235–239.
17. Zhang, A.; Yang, M. J.; Pawliszyn, J. *Anal. Chem.* **1994**, 66, 844A–853A.
18. Renoe, B. W. *Am. Lab.* August **1994**, 34–40.
19. McNally, M. E. *Anal. Chem.* **1995**, 67, 308A–315A.
20. "TPH Extraction by SFE", ISCO, Inc., Lincoln, NE, Revised Nov. 1992.
21. "The Analysis of Trihalomethanes in Drinking Water by Liquid Extraction"; US Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, OH, 9 Sept. 1977.
22. *Official Methods of Analysis*, 11th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, 1970, p. 475.
23. Aguilar, C.; Borrull, F.; Marcé, R. M. *LC•GC* **1996**, 14, 1048–1054.
24. Corl, W. E. *Spectroscopy* **1991**, 6(8), 40–43.
25. Kratochvil, B.; Taylor, J. K. *Anal. Chem.* **1981**, 53, 924A–938A.
26. Engels, J. C.; Ingamells, C. O. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1970**, 34, 1007–1017.
27. Guy, R. D.; Ramaley, L.; Wentzell, P. D. *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 1028–1033.
28. Maw, R.; Witry, L.; Emond, T. *Spectroscopy* **1994**, 9, 39–41.
29. Simpson, S. L.; Apte, S. C.; Batley, G. E. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 4202–4205.