

# ΓΕΝΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Σχεδόν στο σύνολό τους οι ενόργανες τεχνικές παρέχουν τη μέτρηση μιας φυσικής ή φυσικοχημικής παραμέτρου  $P$  η οποία συνδέεται άμεσα ή έμμεσα με την τιμή της επιθυμητής αναλυτικής πληροφορίας που κατά κανόνα είναι η συγκέντρωση  $C$ .

Η μετατροπή της μετρούμενης παραμέτρου σε αναλυτική πληροφορία γίνεται με μια από τις τεχνικές ποσοτικοποιήσεως (quantification techniques).

## ΤΕΧΝΙΚΗ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ (CALIBRATION CURVE TECHNIQUE)

Παρασκευή προτύπων δειγμάτων (διαλυμάτων)  $\chi_i$  του προς μέτρηση συστατικού και μετρούνται οι τιμές της αναλυτικής παραμέτρου  $P_i$ .

Κατασκευάζεται γραφικά σε χιλιοστομετρικούς χάρτες, η καμπύλη αναφοράς, όπου στον άξονα των τεταγμένων τίθενται οι τιμές  $P_i$  και στον άξονα των τετμημένων οι τιμές  $\chi_i$ .

Ο αριθμός  $n$  των μετρήσεων είναι τόσο μεγαλύτερος, όσο μεγαλύτερη είναι η απαιτούμενη αξιοπιστία των τιμών  $P_i$ .

Χαράζεται η ευθεία η καμπύλη γραμμή που ορίζεται από τα σημεία. Αν τα σημεία εμφανίζονται με μια φυσιολογική διασπορά η χάραξη γίνεται έτσι ώστε η γραμμή να διέρχεται ανάμεσα από τα πειραματικά σημεία.

---

# ΤΕΧΝΙΚΗ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ (CALIBRATION CURVE TECHNIQUE)

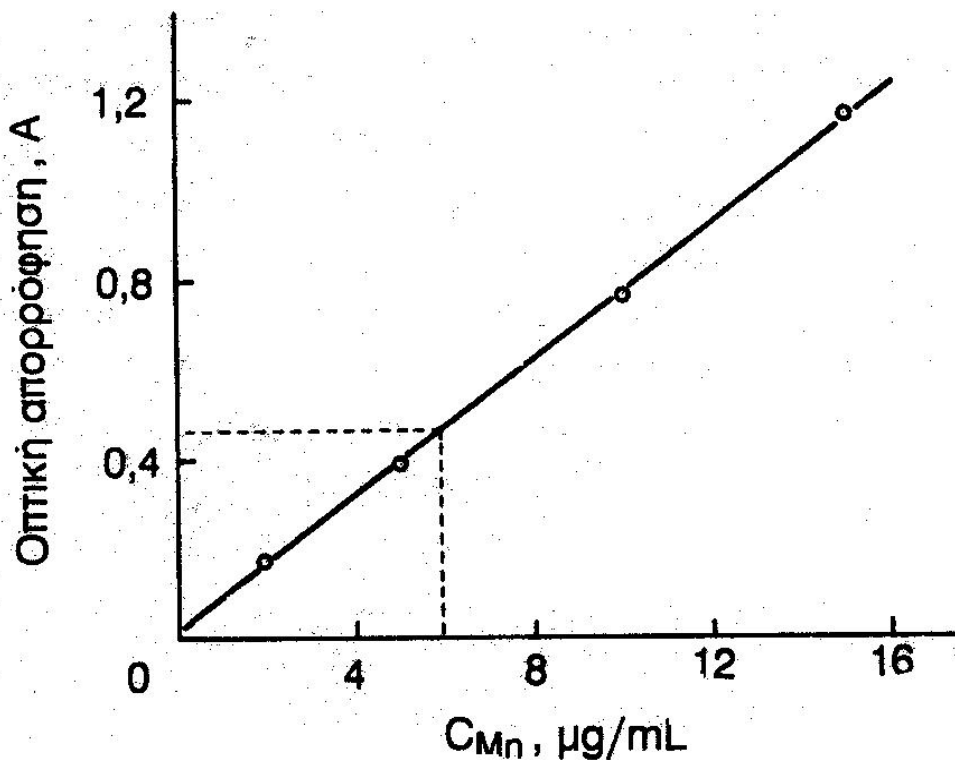
Απαγορεύεται η χάραξη τεθλασμένων γραμμών.

Δεν επιτρέπεται η εξαγωγή συμπερασμάτων για δείγματα των οποίων η τιμή της μετρούμενης παραμέτρου **P** βρίσκεται εκτός των ορίων που ορίζονται από τα πρότυπα.

**Όταν ισχύει η γραμμική σχέση  $P = \alpha x + \beta$**

Τέσσερις έως έξι μετρήσεις προτύπων δειγμάτων είναι αρκετές.

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί επικουρικά η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων για τον στατιστικά επακριβή προσδιορισμό των παραμέτρων  $\alpha$  και  $\beta$  ( $\alpha$ :κλίση,  $\beta$ :τομή) καθώς επίσης και του συντελεστή συσχέτισης (correlation coefficient)  $r$ .



Τυπική καμπύλη αναφοράς για το φωτομετρικό προσδιορισμό μαγγανίου.

# ΤΕΧΝΙΚΗ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ (CALIBRATION CURVE TECHNIQUE)

## Μέθοδος Ελαχίστων Τετραγώνων

$$P = \alpha x + \beta$$

$$\alpha = \frac{n \sum x_i P_i - \sum x_i \sum P_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$\beta = \frac{n \sum x_i^2 \sum P_i - \sum x_i \sum x_i P_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$r = \frac{n \sum x_i P_i - \sum x_i \sum P_i}{\sqrt{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2][n \sum P_i^2 - (\sum P_i)^2]}}$$

- Το μέτρο της καλής προσαρμογής μεταξύ των δύο μεταβλητών  $x$  και  $\mu$ , δίδεται από τον **συντελεστή συσχέτισης** (correlation coefficient)  $r$ .
- Η προσαρμογή είναι τόσο καλύτερη, όσο πλησιέστερα προς τη μονάδα βρίσκεται η τιμή του  $r$
- Μια καμπύλη θεωρείται ικανοποιητική για τιμές  $0,95 < r < 0,99$ , ενώ τιμές  $|r| > 0,99$  υποδηλώνουν πολύ καλή γραμμικότητα.
- Απαιτεί πανομοιότυπα πρότυπα και άγνωστα
- Σε καμία περίπτωση δεν επιτρέπεται να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων αν δεν είναι ει των προτέρων βέβαιη η γραμμική συσχέτιση των τιμών  $P$  και  $x$  και αν δεν έχει προηγουμένως σχεδιαστεί το καρτεσιανό διάγραμμα ώστε να αποκλεισθούν τυχόν σημεία που απέχουν από την ευθύγραμμη απεικόνιση.

**Παράδειγμα:** Να βρεθεί η εξίσωση, που προσαρμόζεται στα παρακάτω πειραματικά δεδομένα, μιας φωτομετρικής αναλύσεως, ο συντελεστής  $r$  και η συγκέντρωση ενός αγνώστου διαλύματος που έχει απορρόφηση  $A=0,325$ .

<b>x (Συγκέντρωση C, ppm)</b>	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
<b>P (Απορρόφηση A)</b>	0,124	0,240	0,348	0,516	0,612

Η εξίσωση της καμπύλης είναι

$$A = \alpha C + \beta$$

Υπολογίζουμε τις τιμές  $x_i^2$ ,  $P_i^2$ ,  $x_i P_i$ :

n	$x_i$	$P_i$	$x_i^2$	$P_i^2$	$x_i P_i$
1	1,00	0,124	1,00	0,015376	0,124
2	2,00	0,240	4,00	0,057600	0,480
3	3,00	0,348	9,00	0,121104	1,044
4	4,00	0,516	16,00	0,266256	2,064
5	5,00	0,612	25,00	0,374544	3,060
	$\Sigma x_i = 15$	$\Sigma P_i = 1,840$	$\Sigma x_i^2 = 55,00$	$\Sigma P_i^2 = 0,834880$	$\Sigma x_i P_i = 6,772$

$$\alpha = \frac{(5 \times 6,772) - (15 \times 1,840)}{(5 \times 55) - (15)^2} = 0,1252$$

$$\beta = \frac{(55 \times 1,840) - (15 \times 6,772)}{(5 \times 55) - (15)^2} = -0,0076$$

$$r = \frac{6,260}{\sqrt{50 \times [(5 \times 0,834880) - (1,840)^2]}} = 0,997$$

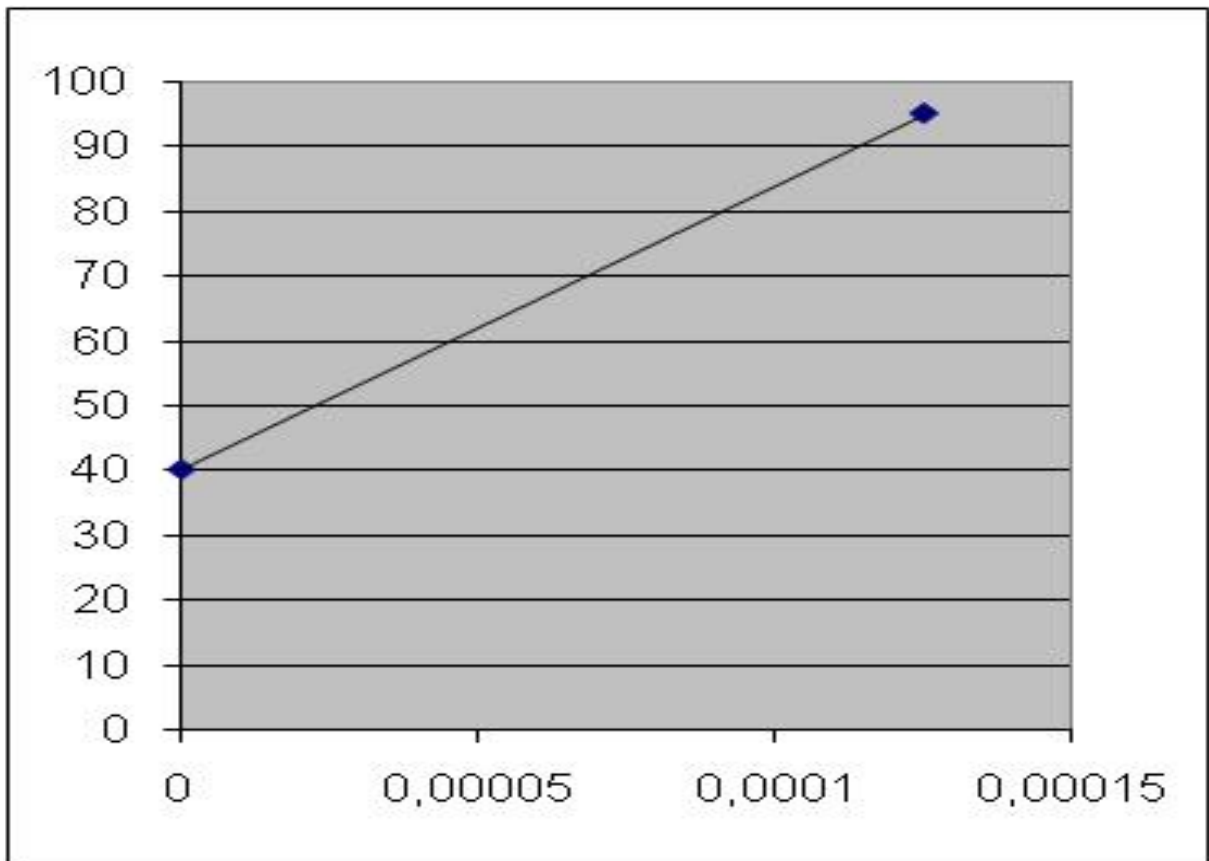
άρα  $A = 0,1252C - 0,0076$  και  $C = 2,66$  ppm.

# Τεχνική προσθήκης γνωστής ποσότητας (standard-addition technique)

- Απαιτεί όχι μόνο γραμμική αλλά και αναλογική σχέση  $P = \alpha x$
- Εάν  $x_x$  είναι η τιμή της αναλυτικής πληροφορίας και  $P_0$  η τιμή της μετρούμενης παραμέτρου τότε:
- $P_0 = \alpha x_x$  1
- Η άγνωστη  $x_x$  αυξάνεται κατά  $\Delta x$ , η μέτρηση επαναλαμβάνεται και θα έχουμε
- $P_1 = \alpha x_x + \Delta x$  2
- Συνδυάζοντας 1 και 2
- $x_x = P_0 \Delta x / P_1 - P_0$
- Υπολογίζουμε τη τιμή  $x_x$  χωρίς τη γνώση της  $\alpha$
- Ο λόγος  $\Delta x / x_x$  πρέπει κατά κανόνα να είναι μεταξύ 0,5 και 2.

Παράδειγμα: 0,2ml ορού αραιώνονται στα 2,00ml (διάλυμα A) Παρασκευάζεται διάλυμα B με προσθήκη 5μL LiNO<sub>3</sub> (0,0250M) σε 1ml του A Μετρούνται στο Φλογοφασματοφωτόμετρο στα 670,7nm πάρθηκαν τιμές 40 (A) και 95(B) .

Η συγκέντρωση του Λιθίου που προστέθηκε στο A είναι:  $C_1V_1 = C_2V_2 = 0,005\text{ml} \times 0,0250 = 1 \times C_2$   
 $C_2 = 0,000125 \text{ M}$



κλίση = 440000  $Cx = 0.00909M$

# Τεχνική πολλαπλής προσθήκης γνωστών ποσοτήτων (multiple standard addition)

- Βελτιωμένη επέκταση της τεχνικής της απλής προσθήκης
- Απ' ευθείας μέτρηση του αγνώστου δείγματος που ακολουθείται από  $n$  μετρήσεις ίσων γνωστών κλασμάτων του δείγματος.
- Αντί να χρησιμοποιηθούν  $n$  ίσα κλάσματα δείγματος τοποθετείται στην κυψελίδα το άγνωστο δείγμα και σ' αυτό προστίθενται ίσες ποσότητες προτύπου.

- $P_0 = \alpha x_x$

- $P_1 = \alpha (x_x + \Delta x_1)$

- $P_2 = \alpha (x_x + \Delta x_2)$

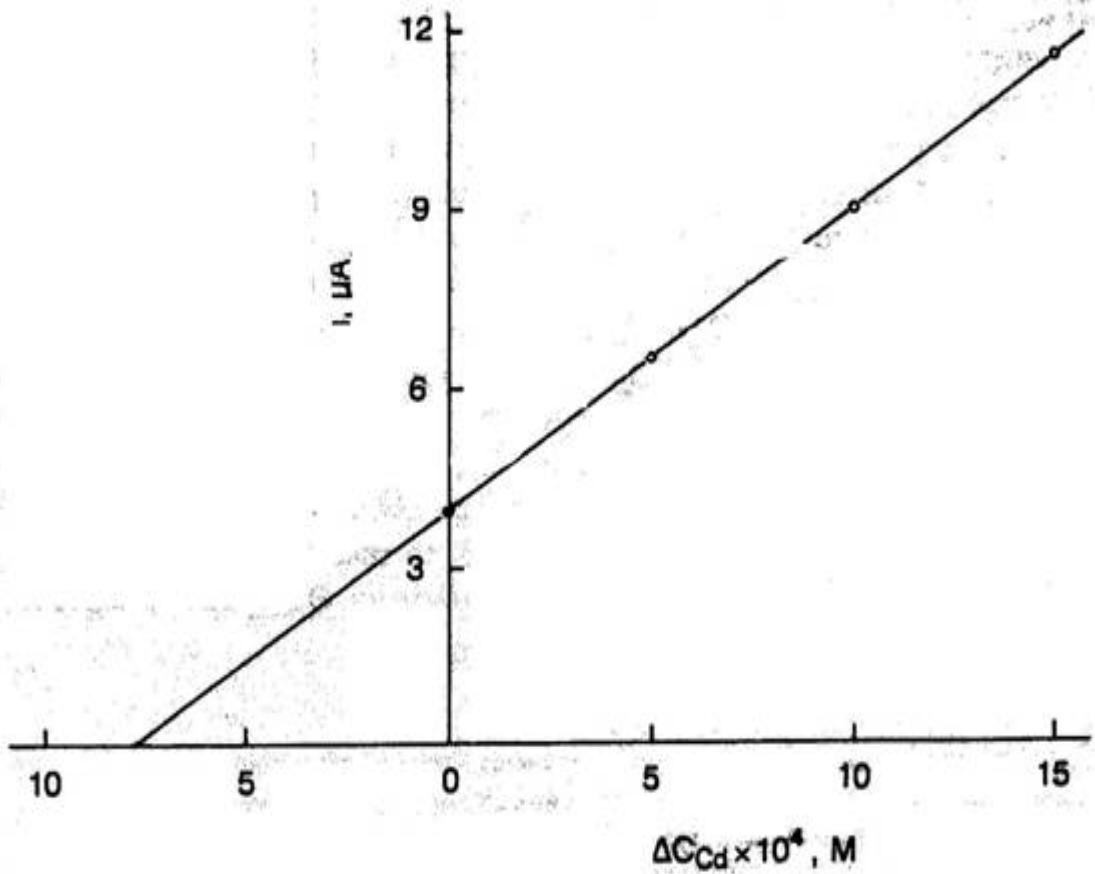
$$\Delta x_2 = 2 \Delta x_1$$

- .....

- $P_n = \alpha (x_x + \Delta x_n)$

$$\Delta x_2 = n \Delta x_1$$

- Ετοιμάζεται γραφική παράσταση των πειραματικών τιμών  $(P_0, 0)$ ,  $(P_1, \Delta x_1)$ , .....  $(P_n, n \Delta x_1)$  και χαράζεται η στατιστικά ορθότερη ευθεία γραμμή (μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων). Προεκβολή της ευθείας θα τμήσει τον άξονα των τετμημένων στο τμήμα των αρνητικών τιμών σε σημείο που αντιστοιχεί στη ζητούμενη τιμή  $x_x$ .



Τυπικό διάγραμμα για τον πολαρογραφικό προσδιορισμό καδμίου με την τεχνική της πολλαπλής παράθεσης γνωστών ποσοτήτων.

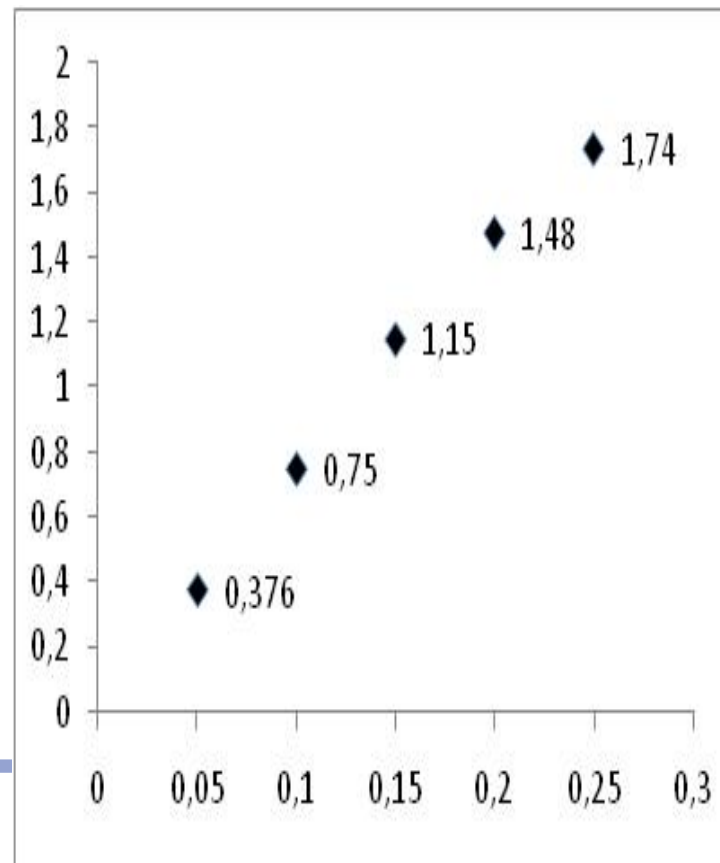
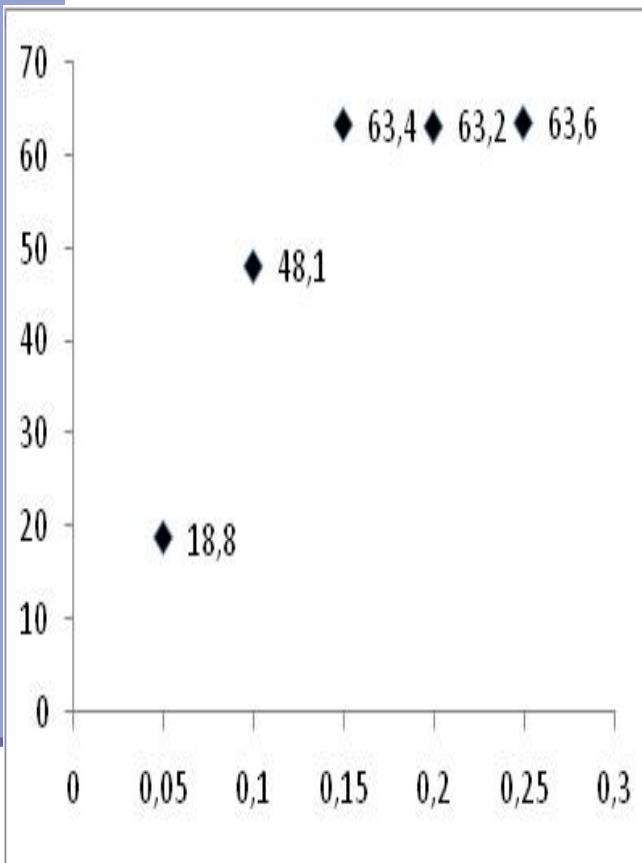


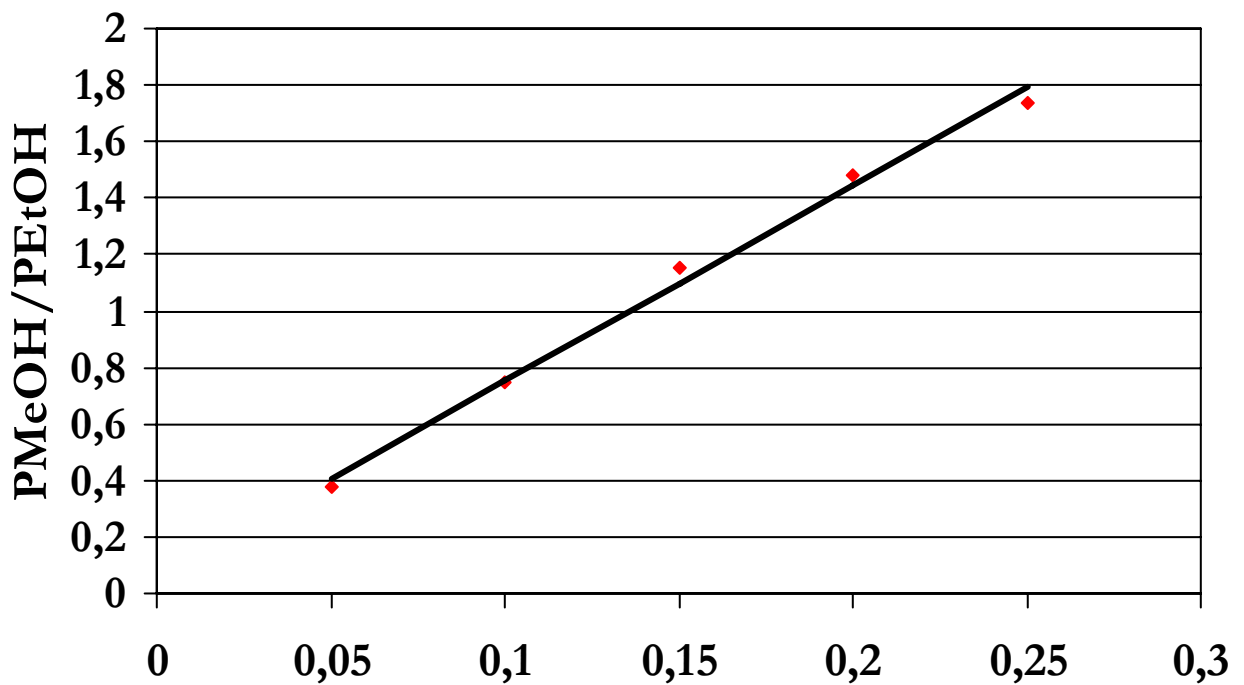
# Τεχνική εσωτερικού προτύπου (internal standard technique)

- Βασίζεται στο ότι ο λόγος των τιμών της μετρούμενης αναλυτικής παραμέτρου δύο ουσιών ενός διαλύματος είναι πρακτικά ανεξάρτητος από τα χαρακτηριστικά του χρησιμοποιούμενου οργάνου και τις άλλες πειραματικές μεταβλητές (θερμοκρασία, συγκέντρωση αντιδραστηρίων κ.λ.π.).
- Προϋποτίθεται αναλογική σχέση μεταξύ της μετρούμενης παραμέτρου  $P$  και της αναλυτικής πληροφορίας (συγκεντρώσεως) και για τα 2 συστατικά.
- Θα ισχύει:
- $P_A = \alpha_A x_A$  (1) και
- $P_{\Pi} = \alpha_{\Pi} x_{\Pi}$  (2)
- $x_A = x_{\Pi} (\alpha_{\Pi} / \alpha_A) (P_A / P_{\Pi})$
- Σε σχετικά ανάλογη ποσότητα αγνώστου δείγματος προστίθεται η ίδια ποσότητα εσωτερικού προτύπου  $x_{\Pi}$ , μετρείται ο λόγος  $P_A / P_{\Pi}$  και από την καμπύλη αναφοράς υπολογίζεται η τιμή του αγνώστου δείγματος.
- Κατασκευάζεται καμπύλη αναφοράς με τις τιμές του λόγου των σημάτων  $P_A / P_{\Pi}$  και τις τιμές  $x$ , χρησιμοποιώντας πρότυπα δείγματα με σταθερή  $x_{\Pi}$  και μεταβλητή  $x_A$ .
- Οι μετρήσεις  $x_A$ ,  $x_{\Pi}$ ,  $P_A$  και  $P_{\Pi}$  μπορούν να γίνουν είτε στο ίδιο στάδιο (πολαρογραφία, υγρή και αέρια χρωματογραφία), είτε μετά από μεταβολή συνθηκών του οργάνου (αλλαγή μήκος κύματος σε φλογοφωτομετρία).
- **Προϋποθέσεις**
- Να μην υπάρχει στο δείγμα το πρότυπο συστατικό
- Δυνατότητα μετρήσεως και των δυο σημάτων, δείγματος και εσωτερικού προτύπου.

**Παράδειγμα:** Ο προσδιορισμός της μεθανόλης σε αλκοολούχα σκευάσματα μπορεί να γίνει με αέριο χρωματογράφο χρησιμοποιώντας αιθανόλη ως εσωτερικό πρότυπο. Το άγνωστο διάλυμα καθώς και τα πρότυπα διαλύματα περιέχουν 0,1% (w/v). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδωσαν:

<u>% w/v</u> <u>MeOH</u>	<u>Ύψος κορυφής</u> <u>MeOH</u>	<u>Ύψος κορυφής</u> <u>EtOH</u>	<u>PMeOH/PEtOH</u>
0,050	18,8	50,0	0,376
0,100	48,1	64,1	0,750
0,150	63,4	55,1	1,480
0,200	63,2	42,7	1,740
0,250	93,6	53,8	1,190
Άγνωστο X	58,9	49,4	0,376





$$y = 6,916x + 0,0618$$
$$R^2 = 0,9939$$

% Μεθανόλη (w/v)

Κατασκευάζεται καμπύλη αναφοράς με τις τιμές του λόγου των σημάτων PMeOH/PEtOH και τις τιμές % w/v MeOH. Με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων προσδιορίζεται η εξίσωση της καμπύλης αναφοράς και από την τιμή του λόγου των κορυφών του αγνώστου (y), προσδιορίζεται η άγνωστη συγκέντρωση (% w/v):