

UNIVERZA V LJUBLJANI  
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

**Naloge iz  
instrumentalne analize  
z rešitvami**

ROBERT SUSIČ

Ljubljana, 2016

## UVOD

Kar je pred vami, je reciklaža. Za vsako nalogo zbirke velja, da je bila vsaj enkrat uporabljena pri pisnih preskusih iz vaj iz instrumentalne analize. K instrumentalni analizi lahko v grobem štejemo vso današnjo kemijsko analizo onkraj gravimetrije in volumetrije; pa še slednji se vse bolj instrumentalizirata. Poimenovanje seveda vključuje več predmetov, ki so si pot skozi leta utirali v različicah kombinacij, preoblek in imen. Nabor vaj je narekovala zlasti dostopnost opreme, okoli katere so se praktikumi in vaje zgradile. Okrog tega sklopa so se napletale naloge pričujoče zbirke.

Novo je, da dajem zbirko nalog v javni prostor, na Internet. Zbirka bo tako zavzela točko omrežja, Internetno lokacijo — zapolnila bo neko praznino, kjer se odsihmal ne bo moglo valjati nič drugega. Ni nastajala po nekem vnaprejšnjem razmisleku ali načrtu. Naloge sem napaberkoval iz starih zalog, jih predeloval, jih prevajal in prilagajal iz raznih učbenikov ali pa sem jih ob navdihu, ki so ga porajali znanstveni in strokovni članki ali zagate študentov, nanovo sestavil. . . Zbirka je nastajala sproti in počasi, kot sem pač utegnil rešitve nalog, ki smo jih dajali na pisnih preskusih, v čistopisu oblikovati v računalniku. Listi z rešenimi nalogami so predvsem služili kot nema razlaga teh nalog, ki so jih dobili na vpogled študenti, ki so se zanimali za podrobnosti svojih pisnih izdelkov. Podrobno so si lahko ogledali, kako se izbrano nalogo pravilno reši.

Samo oblikovanje rešitev se je ohranilo tudi v tem dokumentu. Naloge so v grobem nanizane po zaporedju tematskih sklopov in načeloma od preprostejših do tistih bolj zahtevnih. Toda med sklopi ni jasnih mej, saj včasih naloga zajema več kot eno metodo oziroma tematiko. Ni sorazmernosti med področji in številu nalog iz določenega sklopa analize kemije nima zveze z njegovo pomembnostjo; včasih je bilo ob kateri nalogi na hitro treba izpeljati kako formulo, za kar kje drugje nemara ni bilo ne časa ne prostora; včasih je nalog iz neke teme več preprosto zato, ker je bilo okrog določenih matematičnih zvez, ki opisujejo soodvisnost analiznih pojmov, mogoče lažje nanizati več zgodb. Rešitve tudi niso v slogovnem sozvočju: včasih je ob formulah več, včasih manj komentarja; včasih je nakazano ali celo izpisano alternativno reševanje; dolžina rešitve ne odraža zahtevnosti same naloge; od naloge do naloge in tudi znotraj rešitve ene naloge si sledita enostolpična in dvostolpična postavitev.

Sam za silo obvladam le to, kar napišem, kar bodo drugi v mojem pisanju prebrali, je onkraj moje kontrole. Le ugibam lahko, kaj vse se bo z nalogami dogajalo, kako bodo zaužite in prebavljene, kolikim rabam in zlorabam bodo izpostavljene — nič človeškega jim ne bo tuje. Kot vsaki količkaj resni publikaciji pritiče, zbirka predpostavlja določeno delo, ki ga je bilo treba vložiti, da jo je sploh smotrno uporabljati. Po svoji naravi pa tudi vabi k delu, k aktivnemu branju. Slednje naj se začne z natančnim prebiranjem naloge, nadaljuje naj se s študijem v katerem od učbenikov, če morda kateri od pojmov ni jasen, ob čemer je nemara lažje preleteti elektronske vire. Temu naj sledi poskus samostojnega reševanja in šele nato k pristop k sami rešitvi naloge, k preverjanju in usklajevanju. Pa še ta napotila so odveč, Internavti bodo že vedeli, kako pristopiti, če sploh. . .

Upam, da v zbirki ni pretirano veliko napak, sploh takih, ki bi bralca zmedle in ga odvrnile od nadaljnega dela. Je pa prednost elektronskega dokumenta v tem, da ga lahko pri viru zlahka popravimo, zato prosim vsakega, ki bi opazil napako ali grobo pomanjklivost (hvala V. K!), da mi to sporoči na elektronski naslov [Robert.Susic@fkkt.uni-lj.si](mailto:Robert.Susic@fkkt.uni-lj.si).

## Naloge

1. Fluorid določujemo z ISE po metodi standardnega dodatka: v celico odpipetiramo 20.0 mL vzorca, dodamo 10 mL pufru in izmerimo med elektrodama napetost 50 mV. Nato dodamo raztopini v celici 5.00 mL  $1.00 \cdot 10^{-2}$  M fluorida in ponovno izmerimo napetost, ki je sedaj  $-10.0$  mV. Predpostavi aditivnost volumnov ter izpelji formulo za izračun neznanne koncentracije in po njej izračunaj koncentracijo fluorida v vzorcu, če je temperatura raztopin 298 K.

REŠITEV na str. 13

2. Vodo v mestu M... fluorirajo, tako da vsebuje priporočeno koncentracijo fluoridnih ionov  $1.00 \pm 0.05$  mg/L. Zanemari izraženo negotovost in izračunaj, kolikšna je koncentracija fluorida v vzorcu vode vaškega zajetja, če daje fluoridna elektroda z idealno Nernstovo karakteristiko pri  $25^\circ\text{C}$  za 40.0 mV višji potencial, kot ga dobimo pri vzorcu fluorirane mestne vode.

REŠITEV na str. 14

3. Mnogo zobnih past vsebuje fluorid, ki ga želimo določiti s fluoridno ionoselektivno elektrodo. V polietilensko čašo natehtamo 5.00 g paste, ki jo med mešanjem raztopimo v 10-odstotnem pufru TISAB (*angl.* Total ionic strength adjustment buffer). Suspenzijo z raztopino pufru kvantitativno speremo v 100-mililitrsko merilno bučko, ki jo nato postavimo za 5 minut v ultrazvočno kopel. Dopolnimo do značke, premešamo in prelijemo v polietilensko posodo, v kateri raztopino pustimo, da se netopne sestavine posedejo. 20.0 mililitrov bistre raztopine odpipetiramo v suho celico in merimo napetost s kombinirano fluoridno ionoselektivno elektrodo s preverjeno strmino  $s = -59.00$  mV/dekado, pri čemer dobimo  $-38.80$  mV. Nato v celico dodamo 5 mL standardne raztopine 0.100 M raztopine fluorida v 10-procentnem pufru TISAB. Tokrat dobimo  $-90.90$  mV. Izračunajte masni delež fluorida v zobni pasti.

REŠITEV na str. 15

4. Določamo koncentracijo fluorida v otroški mesni kašici, ki po deklaraciji vsebuje 35% strojno razkoščičenega piščančjega mesa. Vzorec 1.500 g kašice dodobra prenetemo z 2 mL 0.2M.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in vstavimo v donorski — zunanji del anularnega vzorčevalnika, na sredini katerega je okrogli akceptorski razdelek, kjer je 1.00 mL 0.1M NaOH. Vzorčevalnik zgoraj zatesnimo, tako da hlapi ne izhajajo, akceptorski in donorski razdelek pa si delita atmosfero. HF iz nakisane kaše prehaja v raztopino baze. Po 24 urah kvantitativno prenesemo akceptorsko raztopino v 10-mililitrsko merilno bučko in dopolnimo s fosfatnim pufrom do značke. Raztopino prenesemo v plastično posodico in vanjo potopimo kombinirano fluoridno elektrodo. Po petih minutah odčitamo napetost 150.0 mV. Kolikšna je koncentracija fluorida v piščančjem mesu ob predpostavki, da izhaja ves fluorid iz njega, če smo  $1.00 \cdot 10^{-4}$ -molarnemu standardu (v enakem fosfatnem pufru) namerili napetost 47.00 mV in je strmina elektrode  $-59.00$  mV na dekado?

REŠITEV na str. 17

5. V teflonsko posodo natehtamo 0.02500 g standardnega vzorca, ki vsebuje 1.520% fluorida. Po razklopu izperemo raztopino v 100 mL merilno steklenico in dopolnimo z vodo do oznake. 50.00 mL te raztopine odpipetiramo v čašo in dodamo 50.00 mL pufru (TISAB). Napetost, ki jo izmerimo z ionoselektivno elektrodo, je 48.30 mV. Nato dodamo 10.00 mL  $1.000 \cdot 10^{-3}$  M raztopino fluoridnega iona in ponovno izmerimo EMS, ki je zdaj 33.00 mV. Izračunaj absolutno napako pri določitvi vsebnosti fluorida, če je strmina elektrode pri teh pogojih 59.00 mV/dekado!

REŠITEV na str. 19

6. Fluorid določamo z ionoselektivno elektrodo po varianti metode standardnega dodatka. Za vzorec iz diagrama odčitamo 74.74 mV, za standard koncentracije  $1.00 \cdot 10^{-4}$  M pa dobimo 44.00 mV. Nato pripravimo raztopino s standardnim dodatkom, in sicer v 25.00-mililitrski bučki, v katero smo odpipetirali 10.0 mL vzorca. Izračunaj volumen standardnega dodatka izbrane standardne raztopine ( $1.00 \cdot 10^{-2}$  M,  $1.00 \cdot 10^{-3}$  M,  $1.00 \cdot 10^{-4}$  M), da bi dobili zmanjšanje napetosti za 50 mV, če pri tem predpostavimo strmino  $-59$  mV/dekado. Raztopino v bučki bomo po standardnem dodatku dopolnili z vodo do značke, dodatek pa naj znaša nekaj mililitrov standardne raztopine.

REŠITEV na str. 21

7. Po elektronski pošti dobimo rezultate za 734 vzorcev fluorida, ki so ga določevali z ionoselektivno elektrodo. Med vzorce smo seveda podtaknili nekaj standardnih raztopin in ker rezultati zanje značilno odstopajo, prosimo za pojasnilo. V naslednjem elektronskem pismu nam vodja laboratorija skrušeno prizna, da so meritve za umeritveno krivuljo potekale pri temperaturi raztopine  $25^\circ\text{C}$ , vzorce pa so — jasno — hranili v hladilniku pri  $5^\circ\text{C}$ . Tik pred meritvijo so vzeli alikvot vzorca iz hladilnika, hitro pomerili napetost in iz umeritvene krivulje odčitali koncentracijo. Izpeljite korekcijsko formulo za izračun dejanske koncentracije.

REŠITEV na str. 23

8. Kot vodji akreditiranega zasebnega analiznega laboratorija se vam obeta ugodnen aranžma z nevladno okoljsko organizacijo, ki vam ponuja posel s 5000 vodnimi vzorci, v katerih bi bilo treba določiti koncentracijo fluorida. Pomakanje kombinirane fluoridne ionoselektivne elektrode v raztopino in odčitavanje napetosti na milivoltmetru se zdi dovolj enostavno opravilo, da bi lahko uporabili neizobraženo delovno silo, ki so vam jo dodelili v okviru vladno financiranih javnih del. Uporabljali naj bi trištevilske digitalne milivoltmetre z enim samim območjem  $\pm 300$  mV in z nenatančnostjo  $\pm 1\% \pm 2$  številki. Izpeljite formulo, po kateri naj kar najpreprosteje izračunajo relativno napako določitve koncentracije in jo izrazite z odčitkom  $\mathcal{O}$  v milivoltih in številskimi koeficienti, ob čemer predpostavimo temperaturo 298 K.

REŠITEV na str. 25

9. Iz deionizirane vode in trdnega kalcijevega fluorida pripravimo nasičeno raztopino pri 25 °C. V prvo 100–mililitrsko bučko odpipetiramo 5.00 mL, v drugo pa 50.00 mL te nasičene raztopine; v tretjo odpipetiramo 20.00 mL raztopine vzorca. V vse tri bučke nato dodamo po 20 mL pufru TISAB (*angl.: Total Ionic Strength Adjustment Buffer*) in dopolnimo do značke z deionizirano vodo. Pri prvi raztopini na ionoselektivni elektrodi namerimo 104.3 mV, pri drugi 45.1 mV, pri tretji pa 54.9 mV. Izračunaj koncentracijo fluorida v vzorcu, če je pri 25 °C topnostni produkt kalcijevega fluorida  $3.45 \cdot 10^{-11}$ .

REŠITEV na str. 27

10. Pri določevanju fluorida s spektrofotometrično metodo smo pri polovični koncentraciji vzorca namerili dvakratno transmitanco. Izpelji in izračunaj, koliko znaša absorbanca prvotne raztopine.

REŠITEV na str. 29

11. Kolikšna sme kvečjemu biti relativna napaka izmerjene transmitance  $T$  dane raztopine, če želimo pri absorbanci  $A \approx 0.03$  določiti koncentracijo, ki naj ima relativno napako pod 2%? Beer–Lambertov zakon naj idealno velja, ostale merske napake naj bodo zanemarljive.

REŠITEV na str. 31

12. Pri študiju raztopine fluoridnega kompleksa z alizarin kompleksonom z znano absorbanco 0.0342 pri valovni dolžini 625 nm smo ugotovili, da raztopina na izbranem spektrofotometru pri isti valovni dolžini daje absorbanco 0.0321. Izračunaj kolikšen procent nominalnega svetlobnega toka (nominalni tok je tisti del celotnega, ki *preide* kiveto s slepim vzorcem) znaša prispevek stresanja po notranjih optičnih poteh mimo raztopine v kiveti. Izpelji formulo za korekcijo, po kateri bomo iz izmerjenih navideznih absorbc  $A'_i$  izračunali dejanske absorbance  $A_i$ .

REŠITEV na str. 32

13. Pri študiju raztopine z znano absorbanco smo na danem spektrofotometru ugotovili, da — kljub skrbni izdelavi instrumenta — pri valovni dolžini 450 nm 0.4% nominalnega svetlobnega toka pripotuje do detektorja s stresanjem po notranjih optičnih poteh mimo raztopine v kiveti (nominalni tok je tisti, ki *preide* kiveto s slepim vzorcem).

- Za neko zelo koncentrirano raztopino smo na tem instrumentu izmerili navidezno transmitanco  $T' = 5.60\%$ . Kolikšna je *navidezna absorbanca*  $A'$  in kolikšna *dejanska absorbanca*  $A$  raztopine?
- Kolikšno relativno napako v koncentraciji zagrešimo, če uporabimo *navidezno absorbanco*  $A'$  brez ustrezne računske korekcije?

REŠITEV na str. 34

14. Na trgu se je pojavil proizvajalec SoloVPE, ki ponuja svoj spektrofotometrični instrument z variabilno dolžino optične poti, ki je nastavljiva v območju 0.010–15.000 mm s korakom 0.005 mm. Kolikšno dolžino poti naj nastavimo za optimalno meritev koncentracije vzorca, kateremu smo pri dolžini optične poti 5.000 mm namerili transmitanco  $T = 0.6065$ . Optimalno transmitanco izpelji in izračunaj ob predpostavki *konstantne* napake meritve transmitance; napako dolžine optične poti zanemari.

REŠITEV na str. 36

15. 321.0 mg vzorca raztopimo v vroči HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, odfiltriramo netopni preostanek in raztopino razredčimo. Dodamo hidrazinijev klorid in HCl ter elektroliziramo pri –350 mV vs. NKE na elektronskem potenciostratu. Pogoji so kontrolirani, tako da tok idealno eksponentno pada. Po 50 sekundah znaša tok 370.5 mA, po 200 sekundah pa 269.9 mA. Izračunaj masni delež bakra v vzorcu!

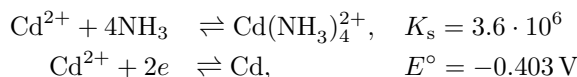
REŠITEV na str. 38

16. 0.1151 g medenine, ki vsebuje 85.52% Cu smo raztopili v koncentrirani HNO<sub>3</sub>, uparili do suhega, dodali 5 mL koncentrirane HCl, 2 g hidrazina in 150 mL destilirane vode ter elektrolizirali pri  $-0.36\text{ V}$  vs. NKE. Po desetih minutah elektrolize, pri kateri tok strogo eksponentno pada, smo odpipetirali 5 mL raztopine v polarografsko celico, dodali 4 mL 1M NH<sub>3</sub> in polarografirali. Mejni difuzijski tok za baker je znašal  $0.85\ \mu\text{A}$ . Po dodatku  $1.00\text{ mL } 6.00 \cdot 10^{-4}\text{ M}$  raztopine ionov v polarografsko celico smo namerili tok  $1.70\ \mu\text{A}$ . Izračunaj,

- kolikšen odstotek bakra se je elektroliziral,
- v kolikšnem času bi bila separacija kvantitativna (99.9%).

REŠITEV na str. 40

17. Kolikšna je končna katodna napetost (proti NKE), če želimo reducirati 99.99% Cd(II) ionov iz 0.1M raztopine Cd<sup>2+</sup> in redukcija poteka v 1.0 M NH<sub>3</sub> pri 298 K. Upoštevajte reakciji:



REŠITEV na str. 43

18. Izračunajte koncentracijo Al<sup>3+</sup> (mg/L) v raztopini vzorca na osnovi spodnjih polarografskih podatkov:

raztopina	$I(\mu\text{A})$
20.0 mL 0.2 M HCl + 20 mL H <sub>2</sub> O	10.2,
20.0 mL 0.2 M HCl + 10 mL vzorca + 10 mL H <sub>2</sub> O	33.3,
20.0 mL 0.2 M HCl + 10 mL vzorca + 10 mL $6.31 \cdot 10^{-3}\text{ M Al}^{3+}$	52.0.

Tok smo merili pri  $-1.7\text{ V}$  vs. NKE.

REŠITEV na str. 44

19. Polarografiramo amonijakalno raztopino Zn<sup>2+</sup> neznane koncentracije. V celico odpipetiramo 15.0 mL raztopine neznane koncentracije in posnamemo polarografski val. Pri občutljivosti  $50\ \mu\text{A}$  je višina vala 60 mm. Če dodamo 1.30 mL standardne raztopine Zn<sup>2+</sup> koncentracije 1.00 mg/ml, dobimo pri isti občutljivosti instrumenta 130 mm visok val. **Izpelji formulo** za izračun neznane koncentracije ob predpostavki, da so volumni aditivni, in koncentracijo Zn<sup>2+</sup> tudi izračunaj!

REŠITEV na str. 47

20. Cink lahko uporabimo kot interni standard pri analizi talija z diferencialno pulzno polarografijo. Standardna raztopina vsebuje oba elementa in sicer v koncentraciji  $5.00 \cdot 10^{-5}\text{ M}$  za Zn<sup>2+</sup> in  $2.50 \cdot 10^{-5}\text{ M}$  za Tl<sup>+</sup> ter daje ustrezna vrhova z maksimalnima tokoma zaporedoma  $5.71\ \mu\text{A}$  in  $3.12\ \mu\text{A}$ . Nato natehemo 8.713 g vzorca litine, za katero vemo, da ne vsebuje cinka, jo raztopimo v kislini, prenesemo v 500 mililitrsko merilno bučo in jo dopolnimo do značke. Alikvot 25.0 mL raztopine zmešamo s 25.0 mL raztopine cinka koncentracije  $5.00 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ . Pri polarografiji dobimo vrh za Zn<sup>2+</sup> intenzitete  $12.3\ \mu\text{A}$  in vrh za Tl<sup>+</sup> intenzitete  $20.2\ \mu\text{A}$ . Izračunaj utežni procent talija v litini.

REŠITEV na str. 48

21. Raztopino alikvota vzorca neznane koncentracije cinkovih (II) ionov v 100–mililitrski bučki dopolnimo do značke. Približno 10 mL te raztopine polarografiramo in dobiš pri občutljivosti  $30\ \mu\text{A}$  (270 mm ustreza  $30\ \mu\text{A}$ ) višino polarografskega vala 60.0 mm. Koliko mL standardne raztopine cinkovih (II) ionov koncentracije  $1.00\text{ mg Zn}^{2+}\text{ mL}^{-1}$  moraš dodati v naslednjo 100–mililitrsko bučo (koncentracijo določuješ z metodo standardnega dodatka), da dobiš po dodatku višino vala 120.0 mm pri isti občutljivosti instrumenta, če veš, da je mejni difuzijski tok cinka  $13.3\ \mu\text{A}$  pri koncentraciji cinkovih (II) ionov v raztopini  $100\ \mu\text{g}/\text{mL}$ ?

REŠITEV na str. 50

22. Pri anodni stripping polarografiji reakciji redukcije in oksidacije izvajamo v živosrebrni kapljici.
- Kolikšna je koncentracija svinca v kapljici s premerom 0.6 mm, če je trajala elektroliza 2.5 minuti in tekel povprečni tok  $300\ \mu\text{A}$ ?
  - Za koliko sme biti premik bata elektrode s premerom 1.8 mm nenatančen, da je pri pogojih iz prejšnje točke sprememba koncentracije v kapljici pod 2%?

REŠITEV na str. 51

23. Z ASP določujemo svinec v vodi. Za analizo vzamemo 5.0 mL pitne vode, dodamo 50.0  $\mu\text{L}$  0.1 M HCl. Elektroliziramo pri  $-0.7\text{ V}$  proti referenčni elektrodi Ag/AgCl 120 sekund, nakar po umirjanju raztopine sprožimo anodni stripping. Iz poteka tokovno napetostne krivulje določimo ploščino pod vrhom 2.67  $\text{cm}^2$ . Pri tem velja, da je na XY-pisaču na abscisi občutljivost 50.0  $\text{mV cm}^{-1}$ , na ordinati imamo 20  $\text{nA cm}^{-1}$ , hitrost spreminjanja napetosti pa znaša 5  $\text{mV s}^{-1}$ . Izračunaj koncentracijo svineca v živosrebrovi kapljici tik pred njegovo ponovno oksidacijo, če kapllico aproksimiramo s kroglico z radijem 0.3 mm.

REŠITEV na str. 53

24. Z anodno stripping polarografijo (ASP) določujemo koncentracijo  $\text{Pb}^{2+}$  v pitni vodi. Indikatrska elektroda je viseča živosrebrova kapljica z radijem  $r = 0.3000\text{ mm}$ .

- Izračunaj koncentracijo Pb v kapljici po 3.00-minutni elektrolizi z nastavljenim povprečnim tokom 16.00 nA.
- Kolikšna je relativna sprememba koncentracije Pb v kapljici, če je radij kapljice pri naslednji določitvi večji za 1.0  $\mu\text{m}$ , ostalih parametrov pa ne spremenimo?

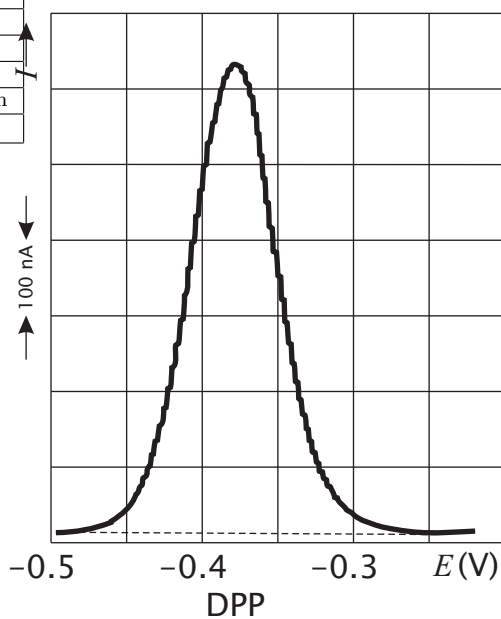
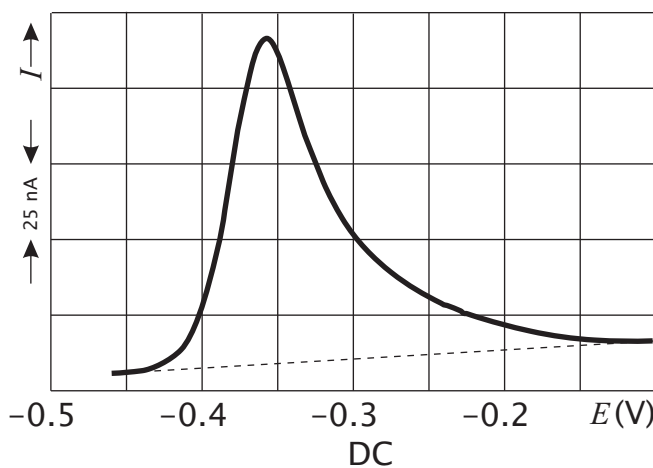
REŠITEV na str. 54

25. Svinec v pitni vodi določujemo z ASP po naslednjem postopku: V celico odpipetiramo 2 mL HCl koncentracije 0.1 M, elektroliziramo in posnamemo tokovno-napetostno krivuljo. Vrh za svinec meri 15 mm. Nato dodamo 1 mL vzorca vode, 10  $\mu\text{L}$  10 M HCl in posnamemo krivuljo pri enakih pogojih. Zdaj meri vrh za svinec 45 mm. Po dodatku 5  $\mu\text{L}$  standardne raztopine  $\text{Pb}^{2+}$  s koncentracijo 1  $\mu\text{g/mL}$  znaša višina vrha 92 mm. Izračunaj koncentracijo svineca v vzorcu v  $\mu\text{g/L}$ .

REŠITEV na str. 55

26. Pri anodni stripping polarografiji (ASP) damo v celico 5.00 mL raztopine 0.1 M HCl, ki vsebuje 0.20  $\mu\text{g/mL}$  ionov  $\text{Pb}^{2+}$ . Merimo v režimu navadne anodne stripping polarografije (DC) in v režimu diferencialne pulzne anodne stripping polarografije (DPP) pri nastavitvah, ki so zbrane v spodnji tabeli. Iz polarografa dobimo signal vzbujevalne napetosti, ki jo direktno uporabimo za absciso na X-Y-rialniku. Za ordinato risalnika uporabimo napetost na izhodu polarografa, ki je sorazmerna toku delovne elektrode, tako da znaša natanko 10.0 V, ko tok doseže nominalno vrednost območja.

	DC	DPP
radij kapljice (srednje velikosti)	0.45 mm	0.45 mm
napetostna strmina (scan rate)	10 $\text{mV/s}$	5.0 $\text{mV/s}$
pulzni interval	—	0.50 s
širina pulza	—	60 ms
višina pulza	—	50 mV
območje meritve toka	0.5 $\mu\text{A}$	2.0 $\mu\text{A}$
začetna napetost (vs. Ag/AgCl)	$-0.70\text{ V}$	$-0.70\text{ V}$
končna napetost (vs. Ag/AgCl)	$+0.15\text{ V}$	$+0.15\text{ V}$
trajanje elektrolize	120 s	120 s
umirjanje raztopine	30 s	30 s
občutljivost risalnika na ordinati	0.50 $\text{V/cm}$	0.50 $\text{V/cm}$
občutljivost risalnika na abscisi	50.0 $\text{mV/cm}$	50.0 $\text{mV/cm}$
ploščina vrha nad osnovnico	7.785 $\text{cm}^2$	8.782 $\text{cm}^2$



Zgornja izseka iz tokovno-napetostnih krivulj prikazujeta vrhova za svinec na centimetrski mreži. Vrh na levi je posnet v režimu navadne ASP (DC), desni pa v režimu diferencialne pulzne ASP (DPP).

- Izračunaj množino svinca, ki se je izločil med elektrolizo in se pri ASP iz kapljice ponovno sprostil v raztopino.
- Kolikšen delež svinca v celici se je med elektrolizo reduciral in raztopil v viseči živosrebropvi kapljici?
- Navedite možne razloge, zaradi katerih je vrh na levem diagramu (DC) veliko bolj asimetričen od vrha na desni (DPP), kakor tudi dejstvo, da se tok ne začne vzpenjati pri enakem potencialu.

REŠITEV na str. 57

27. Z ASP določuješ svinec v vodi po enakem postopku, kot pri vaji, in sicer v DC načinu. Za analizo vzameš 5.0 mL pitne vode in iz poteka tokovno napetostne krivulje izračunaš, da ploščina pod vrhom ustreza naboju  $9.65 \cdot 10^{-7}$  As. Izračunaj, koliko  $\mu\text{g}$  svinca vsebuje 1 liter vode, če elektroliziramo na stacionarni živosrebropvi kapljici pri  $-0.75$  V vs. NKE le 0.3% od celotne množine svinčevih ionov v raztopini.

REŠITEV na str. 60

28. Elektronski prehod  $n \rightarrow \pi^*(T_1)$  pri formaldehidu opazimo pri 397 nm, prehod  $n \rightarrow \pi^*(S_1)$  pa pri 355 nm. Kolikšna je razlika energij med stanjema  $S_1$  in  $T_1$  pri formaldehidu v kJ/mol?

REŠITEV na str. 61

29. Pri atomski absorpciji se odločimo za meritev toka na fotopomnoževalki. Uporabimo Cu katodo, monokromator pa nastavimo na valovno dolžino 324.8 nm in dobimo pri primerni ojačitvi tok 1 mA. V plamenski razpršilec nato uvajamo raztopino bakrovih ionov neznane koncentracije in izmerimo tok 120  $\mu\text{A}$ . Nato raztopino razredčimo v razmerju 1:1, jo uvajamo ter dobimo tok 240  $\mu\text{A}$ . Na osnovi izpeljave odgovori, ali smo v linearnem območju Beer–Lambertovega zakona.

REŠITEV na str. 62

30. Pri študiju raztopine z znano absorbanco smo na danem spektrofotometru ugotovili, da — kljub skrbni izdelavi instrumenta — pri valovni dolžini 450 nm 0.4% nominalnega svetlobnega toka pripotuje do detektorja s stresanjem po notranjih optičnih poteh mimo raztopine v kivetu (nominalni tok je tisti, ki preide kiveto s slepim vzorcem).

- Za neko zelo koncentrirano raztopino smo na tem instrumentu izmerili navidezno transmitanco  $T' = 5.60\%$ . Kolikšna je navidezna absorbanca  $A'$  in kolikšna dejanska absorbanca  $A$  raztopine?
- Kolikšno relativno napako v koncentraciji zagrešimo, če uporabimo navidezno absorbanco  $A'$  brez ustrezne računske korekcije?

REŠITEV na str. 63

31. Pri razvijanju metode za določanje sledov prostih svinčevih  $\text{Pb}^{2+}$  ionov v vodah onesnaženih z muljem se odločimo za ekstrakcijo z metil izobutil ketonom (MIBK), ki mu dodamo kompleksant amonijev 1–pirolidinkarboditioat (APCD). Ekstrakt uvajamo direktno v plamen zrak/etin in merimo atomsko absorpcijo pri 283.3 nm. 500 mL vzorca dvakrat ekstrahiramo s po 10 mL organske faze, vendar obeh ekstraktov ne združimo, ampak vsakega posebej uporabimo za meritev. Za organsko fazo po prvi ekstrakciji dobimo transmitanco 0.9044, za tisto po drugi ekstrakciji pa 0.9900. Kolikšen je porazdelitveni koeficient porazdelitve svinčevih  $\text{Pb}^{2+}$  ionov med organsko in vodno fazo in kolikšen je polni izkoristek ekstrakcije (po dvakratni ekstrakciji)?

REŠITEV na str. 65

32. Po razklopu vzorca, ki vsebuje neznanu količino bakra, dobimo raztopino, ki ji z metodo plamenske absorpcijske spektroskopije pri  $\lambda = 324.8$  nm namerimo absorbanco 0.262. Nato 1.000 mL standarne raztopine, ki vsebuje 100 ppm ( $100.0 \mu\text{g/g} \approx 100.0 \mu\text{g/mL}$ ) bakrovih(II) ionov zmešamo s 95.0 mL raztopine vzorca in razredčimo do značke v 100–mililitrski bučki. Ta raztopina daje absorbanco 0.500. Izračunajte koncentracijo bakra v prvotni raztopini.

REŠITEV na str. 67

33. Pri plamenski atomskoabsorpcijski metodi smo izmerili, da raztopina s slepim vzorcem daje transmitanco  $T'_o$ . Izmerjene transmitance pri meritvah raztopine vzorcev, pa naj bodo  $T'_i$ . Izpelji enačbo, ki pove, kako se absorbanca  $A_i$  za vzorce  $V_i$  izraža z vrednostma absorbcanc  $A'_o$  in  $A'_i$ , ki zaporedoma ustrezata transmitancama  $T'_o$  in  $T'_i$ .

REŠITEV na str. 68



34. Vsebnost kofeina v vzorcu kave smo določali s HPLC po metodi standardnega dodatka. 5.0 mL kave smo v merilni bučki razredčili z destilirano vodo do 100 mL, raztopino injicirali v kromatograf in v kromatogramu dobili vrh za kofein pri 7.2 min s ploščino  $6.25 \cdot 10^6$ . Nato smo v 50 mL bučko odmerili 3.0 mL standardne raztopine kofeina s koncentracijo 1.0 mg/ml ter jo razredčili do oznake s prej razredčeno kavo. Kromatografski vrh za kofein po injiciranju te raztopine je imel ploščino  $13.82 \cdot 10^6$ . Izračunajte masno koncentracijo kofeina v kavi. Izračunajte, kolikšno relativno napako določitve vsebnosti kofeina ( $E_r$ ) zagrešimo s približnim izračunom, pri katerem štejemo, da smo dali v bučko 3 mg standarda — vendar polnih 50 mL razredčene kave.

REŠITEV na str. 69

35. Pri HPLC analizi je pretok mobilne faze skozi kromatografsko kolono 0.6 mL/min, dolžina optične poti v celici UV-detektorja je 0.5 cm. Ploščina kromatografskega vrha za kofein, ki jo izpiše Agilentova programska oprema za obdelavo HPLC kromatogramov, je 12 mAU mL (AU, okrajšava [angl.] absorbance unit — [slov.] absorbančna enota). Kolikšen volumen raztopine kofeina smo injicirali na kromatografsko kolono, če smo v kiveti z dolžino optične poti 1 cm izmerili absorbanco 0.75? Pri izračunu predpostavite, da vsa množina kofeina, ki jo injiciramo na kolono, pride do detektorja.

REŠITEV na str. 71

36. V medu določamo kloramfenikol z on-line predkoncentracijsko tehniko. 2.50 g medu v 250-mililitrski bučki raztopimo v prečiščeni vodi. Bučko dopolnimo do značke in raztopino prefiltriramo. 4.50 mL prefiltrirane raztopine predkoncentriramo na ekstrakcijski kolonici z reverzno fazo in ekstrakt injiciramo na analitsko kolono. Kromatografski vrh za kloramfenikol ima ploščino 7 500 000. Ploščina kromatografskega vrha pri direktnem injiciranju 20  $\mu$ L standardne raztopine kloramfenikola (50  $\mu$ g/mL) pa je 7 000 000. Izračunajte, kakšen volumen standardne raztopine morate dodati v 10-mililitrsko bučko, ki jo dopolnete z raztopino medu, da bo ploščina kromatografskega vrha za kloramfenikol še enkrat večja! Kolikšna je koncentracija kloramfenikola v medu?

REŠITEV na str. 72

37. Spojini A in B imata na 30 centimetrski HPLC koloni retencijska časa 16.40 min in 17.63 min. Spojina, ki se ne zadrži na koloni, ima retencijski čas  $t_R = 1.40$  min. Širini vrhov na osnovnici (bazni liniji) sta 1.11 min in 1.21 min. Izračunajte ločljivost in povprečno število teoretskih podov kolone ter višino teoretskega poda.

REŠITEV na str. 74

38. Po ekstrakciji v organsko fazo določimo 96% količine pesticida, ki se nahaja v vodi. Koliko znaša porazdelitveni koeficient za endosulfan, če ekstrahiramo 500 mL vode z 10.0 mL heksana?

REŠITEV na str. 75

39. Bromacil je obstojen vodotopni herbicid, ki še dolgo po uporabi prehaja v podtalnico. Pri obravnavi vodnega zajetja določamo koncentracijo bromacila v vodi s kapilarno plinsko kromatografijo ob uporabi detektorja na zajetje elektronov po naslednjem postopku: 200 mL alikvot vzorca vode trikrat ekstrahiramo s po 10 mL oktanol, nato te raztopine združimo in injiciramo 1  $\mu$ L združenega ekstrakta v injektor plinskega kromatografa. Za ploščino ustreznega vrha dobimo vrednost 3245. Drugemu alikvotu 200 mL vzorca vode dodamo 50  $\mu$ L raztopine standarda, ki vsebuje 2  $\mu$ g/mL bromacila in ga obdelamo po enakem postopku. Tokrat dobimo ploščino 5741.

a) Koliko najmanj in koliko največ bo znašal izkoristek ekstrakcije, če je porazdelitveni koeficient oktanol-voda,  $K_{ow} = 69 - 110$ ?

b) Kolikšna je koncentracija bromacila v vzorcu vode?

REŠITEV na str. 76

40. Pri analizi pesticidov s plinsko kromatografijo smo uporabljali kolono dimenzij  $12 \text{ m} \times 0.2 \text{ mm}$  n.p.  $\times 0.2 \mu\text{m}$  (n.p. = notranji premer). Nosilni plin je bil dušik s pretokom 1.0 mL/min. Temperatura se je po programu linearno spreminjala od 140–220 °C po 5 °C/min. Pri teh pogojih smo dobili naslednje retencijske čase: zrak 0.4 min, lindan 4.6 min, heptaklor 6.2 min. Izračunajte

a) retencijska faktorja  $k_i$  in retencijska volumna  $V_{Ri}$  za lindan in heptaklor;

b) pretok dušika, če bi znašal retencijski čas za zrak 0.7 min.

REŠITEV na str. 78



41. V vzorcu vode določamo vsebnost pesticida po naslednjem postopku: 250 mL vode ekstrahiramo z 10 mL heksana. V plinski kromatograf injiciramo 1  $\mu\text{L}$  tega heksana in na kromatogramu dobimo vrh s ploščino 2500. Z 10 mL heksana ekstrahiramo tudi 0.5 L vode, v kateri je 1.3 ppb pesticida in v plinski kromatograf injiciramo 1  $\mu\text{L}$  heksana. Na kromatogramu ima vrh ploščino 4100.

Umeritveno krivuljo opiše enačba: ploščina =  $62 \cdot m_{[\text{pg}]} + 270$ .

- a) Izračunaj izkoristek ekstrakcije za vzorec in za raztopino standarda.  
b) Izračunaj vsebnost pesticida v vzorcu vode.

REŠITEV na str. 79

42. Pri določevanju kloriranih pesticidov v vzorcih površinskih vod, vodo najprej potegnemo skozi kondicionirano kolonico za ekstrakcijo na trdni fazi, nato pa acetonski eluat v toku dušika izparimo do suhega. Netopni preostanek raztopimo v 200  $\mu\text{L}$  acetona ter 2  $\mu\text{L}$  injiciramo v injektor plinskega kromatografa. Na srečo je kromatogram, kot ga dobimo z detektorjem ECD praktično prazen, zanimiva sta zgolj vrha za heptaklor in aldrin, zato želimo preprosto izotermno ločbo pri 140 °C. Pri pretoku helija 13.2 mL/min dobimo retencijski čas 6.56 min za aldrin in 6.83 min za heptaklor, vrhova pa nista dobro ločena. Literaturni podatki za kolono so naslednji: dimenzije znašajo 30 m  $\times$  0.53 mm n.pr.  $\times$  0.83  $\mu\text{m}$ , višino teoretskega poda dobro aproksimira van Deemterjeva enačba  $H = A + B/u + Cu$ , kjer je  $u$  linearna hitrost, konstante pa znašajo  $A = -0.43 \text{ cm}$ ,  $B = 10.3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $C = 0.0052 \text{ s}$ . Izračunaj ločljivost  $R$  pri teh pogojih in na tej podlagi pojasni, ali sta vrhova dobro ločena. Koliko naj znaša pretok helija, da bo kolona delovala v optimalnem območju in kolikšna bi bila tedaj ločljivost  $R$  za ta dva vrhova, če smemo predpostaviti, da se bosta retencijska časa spremenila v obratnem sorazmerju s pretokom.

REŠITEV na str. 81

43. Kolikšno minimalno ločljivost masnega spektrometra potrebujemo, če želimo ločiti izobarni masi, ki ustrezata sestavi  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$  in  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_3$  z eksaktnima masama 250.152859 u in 250.081431 u?

REŠITEV na str. 84

44. Limonen ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ) določamo v kaši limononih olupkov po naslednjem postopku: 20.00 g homogenizirane kaše natehemo v bučo z mešalom, dodamo 1.000 mL standardne raztopine s  $^{13}\text{C}$  zaznamovanega limonena v metanolu s koncentracijo 10.00 mg/mL, bučo zapremo ter pričnemo z mešanjem. Po uravnoveženju vzamemo 1 ml atmosfere nad homogenizatom in jo vbrizgamo v injektor plinskega kromatografa. Ob eluciji limonena posnamemo masni spekter, ki ima med intenzitetama molekulskega vrha pri  $m/z = 136$  in tistega pri  $m/z = 137$  razmerje  $\alpha = I_{136}/I_{137} = 3.21$ . Izračunaj vsebnost limonena v kaši v odstotkih, če sta izotopska deleža naravnega ogljika  $X(^{12}\text{C}) = 0.9890$  in  $X(^{13}\text{C}) = 0.0110$ , naš standard pa je vseboval čisti limonen z izotopsko sestavo  $^{13}\text{C}\text{C}_9\text{H}_{16}$  (neoznačeni atomi imajo naravno izotopsko sestavo).

REŠITEV na str. 85

45. V naravi je razmerje izotopskih deležev vodika in devterija enako 6666. Kolikšni sta naravni razmerji  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{HDO}]$  in  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{D}_2\text{O}]$ ?

REŠITEV na str. 87

46. V masnem spektru dibromometana se molekulski ioni pojavijo pri  $m/z$  172, 174 in 176. Izračunaj razmerja med temi tremi vrhovi, če upoštevaš samo naravno izotopsko sestavo broma, ki ima dva stabilna izotopa in sicer  $^{79}\text{Br}$  z izotopskim deležem 50.69% in  $^{81}\text{Br}$  z izotopskim deležem 49.31%.

REŠITEV na str. 88

47. Naravni deleži žveplovih izotopov znašajo:

$m, u$	izotopski delež
31.9720727	95.018
32.9714635	0.750
33.9678628	4.215
35.967089	0.107

Pri direktnem uvajanju v masni spektrometer žveplo odpareva v molekulah  $\text{S}_8$ . Izračunaj kolikšen del vrha pri  $m/z$  256 je tisti pri 258!

REŠITEV na str. 89

48. Klorobromometan s komercialnim imenom *Halon 1011* se je do 1969 uporabljal kot polnitev gasilnih aparatov. V njegovem masnem spektru se molekulski ioni pojavijo pri  $m/z$  128, 130 in 132. Izračunaj razmerja med temi tremi vrhovi, če upoštevaš samo naravno izotopsko sestavo broma, ki ima dva stabilna izotopa in sicer  $^{79}\text{Br}$  z izotopskim deležem 50.69% in  $^{81}\text{Br}$  z izotopskim deležem 49.31%, in klora, ki ima tudi dva stabilna izotopa in sicer  $^{35}\text{Cl}$  z izotopskim deležem 75.77% in  $^{37}\text{Cl}$  z izotopskim deležem 24.23%.

REŠITEV na str. 90

49. 1 g vzorca zlitine in standard, ki je vseboval 10 mg zlata, smo obsevali in merili njuni aktivnosti pod enakimi pogoji. Izmerili smo aktivnost  $2000 \text{ min}^{-1}$  za standard in  $400 \text{ min}^{-1}$  za vzorec. Izračunaj utežni delež zlata v vzorcu.

REŠITEV na str. 91

50. Pri kateri *resnični hitrosti štetja* znašajo koincidenčne izgube natanko 50%, če je mrtvi čas števca  $150 \mu\text{s}/\text{imp}$ ?

REŠITEV na str. 92

51. Nekemu relativno kratkoživemu  $\beta$ -aktivnemu izotopu namerimo navidezno aktivnost 600 imp/min, počakamo en razpolovni čas in ponovno izmerimo navidezno aktivnost, tokrat 320 imp/min. Meritev traja le majhen del razpolovnega časa, karakteristike števca naj bodo konstante. Koliko znaša mrtvi čas števca?

REŠITEV na str. 93

52. Ozadje v laboratoriju smo merili 10 minut in našli 20 imp/min. Preiskovani vzorec daje pri danih pogojih hitrost štetja  $R = 2000 \text{ imp}/\text{min}$ . Koliko naj znaša celotno število prešteti impulzov  $N$  in koliko časa bomo morali meriti, če želimo, da bo pri intervalu zaupanja 95% (ki mu ustreza faktor  $z = 1.96$ ) relativna napaka pod 1%. Rezultat izrazi s pravilnim številom veljavnih mest.

REŠITEV na str. 94

53. Ozadje smo merili 10 minut in našli 20 imp/min. Kolikšna je minimalna relativna napaka za ozadje korigirane hitrosti štetja pri 90% intervalu zaupanja ( $z = 1.64$ ), če nam vzorec pod danimi pogoji daje hitrost štetja okoli 100 imp/min? Za hitrost štetja ob upoštevanju ozadja  $R' = R - R_o$  računamo relativno standardno deviacijo po formuli

$$(\sigma_{R'})_{\text{rel.}} = \frac{\sqrt{\frac{R}{t} + \frac{R_o}{t_o}}}{R - R_o},$$

kjer sta  $t$  in  $t_o$  časa merjenja vzorca ter ozadja,  $R$  in  $R_o$  pa ustrezni hitrosti štetja.

REŠITEV na str. 95

54. Naravni uran sestavljajo trije izotopi  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  in  $^{238}\text{U}$  v izotopskih deležih 0.0055%, 0.72% in 99.2745%. Dva izotopa sta stabilnejša, tretji pa nastaja iz  $^{238}\text{U}$  po razpadu alfa in je zato prisoten v naravnem uranu z stalnim izotopskim deležem. Njihovi razpolovni časi znašajo  $t_{1/2}(^{234}\text{U}) = 2.457 \cdot 10^5 \text{ let}$ ,  $t_{1/2}(^{235}\text{U}) = 703.8 \cdot 10^6 \text{ let}$ ,  $t_{1/2}(^{238}\text{U}) = 4.468 \cdot 10^9 \text{ let}$ . Izračunaj maso uranilovega acetata s formulo  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , katere polna aktivnost je  $100 \mu\text{Ci}$  ( $1 \text{ Ci} = 3.7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$ ). Pri tem zanemari morebitne prispevke ostalih elementov.

REŠITEV na str. 96

55. Pri določanju koncentracije živega srebra v vzorcu živalskega tkiva smo ga 0.800 gramov tri dni obsevali v pretoku termičnih nevtronov  $10^{12} \text{ nevtronov cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Hkrati smo pod enakimi pogoji obsevali standardno raztopino, ki je vsebovala  $0.120 \mu\text{g Hg}$  kot  $\text{HgCl}_2$ . Po končanem obsevanju smo vzorcu in standardu dodali po  $20.0 \text{ mg Hg}$  kot  $\text{HgCl}_2$ , čemur je sledil razklop v mešanici dušikove in žveplove kisline — ob skrbni pozornosti, da bi pri razklopu ne prišlo do izgub živega srebra zaradi izhlapevanja. Nato smo dodali klorovodikovo kislino in predestilirali nastali  $\text{HgCl}_2$  iz reakcijske zmesi. Živo srebro iz obeh destilatov smo elektrolitsko izločili na elektrodah iz tankih zlatih listov, kar je povzročilo povečanje njihove mase, in sicer za  $18.4 \text{ mg}$  v primeru vzorca in  $17.9 \text{ mg}$  za standard. Končno smo izmerili aktivnost gama, ki izhaja iz  $^{197}\text{Hg}$ , nastalega z nevtronsko aktivacijo. Tako smo namerili hitrost štetja  $850 \text{ min}^{-1}$  za vzorec in pri enakih pogojih  $1120 \text{ min}^{-1}$  za standard. Izračunajte, koliko ppm Hg je v vzorcu.

REŠITEV na str. 98

56. Litru morske vode dodamo 1 mL raztopine  $^{99m}\text{Tc}$  z aktivnostjo  $1 \cdot 10^6$  Bq in po 24 urah merimo aktivnost gama filtriranega alikvota. Za 1 mL filtrata dobimo pri 20.0-odstotnem izkoristku detektorja 1500 impulzov v 2 minutah, medtem ko znaša ozadje pri istih pogojih štetja 10 imp/min. Izračunaj in zapiši, ali lahko sklepamo na adsorpcijo izotopa na makromolekularne delce oziroma stene posode, če je razpolovni čas  $^{99m}\text{Tc}$ ,  $t_{1/2, \text{Tc}-99m} = 6.0058$  ure.

REŠITEV na str. 100

57. Meritev žarkov beta z Geiger–Müllerjevim števcem, ki ima mrtvi čas 1.5 ms, smo opravljali 6 min in dobili navidezno hitrost štetja  $720 \text{ min}^{-1}$ . Kolikšna je resnična hitrost štetja in kolikšen del standardne deviacije navidezne hitrosti štetja znaša popravek  $\delta = R - r$ , če je ozadje zanemarljivo?

REŠITEV na str. 102

58. Psičku bi radi izmerili volumen krvi, zato mu v žilo injiciramo 1.0 mL fiziološke raztopine pripravljeno iz vode obogatene z  $^{15}\text{O}$ , ki je sevalec  $\beta^+$  z razpolovnim časom  $t_{1/2, \text{O}-15} = 2.0$  min, in torej vsebuje nekaj  $\text{H}_2^{15}\text{O}$ . Po približno dvajsetih minutah lažjih telesnih aktivnosti, ko se je tekočina v ožilju dodobra premešala, odvezamo iz žile 2.0 mL krvi, odmerimo 1.0 mL v kiveto in 3 min merimo aktivnost gama, pri čemer naštejemo 1043 pulzov. Natanko 10.0 min po startu meritve krvi začnemo meriti tudi 1.0-mililitrski alikvot uporabljene fiziološke raztopine na istem aparatu in v 1.0 min naštejemo 9830 pulzov. Treba je upoštevati, da se aktivnost med meritvijo, katere trajanje je reda velikosti razpolovnega časa  $^{15}\text{O}$ , bistveno spremeni. Kolikšen je volumen krvi našega psička?

REŠITEV na str. 103

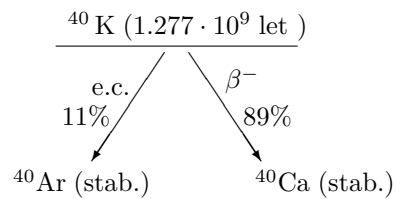
59. Določamo zračne koncentracije platinskih kovin, ki izhajajo iz katalitskih izgorevalnikov motornih vozil. V ta namen 24 ur zajemamo mestni zrak z vzorčevalnikom s pretokom  $1.13 \text{ m}^3/\text{min}$ , ki ima filter iz steklenih vlaken, na katerem se zadržijo trdni delci velikosti do  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ). Izpostavljeni filter velikosti  $20 \times 25$  cm razrežemo v trakove  $20 \times 2.5$  cm in nato vsakega posebej analiziramo. Pri določitvi osmija dodamo 0.25 pg čistega izotopa  $^{190}\text{Os}$ . Nato pripravimo boraksovo talino filtra skupaj z elementarnima nikljem in žveplom. Iz te taline dobimo platinske kovine po obdelavi s konc. HCl kot netopni preostanek, ki ga prenesemo v teflonsko vialo in jo pri povišani temperaturi zaprto obdelujemo z nekaj koncentrirane  $\text{HNO}_3$ . Ohlajeno raztopino preprihavamo z argonom, s katerim se hlapni  $\text{OsO}_4$  prenese v ICP-MS. Izračunaj povprečno koncentracijo osmija v kubičnem metru zraka, če smo izmerili razmerje intenzitet ionov  $I(^{190}\text{Os})/I(^{186}\text{Os}) = 20.4$  in sta v naravnem osmiju izotopska deleža izotopov  $^{186}\text{Os}$  in  $^{190}\text{Os}$  zaporedoma 1.58% in 26.4%, utežni delež izotopa  $^{190}\text{Os}$  pa znaša 0.2622.

REŠITEV na str. 105

60. Vzorcju mešanice  $^{239}\text{Pu}$  in  $^{240}\text{Pu}$ , ki tehta 0.125 mg, določimo aktivnost 725 kBq. Izračunajte utežno razmerje obeh izotopov v mešanici ob naslednjih podatkih za nuklide:  $t_{1/2, \text{Pu}-239} = 24110$  let,  $M_{\text{Pu}-239} = 239.0521 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $t_{1/2, \text{Pu}-240} = 6564$  let,  $M_{\text{Pu}-240} = 240.0538 \text{ g mol}^{-1}$ .

REŠITEV na str. 107

61. V naravnem kaliju je vedno tudi 0.0117%  $^{40}\text{K}$  z razpolovnim časom  $1.277 \cdot 10^9$  let, katerega razpadna shema izgleda takole:

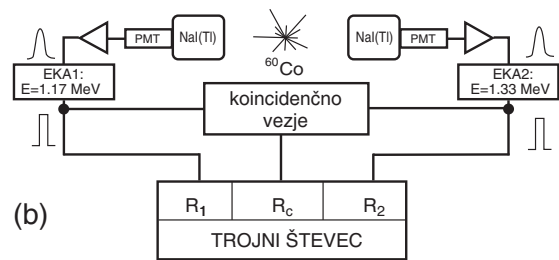
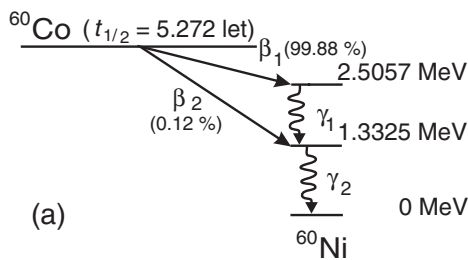


Kolikšen bo volumen radiogenega  $^{40}\text{Ar}$  pri standardnih pogojih ( $0^\circ\text{C}$ , 100.0 kPa; molni volumen pri STP: 22.711 L/mol) dobljen iz 4.85 g vulkanskega stekla, ki vsebuje 1.38% kalija, če je bila steklena talina pred 570 000 leti poslednjič ogreta do temperature, ko je izgubila vse pline? Koliko atomov radiogenega  $^{40}\text{Ca}$  je tudi nastalo v tem času?

REŠITEV na str. 109

62. Etalon z nuklidom  $^{60}\text{Co}$ , ki ima razpadno shemo na sliki (a), želimo kalibrirati s koincidenčno metodo gama–gama ( $\gamma, \gamma$ ), katere poenostavljena shema je na sliki (b). Enokanalna analizatorja (EKA) prepustita kvadratni pulz ob nastopu pulza pripadajočih energij 1.17 MeV (EKA1) oziroma 1.33 MeV (EKA2). Dogodka izsevanja dveh fotonov iz  $^{60}\text{Co}$  sta časovno korelirana, saj prehodu  $\beta_1$  sledita praktično v istem hipu. Kotno pa sta neodvisna, tako da je verjetnost, da bo koincidenčno vezje prepustilo pulz, sorazmerna

produktu kumulativnih izkoristkov prvega ( $\eta_1$ ) in drugega ( $\eta_2$ ) detektorskega sistema. Za hitrost štetja potem velja  $R_c = \eta_1 \eta_2 A$ , kjer z  $A$  zapišemo absolutno aktivnost etalona. Pri meritvi, ki je trajala natanko 60 minut smo dobili naslednje vrednosti na trojnem števcu:  $R_1 = 26618 \text{ min}^{-1}$ ,  $R_2 = 31109 \text{ min}^{-1}$  in  $R_c = 373 \text{ min}^{-1}$ . Za etalon  $^{60}\text{Co}$  izračunajte absolutno aktivnost in njen relativni standardni odklon ter kumulativna izkoristka  $\eta_1$  in  $\eta_2$  za prvi in drugi detektor. Aktivnost izrazite z  $\mu\text{Ci}$ , pri bilancah pa upoštevajte tudi parazitski prispevek k  $R_2$ , ki izhaja iz prehoda  $\beta_2$ .



REŠITEV na str. 111

63. Edini naravni izotop mangana je  $^{55}\text{Mn}$  z aktivacijskim presekom  $13.3 \text{ barna}$  ( $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ ). Pri aktivaciji s termičnimi nevtroni nastane  $^{56}\text{Mn}$ , katerega aktivnost se po  $2.58 \text{ h}$  zmanjša za polovico.
- Izračunaj, kolikšna bo specifična aktivnost mangana ( $\text{v min}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ) polovico razpolovnega časa po obsevanju, če je trajalo obsevanje šest razpolovnih časov  $^{56}\text{Mn}$ , pretok nevtronov pa je bil  $5.00 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .
  - Izračunaj, kolikšna bo relativna standardna deviacija hitrosti štetja  $R$  v  $\text{min}^{-1}$  v merilniku z izkoristkom  $12\%$ , če smo  $3$  minute merili aktivnost vzorca, v katerem je bilo  $1.00 \cdot 10^{-11} \text{ g}$  mangana — obsevanega pod pogoji iz točke (a), pri čemer merjenje kot prej začnemo natanko pol razpolovnega časa po koncu obsevanja.

REŠITEV na str. 113

64. Pri določevanju kobalta v jeklu raztopimo  $1.37 \text{ g}$  vzorca jekla v kislini, dodamo  $2.00 \text{ mL}$  standardne raztopine kobalta koncentracije  $2.00 \text{ mg/mL}$  in zaznamovane s  $^{60}\text{Co}$ . Elektrolizo s kontroliranim potencialom opravimo v ustrezni kopeli ločeno z raztopino čistega standarda in z raztopino vzorca s standardom. V primeru čistega standarda se izloči  $1.05 \text{ mg}$  čistega Co, ki mu namerimo hitrost štetja  $R = 15000 \text{ min}^{-1}$ ; iz raztopine vzorca + standarda pa se izloči  $0.625 \text{ mg}$  Co, ki mu določimo hitrost štetja  $R = 2750 \text{ min}^{-1}$ . Nobena od elektroliz ni potekla do konca in izkoristek elektroliznega nanosa ni znan. Izračunaj procent kobalta v vzorcu jekla.

REŠITEV na str. 115

65. Tako prazeodimijev izotop  $^{143}\text{Pr}$  ( $t_{1/2} = 13.57 \text{ dni}$ ) kot tudi fosforjev izotop  $^{32}\text{P}$  ( $t_{1/2} = 14.262 \text{ dni}$ ) sta čista  $\beta$ -sevalca, ki sta uporabna v medicini. Kolikšno je bilo njuno začetno molsko razmerje v v vzorcu, pri katerem smo pri takojšnji meritvi z GM-števcem namerili hitrost štetja  $16583 \text{ min}^{-1}$ , pri meritvi, ki smo jo ponovili pod enakimi pogoji po natanko  $10.0$  dneh, pa  $9990 \text{ min}^{-1}$ ?

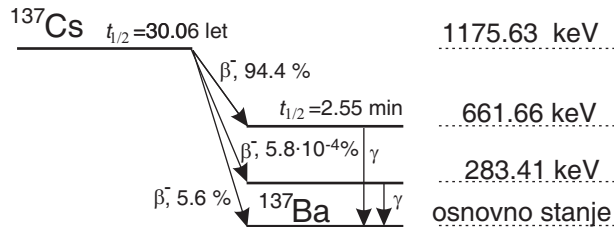
REŠITEV na str. 117

66. Aleksander Litvinenko se je 1. novembra 2006 sestal z nekaj kolegi v Pine Baru hotela Mayfair Millenium in v restavraciji Iitsu Sushi v Picadillyju v Londonu. Najverjetneje je bil že v baru zastrupljen, saj mu je zvečer postalo slabo in si ni več opomogel. Zvečer 23. novembra je Litvinenko umrl le nekaj ur potem, ko je ekipi agencije Atomic Weapon Establishment iz Abermastona uspelo dokazati, da gre za zastrupitev s  $^{210}\text{Po}$ . To je nuklid z razpolovnim časom  $t_{1/2} = 139.376 \text{ dni}$ , ki skoraj izključno seva delce alfa,  $0.00121\%$  razpadov pa daje žarek gama z energijo  $803.10 \text{ keV}$ . Prepostavimo, da je nesrečnik zaužil  $1 \mu\text{g}$   $^{210}\text{Po}$ . Polonij so določili v urinu, ki naj bi ga zbirali od 20. novembra zvečer do 21. novembra zvečer. Iz študij je znano, da se kumulativni delež  $\vartheta$  zaužitega polonija izloča z urinom po enačbi  $\vartheta = 0.014[1 - \exp(-t \cdot 0.0547 \text{ dan}^{-1})]$ , kjer s  $t$  označimo čas po zaužitju.

- Izračunaj absolutno aktivnost  $^{210}\text{Po}$  v odvzetem urinu v Bq po 20 dnevih.
- Kolikšno maksimalno hitrost štetja je pričakovati po 20 dnevih, če bi na vrtinskem kristalu NaI(Tl) merili žarke gama ob predpostavki, da je izkoristek štetja  $30\%$ ?

REŠITEV na str. 118

67. Na POP TV je bila 21.06.2007 oddaja Trenja, kjer je Zmago Jelinčič Plemeniti v časovni sekvenci 70:23-70:35 izjavil: "Jaz sem prinesel v Državni zbor dokumente o tem, da se v Sloveniji nahaja 40 kg radioaktivnega cezija... in še drugi radioaktivni elementi." Zanimarimo 'druge radioaktivne elemente', predpostavimo, da je cezij kar čisti, monoizotopni  $^{137}\text{Cs}$  v obliki klorida, in se v mislih poigrajmo z naslednjim scenarijem. Vzemimo, da zlobni *Tsir Oret* ukrade teh 40 kg čistega  $^{137}\text{CsCl}$  in ga vrže v Bohinjsko jezero, za katerega štejemo, da vsebuje 100 milijonov kubičnih metrov vode. Vodo povsem premešamo, vzamemo 10 mL in merimo aktivnost gama na merilniku s kristalom NaI(Tl), ki ima pri dani geometriji absolutni izkoristek 2%. Razpadna shema  $^{137}\text{Cs}$  je na spodnji skici.



- Navedite energijo fotonov, ki ustreza fotovrhu v spektru gama, kjer bomo šteli impulze.
- Izračunajte število impulzov v 20 minutah, ki jih bomo namerili nad ozadjem, če predpostavimo, da ozadje ustreza številu impulzov pri referenčni vodi iz istega vira, preden je zlobni *Tsir Oret* izvršil svoje gnusno dejanje. Upoštevajte, da 9.97% teh fotonov ponikne pri interni konverziji.
- Skicirajte graf porazdelitve energij žarkov  $\beta^-$  in navedite, kolikšna je maksimalna energija žarkov  $\beta^-$ .

REŠITEV na str. 120

68. V dve identični zaporedno zvezani elektrolitski celici s srebrno anodo in platinsko katodo damo 1.00 mL raztopine, ki vsebuje  $4.3 \cdot 10^{-2}$  mg KI označenega z  $^{131}\text{I}$  (emitor beta z razpolovno dobo 8.1 dni). V obe celici dodamo po 5.0 mL acetatnega pufru, v eno pa še 5.0 mL raztopine jodida neznane koncentracije. Po elektrolizi, pri kateri se pretoči podstehiometrična količina naboja, odstranimo elektrode in določimo njihovo aktivnost beta. Izračunaj koncentracijo jodida v  $\mu\text{g/ml}$  v preiskovani raztopini, če smo našli pri elektrodi iz celice, kjer je bil le standard, 6720 imp/min, pri tisti z dodanim vzorcem pa 4940 imp/min. Hitrost štetja je že korigirana za ozadje.

REŠITEV na str. 122

69. Tritij ( $^3\text{H}$ ,  $t_{1/2} = 12.3$  let) nastaja v atmosferi pod vplivom kozmičnih žarkov, kar vzdržuje njegovo ravnotežno koncentracijo v atmosferskih in površinskih vodah kot HTO. Običajno izražamo koncentracijo tritija v takoimenovanih tritijevih enotah, TU (*angl.* Tritium Unit), kjer 1 TU ustreza enemu atomu  $^3\text{H}$  na  $10^{18}$  atomov H. Vemo, da *obrodile so trte vince nam sladko* v dobi pred testi termonuklearnega orožja, ko je bila na območju rastišča ravnotežna vrednost 1.3 TU. Aktivnost  $^3\text{H}$  merimo z metodo tekočega scintilatorja in sicer štejemo natanko 7 dni v napravi s polnim izkoristkom 12.0%; ozadja pri računanju ne upoštevamo.

- Izračunajte starost vina, če smo izmerili za aktualno razmerje  $^3\text{H}/^1\text{H}$  vrednost  $4.64 \cdot 10^{-20}$ .
- Koliko vina potrebujemo za meritev, da je relativna standardna deviacija števila impulzov pod 2%, če računamo, da je vodik v vinu tako v vodi, kot tudi organski snovi, in štejemo, da je 100 g vina ekvivalentno 90 g čiste vode.

REŠITEV na str. 124

70. V ECD detektorju (detektor na zajetje elektronov) za plinski kromatograf je na nosilcu nanešeno  $267 \mu\text{g}$   $^{63}\text{Ni}$  (razpolovni čas,  $\tau_{1/2} = 101.1$  let), ki je emitor žarkov beta z maksimalno kinetično energijo 65.87 keV in srednjo kinetično energijo 17 keV. Nosilni plin je dušik, v katerem se za tvorbo ionskega para v povprečju porabi 35 eV.

- Izračunajte maksimalni električni tok na kolektorski elektrodi detektorja, če predpostavite, da je 90% žarkov beta na voljo za ionizacijo nosilnega plina.
- Izračunajte, za koliko se zmanjša kolektorski tok, če prehaja skozi detektor v nosilnem plinu še  $5 \text{ fg s}^{-1}$  lindana,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ ,  $M_{\text{lindan}} = 290.83 \text{ g/mol}$ , in je 60% molekul zajelo po en elektron.

REŠITEV na str. 126

## 1

Fluorid določujemo z ISE po metodi standardnega dodatka: v celico odpipetiramo 20.0 mL vzorca, dodamo 10 mL pufru in izmerimo med elektrodama napetost 50 mV. Nato dodamo raztopini v celici 5.00 mL  $1.00 \cdot 10^{-2}$  M fluorida in ponovno izmerimo napetost, ki je sedaj  $-10.0$  mV. Predpostavi aditivnost volumnov ter izpelji formulo za izračun neznane koncentracije in po njej izračunaj koncentracijo fluorida v vzorcu, če je temperatura raztopin 298 K.

$$\begin{aligned} V_o &= 20.0 \text{ mL} \\ V_1 &= 10.0 \text{ mL} \\ E_1 &= 50 \text{ mV} \\ V_s &= 5.00 \text{ mL} \\ C_s &= 1.00 \cdot 10^{-2} \text{ M} \\ E_2 &= -10 \text{ mV} \\ V &= V_o + V \\ V' &= V + V_s \\ \hline C &=? \end{aligned}$$

## Rešitev

Zapišemo najprej Nernstovi enačbi za začetno in končno koncentracijo  $C_1$  in  $C_2$

$$\begin{aligned} E_1 &= E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln C_1, \\ E_2 &= E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln C_2. \end{aligned}$$

Enačbi odštejemo in izrazimo kvocient  $C_2/C_1 = \mathcal{A}$

$$\begin{aligned} E_1 - E_2 &= \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_2}{C_1}, \\ \frac{(E_1 - E_2)zF}{RT} &= \ln \frac{C_2}{C_1}, \\ \frac{C_2}{C_1} &= \exp \frac{(E_1 - E_2)zF}{RT} = \mathcal{A}. \end{aligned}$$

Zadnjo enačo bo izpišemo in vstavimo izraze za koncentracijo.

$$\begin{aligned} C_2 &= C_1 \mathcal{A}, \\ \frac{CV_o + C_s V_s}{V'} &= \mathcal{A} \frac{CV_o}{V} \quad \left| \cdot VV' \right. \\ CV_o V + C_s V_s V &= \mathcal{A} C V_o V', \\ C(AV_o V' - V_o V) &= C_s V_s V, \\ C &= \frac{C_s V_s V}{AV_o V' - V_o V}. \end{aligned}$$

V zadnji enačbi še zamenjamo  $V$ ,  $V'$  in  $\mathcal{A}$  z izrazi, za katere smo jih vpeljal, in dobimo

$$C = \frac{C_s V_s (V_o + V_1)}{\exp \left( \frac{(E_1 - E_2)zF}{RT} \right) V_o (V_o + V_1 + V_s) - V_o (V_o + V_1)}$$

Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned} C &= \frac{1.00 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot 5.00 \text{ mL} (20.0 \text{ mL} + 10.0 \text{ mL})}{\exp \left( \frac{(0.050 \text{ V} + 0.010 \text{ V}) \cdot 1.96487 \text{ As mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} \right) 20.0 \text{ mL} (20.0 \text{ mL} + 10.0 \text{ mL} + 5.00 \text{ mL}) - 20.0 \text{ mL} (20.0 \text{ mL} + 10.0 \text{ mL})}, \\ C &= 2.258163 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \\ C &= \underline{2.26 \cdot 10^{-4} \text{ M}}, \\ C &= 4.290059 \mu\text{g/mL}, \\ C &= \underline{4.29 \mu\text{g/mL}}. \end{aligned}$$

## 2

Vodo v mestu M... fluorirajo, tako da vsebuje priporočeno koncentracijo fluoridnih ionov  $1.00 \pm 0.05 \text{ mg/L}$ . Zanemari izraženo negotovost in izračunaj, kolikšna je koncentracija fluorida v vzorcu vode vaškega zajetja, če daje fluoridna elektroda z idealno *Nernstovo* karakteristiko pri  $25^\circ\text{C}$  za  $40.0 \text{ mV}$  višji potencial, kot ga dobimo pri vzorcu fluorirane mestne vode.

$$C_o = 1.00 \text{ mg/L}$$

$$\Delta E = 40.0 \text{ mV}$$

$$M_F = 18.998 \text{ g mol}^{-1}$$

$$T = 25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$$

$$F = 96487 \text{ As mol}^{-1}$$

$$R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C = ?$$

### Rešitev

Napišemo *Nernstovi* enačbi za mestno, fluorirano vodo s koncentracijo fluorida  $C_o$  in tisto iz podeželskega zajetja in koncentracijo  $C$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln C,$$

$$E_o = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln C_o.$$

Enačbi odštejemo, izrazimo koncentracijo  $C$  in jo izračunamo

$$E - E_o = -\frac{RT}{F} \ln \frac{C}{C_o},$$

$$-(E - E_o) \frac{F}{RT} = \ln \frac{C}{C_o},$$

$$\exp\left(- (E - E_o) \frac{F}{RT}\right) = \frac{C}{C_o},$$

$$C = C_o \exp\left(- (E - E_o) \frac{F}{RT}\right),$$

$$C = 1.0 \text{ mg L}^{-1} \exp\left(\frac{-0.040 \text{ V} \cdot 96487 \text{ As mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}\right),$$

$$C = 1.0 \text{ mg L}^{-1} \cdot 0.21079,$$

$$C = \underline{\underline{0.211 \text{ mg L}^{-1}}},$$

$$C = \underline{\underline{1.11 \cdot 10^{-5} \text{ M}}}.$$



## 3

Mnogo zobnih past vsebuje fluorid, ki ga želimo določiti s fluoridno ionoselektivno elektrodo. V polietilensko čašo natehtamo 5.00 g paste, ki jo med mešanjem raztopimo v 10-odstotnem pufru TISAB (*angl.* Total ionic strength adjustment buffer). Suspenzijo z raztopino pufra kvantitativno speremo v 100-mililitrsko merilno bučko, ki jo nato postavimo za 5 minut v ultrazvočno kopel. Dopolnimo do značke, premešamo in prelijemo v polietilensko posodo, v kateri raztopino pustimo, da se netopne sestavine posedejo. 20.0 mililitrov bistre raztopine odpipetiramo v suho celico in merimo napetost s kombinirano fluoridno ionoselektivno elektrodo s preverjeno strmino  $s = -59.00$  mV/dekado, pri čemer dobimo  $-38.80$  mV. Nato v celico dodamo 5 mL standardne raztopine 0.100 M raztopine fluorida v 10-procentnem pufru TISAB. Tokrat dobimo  $-90.90$  mV. Izračunajte masni delež fluorida v zobni pasti.

$$\begin{aligned}
 m_o &= 5.00 \text{ g} \\
 V_o &= 100.0 \text{ mL} \\
 V_1 &= 20.0 \text{ mL} \\
 E &= -38.80 \text{ mV} \\
 E_1 &= -90.90 \text{ mV} \\
 M_F &= 18.998 \text{ g mol}^{-1} \\
 s &= -59 \text{ mV/dekado} \\
 V_s &= 5.00 \text{ mL} \\
 C_s &= 0.100 \text{ M} \\
 \hline
 \omega &=?
 \end{aligned}$$

## Rešitev

Napišemo Nernstovi enačbi za ratopino s koncentracijo fluorida  $C$  in tisto iz tisto z dodanim standardom  $C_1$  v obliki

$$\begin{aligned}
 E_1 &= E^\circ + s \lg C_1, \\
 E &= E^\circ + s \lg C.
 \end{aligned}$$

Enačbi odštejemo, izrazimo koncentracijo  $C$  in jo izračunamo

$$\begin{aligned}
 E_1 - E &= s \lg \frac{C_1}{C}, \\
 \frac{(E_1 - E)}{s} &= \lg \frac{C_1}{C}, \\
 \frac{C_1}{C} &= 10^{(E_1 - E)/s}.
 \end{aligned}$$

Vpeljemo  $\mathcal{A} = C_1/C$  in to vstavimo v izraz za koncentracijo  $C_1$

$$\mathcal{A} = \frac{C_1}{C} = 10^{(E_1 - E)/s}$$

in to lahko tudi izračunamo

$$\begin{aligned}
 \mathcal{A} &= 10^{(-90.90 + 38.80 \text{ mV}) / -59.00 \text{ mV}}, \\
 \mathcal{A} &= \underline{7.639252}.
 \end{aligned}$$

Nadaljujemo

$$\begin{aligned}
 C_1 &= \frac{CV_1 + C_s V_s}{V_1 + V_s}, \\
 \mathcal{A}(V_1 + V_s) &= CV_1 + C_s V_s, \\
 C[\mathcal{A}(V_1 + V_s) - V_1] &= C_s V_s, \\
 C &= \frac{C_s V_s}{\mathcal{A}(V_1 + V_s) - V_1}.
 \end{aligned}$$

Vstavimo še vrednosti, da dobimo vmesni rezultat

$$\begin{aligned}
 C &= \frac{C_s V_s}{\mathcal{A}(V_1 + V_s) - V_1}, \\
 C &= \frac{0.100 \text{ M} \cdot 5.00 \text{ mL}}{7.639252(20.0 \text{ mL} + 5.00 \text{ mL}) - 20.0 \text{ mL}} \\
 C &= \underline{0.002924296 \text{ M}}
 \end{aligned}$$

Upoštevajmo, da je masa  $m$  fluorida v bučki

$$m = M_F C V_o.$$

potem dobimo delež fluorida v zobni pasti  $\omega$  takole

$$\begin{aligned}\omega &= \frac{m}{m_o}, \\ \omega &= \frac{M_F C V_o.}{m_o}, \\ \omega &= \frac{18.998 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0.002924296 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0.100 \text{ L}}{5.00g}, \\ \omega &= 0.001111139, \\ \omega &= \underline{\underline{0.001111}}.\end{aligned}$$

## 4

Določamo koncentracijo fluorida v otroški mesni kašici, ki po deklaraciji vsebuje 35% strojno razkoščičenega piščančjega mesa. Vzorec 1.500 g kašice dodobra pregnemo z 2 mL 0.2M.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in vstavimo v donorski — zunanji del anularnega vzorčevalnika, na sredini katerega je okrogli akceptorski razdelek, kjer je 1.00 mL 0.1M NaOH. Vzorčevalnik zgoraj zatesnimo, tako da hlapi ne izhajajo, akceptorski in donorski razdelek pa si delita atmosfero. HF iz nakisane kaše prehaja v raztopino baze. Po 24 urah kvantitativno prenesemo akceptorsko raztopino v 10–mililitrsko merilno bučko in dopolnimo s fosfatnim pufrom do značke. Raztopino prenesemo v plastično posodico in vanjo potopimo kombinirano fluoridno elektrodo. Po petih minutah odčitamo napetost 150.0 mV. Kolikšna je koncentracija fluorida v piščančjem mesu ob predpostavki, da izhaja ves fluorid iz njega, če smo  $1.00 \cdot 10^{-4}$ –molarnemu standardu (v enakem fosfatnem purfu) namerili napetost 47.00 mV in je strmina elektrode  $-59.00$  mV na dekada?

$$\begin{aligned}
 m &= 1.500 \text{ g} \\
 \omega_o &= 0.35 \\
 V &= 10.00 \text{ mL} \\
 E &= 150.0 \text{ mV} \\
 C_s &= 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\
 E_s &= 47.00 \text{ mV} \\
 M_F &= 18.998 \text{ g mol}^{-1} \\
 s &= -59.00 \text{ mV} \\
 \omega &=?
 \end{aligned}$$

**Rešitev**

Napetosti kombinirane fluoridne elektrode za našo raztopino in za standardno raztopino napišemo

$$\begin{aligned}
 E &= E' + s \lg C, \\
 E_s &= E' + s \lg C_s.
 \end{aligned}$$

Enačbi odštejemo, preuredimo

$$\begin{aligned}
 E - E_s &= s \lg \frac{C}{C_s}, \\
 \lg \frac{C}{C_s} &= \frac{E - E_s}{s}.
 \end{aligned}$$

Obrnemo še logaritem in izrazimo  $C$

$$\begin{aligned}
 \frac{C}{C_s} &= 10^{(E-E_s)/s}, \\
 C &= C_s 10^{(E-E_s)/s}, \\
 C &= 1 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot 10^{(150 \text{ mV} - 47 \text{ mV}) / -59 \text{ mV}}, \\
 C &= \underline{1.795714 \cdot 10^{-6} \text{ M}}.
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Nato pa izračunamo še delež v piščančjem mesu in upoštevamo enačbo (4.1)

$$\begin{aligned}\omega &= \frac{CVM_{\text{F}}}{m\omega_{\circ}}, \\ \omega &= \frac{C_{\text{s}}10^{(E-E_{\text{s}})/s}VM_{\text{F}}}{m\omega_{\circ}}, \\ \omega &= \frac{1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \cdot 10^{(150 \text{ mV} - 47 \text{ mV}) / -59 \text{ mV}} \cdot 0.01 \text{ L} \cdot 18.998 \text{ g mol}^{-1}}{0.35 \cdot 1.5 \text{ g}}, \\ \omega &= 6.498092 \cdot 10^{-7}. \\ \omega &= \underline{\underline{0.65 \text{ ppm}}}.\end{aligned}$$

## 5

V teflonsko posodo natehtamo 0.02500 g standardnega vzorca, ki vsebuje 1.520% fluorida. Po razklopu izperemo raztopino v 100 mL merilno steklenico in dopolnimo z vodo do oznake. 50.00 mL te raztopine odpipetiramo v čašo in dodamo 50.00 mL puфра (TISAB). Napetost, ki jo izmerimo z ionoselektivno elektrodo, je 48.30 mV. Nato dodamo 10.00 mL  $1.000 \cdot 10^{-3}$  M raztopino fluoridnega iona in ponovno izmerimo EMS, ki je zdaj 33.00 mV. Izračunaj absolutno napako pri določitvi vsebnosti fluorida, če je strmina elektrode pri teh pogojih 59.00 mV/dekado!

$$\begin{aligned}
 m_0 &= 0.0250 \text{ g} \\
 \omega_o &= 1.520\% \\
 V_o &= 100.00 \text{ mL} \\
 \omega_s &= 1.520\% \\
 V_p &= V_1 = 50.00 \text{ mL} \\
 V_s &= 10.00 \text{ mL} \\
 C_s &= 1.000 \cdot 10^{-3} \\
 E_1 &= 48.30 \text{ mV} \\
 E_2 &= 33.00 \text{ mV} \\
 s &= 59.00 \text{ mV/dekado} \\
 M_F &= 18.998 \text{ g mol}^{-1} \\
 \hline
 \Delta\omega &=?
 \end{aligned}$$

**Rešitev**

Imenujmo prvo in drugo izmerjeno koncentracijo zaporedoma  $C_1$  in  $C_2$  in zapišimo prirejeno Nernstovo enačbi za prvi in drugi primer

$$\begin{aligned}
 E_1 &= E^\circ - s \lg C_1, \\
 E_2 &= E^\circ - s \lg C_2.
 \end{aligned}$$

Enačbi odštejmo in z  $\mathcal{A}$  poimenujmo kvocient  $C_2/C_1$ . Torej

$$\begin{aligned}
 E_1 - E_2 &= -s \lg \frac{C_1}{C_2}, \\
 \frac{E_1 - E_2}{s} &= \lg \frac{C_2}{C_1}, \\
 \frac{C_2}{C_1} &= 10^{\frac{E_1 - E_2}{s}} = \mathcal{A}, & (5.1) \\
 C_2 &= \mathcal{A} C_1. & (5.2)
 \end{aligned}$$

Izrazimo zdaj  $C_1$  in  $C_2$  glede na pripravo vzorca. Upoštevajmo, da je v merilni celici natanko polovica vsega vzorca. Računajmo kar z masnimi koncentracijami; dobimo

$$C_1 = \frac{m\omega}{2V_o}, \quad C_2 = \frac{\frac{m\omega}{2} + C_s V_s M_F}{V_o + V_s}.$$

To pa vstavimo v enačbo (5.2)

$$\begin{aligned}
 \frac{\frac{m\omega}{2} + C_s V_s M_F}{V_o + V_s} &= \mathcal{A} \frac{m\omega}{2V_o}, \\
 \frac{m\omega}{2} + C_s V_s M_F &= \mathcal{A} \frac{m\omega}{2V_o} (V_o + V_s),
 \end{aligned}$$

$$\frac{m\omega}{2} \left[ \mathcal{A} \left( 1 + \frac{V_s}{V_o} \right) - 1 \right] = C_s V_s M_F,$$

$$\omega = \frac{2C_s V_s M_F}{m \left[ \mathcal{A} \left( 1 + \frac{V_s}{V_o} \right) - 1 \right]}.$$

Izraz za  $\mathcal{A}$  iz enačbe (5.1) razvežemo in končno vstavimo še vrednosti

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{2C_s V_s M_F}{m \left[ 10^{\frac{E_1 - E_2}{s}} \left( 1 + \frac{V_s}{C_o} \right) - 1 \right]}, \\ &= \frac{2 \cdot 10.0 \text{ mL} \cdot 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol mL}^{-1} \cdot 18.998 \text{ g mol}^{-1}}{0.0250 \text{ g} \cdot \left[ 10^{\frac{48.3 \text{ mV} - 33.0 \text{ mV}}{59 \text{ mV}}} \left( 1 + \frac{10.0 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \right) - 1 \right]}, \\ &= \frac{2 \cdot 10.0 \cdot 1.0 \cdot 10^{-6} \cdot 18.998}{0.0250 \cdot (1.816862 \cdot 1.1 - 1)}, \\ \omega &= 0.01522049, \\ \omega &= \underline{\underline{1.522049\%}}. \end{aligned}$$

Torej zdaj še  $\Delta\omega$

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= \omega - \omega_o, \\ \Delta\omega &= 1.522049\% - 1.520\%, \\ \Delta\omega &= \underline{\underline{0.002\%}}. \end{aligned}$$

## 6

Fluorid določamo z ionoselektivno elektrodo po varianti metode standardnega dodatka. Za vzorec iz diagrama odčitamo 74.74 mV, za standard koncentracije  $1.00 \cdot 10^{-4}$  M pa dobimo 44.00 mV. Nato pripravimo raztopino s standardnim dodatkom, in sicer v 25.00–mililitrski bučki, v katero smo odpipetirali 10.0 mL vzorca. Izračunaj volumen standardnega dodatka izbrane standardne raztopine ( $1.00 \cdot 10^{-2}$  M,  $1.00 \cdot 10^{-3}$  M,  $1.00 \cdot 10^{-4}$  M), da bi dobili zmanjšanje napetosti za 50 mV, če pri tem predpostavimo strmino  $-59$  mV/dekado. Raztopino v bučki bomo po standardnem dodatku dopolnili z vodo do značke, dodatek pa naj znaša nekaj mililitrov standardne raztopine.

$$\begin{aligned} E_C &= 74.74 \text{ mV} \\ E_s &= 44.00 \text{ mV} \\ \Delta E &= -50 \text{ mV} \\ E' &= E_C + \Delta E = 24.74 \text{ mV} \\ s &= -59 \text{ mV na dekada} \\ C_s &= 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ V_o &= 10.0 \text{ mL} \\ V &= 25.0 \text{ mL} \\ \hline V'_s &=? \end{aligned}$$

## Rešitev

Če napišemo Nernstovo enačbo za raztopino standarda

$$E_s = E^\circ + s \lg C_s,$$

lahko iz nje takoj izrazimo  $E^\circ$ , ki potem znaša

$$\begin{aligned} E^\circ &= E_s - s \lg C_s, \\ E^\circ &= 44.00 \text{ mV} + 59.0 \text{ mV} \cdot \lg 1.0 \cdot 10^{-4}, \\ E^\circ &= 44.00 \text{ mV} + 59.0 \text{ mV} \cdot (-4), \\ E^\circ &= \underline{-192.0 \text{ mV}}. \end{aligned}$$

Z znano vrednostjo  $E^\circ$  lahko takoj določimo hipotetično koncentracijo vzorca  $C$ , saj zanjo napišemo

$$\begin{aligned} E_C &= E^\circ + s \lg C, \\ \lg C &= \frac{E_C - E^\circ}{s}, \\ C &= 10^{\frac{E_C - E^\circ}{s}}, \\ C &= 10^{\frac{74.74 \text{ mV} - (-192.0 \text{ mV})}{-59.0 \text{ mV}}}, \\ C &= 10^{-4.521017}, \\ C &= \underline{3.0129 \cdot 10^{-5} \text{ M}}, \end{aligned} \quad (6.1)$$

kjer smo seveda prisleparili enoto M. Ta izhaja iz definicije standardnega stanja in posledičnega implicitnega deljenja z 1.0 M v logaritmu koncentracije  $\lg(C/1.0 \text{ M})$ .

Zdaj se lahko lotimo še glavne naloge, to je izračuna standardnega dodatka. Ker vnaprej ne vemo, kakšne koncentracije standard bi vzeli, ga je najudobneje izračunati kot množino standarda  $n_s$ . S pisavo  $C'$

za koncentracijo raztopine v 25.0–mililitrski bučki, definiramo  $\mathcal{A} = C'/C$  in že lahko napišemo

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \frac{C'}{C} = \frac{n_s + V_o C}{V C}, \\ \mathcal{A} V C &= n_s + V_o C, \\ n_s &= C(\mathcal{A} V - V_o). \end{aligned} \quad (6.2)$$

Kot vidimo, nam primanjkuje še vrednost za  $\mathcal{A}$ , ki jo bomo izračunali tako, da zapišemo Nernstovo enačbo za koncentraciji  $C'$  in  $C$  in iz njune razlike izračunali  $\mathcal{A}$

$$\begin{aligned} E' &= E^\circ + s \lg C', \\ E_C &= E^\circ + s \lg C, \\ \hline E' - E_C &= s \lg C' - s \lg C. \end{aligned}$$

Od tod potem

$$\begin{aligned} \Delta E &= s \frac{\lg C'}{C} = s \lg \mathcal{A}, \\ \lg \mathcal{A} &= \frac{\Delta E}{s}, \\ \mathcal{A} &= 10^{\Delta E/s}, \\ \mathcal{A} &= 10^{(-50.00 \text{ mV} / -59.0 \text{ mV})}, \\ \mathcal{A} &= 10^{0.8474576}, \\ \mathcal{A} &= \underline{7.038136}. \end{aligned}$$

Zadnjo vrednost skupaj s  $C$  iz zveze (6.1) vstavimo v enačbo (6.2)



$$\begin{aligned}n_s &= C(AV - V_o), \\n_s &= 3.0129 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \\&\quad \cdot (7.038136 \cdot 0.02500 \text{ L} - 0.0100 \text{ L}), \\n_s &= 3.0129 \cdot 10^{-5} \cdot (0.1759534 - 0.0100) \text{ mol}, \\n_s &= 4.9999 \cdot 10^{-6} \text{ mol}, \\n_s &= \underline{5.00 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}.\end{aligned}$$

Če naj bo dodatek nekaj mililitrov, potem je torej prava koncentracija  $C'_s = 1.00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  in od tod volumen dodatka  $V'_s$

$$\begin{aligned}V'_s &= \frac{n_s}{C'_s} = \frac{5.00 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{1.00 \cdot 10^{-6} \text{ mol mL}^{-1}}, \\V'_s &= \underline{5.0 \text{ mL}}.\end{aligned}$$

## 7

Po elektronski pošti dobimo rezultate za 734 vzorcev fluorida, ki so ga določevali z ionoselektivno elektrodo. Med vzorce smo seveda podtaknili nekaj standardnih raztopin in ker rezultati zanje značilno odstopajo, prosimo za pojasnilo. V naslednjem elektronskem pismu nam vodja laboratorija skrušeno prizna, da so meritve za umeritveno krivuljo potekale pri temperaturi raztopine  $25^\circ\text{C}$ , vzorce pa so — jasno — hranili v hladilniku pri  $5^\circ\text{C}$ . Tik pred meritvijo so vzeli alikvot vzorca iz hladilnika, hitro pomerili napetost in iz umeritvene krivulje odčitali koncentracijo. Izpeljite korekcijsko formulo za izračun dejanske koncentracije.

$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$T' = 5^\circ\text{C}$$

? zveza med  $c$  in  $c'$ ,

## Rešitev

Umeritveno krivuljo za ionoselektivno elektrodo dobimo tako, da merimo napetost med ionoselektivno elektrodo in referenčno pri različnih koncentracijah standardnih raztopin. Pri pravilnem delovanju obeh elektrod lahko napetost med njima v območju koncentracij  $10^{-5} - 10^{-2}\text{M}$  dobro aproksimiramo z enačbo

$$E = E' - s \ln c_{\text{F}^-}. \quad (7.1)$$

To seveda izhaja iz uporabe *Nernstove* enačbe

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{F}^-} \quad (7.2)$$

za obe elektrodi in izračunu razlike potencialov med njima. Potencial referenčne elektrode je odvisen zgolj od temperature, medtem ko je potencial ionoselektivne elektrode odvisen tako od temperature kot tudi od aktivnosti fluoridnega iona. Glede na to, da naloga molči o referenčni elektrodi, smemo predpostaviti, da je njena napetost neodvisna od temperature raztopine; nemara zato, ker jo z raztopino povezuje elektrolitski most. Kolikor se elektrode idealno obnašajo, bi ostal poleg vpliva na strmino elektrode  $s$  še vpliv na aktivnostni koeficient. Tega ne moremo ekzaktno obdelati, lahko pa približno ocenimo vpliv po Debye–Hücklovi teoriji, po kateri je

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 e^2 b}{8\pi\epsilon_0 \epsilon kT}. \quad (7.3)$$

Tu je  $e$  elementarni naboj,  $\epsilon_0$  je influenčna konstanta,  $\epsilon$  dielektrična konstanta,  $b^{-1}$  *Debyeova dolžina* in podaja gostoto ionske atmosfere, torej dolžino preko katere ima elektrostatično polje znatno jakost. Za aktivnost fluorida (in podobno tudi zvrsti v referenčni elektrodi) lahko zapišemo

$$\begin{aligned} a_i &= \gamma_i c_i, \\ \ln a_i &= \ln \gamma_i + \ln c_i. \end{aligned}$$

To množimo še z  $RT/zF$  in upoštevamo zvezo (7.3)

$$\begin{aligned} \frac{RT}{z_i F} \ln a_i &= \frac{RT}{z_i F} \ln \gamma_i + \frac{RT}{z_i F} \ln c_i \\ \frac{RT}{z_i F} \ln a_i &= -\frac{RT}{z_i F} \frac{z_i^2 e^2 b}{8\pi\epsilon_0 \epsilon kT} + \frac{RT}{z_i F} \ln c_i. \end{aligned}$$

V prvem členu na desni se temperatura lepo pokrajša, vse ostale količine se ohranjajo, torej nam prispeva konstantni prispevek napetosti  $E_\gamma$ , torej lahko zadnjo enačbo prepišemo v

$$\frac{RT}{z_i F} \ln a_i = E_\gamma + \frac{RT}{z_i F} \ln c_i.$$

To pa pomeni, da v prvi aproksimaciji enačba (7.1) ohranja veljavo in torej lahko (seveda ob korigirane vrednosti  $E'$ ) zamenjamo aktivnosti s koncentracijami, in da se pri različnih temperaturah spreminja le strmina, ne pa tudi napetost  $E'$  v umeritveni krivulji. Napetost, ki so jo torej izmerili pri nižji temperaturi  $T'$  torej ustreza neki drugi strmini  $s'$  in koncentraciji  $c'$

$$\begin{aligned} E' - s' \ln c' &= E' - s \ln c, \\ \ln c' &= \frac{s}{s'} \ln c, \\ c' &= c^{s/s'}, \end{aligned}$$

vstavimo še  $s_i = RT_i/zF$

$$\begin{aligned} c' &= c^{\frac{RT}{zF} \cdot \frac{zF}{RT'}}, \\ c' &= c^{T/T'}. \end{aligned}$$

Končno vstavimo vrednosti

$T/T' = 298.15/278.15 = 1.07190364$  in sledi rezultat

$$\underline{\underline{c' = c^{1.07190}}}$$

## 8

Kot vodji akreditiranega zasebnega analiznega laboratorija se vam obeta ugodnen aranžma z nevladno okoljsko organizacijo, ki vam ponuja posel s 5000 vodnimi vzorci, v katerih bi bilo treba določiti koncentracijo fluorida. Pomakanje kombinirane fluoridne ionoselektivne elektrode v raztopino in odčitavanje napetosti na milivoltmetru se zdi dovolj enostavno opravilo, da bi lahko uporabili neizobraženo delovno silo, ki so vam jo dodelili v okviru vladno financiranih javnih del. Uporabljali naj bi trištevlične digitalne milivoltmetre z enim samim območjem  $\pm 300$  mV in z nenatančnostjo  $\pm 1\% \pm 2$  številki. Izpeljite formulo, po kateri naj kar najpreprosteje izračunajo relativno napako določitve koncentracije in jo izrazite z odčitkom  $\mathcal{O}$  v milivoltih in številskimi koeficienti, ob čemer predpostavimo temperaturo 298 K.

območje =  $[-300, 300]$  mV

napaka =  $\pm 1\% \pm 2$  številke

$F = 96485$  As mol<sup>-1</sup>

$N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>

$R = 8.3145$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

Formula?

## Rešitev

Dovolj dober približek zveze med izmerjeno napetostjo in koncentracijo je Nernstova enačba

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln c,$$

kjer smo s  $c$  označili koncentracijo fluorida, ostale oznake imajo običajen pomen.

Enačbo diferenciramo in zamenjamo diferenciale z diferencami in vzamemo absolutne vrednosti, saj smer napake ni usodna za izračun

$$\begin{aligned} dE &= -\frac{RT}{F} \frac{dc}{c}, \\ \Delta E &= -\frac{RT}{F} \frac{\Delta c}{c}, \\ \Delta E &= \left| \frac{RT}{F} \frac{\Delta c}{c} \right|. \end{aligned}$$

Odtod izrazimo relativno napako koncentracije  $\Delta c/c$

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{F}{RT} \cdot \Delta E. \quad (8.1)$$

Torej je treba le še izraziti absolutno mersko napako z odčitkom voltmetra  $\mathcal{O}$  in to vstaviti v enačbo 8.1. Iz izraza za napako  $\pm 1\% \pm 2$  številki sklepamo, da sta pri meritvah prisotni dve napaki. Prva izhaja iz

analognega dela voltmetra in je sorazmerna izmerjeni napetosti. Druga izhaja iz napake digitalizacije napetosti po impedančni konverziji (vhod voltmetra mora biti ultravisokoomski  $\approx 10^8 \Omega$ , vhod a/d-konverterja pa je nizkoomski) in je približno stalno enak  $\pm 2$  številki. Prva napaka je persistentna, vendar ne poznamo njene vrednosti, druga pa od meritve od meritve različna. Za konservativno oceno vzamemo, da je celotna napaka kar vsota obeh napak.

Napaka digitalizacije je torej 2 številki, ker je odčitek  $\mathcal{O}$  v milivoltih, je to torej  $2 \cdot 10^{-3}$ . Za sorazmerno napako pa lahko rečemo  $\delta E_{\text{rel}} = 0.01$ . Potem je

$$\begin{aligned} \Delta E &= E \cdot \delta E_{\text{rel}} + 2 \cdot 10^{-3}, \\ \Delta E &= \mathcal{O} \cdot 10^{-3} \cdot \delta E_{\text{rel}} + 2 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

To zdaj vstavimo v enačbo 8.1 in dobimo

$$\begin{aligned} \frac{\Delta c}{c} &= \frac{F}{RT} \left( \mathcal{O} \cdot 10^{-3} \cdot \delta E_{\text{rel}} + 2 \cdot 10^{-3} \right), \\ \frac{\Delta c}{c} &= \frac{F}{RT} \left( \mathcal{O} \cdot \delta E_{\text{rel}} + 2 \right) \cdot 10^{-3}, \end{aligned}$$

Vstavimo vrednosti, ob čemer vzamemo temperaturo kar 25 °C; kaj je sploh pričakovati od nekvalificirane delovne sile. . . .

$$\begin{aligned}\frac{\Delta c}{c} &= \frac{96485 \text{ As mol}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ V}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}} \cdot (\mathcal{O} \cdot 10^{-2} + 2), \\ \frac{\Delta c}{c} &= 0.03892144(\mathcal{O} \cdot 10^{-2} + 2), \\ \frac{\Delta c}{c} &= 3.892144 \cdot 10^{-4} \mathcal{O} + 0.07784287.\end{aligned}$$

Torej s smiselnim številom mest

$$\frac{\Delta c}{c} = \underline{\underline{3.89 \cdot 10^{-4} \mathcal{O} + 0.0778}}.$$

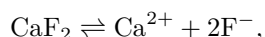
## 9

Iz deionizirane vode in trdnega kalcijevega fluorida pripravimo nasičeno raztopino pri 25 °C. V prvo 100–mililitrsko bučko odpipetiramo 5.00 mL, v drugo pa 50.00 mL te nasičene raztopine; v tretjo odpipetiramo 20.00 mL raztopine vzorca. V vse tri bučke nato dodamo po 20 mL pufru TISAB (*angl.*: Total Ionic Strength Adjustment Buffer) in dopolnimo do značke z deionizirano vodo. Pri prvi raztopini na ionoselektivni elektrodi namerimo 104.3 mV, pri drugi 45.1 mV, pri tretji pa 54.9 mV. Izračunaj koncentracijo fluorida v vzorcu, če je pri 25 °C topnostni produkt kalcijevega fluorida  $3.45 \cdot 10^{-11}$ .

$$\begin{aligned} V_1 &= 5.00 \text{ mL} \\ V_2 &= 50.00 \text{ mL} \\ V_3 &= 20.00 \text{ mL} \\ V &= 100.00 \text{ mL} \\ E_1 &= 104.3 \text{ mV} \\ E_2 &= 45.1 \text{ mV} \\ E_3 &= 54.9 \text{ mV} \\ K_{\text{sp}} &= 3.45 \cdot 10^{-11} \\ \hline C &=? \end{aligned}$$

## Rešitev

Topnostni produkt za kalcijev fluorid izhaja iz reakcije



Z definicijo  $K_{\text{sp}}$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2.$$

in koncentracijo fluorida v nasičeni raztopini  $C_{\text{sp}}$  zapišemo

$$K_{\text{sp}} = \frac{C_{\text{sp}}^3}{2},$$

od koder sledi

$$C_{\text{sp}} = \sqrt[3]{2K_{\text{sp}}},$$

kamor lahko tudi vstavimo vrednosti in dobimo

$$\begin{aligned} C_{\text{sp}} &= \sqrt[3]{2 \cdot 3.45 \cdot 10^{-11}}, \\ C_{\text{sp}} &= 0.0004101566 \text{ M}. \end{aligned}$$

S  $C_{\text{sp}}$  lahko potem izrazimo koncentraciji v prvi in drugi bučki takole.

$$C_1 = C_{\text{sp}} \frac{V_1}{V}, \quad (9.1)$$

$$C_2 = C_{\text{sp}} \frac{V_2}{V}, \quad (9.2)$$

za koncentracijo vzorca  $C$  pa zapišemo

$$C_3 = C \frac{V_3}{V}. \quad (9.3)$$

Nernstovo enačbo v obliki

$$E = E' + s \lg c$$

zapišemo za koncentraciji  $C_1, C_2$

$$\begin{aligned} E_1 &= E' + s \lg C_1, \\ E_2 &= E' + s \lg C_2, \end{aligned} \quad (9.4)$$

kjer je  $s$  seveda strmina. Prvo enačbo odštejemo od druge in dobimo

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= s \lg \frac{C_2}{C_1}, \\ s &= \frac{E_2 - E_1}{\lg \frac{C_2}{C_1}}, \\ s &= \frac{E_2 - E_1}{\lg \frac{C_{\text{sp}} V_2 V}{C_{\text{sp}} V_1 V}}, \\ s &= \frac{E_2 - E_1}{\lg \frac{V_2}{V_1}}, \end{aligned}$$

kjer smo seveda  $C_1$  in  $C_2$  izrazili iz (9.1) in (9.2) in kjer lahko  $s$  tudi direktno izračunamo

$$\begin{aligned} s &= \frac{45.1 \text{ mV} - 104.3 \text{ mV}}{\lg 10}, \\ s &= 45.1 \text{ mV} - 104.3 \text{ mV} = \underline{\underline{-59.2 \text{ mV}}}. \end{aligned}$$

S tem in iz — recimo — zveze (9.4) določimo še  $E'$

$$\begin{aligned} E' &= E_1 - s \lg C_{\text{sp}} \frac{V_1}{V}, \\ E' &= 104.3 \text{ mV} + 59.2 \text{ mV} \cdot \lg 0.0004101566 \cdot \frac{5.00 \text{ mL}}{100.00 \text{ mL}} \\ E' &= \underline{\underline{-173.2344 \text{ mV}}}. \end{aligned}$$

Zapišimo zdaj Nernstovo enačbo še za raztopino z vzorcem, seveda z upoštevanjem (9.3)

$$\begin{aligned} E_3 &= E' + s \lg C_3 = E' + s \lg C \frac{V_3}{V}, \\ \lg C \frac{V_3}{V} &= \frac{E_3 - E'}{s}, \\ C \frac{V_3}{V} &= 10^{\frac{E_3 - E'}{s}}, \\ C &= \frac{V}{V_3} 10^{\frac{E_3 - E'}{s}}. \end{aligned}$$

Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned} C &= \frac{V}{V_3} 10^{\frac{E_3 - E'}{s}}, \\ C &= \frac{100.00 \text{ mL}}{20.00 \text{ mL}} \cdot 10^{\frac{54.9 \text{ mV} + 173.2 \text{ mV}}{-59.2 \text{ mV}}}, \\ C &= 0.0007004049 \text{ M}, \\ C &= \underline{\underline{7.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}}}. \end{aligned}$$



## 10

Pri določevanju fluorida s spektrofotometrično metodo smo pri polovični koncentraciji vzorca namerili dvakratno transmitanco. Izpelji in izračunaj, koliko znaša absorbanca prvotne raztopine.

$$c_2 = \frac{1}{2}c_1$$

$$T_2 = 2 \cdot T_1$$

---


$$A_1 = ?$$

## Rešitev

Spet je to naloga, kjer ne bi bilo treba nič računati, če bi se izražali z absorbcami in ne s transmitancami.

Začnemo z Beerovim zakonom

$$A = kc.$$

Nato vzamemo raztopino z začetno koncentracijo  $c_1$  in končno koncentracijo  $c_2$ , ter za te dve koncentraciji zapišemo še Beerov zakon

$$A_1 = kc_1,$$

$$A_2 = kc_2,$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{c_1}{c_2},$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{2c_1}{c_1} = 2.$$

Preidimo na transmitance

## In še drugače

Tokrat začnemo z  $T_2 = 2T_1$  in jih obrnemo v  $A_i$  takole

$$T_2 = 2T_1,$$

$$10^{-A_2} = 2 \cdot 10^{-A_1}.$$

Nato vstavimo vrednost  $A_1 = 2A_2$

$$A_1 = 2A_2,$$

$$-\log_{10} T_1 = -2 \log_{10} T_2,$$

$$\log_{10} T_1 = \log_{10} T_2^2,$$

$$T_1 = T_2^2.$$

Zdaj je treba vstaviti še zvezo med transmitancama

$$T_2 = 2 \cdot T_1,$$

torej se znebimo  $T_2$

$$T_1 = (2T_1)^2,$$

$$T_1 = 4T_1^2,$$

$$1 = 4T_1,$$

$$T_1 = \frac{1}{4},$$

$$-\log_{10} T_1 = -\log_{10} \frac{1}{4},$$

$$A_1 = \log_{10} 4,$$

$$A_1 = 0.6020599913279624,$$

$$A_1 = \underline{\underline{0.602}}.$$

Torej, na oba načina

$$A_1 = \underline{\underline{0.602}}.$$

## 11

Kolikšna sme kvečjemu biti relativna napaka izmerjene transmittance  $T$  dane raztopine, če želimo pri absorbciji  $A \approx 0.03$  določiti koncentracijo, ki naj ima relativno napako pod 2%? Beer–Lambertov zakon naj idealno velja, ostale merske napake naj bodo zanemarljive.

$$\frac{A \approx 0.03}{\left| \frac{\delta C}{C} \right| < 0.02} \quad \frac{\left| \frac{\delta T}{T} \right| = ?}{\text{-----}}$$

## Rešitev

Najprej izrazimo relativno napako koncentracije z relativno napako v absorbciji. Beer–Lambertov zakon

$$A = kC$$

logaritmiramo, diferenciramo...

$$\begin{aligned} \ln A &= \ln k + \ln C, \\ \frac{dA}{A} &= \frac{dC}{C}, \\ \frac{\delta A}{A} &= \frac{\delta C}{C}, \\ \delta A &= A \frac{\delta C}{C}. \end{aligned} \tag{11.1}$$

Če po drugi strani pogledamo, kako se izraža transmittanca  $T$

$$\begin{aligned} A &= -\log_{10} T, \\ dA &= -\frac{dT}{T \ln 10}, \\ |dA| &= \frac{1}{\ln 10} \frac{dT}{T}, \\ \delta A &= \frac{1}{\ln 10} \frac{\delta T}{T}, \\ \frac{dT}{T} &= \ln 10 dA, \end{aligned}$$

kamor je le še treba vstaviti zvezo (11.1)

$$\frac{\delta T}{T} = A \frac{\delta C}{C} \ln 10.$$

Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned} \frac{\delta T}{T} &= 0.03 \cdot 0.02 \cdot \ln 10, \\ \frac{\delta T}{T} &= 0.001381551, \\ \frac{\delta T}{T} &= \underline{\underline{0.0014}}. \end{aligned}$$

Kar smo tako izračunali, je mejna vrednost, torej mora biti  $\delta T/T < 0.0014$ .

## 12

Pri študiju raztopine fluoridnega kompleksa z alizarin kompleksonom z znano absorbanco 0.0342 pri valovni dolžini 625 nm smo ugotovili, da raztopina na izbranem spektrofotometru pri isti valovni dolžini daje absorbanco 0.0321. Izračunaj kolikšen procent nominalnega svetlobnega toka (nominalni tok je tisti del celotnega, ki preide kiveto s slepim vzorcem) znaša prispevek stresa po notranjih optičnih poteh mimo raztopine v kiveti. Izpelji formulo za korekcijo, po kateri bomo iz izmerjenih navidezni absorbanca  $A'_i$  izračunali dejanske absorbanca  $A_i$ .

$$A = 0.0342$$

$$A' = 0.0321$$

? zveza med  $A$  in  $A'$ ,

? delež sipane svetlobe,  $s$

## Rešitev

Svetlobni tok, ki s stresanjem pride do detektorja  $I_s$  je konstanten, neglede na tok, ki preide kiveto. Bodi nominalni tok ob slepem vzorcu  $I_o$  in si oglejmo izraz za navidezno transmitanco  $T'$

$$T' = \frac{I + I_s}{I_o + I_s}.$$

Števec in imenovalc delimo z  $I_o$  in imenujemo  $s$  delež stresane svetlobe glede na nominalni polni tok  $I_o$ , torej  $s = I_s/I_o$

$$T' = \frac{\frac{I}{I_o} + \frac{I_s}{I_o}}{\frac{I_o}{I_o} + \frac{I_s}{I_o}},$$

$$T' = \frac{\frac{I}{I_o} + s}{1 + s} = \frac{T + s}{1 + s}, \quad (12.1)$$

kjer smo upoštevali, da je  $T = I/I_o$ .

Od tod nato izrazimo  $s$

$$\begin{aligned} T' + T's &= T + s, \\ s(1 - T') &= T' - T, \\ s &= \frac{T' - T}{1 - T'}. \end{aligned}$$

Iz definicijske enačbe za absorbanco,  $A = -\log_{10} T$ , izrazimo transmitanco  $T = 10^{-A}$  in dobimo rezultat

$$\begin{aligned} s &= \frac{10^{-A'} - 10^{-A}}{1 - 10^{-A'}}, \\ s &= \frac{0.92875 - 0.92427}{1 - 0.92875}, \\ s &= \frac{0.0044801}{0.071247}, \\ s &= \underline{\underline{0.062880}}. \end{aligned}$$

To je torej delež nominalnega  $s$ , oziroma v procentih

$$s \approx \underline{\underline{6.3\%}}.$$

Zdaj pa še iz enačbe (12.1) izrazimo  $A$ .

Pomnožimo obe strani enačbe (12.1) z  $1 + s$  in izrazimo najprej  $T$

$$\begin{aligned} T'(1 + s) &= T + s, \\ T &= T'(1 + s) - s. \end{aligned}$$

Zdaj vstavimo zvezo  $T_i = 10^{-A_i}$

$$10^{-A} = (1 + s)10^{-A'} - s$$

in logaritmiramo

$$-A = \log_{10} \left( (1 + s)10^{-A'} - s \right),$$

$$A = \underline{\underline{-\log_{10} \left( (1 + s)10^{-A'} - s \right)}}.$$

Če nameravamo formulo vtipkati recimo v Excel ali pa jo damo kakim kemijskim tehnikom v uporabo, je verjetno bolje, če jo izrazimo s številkami

$$A = \underline{\underline{-\log_{10} \left( 1.062880 \cdot 10^{-A'} - 0.062880 \right)}}.$$

## 13

Pri študiju raztopine z znano absorbanco smo na danem spektrofotometru ugotovili, da — kljub skrbni izdelavi instrumenta — pri valovni dolžini 450 nm 0.4% nominalnega svetlobnega toka pripotuje do detektorja s stresanjem po notranjih optičnih poteh mimo raztopine v kiveti (nominalni tok je tisti, ki preide kiveto s slepim vzorcem).

- Za neko zelo koncentrirano raztopino smo na tem instrumentu izmerili navidezno transmitanco  $T' = 5.60\%$ . Kolikšna je navidezna absorbanca  $A'$  in kolikšna dejanska absorbanca  $A$  raztopine?
- Kolikšno relativno napako v koncentraciji zagrešimo, če uporabimo navidezno absorbanco  $A'$  brez ustrezne računske korekcije?

$$s = I_s/I_o = 0.004$$

$$T' = 0.0560$$

$$? A', A, \Delta A/A$$

## Rešitev

Svetlobni tok, ki s stresanjem pride do detektorja  $I_s$ , je konstanten, ne glede na tok, ki preide kiveto. Bodi nominalni tok ob slepem vzorcu  $I_o$  in si oglejmo izraz za navidezno transmitanco  $T'$

$$T' = \frac{I + I_s}{I_o + I_s}$$

Števec in imenovalec delimo z  $I_o$  in imenujemo  $s$  delež stresane svetlobe glede na nominalni polni tok  $I_o$ , torej  $s = I_s/I_o$

$$T' = \frac{\frac{I}{I_o} + \frac{I_s}{I_o}}{\frac{I_o}{I_o} + \frac{I_s}{I_o}},$$

$$T' = \frac{\frac{I}{I_o} + s}{1 + s} = \frac{T + s}{1 + s},$$

kjer smo upoštevali, da je  $T = I/I_o$ .

oziroma zaokrožemo

$$A' = \underline{\underline{1.252}}.$$

(a) Zdaj preidimo na nalogo. Izrazimo  $T$

$$T'(1 + s) = T + s,$$

$$T = T'(1 + s) - s,$$

$$T = 0.0560 \cdot 1.004 - 0.004,$$

$$T = \underline{\underline{0.0522}}.$$

Odtod izračunamo  $A, A'$

$$A = -\lg T,$$

$$A = -\lg 0.0522,$$

$$A = 1.282130,$$

$$A = \underline{\underline{1.282}};$$

$$A' = -\lg T'$$

$$A' = -\lg 0.0560,$$

$$A' = 1.251812,$$

(b)

Iz zadnjih dveh vrednosti izračunamo še relativno napako

$$\begin{aligned}\delta_r &= \frac{A' - A}{A}, \\ \delta_r &= \frac{1.252 - 1.282}{1.282}, \\ \delta_r &= -0.02364651,\end{aligned}$$

kar zaokrožimo

$$\delta_r = \underline{\underline{-2.4\%}}.$$

## 14

Na trgu se je pojavil proizvajalec SoloVPE, ki ponuja svoj spektrofotometrični instrument z variabilno dolžino optične poti, ki je nastavljiva v območju 0.010–15.000 mm s korakom 0.005 mm. Kolikšno dolžino poti naj nastavimo za optimalno meritev koncentracije vzorca, kateremu smo pri dolžini optične poti 5.000 mm namerili transmitanco  $T = 0.6065$ . Optimalno transmitanco izpelji in izračunaj ob predpostavki *konstantne* napake meritve transmitance; napako dolžine optične poti zanemari.

$$l' = 5.000 \text{ mm}$$

$$T' = 0.6065$$

$$T_o = ?, l_o = ?$$

## Rešitev

Določiti torej moramo optimalno transmitanco  $T_o$ , pri kateri je relativna napaka koncentracije minimalna. Absorbanca je linearna s koncentracijo

$$A = \epsilon l c, \quad (14.1)$$

kar lahko logaritmiramo in diferenciramo, da dobimo

$$\begin{aligned} \ln A &= \ln \epsilon + \ln l + \ln c, \\ \frac{dA}{A} &= \frac{dc}{c}, \end{aligned}$$

saj se med meritvijo dolžina optične poti ne spreminja. Če so torej odkloni  $\delta$  dovolj majhni, se zadovoljimo s približkom

$$\frac{\delta A}{A} = \frac{\delta c}{c},$$

Torej je relativna napaka koncentracije enaka relativni napaki absorbance.

Vzamemo torej definicijsko enačbo za absorbanco

$$A = -\log_{10} T.$$

Lahko bi jo direktno logaritmirali in diferencirali, lahko pa tudi najprej obrnemo logaritem

$$10^{-A} = T,$$

nato pa z naravnim logaritmiom

$$\begin{aligned} -A \ln 10 &= \ln T, \\ A &= -\frac{\ln T}{\ln 10}. \end{aligned}$$

Da bi dobili spet relativno napako  $\delta A/A$ , ponovno logaritmiramo in upoštevamo da je  $\ln 10$  vedno pozitiven, enako kot  $-\ln T$

$$\begin{aligned} \ln A &= \ln(-\ln T) - \ln(\ln 10), \\ \frac{dA}{A} &= \frac{-1}{-\ln T} \frac{dT}{T}, \end{aligned}$$

Po predpostavki je napaka  $\delta T$  konstantna, torej neodvisna od  $T$ . Raziskati je torej treba izraz

$$\frac{1}{A} \frac{dA}{dT} = \frac{1}{T \ln T}.$$

Zanima nas torej, kdaj ta izraz zavzame ekstremno vrednost. Odvajamo po spremenljivki  $T$  in pogledamo, pri katerem  $T_o$  je to enako 0

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial T}\right) \frac{1}{T \ln T} &= 0, \\ -\frac{\frac{1}{\ln T_o} + 1}{(T_o \ln T_o)^2} &= 0, \\ \frac{1}{\ln T_o} + 1 &= 0, \\ \ln T_o &= -1, \\ T_o &= e^{-1}. \end{aligned}$$

Odtod je potem optimalna absorbanca  $A_o$

$$\begin{aligned} A_o &= -\log_{10} T_o, \\ &= -\log_{10} e^{-1}, \\ &= \log_{10} e, \\ A_o &= \underline{0.4342945} \end{aligned}$$

S pogledom na enačbo (14.1) potem zapišemo

$$\begin{aligned} A_o &= \epsilon l_o c, \\ A' &= \epsilon l' c, \end{aligned}$$

kjer so s krogcem označene optimalne, s črtico pa začetne količine. Zadnji dve enačbi delimo in dobimo

$$\begin{aligned} \frac{A_o}{A'} &= \frac{l_o}{l'}, \\ l_o &= l' \frac{A_o}{A'} \end{aligned}$$



Vstavimo vrednosti

$$l_o = 5.000 \text{ mm} \frac{\log_{10} e}{-\log_{10} 0.6065},$$
$$l_o = \underline{9.9989 \text{ mm}}.$$

Ker je najmanjši korak pri spremembi dolžine optične poti enak 0.005 mm, bomo torej za optimalno pot nastavili 10.000 mm.

## 15

321.0 mg vzorca raztopimo v vroči HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, odfiltriramo netopni preostanek in raztopino razredčimo. Dodamo hidrazinijev klorid in HCl ter elektroliziramo pri -350 mV vs. NKE na elektronskem potenciostratu. Pogoji so kontrolirani, tako da tok idealno eksponentno pada. Po 50 sekundah znaša tok 370.5 mA, po 200 sekundah pa 269.9 mA. Izračunaj masni delež bakra v vzorcu!

$$\begin{aligned} m_o &= 321.0 \text{ mg} \\ M_{\text{Cu}} &= 63.54 \text{ g mol}^{-1} \\ t_1 &= 50 \text{ s} \\ I_1 &= 370.5 \text{ mA} \\ t_2 &= 200 \text{ s} \\ I_2 &= 269.9 \text{ mA} \\ V_o &= 10.0 \text{ mL} \end{aligned}$$

$\omega$ ?

## Rešitev

Zaradi prisilnega idealnega eksponentno padajočega toka lahko izrazimo celotno množino izločenega bakra  $n$  s parametri krivulje toka. Naj bo začetni tok  $I_o$ . Potem se trenutni tok izraža

$$I = I_o e^{-kt}. \quad (15.1)$$

Celotni pretočeni naboj  $Q$  lahko hitro izrazimo

$$Q = \int_0^{\infty} I_o e^{-kt} dt \quad (15.2)$$

$$Q = -\frac{I_o}{k} \int_{-\infty}^0 e^u du,$$

$$Q = -\frac{I_o}{k} (e^u) \Big|_{-\infty}^0, \quad (15.3)$$

$$Q = -\frac{I_o}{k} (0 - 1),$$

$$Q = \frac{I_o}{k}. \quad (15.4)$$

Vidimo torej, da potrebujemo podatka za konstanto  $k$  in začetni tok  $I_o$ , ki ju lahko izračunamo iz podatkov za tokova  $I_1$  in  $I_2$  ob časih  $t_1$ ,  $t_2$  iz (15.1). Enačbi

$$\begin{aligned} I_1 &= I_o e^{-kt_1}, \\ I_2 &= I_o e^{-kt_2} \end{aligned}$$

delimo in izračunamo  $k$

$$\begin{aligned} \frac{I_1}{I_2} &= e^{-k(t_1 - t_2)}, \\ \frac{I_1}{I_2} &= e^{k(t_2 - t_1)} \quad | \ln, \\ \ln \frac{I_1}{I_2} &= k(t_2 - t_1), \\ k &= \frac{\ln \frac{I_o}{k}}{t_2 - t_1}, \\ k &= \frac{\ln \frac{370.5 \text{ mA}}{269.9 \text{ mA}}}{200 \text{ s} - 50 \text{ s}}, \\ k &= \underline{0.002112013 \text{ s}^{-1}}. \end{aligned}$$

Zdaj recimo vzamemo podatek za prvi čas in ponovno uporabimo enačbo (15.1)

$$\begin{aligned} I_1 &= I_o e^{-kt_1} \quad | \cdot e^{kt_1}, \\ I_o &= I_1 e^{kt_1}, \\ I_o &= 370.5 \text{ mA} e^{0.002112013 \text{ s}^{-1} \cdot 50 \text{ s}}, \\ I_o &= \underline{411.7655 \text{ mA}}. \end{aligned}$$

Končno lahko zdaj izračunamo polno množino izločenega bakra  $n$

$$n = \frac{Q}{2F}.$$

Sem vstavimo zvezo (15.4) in končno tudi vrednosti

$$\begin{aligned} n &= \frac{I_o}{2kF}, \\ n &= \underline{0.00101031 \text{ mol}}. \end{aligned}$$

in tudi maso  $m = 64.1951 \text{ mg}$  in končno tudi delež v vzorcu  $\omega$

$$\begin{aligned}\omega &= \frac{m}{m_o}, \\ \omega &= \frac{64.1951 \text{ mg}}{321.0 \text{ mg}}, \\ \omega &= 0.1999847, \\ \omega &= \underline{\underline{0.20}}.\end{aligned}$$

## 16

0.1151 g medenine, ki vsebuje 85.52% Cu smo raztopili v koncentrirani HNO<sub>3</sub>, uparili do suhega, dodali 5 mL koncentrirane HCl, 2 g hidrazina in 150 mL destilirane vode ter elektrolizirali pri -0.36 V vs. NKE. Po desetih minutah elektrolize, pri kateri tok strogo eksponentno pada, smo odpipetirali 5 mL raztopine v polarografsko celico, dodali 4 mL 1M NH<sub>3</sub> in polarografirali. Mejni difuzijski tok za baker je znašal 0.85 μA. Po dodatku 1.00 mL 6.00 · 10<sup>-4</sup> M raztopine ionov v polarografsko celico smo namerili tok 1.70 μA. Izračunaj,

- kolikšen odstotek bakra se je elektroliziral,
- v kolikšnem času bi bila separacija kvantitativna (99.9%).

$$\begin{aligned}
 m' &= 0.1151 \text{ g} \\
 \omega' &= 85.52\% \\
 V_{\text{HCl}} &= 5.0 \text{ mL} \\
 V_{\text{H}_2\text{O}} &= 150 \text{ mL} \\
 V &= V_{\text{HCl}} + V_{\text{H}_2\text{O}} = 155 \text{ mL} \\
 V_o &= 5 \text{ mL} \\
 V_A &= 4.0 \text{ mL} \\
 C_s &= 6.0 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\
 V_s &= 1.0 \text{ mL} \\
 V_1 &= V_o + V_A = 9.0 \text{ mL} \\
 V_2 &= V_o + V_A + V_s = 10 \text{ mL} \\
 t_1 &= 10 \text{ min} \\
 I_1 &= 0.85 \mu\text{A} \\
 I_2 &= 1.70 \mu\text{A} \\
 \omega_2 &= 99.9 \\
 F &= 96487 \text{ As mol}^{-1} \\
 M_{\text{Cu}} &= 63.54 \text{ g mol}^{-1} \\
 \hline
 ?\omega_1, ?t(\omega_2)
 \end{aligned}$$

## Rešitev

(a)

Računali bomo z množinami, ker se od natehte naprej vse enostavneje izraža v molih. S pisavo  $n_o$  za množino bakra v vzorcu, potem velja

$$\begin{aligned}
 n_o &= \frac{m'\omega'}{M_{\text{Cu}}}, \\
 n_o &= \frac{0.1151 \text{ g} \cdot 0.8552}{63.54 \text{ g mol}^{-1}}, \\
 n_o &= \underline{0.001549158 \text{ mol.}} \quad (16.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \omega &= \frac{n_1}{n_o}, \\
 \omega &= \frac{n_o - n}{n_o}, \\
 \omega &= \left(1 - \frac{n}{n_o}\right), \\
 \omega &= \left(1 - \frac{VC}{n_o}\right). \quad (16.2)
 \end{aligned}$$

Delež izločenega bakra  $\omega_1 = n_1/n_o$  izračunamo iz množine bakrovih ionov, ki preostanejo v raztopini  $n$ , slednjo pa iz koncentracije bakrovih ionov  $C$  v raztopini po 10.0 minutah elektrolize ( $t_1$ ). Potem nam  $n_1 = n_o - n$  predstavlja množino izločenega bakra.

Potrebujemo torej koncentracijo bakra  $C$ , kot jo določimo s polarografijo. Vpeljimo  $\mathcal{A} = I_2/I_1$  za razmerje dobljenih tokov, ki je enako tudi razmerju koncentracij bakrovih ionov v celici. Torej

$$\begin{aligned} \frac{I_2}{I_1} = 2 = \mathcal{A} &= \frac{C_2}{C_1}, \\ \mathcal{A} &= \frac{V_s C_s + V_o C}{\frac{V_2}{V_1}}, \\ \mathcal{A} &= \frac{(V_s C_s + V_o C) V_1}{V_o V_2 C}, \\ \mathcal{A} V_o V_2 C &= V_1 V_s C_s + V_1 V_o C, \\ C V_o (\mathcal{A} V_2 - V_1) &= V_1 V_s C_s, \\ C &= \frac{V_1 C_s V_s}{V_o (\mathcal{A} V_2 - V_1)}, \\ C &= \frac{9.0 \text{ mL} \cdot 6.0 \cdot 10^{-4} \cdot 1.0 \text{ mL}}{5 \text{ mL} (2 \cdot 10 \text{ mL} - 9.0 \text{ mL})}, \\ C &= \underline{9.818182 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}}. \end{aligned}$$

(b)

Za nadaljevanje je treba dobiti povezavo, ki bo izražala izločeno množino bakra s časom. Vzemimo enačbo za množino pretvorjene snovi (izločene kovine) ob pretočenem naboju  $Q$

$$n = \frac{Q}{zF},$$

kjer je  $z$  seveda število porabljenih elektronov in  $F$  Faradayeva konstanta. Enačbo diferenciramo in upoštevamo, da se tok spreminja eksponentno

$$\begin{aligned} dn &= dQ, \\ dn &= I_o e^{-kt} dt, \end{aligned} \quad (16.3)$$

ki jo moramo rešiti za naslednje pogoje

$$t = 0 \implies n = 0, \quad (16.4)$$

$$\lim t \rightarrow \infty \implies n = n_o \quad (16.5)$$

Enačbo integriramo, leva stran je trivialna, desno pa pustimo nedoločeno do konstante  $K$ , integriramo pa seveda s substitucijo  $-kt = u$ ,  $dt = -du/k$

$$\begin{aligned} n &= \frac{I_o}{zF} \int e^{-kt} dt + K, \\ n &= -\frac{I_o}{zFk} \int e^u du + K, \\ n &= -\frac{I_o}{zFk} e^u + K, \\ n &= -\frac{I_o}{zFk} e^{-kt} + K. \end{aligned} \quad (16.6)$$

Nato v zadnjo enačbo seveda najprej vstavimo pogoj iz enačbe (16.4)

$$0 = -\frac{I_o}{zFk} + K,$$

Od koder dobimo vrednost integracijske konstante  $K$

Vrednost  $C$  skupaj z  $n_o$  iz (16.1) vstavimo v enačbo (16.2) in dobimo

$$\begin{aligned} \omega &= \left(1 - \frac{VC}{n_o}\right), \\ \omega &= \left(1 - \frac{0.155 \text{ L} \cdot 9.818182 \cdot 10^{-5} \text{ M}}{0.001549158 \text{ mol}}\right), \\ \omega &= 0.9901765, \\ \omega &= \underline{99.02\%}. \end{aligned}$$

$$K = \frac{I_o}{zFk}.$$

Enačba (16.6) se zdaj glasi

$$n = \frac{I_o}{zFk} (1 - e^{-kt}), \quad (16.7)$$

Kamor nato vstavimo še drugi pogoj iz enačbe (16.5) in dobimo

$$n_o = \frac{-I_o}{zFk},$$

saj gre eksponentna funkcija pri negativni neskončnosti proti 0 in drugi člen v oklepaju odpade. Tako pa lahko tudi enačbo (16.7) napišemo drugače

$$n = n_o (1 - e^{-kt}). \quad (16.8)$$

Z podobno označbo, ki smo jo že uporabili,  $\omega_1 = n_1/n_o$  lahko to napišemo

$$\begin{aligned} \omega_1 &= (1 - e^{-kt_1}), \\ e^{-kt_1} &= 1 - \omega_1, \\ -kt_1 &= \ln(1 - \omega_1), \\ k &= -\frac{1}{t_1} \ln(1 - \omega_1). \end{aligned}$$

Vstavimo vrednosti:

$$\begin{aligned} k &= -\frac{1}{10 \text{ min}} \ln(1 - 0.9901765), \\ k &= 0.4622976 \text{ min}^{-1}, \\ k &= \underline{0.4623 \text{ min}^{-1}}. \end{aligned}$$

Enačbo (16.8) zapišemo še za ciljano razmerje  $\omega_2 = n_2/n_o$

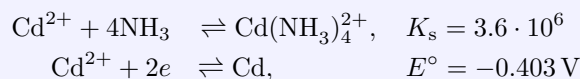
Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned}\omega_2 &= 1 - e^{-kt_2}, \\ e^{-kt_2} &= 1 - \omega_2, \\ -kt_2 &= \ln(1 - \omega_2), \\ t_2 &= -\frac{1}{k} \ln(1 - \omega_2),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}t_2 &= -\frac{1}{0.4622976 \text{ min}^{-1}} \ln(1 - 0.999), \\ t_2 &= 14.94233 \text{ min} \\ t_2 &= \underline{\underline{14.9 \text{ min}}}.\end{aligned}$$

## 17

Kolikšna je končna katodna napetost (proti NKE), če želimo reducirati 99.99% Cd(II) ionov iz 0.1M raztopine  $\text{Cd}^{2+}$  in redukcija poteka v 1.0 M  $\text{NH}_3$  pri 298 K. Upoštevajte reakciji:



$$F = 96485 \text{ As mol}^{-1}$$

$$E_{\text{NKE}}^\circ = 0.242 \text{ V proti SHE}$$

$$k_s = 3.6 \cdot 10^6$$

$$T = 298.0 \text{ K}$$

$$E^\circ = -0.403 \text{ V}$$

$$C_{\text{NH}_3} = 1 \text{ M.}$$

$$C_{\text{zač}} = 0.1 \text{ M}$$

$$C = 10^{-5} \text{ M}$$

---


$$E = ?$$

**Rešitev**

Ker je končna koncentracija kadmijevih ionov tako nizka, se koncentracija prostega amonijaka praktično ne spremeni. Torej iz

$$k_s = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

sledi totalna koncentracija kadmijevih zvrsti  $C$

$$\begin{aligned}C &= [\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}], \\ &= [\text{Cd}^{2+}] + k_s[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4, \\ &= [\text{Cd}^{2+}](1 + k_s[\text{NH}_3]^4).\end{aligned}$$

Upoštevajmo, da je koncentracija amonijaka 1 in da je  $k_s \gg 1$ , da dobimo poenostavitev

$$C \approx [\text{Cd}^{2+}] \cdot k_s \implies [\text{Cd}^{2+}] = \frac{C}{k_s}$$

in jo vnesemo to v Nerstnovo enačbo

$$\begin{aligned}E' &= E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{[\text{Cd}^{2+}]}, \\ &= E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C}{k_s}.\end{aligned}$$

Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned}E' &= -0.403 \text{ V} + \frac{8.314 \cdot \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ A s mol}^{-1}} \ln \frac{10^{-5}}{3.6 \cdot 10^6}, \\ &= -0.403 \text{ V} + 0.01283716 \text{ V} \cdot \ln 2.7777 \cdot 10^{-12}, \\ &= \underline{-0.7446} \\ E &= E' - E_{\text{NKE}}, \\ &= -0.7446 \text{ V} - 0.242 \text{ V}, \\ &= -0.9865 \text{ V}, \\ E &= \underline{\underline{-0.987 \text{ V}}}.\end{aligned}$$

## 18

Izračunajte koncentracijo $\text{Al}^{3+}$ (mg/L) v raztopini vzorca na osnovi spodnjih polarografskih podatkov:	
raztopina	$I(\mu\text{A})$
20.0 mL 0.2 M HCl + 20 mL $\text{H}_2\text{O}$	10.2,
20.0 mL 0.2 M HCl + 10 mL vzorca + 10 mL $\text{H}_2\text{O}$	33.3,
20.0 mL 0.2 M HCl + 10 mL vzorca + 10 mL $6.31 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Al}^{3+}$	52.0.

Tok smo merili pri  $-1.7$  V vs. NKE.

$$\begin{aligned}
 V_1 &= 20.0 \text{ mL} \\
 V &= 10.0 \text{ mL} \\
 V_s &= 10.0 \text{ mL} \\
 C_s &= 6.31 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\
 I_1 &= 10.2 \mu\text{A} \\
 I_2 &= 33.3 \mu\text{A} \\
 I_3 &= 52.0 \mu\text{A} \\
 M_{\text{Al}} &= 26.9815 \text{ g mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

## Rešitev

Kakšen eksperiment torej naloga opisuje? Trikrat polarografiramo elektrolit, ki ga pripravimo tako, da enemu volumskemu delu 0.200 M HCl dodamo še en volumski del, ki pa je vsakič drugačen. Prvič dodamo samo deionizirano (čisto) vodo, drugič vzorec in vodo, in tretjič vzorec in raztopino standarda. Čeprav besedilo naloge tega ne omenja, hitro opazimo, da mora biti koncentracija v vzorcu istega reda velikosti kot tista pri standardu. Višina polarografskega vala je sorazmerna s koncentracijo. Enako ni omenjeno, kaj je v vzorcu še prisotno. Načeloma bi lahko bilo prisotno marsikaj, torej tudi elektroliti v visoki koncentraciji, ki bi lahko vplivali na končni volumen pri mešanju. Ker o naloga o tem molči, smemo predvidevati, da jih ni. Ker raztopin ne pripravljamo v merilni bučki, je tudi smiselno razmisliti, kako je z aditivnostjo volumnov. No, za 0.2 M HCl Sigma-Aldrich navaja gostoto  $\rho = 1.005 \text{ g/mL}$  pri  $25^\circ\text{C}$ , pri tej temperaturi pa ima voda gostoto  $0.9970 \text{ g/mL}$ ; razlika je torej na tretjem veljavnem mestu pri gostoti vode. V okviru običanje natančnosti meritev pri polarografiji je torej približek aditivnosti volumnov šisto smislen.

V naslednjem koraku se moramo seveda vprašati od kod signal pri prvi meritvi. Pripisati tok, ki ustreza redukciji  $\text{Al}^{3+}$  aluminijevim ionom, ki izhajajo iz (kontaminirane) kisline ali pa je tudi naša voda kontaminirana. Čeprav ni omenjeno in čeprav bi bilo lahko načeloma tudi drugače, je smiselno pripisati signal kontaminirani kislini, v kvaliteto uporabljene deionizirane vode v analiznem laboratoriju, ne gre dvomiti — ob najmanjšem sumu pač vodo zamenjamo.

Nalogo torej najlažje rešimo ob uvidu,

- da imamo vedno precej natančno enak končni volumen elektrolita (ker dodajamo le vodo ali zelo razredčen standard v vodi, oz. vzorec, ki je tudi precej razredčena raztopina aluminijevih ionov),
- da torej zaradi stroge sorazmernosti toka s koncentracijo daje kontaminirana kislina vedno enak prispevek.

Definirajmo

$$I'_2 = I_2 - I_1, \quad (18.1)$$

$$I'_3 = I_3 - I_1 \quad (18.2)$$

in že lahko zapišemo za komponenti toka  $I'_2$ ,  $I'_3$  sorazmerje

$$\frac{I'_3}{I'_2} = \frac{V_s C_s + VC}{VC}.$$

Jasno, gre za razmerje *dodanih* koncentracij v tretji in drugi raztopini, pri čemer upoštevamo, da sta volumna pripravljenih raztopin v prvem približku povsem enaka in se torej v ulomku na desni lepo pokrajšata. Odtod potem

$$\begin{aligned}
 VC \frac{I'_3}{I'_2} &= V_s C_s + VC, \\
 VC \left( \frac{I'_3}{I'_2} - 1 \right) &= V_s C_s, \\
 C &= \frac{V_s C_s}{V \left( \frac{I'_3}{I'_2} - 1 \right)}.
 \end{aligned}$$

Zdaj vstavimo še  $I'_2$ ,  $I'_3$  glede na naši definiciji (18.1), (18.2) in števec in imenovalc množimo z  $(I_2 - I_1)$



$$\begin{aligned}
C &= \frac{V_s C_s}{V \left( \frac{I_3 - I_1}{I_2 - I_1} - 1 \right)}, \\
C &= \frac{V_s C_s (I_2 - I_1)}{V (I_3 - I_1 - I_2 + I_1)}, \\
C &= \frac{V_s C_s (I_2 - I_1)}{V (I_3 - I_2)}. \quad (18.3)
\end{aligned}$$

Pri celotnem računu smo se obnašali, kot da se *dodana koncentracija* obnaša kot *kocentracija*, da je to torej povsem aditivna količina. Lahko pa v to za trenutek podvomimo in v alternativnem, daljšem izračunu postopamo takole.

Najprej vpeljimo oznako  $V_o$  za končni volumen vseh treh raztopin, kar smo utemeljili z minimalnimi razlikami v seštevku koncentracij nevodnih komponent za vse tri elektrolite. Nato vpeljimo še oznake  $C'$ ,  $C''$ , in  $C'''$  zaporedoma za vse tri raztopine in jih razpišimo

$$\begin{aligned}
C' &= \frac{C_k V_1}{V_o}, \\
C'' &= \frac{C_k V_1 + CV}{V_o}, \\
C''' &= \frac{C_k V_1 + CV + C_s V_s}{V_o},
\end{aligned}$$

kjer nam  $C_k$  pomeni koncentracijo aluminijevih(III) ionov v 0.2M HCl. Nato definirajmo še kvocienta koncentracij  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A} &= \frac{I_2}{I_1} = \frac{C'''}{C'} = \frac{C_k V_1 + CV}{C_k V_1}, \quad (18.4) \\
\mathcal{B} &= \frac{I_3}{I_2} = \frac{C'''}{C''} = \frac{C_k V_1 + CV + C_s V_s}{C_k V_1 + CV}. \quad (18.5)
\end{aligned}$$

Tako smo dobili sistem dveh enačb z dvema neznančkama,  $C$  in  $C_k$ , ki nam pomenita zaporedoma koncentracijo aluminijevih ionov v vzorcu in v (kontaminirani) kislini.

Iz enačbe (18.4) potem dobimo

$$\begin{aligned}
\mathcal{A} C_k V_1 &= C_k V_1 + CV, \\
C_k V_1 (\mathcal{A} - 1) - CV &= 0, \quad (18.6)
\end{aligned}$$

Vstavimo še vrednosti v zadnjo enačbo

$$\begin{aligned}
C &= \frac{10.0 \text{ mL} \cdot 6.31 \cdot 10^{-3} \text{ M} (33.3 - 10.2) \mu\text{A}}{10.0 \text{ mL} (52.0 - 33.3) \mu\text{A}} \\
C &= 0.007794706 \text{ M} = 210.3129 \text{ mg/L} \\
C &= \underline{\underline{210 \text{ mg/L}}}
\end{aligned}$$

iz enačbe (18.5) pa

$$\begin{aligned}
\mathcal{B} C_k V_1 + \mathcal{B} CV &= C_k V_1 + CV + C_s V_s, \\
C_k V_1 (\mathcal{B} - 1) + CV (\mathcal{B} - 1) &= C_s V_s, \quad (18.7)
\end{aligned}$$

Prepišimo zdaj sistem v kanonično obliko s spremenljivkami na levi strani členov

$$\left. \begin{aligned}
-V C + V_1 (\mathcal{A} - 1) C_k &= 0, \\
V (\mathcal{B} - 1) C + V_1 (\mathcal{B} - 1) C_k &= V_s C_s.
\end{aligned} \right\} \quad (18.8)$$

Po *Kramerjevem* pravilu je potem

$$C = \frac{\begin{vmatrix} 0 & V_1 (\mathcal{A} - 1) \\ V_s C_s & V_1 (\mathcal{B} - 1) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} V & V_1 (\mathcal{A} - 1) \\ V (\mathcal{B} - 1) & V_1 (\mathcal{B} - 1) \end{vmatrix}}.$$

Pri obeh determinantah lahko izpostavimo  $V_1$  iz drugega stolpca, pri tisti v imenovalcu pa še  $V$  iz prvega stolpca kakor tudi  $(\mathcal{B} - 1)$  iz druge vrstice

$$C = \frac{V_1 \begin{vmatrix} 0 & (\mathcal{A} - 1) \\ V_s C_s & (\mathcal{B} - 1) \end{vmatrix}}{V V_1 (\mathcal{B} - 1) \begin{vmatrix} -1 & (\mathcal{A} - 1) \\ 1 & 1 \end{vmatrix}},$$

kar razpišemo v

$$\begin{aligned}
C &= \frac{V_1 (0 \cdot V_1 (\mathcal{B} - 1) - V_s C_s (\mathcal{A} - 1))}{V V_1 (\mathcal{B} - 1) (-1 - (\mathcal{A} - 1))} \quad (18.9) \\
C &= \frac{C_s V_s (\mathcal{A} - 1)}{V \mathcal{A} (\mathcal{B} - 1)}.
\end{aligned}$$

V zadnjo enačbo izrazimo  $\mathcal{A}$  in  $\mathcal{B}$  z  $I_1, I_2, I_3$

$$C = \frac{V_s C_s \left( \frac{I_2}{I_1} - 1 \right)}{V \frac{I_2}{I_1} \left( \frac{I_3}{I_2} - 1 \right)},$$

množimo števec in imenovalac z  $I_1$  in dobimo

$$C = \frac{V_s C_s (I_2 - I_1)}{V (I_3 - I_2)}, \quad (18.10)$$

kar je seveda natanko enak rezultat, kot ga prikazuje enačba (18.3).

Čeprav naloga tega ne zahteva, pa iz sistema (18.8) s *Kramerjem* hitro lahko izračunamo še koncentracijo aluminija v kontaminirani kislini,  $C_k$ . Vrednost determinante v imenovalcu pri tem kar prepisemo iz (18.9)

$$C_k = \frac{\begin{vmatrix} -V & 0 \\ V(\mathcal{B} - 1) & V_s C_s \end{vmatrix}}{-V V_1 \mathcal{A}(\mathcal{B} - 1)},$$

$$C_k = \frac{V \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ (\mathcal{B} - 1) & V_s C_s \end{vmatrix}}{-V V_1 \mathcal{A}(\mathcal{B} - 1)},$$

$$C_k = \frac{-V(-V_s C_s - (\mathcal{B} - 1) \cdot 0)}{-V V_1 \mathcal{A}(\mathcal{B} - 1)},$$

$$C_k = \frac{V_s C_s}{V_1 \mathcal{A}(\mathcal{B} - 1)}.$$

Vstavimo  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$  iz (18.4) in (18.5)

$$C_k = \frac{V_s C_s}{V_1 \frac{I_2}{I_1} \left( \frac{I_3}{I_2} - 1 \right)},$$

$$C_k = \frac{V_s C_s I_1}{V_1 (I_3 - I_2)}$$

ter končno vrednosti

$$C_k = \frac{10.0 \text{ mL} \cdot 6.31 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 10.2 \mu\text{A}}{20.0 \text{ mL}(52.0 - 33.3) \mu\text{A}},$$

$$C_k = 0.001720909 \text{ M} = 46.43271 \text{ mg/L},$$

$$C_k = \underline{\underline{46.4 \text{ mg/L}}}.$$

Ufff... skoraj 50 mg/L aluminija na liter kisline. Res zapacana ta kislina!

## 19

Polarografiramo amonijakalno raztopino  $\text{Zn}^{2+}$  neznane koncentracije. V celico odpipetiramo 15.0 mL raztopine neznane koncentracije in posnamemo polarografski val. Pri občutljivosti  $50\mu\text{A}$  je višina vala 60 mm. Če dodamo 1.30 mL standardne raztopine  $\text{Zn}^{2+}$  koncentracije 1.00 mg/ml, dobimo pri isti občutljivosti instrumenta 130 mm visok val. **Izpelji formulo** za izračun neznane koncentracije ob predpostavki, da so volumni aditivni, in koncentracjo  $\text{Zn}^{2+}$  tudi izračunaj!

$$V_o = 15.0 \text{ mL}$$

$$I_R = 40 \mu\text{A}$$

$$h_1 = 60 \text{ mm}$$

$$V_s = 1.30 \text{ mL}$$

$$C_s = 1.00 \text{ mg mL}^{-1}$$

$$V = V_o + V_s = 16.3 \text{ mL}$$

$$h_2 = 130 \text{ mm}$$

---

Formula?  $C = ?$

## Rešitev

Vpeljimo  $\mathcal{A} = h_2/h_1$  in upoštevajmo, da sta koncentraciji v razmerju ustreznih višin.

$$\mathcal{A} = \frac{h_2}{h_1} = \frac{C_2}{C}$$

Obe strani enačbe še množimo z  $C$  in koncentracijo raztopine s standardnim dodatkom, ki smo označili z  $C_2$ , zdaj izrazimo z množino snovi v skupnem volumnu  $V_2$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}C &= \frac{CV_o + C_sV_s}{V}, \\ \mathcal{A}CV &= CV_o + C_sV_s, \\ C(\mathcal{A}V - V_o) &= C_sV_s, \\ C &= \frac{C_sV_s}{\mathcal{A}V - V_o}, \\ C &= \frac{1.00 \text{ mg mL}^{-1} \cdot 1.30 \text{ mL}}{\frac{130 \text{ mm}}{60 \text{ mm}} \cdot 16.3 \text{ mL} - 15.0 \text{ mL}}, \\ C &= 0.06398687 \text{ mg mL}^{-1}, \\ C &= \underline{\underline{64.0 \mu\text{g mL}^{-1}}}. \end{aligned}$$

## 20

Cink lahko uporabimo kot interni standard pri analizi talija z diferencialno pulzno polarografijo. Standardna raztopina vsebuje oba elementa in sicer v koncentraciji  $5.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  za  $\text{Zn}^{2+}$  in  $2.50 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  za  $\text{Tl}^+$  ter daje ustrezna vrhova z maksimalnima tokoma zaporedoma  $5.71 \mu\text{A}$  in  $3.12 \mu\text{A}$ . Nato natehtamo  $8.713 \text{ g}$  vzorca litine, za katero vemo, da ne vsebuje cinka, jo raztopimo v kislini, prenesemo v  $500$  mililitrsko merilno bučo in jo dopolnimo do značke. Alikvot  $25.0 \text{ mL}$  raztopine zmešamo s  $25.0 \text{ mL}$  raztopine cinka koncentracije  $5.00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Pri polarografiji dobimo vrh za  $\text{Zn}^{2+}$  intenzitete  $12.3 \mu\text{A}$  in vrh za  $\text{Tl}^+$  intenzitete  $20.2 \mu\text{A}$ . Izračunaj utežni procent talija v litini.

$$\begin{aligned} C_{\text{o,Zn}} &= 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ M} \\ C_{\text{o,Tl}} &= 2.50 \cdot 10^{-5} \text{ M} \\ i_{\text{o,Zn}} &= 5.71 \mu\text{A} \\ i_{\text{o,Tl}} &= 3.12 \mu\text{A} \\ m_{\text{o}} &= 8.713 \text{ g} \\ V_{\text{o}} &= 500.0 \text{ mL} \\ V_1 &= 25 \text{ mL} \\ V_s &= 25 \text{ mL} \\ C_{\text{Zn,s}} &= 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ i_{\text{Zn}} &= 12.3 \mu\text{A} \\ i_{\text{Tl}} &= 20.2 \mu\text{A} \\ M_{\text{Zn}} &= 65.38 \text{ g mol}^{-1} \\ M_{\text{Tl}} &= 204.3833 \text{ g mol}^{-1} \\ \omega_{\text{Tl}} &=? \end{aligned}$$

Rešitev

Maksimalni tok pri diferencialni pulzni polarografiji je v prvi aproksimaciji sorazmeren koncentraciji.

$$\begin{aligned} i_{\text{Tl}} &= k_1 C_{\text{Tl}}, \\ i_{\text{Zn}} &= k_2 C_{\text{Zn}}. \end{aligned}$$

Podmena metode internega standarda je, da se znotraj eksperimentalnih pogojev relativna občutljivost ohranja, torej da se ohranja razmerje  $k_2/k_1 = k$ . Po deljenju enačb dobimo

$$\frac{i_{\text{Tl}}}{i_{\text{Zn}}} = \frac{k_1 C_{\text{Tl}}}{k_2 C_{\text{Zn}}}$$

in od tod izrazimo  $C_{\text{Tl}}$

$$C_{\text{Tl}} = \frac{k_2}{k_1} C_{\text{Zn}} \frac{i_{\text{Tl}}}{i_{\text{Zn}}} = k C_{\text{Zn,s}} \frac{i_{\text{Tl}}}{i_{\text{Zn}}}. \quad (20.1)$$

Treba je le še izračunati  $k$  iz podatkov za standardno raztopino

$$k = \frac{C_{\text{o,Tl}} i_{\text{o,Zn}}}{C_{\text{o,Zn}} i_{\text{o,Tl}}}, \quad (20.2)$$

in jo vstaviti v zvezo (20.1). Upoštevajmo, da je tako določena koncentracija enaka polovični koncentraciji

v alikvotu in rezultat za utežni delež talija v vzorcu je

$$\omega_{\text{Tl}} = \frac{2 \cdot C_{\text{Tl}} \cdot V_{\text{o}} \cdot M_{\text{Tl}}}{m_{\text{o}}}. \quad (20.3)$$

Vstavimo torej vrednosti v (20.2)

$$\begin{aligned} k &= \frac{C_{\text{o,Tl}} i_{\text{o,Zn}}}{C_{\text{o,Zn}} i_{\text{o,Tl}}}, \\ k &= \frac{2.50 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 5.71 \mu\text{A}}{5.00 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 3.12 \mu\text{A}}, \\ k &= \underline{0.9150641}. \end{aligned}$$

Nato vstavimo to v izraz (20.1) za koncentracijo  $C_{\text{Tl}}$ , pri čemer upoštevamo, da je naša koncentracija cinka zaradi razredčitve  $25 \text{ mL} \mapsto 50 \text{ mL}$  zdaj  $C_{\text{Zn,s}}/2$

$$\begin{aligned} C_{\text{Tl}} &= k \frac{C_{\text{Zn,s}}}{2} \frac{i_{\text{Tl}}}{i_{\text{Zn}}}, \\ C_{\text{Tl}} &= \frac{0.9150641 \cdot 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot 20.2 \mu\text{A}}{2 \cdot 12.3 \mu\text{A}}, \\ C_{\text{Tl}} &= \underline{0.0003756971 \text{ M}}. \end{aligned}$$

Končno iz izraza (20.3) izračunamo delež talija v vzorcu

$$\begin{aligned}\omega_{\text{Tl}} &= \frac{2 \cdot C_{\text{Tl}} \cdot V_o \cdot M_{\text{Tl}}}{m_o}, \\ \omega_{\text{Tl}} &= \frac{2 \cdot 0.0003756971 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0.5 \text{ L} \cdot 204.3833 \text{ g mol}^{-1}}{8.713 \text{ g}}, \\ \omega_{\text{Tl}} &= \underline{0.008812832}, \\ \omega_{\text{Tl}} &= \underline{\underline{0.881\%}}.\end{aligned}$$

## 21

Raztopino alikvota vzorca neznane koncentracije cinkovih (II) ionov v 100–mililitrski bučki dopolnimo do značke. Približno 10 mL te raztopine polarografiš in dobiš pri občutljivosti  $30 \mu\text{A}$  (270 mm ustreza  $30 \mu\text{A}$ ) višino polarografskega vala 60.0 mm. Koliko mL standardne raztopine cinkovih (II) ionov koncentracije  $1.00 \text{ mg Zn}^{2+} \text{ mL}^{-1}$  moraš dodati v naslednjo 100–mililitrsko bučo (koncentracijo določuješ z metodo standardnega dodatka), da dobiš po dodatku višino vala 120.0 mm pri isti občutljivosti instrumenta, če veš, da je mejni difuzijski tok cinka  $13.3 \mu\text{A}$  pri koncentraciji cinkovih (II) ionov v raztopini  $100 \mu\text{g/mL}$ ?

$$\begin{aligned}
 V &= 100.0 \text{ mL} \\
 I_R &= 30 \mu\text{A} \\
 h_o &= 270 \text{ mm} \\
 h_1 &= 60 \text{ mm} \\
 h_2 &= 120 \text{ mm} \\
 C_s &= 1.00 \text{ mg/mL} \\
 I_o &= 13.3 \mu\text{A} \\
 C_o &= 100.0 \mu\text{g/mL} \\
 \hline
 V_s &=?
 \end{aligned}$$

## Rešitev

Računamo kar z masnimi koncentracijami. Mejni difuzijski tok pri polarografiji je sorazmeren koncentraciji. Ko je v prvi merilni bučki koncentracija  $C$ , mora biti v drugi  $2C$ , če naj dobimo dvakratni odziv ( $h_2 = 2h_1$ ). Ker imata obe bučki enak volumen, moramo torej podvojiti maso analita v drugi bučki, kar pomeni, da moramo v drugo 100–mililitrsko bučko dodati natanko toliko, kolikor je analita v prvi bučki in je enaka zmnožku volumna in koncentracije. Ta masa je naprej enaka zmnožku koncentracije standarda in volumna standarda

$$C_s V_s = C V. \quad (21.1)$$

Izrazimo zdaj še koncentracijo  $C$  v prvi bučki

$$\begin{aligned}
 \frac{C}{C_o} &= \frac{I}{I_o}, \\
 C &= \frac{C_o I}{I_o} = \frac{C_o}{I_o} \cdot \frac{h_1 I_R}{h_o}, \\
 C &= \frac{100 \mu\text{g/mL} \cdot 60 \text{ mm} \cdot 30.0 \mu\text{A}}{13.3 \mu\text{A} \cdot 270 \text{ mm}}, \\
 C &= 50.125 \mu\text{g/mL}.
 \end{aligned} \quad (21.2)$$

Zadnjo vrednost ali pa kar izraz (21.2) vstavimo v (21.1)

$$\begin{aligned}
 C_s V_s &= V \frac{C_o h_1 I_R}{I_o h_o}, \\
 V_s &= \frac{V C_o h_1 I_R}{C_s I_o h_o}, \\
 V_s &= \frac{100.0 \text{ mL} \cdot 100 \mu\text{g/mL} \cdot 60 \text{ mm} \cdot 30.0 \mu\text{A}}{1000 \mu\text{g/mL} \cdot 13.3 \mu\text{A} \cdot 270 \text{ mm}}, \\
 V_s &= 5.0125 \text{ mL}, \\
 V_s &= \underline{\underline{5 \text{ mL}}}.
 \end{aligned}$$

Dodali bomo torej 5.00 mL standarda.

## 22

Pri anodni stripping polarografiji reakciji redukcije in oksidacije izvajamo v živosrebrni kapljici.

- Kolikšna je koncentracija svinca v kapljici s premerom 0.6 mm, če je trajala elektroliza 2.5 minuti in tekel povprečni tok  $300 \mu\text{A}$ ?
- Za koliko sme biti premik bata elektrode s premerom 1.8 mm nenatančen, da je pri pogojih iz prejšnje točke sprememba koncentracije v kapljici pod 2%?

$$r_k = 0.3 \text{ mm}$$

$$r_b = 0.9 \text{ mm}$$

$$\bar{i} = 300 \mu\text{A}$$

$$t = 2.5 \text{ min}$$

$$\delta_{C_{\text{rel.}}} < 2\%$$

$$?C, \delta_h$$

## Rešitev

a)

Množino izločenega svinca

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{\bar{i}t}{zF}$$

vstavimo v izraz za koncentracijo

$$C = \frac{n}{V},$$

$$C = \frac{3 \cdot t \cdot \bar{i}}{z \cdot F \cdot 4\pi r_k^3},$$

$$C = \frac{3 \cdot 2.5 \cdot 60 \text{ s} \cdot 3 \cdot 10^{-4} \text{ A}}{2 \cdot 96485 \text{ A s} \cdot 4\pi \cdot (0.03)^3 \text{ cm}^3},$$

$$C = 0.0020598 \text{ mol mL}^{-1},$$

$$C = \underline{\underline{0.00206 \text{ mol mL}^{-1}}},$$

oziroma

$$C = \underline{\underline{0.427 \text{ g mL}^{-1}}}.$$

b)

Poiščemo še zvezo med variacijo volumna in variacijo koncentracije

Definicijsko enačbo za koncentracijo

$$C = \frac{n}{V}$$

logaritmiramo

$$\ln C = \ln n - \ln V$$

in preidemo na diferenciale

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta n}{n} - \frac{\Delta V}{V}.$$

Ob konstantni množini  $n$  je potem

$$\frac{\Delta C}{C} = -\frac{\Delta V}{V}.$$

Negativni predznak seveda meri na to, da se koncentracija zmanjša, če se volumen poveča. Ker nas smer spremembe ne zanima lahko računamo zgolj za pozitivne vrednosti relativne spremembe volumna

$$\delta_{C_{\text{rel.}}} = \frac{|\Delta V|}{V}. \quad (22.1)$$

Seveda pa mora biti sprememba volumna v valju (zaradi premika valja) enaka spremembi v kapljici. Volumen kapljice je enak  $4\pi r_k^3/3$ , sprememba volumna zaradi premika  $\Delta h$  v valju s polmerom  $r_b$  pa je enaka  $\pi \Delta h r_b^2$ . Torej

$$\delta_{C_{\text{rel.}}} = \frac{3 \cdot \pi \cdot r_b^2 \Delta h}{4 \cdot \pi \cdot r_k^3} < 0.02.$$

Upoštevajmo še, da se ne brigamo za predznak spremembe in izrazimo variacijo hoda bata  $\delta_h = |\Delta h|$

$$\delta_h < \frac{\delta_{C_{\text{rel.}}} \cdot 4 \cdot r_k^3}{3 \cdot r_b^2}.$$

Vstavimo vrednosti:

$$\delta_h < \frac{0.02 \cdot 4 \cdot (0.3 \text{ mm})^3}{3 \cdot (0.9 \text{ mm})^2}$$

$$\delta_h < \underline{\underline{0.000889 \text{ mm}}}.$$



## 23

Z ASP določujemo svinec v vodi. Za analizo vzamemo 5.0 mL pitne vode, dodamo 50.0  $\mu\text{L}$  0.1 M HCl. Elektroliziramo pri  $-0.7$  V proti referenčni elektrodi Ag/AgCl 120 sekund, nakar po umirjanju raztopine sprožimo anodni stripping. Iz poteka tokovno napetostne krivulje določimo ploščino pod vrhom 2.67  $\text{cm}^2$ . Pri tem velja, da je na XY-pisaču na abscisi občutljivost 50.0  $\text{mV cm}^{-1}$ , na ordinati imamo 20  $\text{nA cm}^{-1}$ , hitrost spreminjanja napetosti pa znaša 5  $\text{mV s}^{-1}$ . Izračunaj koncentracijo svınca v živosrebrevi kapljici tik pred njegovo ponovno oksidacijo, če kaplenco aproksimiramo s kroglico z radijem 0.3 mm.

$$\begin{aligned} V_o &= 5.00 \text{ mL} \\ A &= 2.67 \text{ cm}^2 \\ S_x &= 50 \text{ mV cm}^{-1} \\ S_y &= 20 \text{ nA cm}^{-1} \\ S &= 5 \text{ mV s}^{-1} \\ r &= 0.3 \text{ mm} \\ F &= 96487 \text{ As mol}^{-1} \\ \hline C &=? \end{aligned}$$

## Rešitev

Iz ploščine  $A$  moramo določiti naboj  $Q$ , ki se je pretočil pri oksidaciji, ker nam to pove množino svınca  $n$  v volumnu  $V$ . Ker se spreminjata tako čas kot tok, lahko v splošnem napišemo

$$Q = \iint_D dI dt, \quad (23.1)$$

kjer smo z  $D$  označili območje integracije. Z običajno označbami za osi —  $(x, y)$  in ob upoštevanju

$$S_x = \frac{dE}{dx}, \quad S_y = \frac{dI}{dy}, \quad S = \frac{dE}{dt},$$

lahko potem napišemo

$$\begin{aligned} dI &= S_y dy, \\ dt &= \frac{dE}{S} = \frac{S_x dx}{S}, \end{aligned}$$

Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned} C &= \frac{3 \cdot 50 \text{ mV cm}^{-1} \cdot 20 \cdot 10^{-9} \text{ A cm}^{-1} \cdot 2.67 \text{ cm}^2}{4 \cdot 2 \cdot 96487 \text{ As mol}^{-1} \cdot 5 \text{ mV s}^{-1} \cdot 3.14159 \cdot 0.03^3 \text{ cm}^3}, \\ C &= 2.446753 \cdot 10^{-8} \text{ mol mL}^{-1}, \\ C &= \underline{\underline{24.5 \text{ n mol mL}^{-1}}}. \end{aligned}$$

kar vnesemo v zvezo (23.1) in dobimo

$$\begin{aligned} Q &= \iint_D \frac{S_y S_x}{S} dx dy, \\ &= \frac{S_y S_x}{S} \iint_D dx dy. \end{aligned}$$

Toda dvojni integral enote po območju  $D$  je natanko ploščina območja  $D$ , torej  $A$

$$Q = \frac{S_x S_y}{S} A. \quad (23.2)$$

Za koncentracijo  $C$  svınca v živem srebru torej velja

$$\begin{aligned} C &= \frac{n}{V} = \frac{3Q}{zF4\pi r^3}, \\ C &= \frac{3S_x S_y A}{4zFS\pi r^3}. \end{aligned}$$

Vmesni rezultati: volumen kroglice  $V = 0.0001130973 \text{ mL}$ , naboj  $Q = 5.34 \cdot 10^{-07} \text{ As}$ , množina  $n = 2.767212 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$

## 24

Z anodno stripping polarografijo (ASP) določujemo koncentracijo  $\text{Pb}^{2+}$  v pitni vodi. Indikatorska elektroda je viseča živosrebrena kapljica z radijem  $r = 0.3000 \text{ mm}$ .

- Izračunaj koncentracijo Pb v kapljici po 3.00–minutni elektrolizi z nastavljenim povprečnim tokom 16.00 nA.
- Kolikšna je relativna sprememba koncentracije Pb v kapljici, če je radij kapljice pri naslednji določitvi večji za  $1.0 \mu\text{m}$ , ostalih parametrov pa ne spremenimo?

$$r = 3.000 \mu\text{m}$$

$$t = 3.00 \text{ min}$$

$$\bar{i} = 16 \text{ nA}$$

$$\delta r = 1.0 \mu\text{m}$$

$$F = 96485 \text{ As mol}^{-1}$$

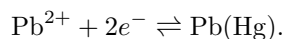
$$M_{\text{Pb}} = 207.2 \text{ g mol}^{-1}$$

$$C = ?, \Delta C/C = ?$$

## Rešitev

(a)

Svinec se v kapljici izloča zaradi elektrolize, to je reakcije



Njegovo množino  $n$  izračunamo iz zveze, ki pove, da se pri elektrokemijski redukciji mola snovi porabi elektronov za naboj  $zF$ , ki jih zagotovimo z zunanjam tokokrogom. Volumen kapljice  $V$  aproksimiramo z volumnom krogle s polmerom  $r$ , torej napišemo

$$C = \frac{n}{V},$$

$$C = \frac{\bar{i}t}{zFV},$$

$$C = \frac{3\bar{i}t}{zF4\pi r^3},$$

$$C = \frac{3 \cdot 16 \cdot 10^{-9} \text{ A} \cdot 3 \cdot 60 \text{ s}}{2 \cdot 96487 \text{ As mol}^{-1} \cdot 4 \cdot \pi \cdot 0.003^3 \text{ L}},$$

$$C = 1.3195 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1},$$

$$C = \underline{\underline{1.32 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}},$$

$$C = \underline{\underline{27.3 \text{ mg mL}^{-1}}}.$$

(b)

Sprememba radija je majhna, tako da lahko računamo z diferenciali. Če logaritmiramo, je naloga kaj lahka, s tem da negativni predznak zanemarimo

$$C = \frac{n}{V},$$

$$C = \frac{3n}{4\pi r^3},$$

$$\ln C = \ln 3 + \ln n - \ln 4 - \ln \pi - 3 \ln r,$$

$$\frac{dC}{C} = -3 \frac{dr}{r},$$

$$\frac{\Delta C}{C} \approx \left| 3 \frac{\Delta r}{r} \right|,$$

$$\frac{\Delta C}{C} \approx \frac{3 \cdot 10^{-6} \text{ m}}{3 \cdot 10^{-4} \text{ m}},$$

$$\frac{\Delta C}{C} \approx 10^{-2},$$

$$\frac{\Delta C}{C} \approx \underline{\underline{1\%}}.$$

## 25

Svinec v pitni vodi določujemo z ASP po naslednjem postopku: V celico odpipetiramo 2 mL HCl koncentracije 0.1 M, elektroliziramo in posnamemo tokovno–napetostno krivuljo. Vrh za svinec meri 15 mm. Nato dodamo 1 mL vzorca vode, 10  $\mu$ L 10 M HCl in posnamemo krivuljo pri enakih pogojih. Zdaj meri vrh za svinec 45 mm. Po dodatku 5  $\mu$ L standardne raztopine  $\text{Pb}^{2+}$  s koncentracijo 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  znaša višina vrha 92 mm. Izračunaj koncentracijo svinca v vzorcu v  $\mu\text{g}/\text{L}$ .

$$V_1 = 2 \text{ mL} \quad \dots 0.1 \text{ M HCl}$$

$$V = 1 \text{ mL}$$

$$V_k = 10 \mu\text{L} \quad \dots 10 \text{ M HCl}$$

$$V = 1 \text{ mL}$$

$$C_s = 1 \mu\text{g}/\text{mL}$$

$$V_s = 5 \mu\text{L}$$

$$h_1 = 15 \text{ mm}$$

$$h_2 = 45 \text{ mm}$$

$$h_3 = 92 \text{ mm}$$

---


$$C = ?$$

## Rešitev

Nalogo lahko rešimo le, če predpostavimo aditivnost volumnov. Nekoliko problematičen je dodatek 10 M kisline, ker pa gre za majhen volumen, ocenjujemo da s tem ne naredimo prevelike napake. Očitno je tudi, da je naša klorovodikova kislina kontaminirana s svincem. Označimo koncentracijo svinca v 10 M kislini z  $C_k$  in upoštevajmo, da je njegoa koncentracija v začetni raztopini

$$C_1 = 0.01C_k, \quad (25.1)$$

volumen pa  $V_1$ . Označimo še z  $V_2$  in  $V_3$  volumna druge in tretje raztopine

$$V_2 = V + V_1 + V_k,$$

$$V_3 = V + V_1 + V_k + V_s.$$

Za drugo raztopino s koncentracijo  $C_2$  potem zapišemo

$$C_2 = \frac{0.01C_kV_1 + VC + V_kC_k}{V_2},$$

$$C_2 = \frac{(0.01V_1 + V_k)C_k + VC}{V_2}. \quad (25.2)$$

Pri tretji raztopini je treba le števcu zadnje enačbe prišteti še prispevek standardnega dodatka

$$C_3 = \frac{(0.01V_1 + V_k)C_k + VC + V_s \cdot C_s}{V_3}. \quad (25.3)$$

Nato izrazimo dva kvocienta  $\mathcal{A} = h_2/h_1$  in  $\mathcal{B} = h_3/h_1$  in zapišemo

$$\mathcal{A} = \frac{C_2}{C_1},$$

$$\mathcal{A} = \frac{(0.01V_1 + V_k)C_k + VC}{0.01V_2C_k},$$

$$0.01V_2C_k\mathcal{A} = (0.01V_1 + V_k)C_k + VC,$$

kar preuredimo v

$$(0.01V_1 + V_k - 0.01\mathcal{A}V_2)C_k + VC = 0 \quad (25.4)$$

Podobno

$$\mathcal{B} = \frac{C_3}{C_1},$$

$$\mathcal{B} = \frac{(0.01V_1 + V_k)C_k + VC + V_s \cdot C_s}{0.01V_3C_k},$$

$$0.01V_3C_k\mathcal{B} = (0.01V_1 + V_k)C_k + VC + C_sV_s.$$

Zadnjo enačbo preuredimo v kanonočno obliko

$$(0.01V_3\mathcal{B} - 0.01V_1 - V_k)C_k - VC = C_sV_s. \quad (25.5)$$

Zdaj imamo torej sistem dveh enač (25.4, 25.5) z dvema neznankama  $C$ ,  $C_k$ , ki ga je treba rešiti in smiselno je kar zapisati številске koeficiente. Vstavimo torej koncentracije v  $\mu\text{g}/\text{mL}$  in volumne v mL, tako da dobimo koncentracijo kar v  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . V brezdimenzijski obliki se sistem potem glasi

$$-0.06030C_k + C = 0,$$

$$0.15492C_k - C = 0.005,$$

ki ga reši par

Odkoder bi bil odgovor na zastavljeno nalogo

$$C_k = 0.05284295 \mu\text{g/ml}$$

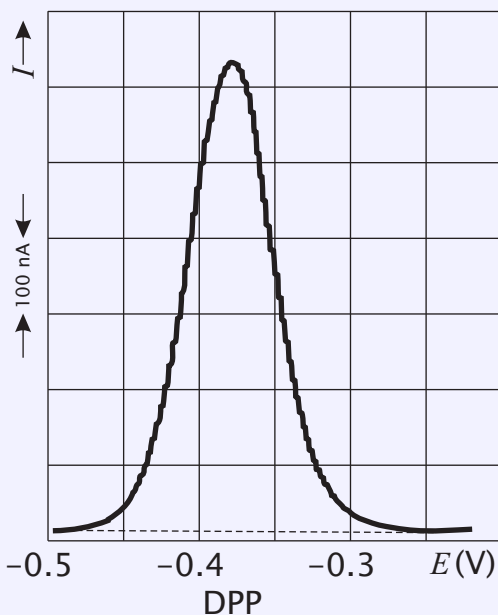
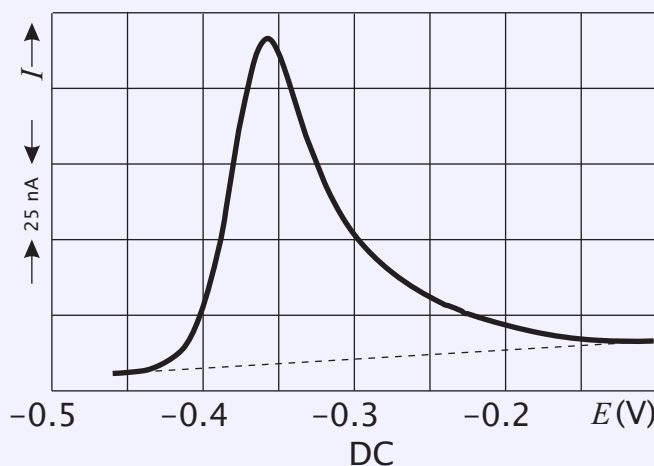
$$C = 0.00318643 \mu\text{g/ml}$$

$$C = \underline{\underline{3.19 \mu\text{g/L}}} \quad (25.6)$$

## 26

Pri anodni stripping polarografiji (ASP) damo v celico 5.00 mL raztopine 0.1M HCl, ki vsebuje 0.20  $\mu\text{g/mL}$  ionov  $\text{Pb}^{2+}$ . Merimo v režimu navadne anodne stripping polarografije (DC) in v režimu diferencialne pulzne anodne stripping polarografije (DPP) pri nastavitvah, ki so zbrane v spodnji tabeli. Iz polarografa dobimo signal vzbujevalne napetosti, ki jo direktno uporabimo za absciso na X–Y-rialsniku. Za ordinato risalnika uporabimo napetost na izhodu polarografa, ki je sorazmerna toku delovne elektrode, tako da znaša natanko 10.0 V, ko tok doseže nominalno vrednost območja.

	DC	DPP
radij kapljice (srednje velikosti)	0.45 mm	0.45 mm
napetostna strmina (scan rate)	10 mV/s	5.0 mV/s
pulzni interval	—	0.50 s
širina pulza	—	60 ms
višina pulza	—	50 mV
območje meritve toka	0.5 $\mu\text{A}$	2.0 $\mu\text{A}$
začetna napetost (vs. Ag/AgCl)	-0.70 V	-0.70 V
končna napetost (vs. Ag/AgCl)	+0.15 V	+0.15 V
trajanje elektrolize	120 s	120 s
umirjanje raztopine	30 s	30 s
občutljivost risalnika na ordinati	0.50 V/cm	0.50 V/cm
občutljivost risalnika na abscisci	50.0 mV/cm	50.0 mV/cm
ploščina vrha nad osnovnico	7.785 $\text{cm}^2$	8.782 $\text{cm}^2$



Zgornja izseka iz tokovno–napetostnih krivulj prikazujeta vrhova za svinec na centimetrski mreži. Vrh na levi je posnet v režimu navadne ASP (DC), desni pa v režimu diferencialne pulzne ASP (DPP).

- Izračunaj množino svinca, ki se je izločil med elektrolizo in se pri ASP iz kapljice ponovno sprostil v raztopino.
- Kolikšen delež svinca v celici se je med elektrolizo reducirjal in raztopil v viseči živosrebropi kapljici?
- Navedite možne razloge, zaradi katerih je vrh na levem diagramu (DC) veliko bolj asimetričen od vrha na desni (DPP), kakor tudi dejstvo, da se tok ne začne vzpenjati pri enakem potencialu.

$$V = 5.00 \text{ mL}$$

$$C = 0.20 \mu\text{g mL}^{-1}$$

$$p = 7.785 \text{ cm}^2; \text{ DC}$$

$$r = 10 \text{ mV s}^{-1}$$

$$S_X = 50.0 / \text{mV s}^{-1}$$

$$S_Y = 0.5 / \text{V s}^{-1}$$

$$I_{\text{obm}} = 0.5 \mu\text{A}$$

$$E_o = 10 \text{ V}$$

$$F = 96485 \text{ As mol}^{-1}$$

$$M_{\text{Pb}} = 207.19 \text{ g mol}^{-1}$$

?n, ? $\omega$

## Rešitev

(a)

Množino reagiranega svinca bomo izračunali iz naboja, ki se pretoči pri reakciji in izhaja iz prirastka fardičnega toka na delovni elektrodi. Dobili ga bomo iz tokovno–napetostne krivulje za navadno stripping polarografijo (DC). Čeprav dobimo v režimu DPP višji nivo signala, izrisane ‘tokovno napetostne krivulje’ ne moremo uporabiti za izračun pretočenega naboja. Slednja namreč prikazuje razlike vrednosti toka, ki jih dobimo z 20–milisekundnim vzorčevanjem pred začetkom in pred koncem pulza, in sicer v polsekundnih intervalih, s tem da med pulzi izrisuje staro vrednost. Ta vrednost je višja tudi zato, ker se po koncu pulza reakcija obrne v nasprotno smer in se svinčevi ioni ponovno reducirajo in izločijo v kapljico ter je ta svinec pri naslednjem pulzu spet na voljo za oksidacijo.

Da bi izračunali naboj, ki se porabi za oksidacijo svinca, moramo z upoštevanjem zveze med hitrostjo spreminjanja napetosti (napetostno strmino, scan rate) dobiti časovno os.

Označimo zdaj prirastek abscise z  $\Delta x$  in že lahko zapišemo

$$S_X = \frac{\Delta E_x}{\Delta x}, \quad \implies \Delta E_x = S_X \Delta x.$$

Za hitrost spreminjanja napetosti  $r$  velja

$$r = \frac{\Delta E}{\Delta t}, \quad \implies \Delta t = \frac{\Delta E}{r},$$

kjer je  $\Delta t$  prirastek časa.

Potem zapišemo

$$\Delta t = \frac{S_X \Delta x}{r}. \quad (26.1)$$

Podobno ravnamo z ordinato

$$S_Y = \frac{\Delta E_y}{\Delta y}, \quad \implies \Delta E_y = S_Y \Delta y. \quad (26.2)$$

Pri toku delovne elektrode imamo opraviti z napetostjo, ki ustreza temu toku. Ker sta ničli izenačeni, velja pa sorazmernost in podatek, da toku  $I_{\text{obm}}$  ustreza napetost  $E_o$ , vpeljemo njuno razmerje  $R = E_o/I_{\text{obm}}$ , ki ima enako dimenzijo kot upornost. Ker gre za odvisnost izhoda od vhoda, dostikrat tako količino imenujejo *transimpedanca*. Ta znaša

$$R = \frac{10 \text{ V}}{0.5 \mu\text{A}} = 20 \text{ V } \mu\text{A}^{-1}.$$

Zveza pa seveda velja tudi za prirastke napetosti na Y–osi risalnika v odvisnosti od prirastkov toka

$$R = \frac{\Delta E_y}{\Delta I},$$

od koder izrazimo  $\Delta I$ . V dobljeno enačbo vstavimo izraz (26.2) za  $\Delta E_y$

$$\Delta I = \frac{\Delta E_y}{R} = \frac{S_Y \Delta y}{R}. \quad (26.3)$$

Za izračun naboja, ki se pretoči pri ASP, upoštevamo samo prirastek toka  $\Delta I_i$  v vsakem dovolj majhnem pripadajočem časovnem intervalu  $\Delta t_i$

$$Q = \sum_i \Delta I_i \Delta t_i.$$

Sem vstavimo zvezi (26.1) in (26.3) in preuredimo

$$\begin{aligned} Q &= \sum_i \frac{S_X \Delta x_i}{r} \cdot \frac{S_Y \Delta y_i}{R}, \\ &= \sum_i \frac{S_X S_Y}{rR} \Delta x_i \Delta y_i, \\ &= \frac{S_X S_Y}{rR} \sum_i \Delta x_i \Delta y_i = \frac{S_X S_Y}{rR} p, \end{aligned}$$

kjer smo s  $p = \sum_i \Delta x_i \Delta y_i$  označili ploščino vrha. Dobili smo torej

$$Q = \frac{S_X S_Y}{rR} p. \quad (26.4)$$

Ker nas zanima množina izločenega svinca med elektrolizo, zapišemo

$$n = \frac{Q}{2F}$$

in sem vstavimo zvezo (26.4) ter končno še vrednosti

$$\begin{aligned} n &= \frac{S_X S_Y p}{rR2F}, \\ n &= \frac{0.05 \text{ V cm}^{-1} \cdot 0.5 \text{ V cm}^{-1} \cdot 7.785 \text{ cm}^2}{0.01 \text{ V s}^{-1} \cdot 20 \text{ V } \mu\text{A}^{-1} \cdot 2 \cdot 96485 \text{ As mol}^{-1}}, \\ n &= \frac{0.97313 \cdot 10^{-6} \text{ As}}{2 \cdot 96485 \text{ As mol}^{-1}}, \\ n &= 5.04288 \cdot 10^{-12} \text{ mol}, \\ n &= \underline{\underline{5.043 \cdot 10^{-12} \text{ mol}}}. \end{aligned}$$

(b)

Delež svinca  $\omega$ , ki se je med redukcijo deponiral v živisrebri kapljici je enak kvocientu izločene množine svinca in prvotne množine svinca v celici  $n_o$

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{n}{n_o}, \\ \omega &= \frac{n}{\frac{VC}{M_{\text{Pb}}}} = \frac{nM_{\text{Pb}}}{VC}, \\ \omega &= \frac{5.04288 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot 207.19 \text{ g mol}^{-1}}{5.0 \text{ mL} \cdot 2.0 \cdot 10^{-7} \text{ g mL}^{-1}}, \\ \omega &= \underline{\underline{0.00104}}. \end{aligned}$$

(c)

Vemo, da je krivulja pri DPP v prvem približku

sorazmerna prvemu odvodu tokovno–napetostne krivulji, torej se od njega razlikuje za konstantni faktor. Odvod pa zagotovo odpravi vsak linearni trend, zato se vpliv rezidualnega toka izniči.

Bistvena pa je razlika v metodi merjenja. Pri DPP pri vsaki napetosti pravzaprav dobimo razliko med napetostjo povečano za višino pulza in nominalno napetostjo. Morebitna majhna prenapetost na delovni elektrodi je s pulzom močno presežena, zato

tudi vrh nastopi pri formalno nižnjih napetostih kot pri DC ASP.

Razlika je tudi v hitrosti spreminjanja napetosti (scan rate). Pri navadni anodni stripping polarografiji imamo hitrost 10 mV/s pri DPP pa 5 mV/s in zato se pri DPP koncentracija tik ob kapljici lahko bolj približa ravnotežni ob tistem potencialu. Vendar razlika v hitrosti v našem primeru ni tako bistvena, kot uporaba drugačne metode (DPP proti DC).

## 27

Z ASP določuješ svinec v vodi po enakem postopku, kot pri vaji, in sicer v DC načinu. Za analizo vzameš 5.0 mL pitne vode in iz poteka tokovno napetostne krivulje izračunaš, da ploščina pod vrhom ustreza naboju  $9.65 \cdot 10^{-7}$  As. Izračunaj, koliko  $\mu\text{g}$  svinca vsebuje 1 liter vode, če elektroliziramo na stacionarni živosrebri kapljici pri  $-0.75$  V vs. NKE le 0.3% od celotne množine svinčevih ionov v raztopini.

$$V_0 = 5.0 \text{ mL}$$

$$Q = 9.65 \cdot 10^{-7} \text{ As}$$

$$\eta = 0.3\%$$

$$M_{\text{Pb}} = 207.2 \text{ g mol}^{-1}$$

$$F = 96487 \text{ As mol}^{-1}$$

$$C = ? \text{ (v } \mu\text{g L}^{-1}\text{)}$$

### Rešitev

Z označbo  $m$  za maso svinca v raztopini v celici in  $m'$  za izločeni svinec, se izkoristek  $\eta$  izraža z zvezo  $\eta = m'/m$ . Od tod  $m = m'/\eta$ . Torej

$$C = \frac{m}{V} = \frac{m'}{\eta V} = \frac{nM_{\text{Pb}}}{\eta V} = \frac{QM_{\text{Pb}}}{2F\eta V},$$

$$C = \frac{9.65 \cdot 10^{-7} \text{ As} \cdot 207.2 \text{ g mol}^{-1}}{2 \cdot 96487 \text{ As mol}^{-1} \cdot 0.003 \cdot 0.0050 \text{ L}},$$

$$C = 6.907597 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1},$$

$$C = \underline{\underline{69.1 \mu\text{g L}^{-1}}}.$$



**28**

Elektronski prehod  $n \rightarrow \pi^*(T_1)$  pri formaldehidu opazimo pri 397 nm, prehod  $n \rightarrow \pi^*(S_1)$  pa pri 355 nm. Kolikšna je razlika energij med stanjema  $S_1$  in  $T_1$  pri formaldehidu v kJ/mol?

$$\lambda_1 = 397 \text{ nm}$$

$$\lambda_2 = 355 \text{ nm}$$

$$N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$$

$$h = 6.62606957 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$$M_{\text{HCHO}} = 30.03 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\Delta E = ?$$

**Rešitev**

Energijska razlika  $\Delta E$  je za eno molekulo enaka

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda_2} - \frac{hc}{\lambda_1} = hc \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right).$$

Za en mol je potem

$$\Delta E_n = N_A hc \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right).$$

Vstavimo vrednosti

$$\Delta E_n = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 299792458 \text{ m s}^{-1} \cdot \left( \frac{1}{355 \text{ nm}} - \frac{1}{397 \text{ nm}} \right),$$

$$\Delta E_n = 35649.85 \text{ J mol}^{-1},$$

$$\Delta E_n = \underline{\underline{36 \text{ kJ mol}^{-1}}}.$$

## 29

Pri atomski absorpciji se odločimo za meritev toka na fotopomnoževalki. Uporabimo Cu katodo, monokromator pa nastavimo na valovno dolžino 324.8 nm in dobimo pri primerni ojačitvi tok 1 mA. V plamenski razpršilec nato uvajamo raztopino bakrovih ionov neznane koncentracije in izmerimo tok 120  $\mu\text{A}$ . Nato raztopino razredčimo v razmerju 1:1, jo uvajamo ter dobimo tok 240  $\mu\text{A}$ . Na osnovi izpeljave odgovori, ali smo v linearnem območju Beer–Lambertovega zakona.

$$\lambda = 324.8 \text{ nm}$$

$$I_o = 1.00 \text{ mA}$$

$$I_1 = 120 \mu\text{A}$$

razredčitev 1:1

$$I_2 = 240 \mu\text{A}$$

Ali Beerov zakon velja?

### Rešitev

Beerov zakon velja, če so absorbance linearno odvisne od koncentracije, torej velja

$$A = k \cdot c. \quad (29.1)$$

Pri tej nalogi imamo podan tok na fotopomnoževalko, in sicer pri neoviranem prehodu svetlobe ( $I_o$ ) in pri koncentracijah  $c_1$  in  $c_2$ , pri čemer velja  $c_1 = 2c_2$ . Če torej pogojno uporabimo Beerov zakon (29.1) in zato ustrezne absorbance pišemo s črtico  $A'_i$ , dobimo

$$\begin{aligned} A'_1 &= kc_1, \\ A'_2 &= kc_2 \end{aligned}$$

in od tod

$$\begin{aligned} \frac{A'_1}{A'_2} &= \frac{c_1}{c_2}, \\ \frac{A'_1}{A'_2} &= \frac{2c_2}{c_2} = 2. \end{aligned} \quad (29.2)$$

Zadnjo vrednost primerjamo s tisto iz enačbe 29.2 in zremo

$$\frac{A_1}{A_2} \neq \frac{A'_1}{A'_2}, \quad (29.3)$$

kar pomeni da *nismo* v linearnem območju Beer–Lambertovega zakona.

Po drugi strani pa vemo kakšni sta bili transmitanci  $T_1 = I_1/I_o$ ,  $T_2 = I_2/I_o$  in s tem razmerje ustreznih absorbcanc  $A_1$ ,  $A_2$

$$\begin{aligned} \frac{A_1}{A_2} &= \frac{-\log T_1}{-\log T_2}, \\ \frac{A_1}{A_2} &= \frac{\log \frac{I_1}{I_o}}{\log \frac{I_2}{I_o}}, \\ \frac{A_1}{A_2} &= \frac{\log 0.120}{\log 0.240}, \\ \frac{A_1}{A_2} &= \frac{-0.9208188}{-0.6197888}, \\ \frac{A_1}{A_2} &= \underline{1.485698}. \end{aligned}$$

## 30

Pri študiju raztopine z znano absorbanco smo na danem spektrofotometru ugotovili, da — kljub skrbni izdelavi instrumenta — pri valovni dolžini 450 nm 0.4% nominalnega svetlobnega toka pripotuje do detektorja s stresanjem po notranjih optičnih poteh mimo raztopine v kiveti (nominalni tok je tisti, ki preide kiveto s slepim vzorcem).

- Za neko zelo koncentrirano raztopino smo na tem instrumentu izmerili navidezno transmitanco  $T' = 5.60\%$ . Kolikšna je navidezna absorbanca  $A'$  in kolikšna dejanska absorbanca  $A$  raztopine?
- Kolikšno relativno napako v koncentraciji zagrešimo, če uporabimo navidezno absorbanco  $A'$  brez ustrezne računske korekcije?

$$s = I_s/I_o = 0.004$$

$$T' = 0.0560$$

$$? A', A, \Delta A/A$$

## Rešitev

Svetlobni tok, ki s stresanjem pride do detektorja  $I_s$ , je konstanten, ne glede na tok, ki preide kiveto. Bodi nominalni tok ob slepem vzorcu  $I_o$  in si oglejmo izraz za navidezno transmitanco  $T'$

$$T' = \frac{I + I_s}{I_o + I_s}$$

Števec in imenovalc delimo z  $I_o$  in imenujemo  $s$  delež stresane svetlobe glede na nominalni polni tok  $I_o$ , torej  $s = I_s/I_o$

$$T' = \frac{\frac{I}{I_o} + \frac{I_s}{I_o}}{\frac{I_o}{I_o} + \frac{I_s}{I_o}},$$

$$T' = \frac{\frac{I}{I_o} + s}{1 + s} = \frac{T + s}{1 + s},$$

kjer smo upoštevali, da je  $T = I/I_o$ .

oziroma zaokrožemo

$$A' = \underline{\underline{1.252}}.$$

(a) Zdaj preidimo na nalogo. Izrazimo  $T$

$$T'(1 + s) = T + s,$$

$$T = T'(1 + s) - s,$$

$$T = 0.0560 \cdot 1.004 - 0.004,$$

$$T = \underline{\underline{0.0522}}.$$

Odtod izračunamo  $A, A'$

$$A = -\lg T,$$

$$A = -\lg 0.0522,$$

$$A = 1.282130,$$

$$A = \underline{\underline{1.282}};$$

$$A' = -\lg T'$$

$$A' = -\lg 0.0560,$$

$$A' = 1.251812,$$

(b)

Iz zadnjih dveh vrednosti izračunamo še relativno napako

$$\begin{aligned}\delta_r &= \frac{A' - A}{A}, \\ \delta_r &= \frac{1.252 - 1.282}{1.282}, \\ \delta_r &= -0.02364651,\end{aligned}$$

kar zaokrožimo

$$\delta_r = \underline{\underline{-2.4\%}}.$$

## 31

Pri razvijanju metode za določanje sledov prostih svinčevih  $Pb^{2+}$  ionov v vodah onesnaženih z muljem se odločimo za ekstrakcijo z metil izobutil ketonom (MIBK), ki mu dodamo kompleksant amonijev 1-pirolidinkarboditioat (APCD). Ekstrakt uvajamo direktno v plamen zrak/etin in merimo atomsko absorpcijo pri 283.3 nm. 500 mL vzorca dvakrat ekstrahiramo s po 10 mL organske faze, vendar obeh ekstraktov ne združimo, ampak vsakega posebej uporabimo za meritev. Za organsko fazo po prvi ekstrakciji dobimo transmitanco 0.9044, za tisto po drugi ekstrakciji pa 0.9900. Kolikšen je porazdelitveni koeficient porazdelitve svinčevih  $Pb^{2+}$  ionov med organsko in vodno fazo in kolikšen je polni izkoristek ekstrakcije (po dvakratni ekstrakciji)?

$$T_1 = 0.9044$$

$$T_2 = 0.9900$$

$$V = 500 \text{ mL}$$

$$V_o = 10 \text{ mL}$$

$$K_{ow} = ?, \eta_m = ?$$

m

## Rešitev

a)

Po Beer-Lambertovovem zakonu je

$$A = kc.$$

Naj se indeks 1 nanaša na prvo in indeks 2 na drugo meritev, torej zapišemo

$$\begin{aligned} A_1 &= kc_1, \\ A_2 &= kc_2, \\ \frac{A_1}{A_2} &= \frac{c_1}{c_2}, \\ \mathcal{A} &= \frac{c_1}{c_2}, \end{aligned} \quad (31.1)$$

pri čemer smo uvedli spremenljivko

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \frac{A_1}{A_2} = \frac{-\log T_1}{-\log T_2}, \\ \mathcal{A} &= \frac{\log 0.9044}{\log 0.9900}, \\ \mathcal{A} &= \frac{-0.04363945}{-0.004364805}, \\ \mathcal{A} &= 9.998028, \\ \mathcal{A} &\approx \underline{10.0}. \end{aligned}$$

Enačbo (31.1) zdaj zapišemo

$$c_1 = \mathcal{A}c_2. \quad (31.2)$$

Da bi izrazili  $c_1$  in  $c_2$  s podatki iz ekstrakcije, upoštevamo, da ekstrahiramo vedno z enako količino KIBK (10 mL) in zanemarimo adsorpcijo ob stene

posode. Označimo delež analita, ki ostane v vodni fazi po enkratni ekstrakciji z  $q$ , njegovo množino po  $i$ -ti ekstrakciji pa z  $n_i$ . Začetna množina v vodnem mediju bo s temi oznakami seveda  $n_0$ . Potem lahko napišemo

$$q = \frac{n_1}{n_0} = \frac{n_i}{n_{i-1}}. \quad (31.3)$$

Ta  $q$  se v idealnem ohranja iz ekstrakcije v ekstrakcijo, če le poskrbimo, da se raztopini dodobra uravnotežita. Po  $i$ -ti ekstrakciji je množina analita v vodni raztopini

$$n_i = n_o q^i \iff q^i = \frac{n_i}{n_o}. \quad (31.4)$$

Za ekstrakt pa velja, da je v množini analita  $n'_i$  v njem enaka razliki množin analita v vodni fazi pred zadnjo ekstrakcijo in po njej,  $n'_i = n_{i-1} - n_i$ , torej s pomočjo (31.4)

$$n'_i = n_o q^{i-1} - n_o q^i = n_o q^{i-1} (1 - q).$$

Odtod izrazimo koncentraciji  $c_i$

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{n'_1}{V_o} = \frac{n_o(1-q)}{V_o}, \\ c_2 &= \frac{n'_2}{V_o} = \frac{n_o q(1-q)}{V_o}, \end{aligned}$$

in ko vstavimo to v enačbo (31.2) dobimo

$$\begin{aligned} \frac{n_o(1-q)}{V_o} &= \mathcal{A} \frac{n_o q(1-q)}{V_o}, \\ 1 &= \mathcal{A}q, \\ q &= \frac{1}{\mathcal{A}}. \end{aligned}$$

Izkoristek ekstrakcije  $\eta$  je enak kvocientu množine analita, ki smo ga ekstrahirali iz raztopine in začetne množine  $n_o$ ; po  $i$ -ti ekstrakciji ostane še  $n_i = n_o q^i$  — cf. enačba (31.4) — in zato

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{n_o - n_i}{n_o}, \\ &= 1 - \frac{n_i}{n_o} \\ &= 1 - q^i.\end{aligned}$$

Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned}\eta &= 1 - \frac{1}{10^2}, \\ \eta &= 0.99.\end{aligned}$$

Torej končno

$$\underline{\underline{\eta = 99\%}}.$$

b)

Dobimo še zvezo za porazdelitveni koeficient  $K_{ow}$

$$K_{ow} = \frac{\text{ravn. koncentracija spojine v organski fazi}}{\text{ravn. koncentracija spojine v vodni fazi}},$$

$$K_{ow} = \frac{\frac{n_0 - n_1}{V_o}}{\frac{n_1}{V}} = \frac{V(n_0 - n_1)}{V_o n_1}.$$

$$\begin{aligned}K_{ow} &= \frac{V(n_{i-1} - n_i)}{V_o n_i}, \\ &= \frac{V}{V_o} \left( \frac{n_{i-1}}{n_i} - 1 \right), \\ &= \frac{V}{V_o} \left( \frac{1}{q} - 1 \right).\end{aligned}$$

Vstavimo vrednosti

Zadnjo enačbo lahko zapišemo splošneje, saj je pri  $i$ -ti ekstrakciji

$$K_{ow} = \frac{V}{V_o} \cdot \frac{n_{i-1} - n_i}{n_i},$$

$$\begin{aligned}&= \frac{500 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \left( \frac{1}{0.1} - 1 \right), \\ &= 50(10.0 - 1), \\ &= 50 \cdot 9, \\ &= 450.\end{aligned}$$

kar s pogledom na (31.3) predelamo v

Torej

$$\underline{\underline{K_{ow} = 450}}.$$

## 32

Po razklopu vzorca, ki vsebuje neznano količino bakra, dobimo raztopino, ki ji z metodo plamenske absorpcijske spektroskopije pri  $\lambda = 324.8 \text{ nm}$  namerimo absorbanco 0.262. Nato 1.000 mL standardne raztopine, ki vsebuje 100 ppm ( $100.0 \mu\text{g/g} \approx 100.0 \mu\text{g/mL}$ ) bakrovih(II) ionov zmešamo s 95.0 mL raztopine vzorca in razredčimo do značke v 100-mililitrski bučki. Ta raztopina daje absorbanco 0.500. Izračunajte koncentracijo bakra v prvotni raztopini.

$$V_o = 100.0 \text{ mL}$$

$$A = 0.262$$

$$A' = 0.5$$

$$V_s = 1.000 \text{ mL}$$

$$C_s = 100 \text{ ppm}$$

$$V = 95.0 \text{ mL}$$

$$M_{\text{Cu}} = 63.54 \text{ g mol}^{-1}$$

$$C = ?$$

## Rešitev

Vpeljimo  $\mathcal{A} = A'/A$  in upoštevajmo, da sta koncentraciji v razmerju ustreznih absorbanc

$$\mathcal{A} = \frac{A'}{A} = \frac{C'}{C}.$$

Koncentracijo raztopine s standardnim dodatkom smo označili z  $C'$  in jo zdaj izrazimo z množino snovi v 100-mililitrski bučki in njenim volumnom

$$\mathcal{A} = \frac{CV + C_s V_s}{C V_o},$$

$$\mathcal{A} = \frac{CV + C_s V_s}{C V_o},$$

$$\mathcal{A} C V_o = CV + C_s V_s,$$

$$C(\mathcal{A} V_o - V) = C_s V_s,$$

$$C = \frac{C_s V_s}{\mathcal{A} V_o - V},$$

$$C = \frac{100 \text{ ppm} \cdot 1 \text{ mL}}{\frac{0.5}{0.262} \cdot 100 \text{ mL} - 95.0 \text{ mL}},$$

$$C = 1.043 \text{ ppm},$$

$$C = \underline{1.04 \text{ ppm}},$$

$$C = \underline{\underline{1.64 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}}}.$$

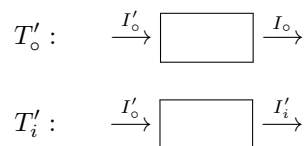
## 33

Pri plamenski atomskoabsorpcijski metodi smo izmerili, da raztopina s slepim vzorcem daje transmitanco  $T'_o$ . Izmerjene transmitance pri meritvah raztopine vzorcev, pa naj bodo  $T'_i$ . Izpelji enačbo, ki pove, kako se absorbanca  $A_i$  za vzorce  $V_i$  izraža z vrednostma absorbcanc  $A'_o$  in  $A'_i$ , ki zaporedoma ustrezata transmitancama  $T'_o$  in  $T'_i$ .

$T'_o, T'_i$   
? izpeljava zveze za  $A_i$

**Rešitev**

Oglejmo si najprej skico na sliki 1.



Slika 1: Skica meritve, kjer nam kvadrateg pomeni plamen

Z oznakami s skice na sliki 1 napišemo definicijo transmitanc  $T'_o$  in  $T'_i$

$$T'_o = \frac{I_o}{I'_o}, \quad (33.1)$$

$$T'_i = \frac{I'_i}{I'_o}.$$

V zadnji enačbi levo stran pomnožimo in delimo z  $I_o$  in preuredimo

$$T'_i = \frac{I'_i}{I'_o} \cdot \frac{I_o}{I_o},$$

$$T'_i = \frac{I'_i}{I_o} \cdot \frac{I_o}{I'_o}.$$

Z označbo  $T_i = I'_i/I_o$  za transmitanco zaradi prisotnosti analita v vzorcu  $V_i$  in upoštevanjem enačbe (33.1) zadnjo enačbo prepisemo v

$$T'_i = T_i T'_o.$$

Zadnjo enačbo logaritmiramo in upoštevamo definicijo absorbanca  $A = -\log_{10} T$

$$-\log_{10} T'_i = -\log_{10} T_i - \log_{10} T'_o,$$

$$A'_i = A_i + A'_o,$$

od koder sledi rezultat

$$\underline{\underline{A_i = A'_i - A'_o.}}$$



## 34

Vsebnost kofeina v vzorcu kave smo določali s HPLC po metodi standardnega dodatka. 5.0 mL kave smo v merilni bučki razredčili z destilirano vodo do 100 mL, raztopino injicirali v kromatograf in v kromatogramu dobili vrh za kofein pri 7.2 min s ploščino  $6.25 \cdot 10^6$ . Nato smo v 50 mL bučko odmerili 3.0 mL standardne raztopine kofeina s koncentracijo 1.0 mg/mL ter jo razredčili do oznake s prej razredčeno kavo. Kromatografski vrh za kofein po injiciranju te raztopine je imel ploščino  $13.82 \cdot 10^6$ . Izračunajte masno koncentracijo kofeina v kavi. Izračunajte, kolikšno relativno napako določitve vsebnosti kofeina ( $E_r$ ) zagrešimo s približnim izračunom, pri katerem štejemo, da smo dali v bučko 3 mg standarda — vendar polnih 50 mL razredčene kave.

$$\begin{aligned} V_o &= 5.0 \text{ mL} \\ V_1 &= 100.0 \text{ mL} \\ A_1 &= 6.25 \cdot 10^6 \\ V_2 &= 50.0 \text{ mL} \\ A_2 &= 13.82 \cdot 10^6 \\ C_s &= 1.0 \text{ mg/mL} \\ V_s &= 3.0 \text{ mL} \end{aligned}$$

---


$$C = ?, \frac{\Delta C}{C} = ?$$

## Rešitev

Imenujmo  $C'$  koncentracijo kofeina v razredčeni kavi, koncentracija kofeina v raztopini razredčene kave s standardom naj bo  $C''$ . Snovni enačbi za prvo in drugo raztopino nam dajeta

$$\begin{aligned} V_1 C' &= V_o C; & \implies C' &= \frac{V_o C}{V_1}, \\ V_2 C'' &= C_s V_s + C'(V_2 - V_s); & \implies C'' &= \frac{C_s V_s + C'(V_2 - V_s)}{V_2}. \end{aligned}$$

Pa prepisimo obe enačbi, obenem pa izraz za  $C'$  vstavimo v drugo enačbo, da se na desni strani od koncentracij pojavljata le  $C$  in  $C_s$

$$\begin{aligned} C' &= \frac{V_o C}{V_1}, \\ C'' &= \frac{C_s V_s + \frac{V_o C}{V_1} (V_2 - V_s)}{V_2}. \end{aligned}$$

Nato imenujmo  $A$  razmerje ploščin  $A = A_2/A_1$  in delimo drugo enačbo s prvo

$$A = \frac{A_2}{A_1} = \frac{\left[ C_s V_s + \frac{V_o C}{V_1} (V_2 - V_s) \right] V_1}{V_2 \cdot C V_o}.$$

Od tu izrazimo iskano koncentracijo  $C$

$$\begin{aligned} A V_2 C V_o &= C_s V_s V_1 + C V_o (V_2 - V_s), \\ C [A V_o V_2 - V_o (V_2 - V_s)] &= C_s V_s V_1, \\ C &= \frac{C_s V_s V_1}{A V_o V_2 - V_o (V_2 - V_s)}, & (34.1) \\ C &= \frac{1.0 \text{ mg/mL} \cdot 3.0 \text{ mL} \cdot 100.0 \text{ mL}}{(13.82 \cdot 10^6 / 6 \cdot 10^6) \cdot 5.0 \text{ mL} \cdot 50.0 \text{ mL} - 5.0 \text{ mL} \cdot (50.0 \text{ mL} - 3.0 \text{ mL})}, \\ C &= \frac{300.0 \text{ mg/mL}}{2.2112 \cdot 250.0 - 5.0 \cdot 47.0}, \\ C &= 0.943989930 \text{ mg/mL}, \\ C &= \underline{\underline{0.944 \text{ mg/mL}}}. \end{aligned}$$

Približni rezultat  $C^*$  dobimo iz enačbe (34.1) tako, da v imenovalcu opustimo  $V_s$

$$C^* = \frac{C_s V_s V_1}{AV_o V_2 - V_o V_2} = \frac{C_s V_s V_1}{V_o V_2 (A - 1)}.$$

V to formulo lahko vstavimo vrednosti in potem izračunamo  $(C^* - C)/C$  ter dobimo  $\delta C/C = 0.0495 \approx 5\%$ . Lahko pa tudi takole

$$\frac{C^* - C}{C} = \frac{\frac{C_s V_s V_1}{AV_o V_2 - V_o V_2} - \frac{C_s V_s V_1}{AV_o V_2 - V_o (V_2 - V_s)}}{\frac{C_s V_s V_1}{AV_o V_2 - V_o (V_2 - V_s)}},$$

$$\frac{C^* - C}{C} = \frac{\frac{1}{AV_o V_2 - V_o V_2} - \frac{1}{AV_o V_2 - V_o (V_2 - V_s)}}{\frac{1}{AV_o V_2 - V_o (V_2 - V_s)}},$$

$$\frac{C^* - C}{C} = \frac{AV_o V_2 - V_o V_2 + V_o V_s - AV_o V_2 + V_o V_2}{V_o V_2 (A - 1)},$$

$$\frac{C^* - C}{C} = \frac{V_o V_s}{V_o V_2 (A - 1)},$$

$$\frac{C^* - C}{C} = \frac{V_s}{V_2 (A - 1)}.$$

Vstavimo vrednosti

$$\frac{C^* - C}{C} = \frac{3.0 \text{ mL}}{50.0 \text{ mL} \cdot \left( (13.82 \cdot 10^6 / 6 \cdot 10^6) - 1 \right)},$$

$$\frac{C^* - C}{C} = 0.04953765,$$

$$\frac{C^* - C}{C} \approx \underline{\underline{5\%}}.$$

## 35

Pri HPLC analizi je pretok mobilne faze skozi kromatografsko kolono 0.6 mL/min, dolžina optične poti v celici UV-detektorja je 0.5 cm. Ploščina kromatografskega vrha za kofein, ki jo izpiše Agilentova programska oprema za obdelavo HPLC kromatogramov, je 12 mAU mL (AU, okrajšava [angl.] absorbance unit — [slov.] absorbančna enota). Kolikšen volumen raztopine kofeina smo injicirali na kromatografsko kolono, če smo v kiveti z dolžino optične poti 1 cm izmerili absorbanco 0.75? Pri izračunu predpostavite, da vsa množina kofeina, ki jo injiciramo na kolono, pride do detektorja.

$$l = 0.5 \text{ cm}$$

$$p = 0.012 \text{ mL}$$

$$l_o = 1 \text{ cm}$$

$$A_o = 0.75$$

---


$$V_{\text{inj.}} = ?$$

Rešitev

Idealno obliko vrhov v kromatogramu opišemo z Gaussovo krivuljo. Izven cone zgostitve pade v koloni koncentracija analita praktično na nič, meje cone neničelne koncentracije pa ograjujejo volumen  $V$ . Če označimo povprečno koncentracijo analita v tej coni z  $\bar{C}$ , potem se masa injiciranega kofeina  $m$  porazdeli po tem volumnu  $V$  in jo izrazimo

$$m = \bar{C}V.$$

Nato zapišemo Beer-Lambertov zakon za celico dolžine  $l$

$$\bar{A} = \varepsilon l \bar{C},$$

od koder izrazimo povprečno koncentracijo  $\bar{C}$  in jo vstavimo v prejšnjo enačbo

$$m = \frac{\bar{A}V}{\varepsilon l}.$$

Upoštevajmo še, da je injicirana masa enaka produktu injiciranega volumna  $V_{\text{inj.}}$  in koncentracije  $C$

$$m = CV_{\text{inj.}} = \frac{\bar{A}V}{\varepsilon l}$$

in da lahko koncentracijo  $C$  izrazimo iz zveze za absorbanco v kiveti dolžine  $l_o$

$$A_o = \varepsilon l_o C \quad \Rightarrow \quad C = \frac{A_o}{\varepsilon l_o}.$$

Dobimo

$$\frac{A_o V_{\text{inj.}}}{\varepsilon l_o} = \frac{\bar{A}V}{\varepsilon l},$$

kjer je treba le še upoštevati, da za izmerjeno ploščino  $p$  velja  $p = \bar{A}V$  in že

$$\frac{A_o V_{\text{inj.}}}{l_o} = \frac{p}{l},$$

$$V_{\text{inj.}} = \frac{pl_o}{A_o l}.$$

Vstavimo vrednosti

$$V_{\text{inj.}} = \frac{pl_o}{A_o l},$$

$$V_{\text{inj.}} = \frac{0.012 \text{ mL} \cdot 1 \text{ cm}}{0.75 \cdot 0.5 \text{ cm}},$$

$$V_{\text{inj.}} = 0.032 \text{ mL},$$

$$V_{\text{inj.}} = \underline{\underline{32 \mu\text{L}}}.$$

## 36

V medu določamo kloramfenikol z on-line predkoncentracijsko tehniko. 2.50 g medu v 250-mililitrski bučki raztopimo v prečiščeni vodi. Bučko dopolnimo do značke in raztopino prefiltriramo. 4.50 mL prefiltrirane raztopine predkoncentriramo na ekstrakcijski kolonici z reverzno fazo in ekstrakt injiciramo na analitsko kolono. Kromatografski vrh za kloramfenikol ima ploščino 7500 000. Ploščina kromatografskega vrha pri direktnem injiciranju 20  $\mu\text{L}$  standardne raztopine kloramfenikola (50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) pa je 7000 000. Izračunajte, kakšen volumen standardne raztopine morate dodati v 10-mililitrsko bučko, ki jo dopolnete z raztopino medu, da bo ploščina kromatografskega vrha za kloramfenikol še enkrat večja! Kolikšna je koncentracija kloramfenikola v medu?

$$m = 2.5 \text{ g}$$

$$V_o = 250 \text{ mL}$$

$$V_{\text{col}} = 4.5 \text{ mL}$$

$$A_1 = 7.5 \cdot 10^6$$

$$A_s = 7 \cdot 10^6$$

$$V_s = 20 \mu\text{L}$$

$$C_s = 50 \mu\text{g}/\text{mL}$$

$$V = 10 \text{ mL}$$

$$A_2 = 2A_1$$

$$C_{\text{med}} = ?, V_{\text{sa}} = ?$$

## Rešitev

(a)

Označimo s  $C_1$  koncentracijo medu v raztopini po filtriranju in s  $C_2$  koncentracijo medu v raztopini s standardnim dodatkom. Volumen standardnega dodatka bodi  $V_{\text{sa}}$ . Raztopini vzorca bomo bomo v 10-mililitrski bučki dodali  $V - V_{\text{sa}}$  raztopine medu, tako da se koncentracija v raztopini s standardnim dodatkom izraža takole

$$C_2 = \frac{C_s V_{\text{sa}} + C_1 (V - V_{\text{sa}})}{V}.$$

Ker je ploščina vrha za kloramfenikol pri raztopini medu s standardnim dodatkom dvakratna ploščina tistega pri raztopini brez, je razmerje  $C_2/C_1 = 2$

$$\begin{aligned} \frac{C_2}{C_1} = 2 &= \frac{C_s V_{\text{sa}} + C_1 (V - V_{\text{sa}})}{C_1 V}, \\ 2C_1 V &= C_s V_{\text{sa}} + C_1 V - C_1 V_{\text{sa}}, \\ 2C_1 V - C_1 V &= V_{\text{sa}} (C_s - C_1), \\ C_1 V &= V_{\text{sa}} (C_s - C_1), \\ V_{\text{sa}} &= \frac{VC_1}{C_s - C_1}. \end{aligned} \quad (36.1)$$

Manjka nam še koncentracija  $C_1$ , ki jo izračunamo iz ploščine vrha za injicirani standard. Označimo množini kloramfinikola za standard in raztopino koncentracije  $C_1$  zaporedoma z  $n_s$  in  $n_1$ . Potem zapišemo

$$\begin{aligned} \frac{n_1}{n_s} &= \frac{A_1}{A_s}, \\ \frac{C_1 V_{\text{col}}}{C_s V_s} &= \frac{A_1}{A_s}, \\ C_1 &= \frac{A_1 C_s V_s}{A_s V_{\text{col}}}, \\ C_1 &= \frac{7.5 \cdot 10^6 \cdot 50 \mu\text{g}/\text{mL} \cdot 0.02 \text{ mL}}{7.0 \cdot 10^6 \cdot 4.5 \text{ mL}}, \\ C_1 &= 0.238095 \mu\text{g mL}^{-1}. \end{aligned} \quad (36.2)$$

Zadnjo vrednost vstavimo v zvezo (36.1)

$$\begin{aligned}V_{\text{sa}} &= \frac{VC_1}{C_s - C_1}, \\V_{\text{sa}} &= \frac{10 \text{ mL} \cdot 0.238095 \mu\text{g mL}^{-1}}{50 \mu\text{g mL}^{-1} - 0.238095 \mu\text{g mL}^{-1}}, \\V_{\text{sa}} &= 0.047845 \text{ mL}, \\V_{\text{sa}} &= \underline{\underline{48 \mu\text{L}}}.\end{aligned}$$

(b)

Koncentracija v medu  $C_{\text{med}}$  je seveda enaka kvocientu mase analita v celotni raztopini in mase vzorca. Masa kloramfenikola je enaka produktu volumna raztopine medu  $V_o$  in koncentracije kloramfenikola, ki smo jo izračunali v (36.2), tako da

$$\begin{aligned}C_{\text{med}} &= \frac{C_1 V_o}{m}, \\C_{\text{med}} &= \frac{0.238095 \mu\text{g mL}^{-1} \cdot 250 \text{ mL}}{2.5 \text{ g}}, \\C_{\text{med}} &= 23.8 \mu\text{g g}^{-1}, \\C_{\text{med}} &= \underline{\underline{24 \text{ ppm}}}.\end{aligned}$$

## 37

Spojini A in B imata na 30 centimetrski HPLC koloni retencijska časa 16.40 min in 17.63 min. Spojina, ki se ne zadrži na koloni, ima retencijski čas  $t_R = 1.40$  min. Širini vrhov na osnovnici (bazni liniji) sta 1.11 min in 1.21 min. Izračunajte ločljivost in povprečno število teoretskih podov kolone ter višino teoretskega poda.

$$t_{R,A} = 16.40 \text{ min}$$

$$t_{R,B} = 17.63 \text{ min}$$

$$t_{R,o} = 1.40 \text{ min}$$

$$w_A = 1.11 \text{ min}$$

$$w_B = 1.21 \text{ min}$$

$$l = 300 \text{ mm}$$

$$R = ?, \bar{C}, H = ?$$

## Rešitev

Pri nalogi je treba zgolj poznati definicije izrazov iz kromatografije in vstaviti številke. Ločljivost  $R$  računamo med dvema vrhovoma z

$$R = 2 \frac{t_{R,B} - t_{R,A}}{w_A + w_B},$$

$$R = 2 \frac{(17.63 - 16.40) \text{ min.}}{(1.11 + 1.21) \text{ min.}},$$

$$R = 1.060345,$$

$$R = \underline{\underline{1.06}}.$$

Za povprečje števila teoretskih podov  $\bar{N}$  izračunamo najprej število teoretskih podov  $N_A$  za vrh A

$$N_A = 16 \left( \frac{t_{R,A}}{w_A} \right)^2,$$

$$N_A = 16 \left( \frac{16.40 \text{ min}}{1.11 \text{ min}} \right)^2,$$

$$N_A = \underline{\underline{3492.704}}$$

in nato še za  $N_B$  za vrh B

$$N_B = 16 \left( \frac{t_{R,B}}{w_B} \right)^2,$$

$$N_B = 16 \left( \frac{17.63 \text{ min}}{1.21 \text{ min}} \right)^2,$$

$$N_B = \underline{\underline{3396.674}}.$$

Od tod je  $\bar{N}$

$$\bar{N} = \frac{N_B + N_A}{2},$$

$$\bar{N} = \frac{3492.704 + 3396.674}{2},$$

$$\bar{N} = 3444.689,$$

$$\bar{N} = \underline{\underline{3445}}.$$

Končno še izračun višine teoretskega poda  $H$

$$H = \frac{L}{\bar{N}},$$

$$H = \frac{300 \text{ mm}}{3444.689},$$

$$H = 0.0870906 \text{ mm},$$

$$H = \underline{\underline{0.0871 \text{ mm}}}.$$

## 38

Po ekstrakciji v organsko fazo določimo 96% količine pesticida, ki se nahaja v vodi. Koliko znaša porazdelitveni koeficient za endosulfan, če ekstrahiramo 500 mL vode z 10.0 mL heksana?

$$\eta = 96\%$$

$$V_w = 500.0 \text{ mL}$$

$$V_o = 10.0 \text{ mL}$$

$$K_{ow} = ?$$

## Rešitev

Zaradi splošnosti vpeljemo oznake, ki veljajo tudi pri večkratni ekstrakciji — množino analita v vodni fazi po  $n$ -ti ekstrakciji označimo z  $n_i$ , ( $i = 0, 2, 3, \dots$ ). Potem se porazdelitveni koeficient izraža

$$\begin{aligned} K_{ow} &= \frac{[\text{koncentracija analita v organski fazi}]}{[\text{koncentracija analita v vodni fazi}]}, \\ K_{ow} &= \frac{\frac{n_o - n_1}{V_o}}{\frac{n_1}{V_w}}, \\ K_{ow} &= \frac{V_w}{V_o} \cdot \frac{(n_o - n_1)}{n_1}. \end{aligned} \quad (38.1)$$

Za izkoristek velja

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\text{množina analita v organski fazi}}{\text{začetna množina v vodni fazi}}, \\ \eta &= \frac{n_o - n_1}{n_o}, \\ \eta n_o &= n_o - n_1, \\ n_1 &= n_o(1 - \eta). \end{aligned}$$

Zadnjo zvezo za  $n_1$  vstavimo v enačbo (38.1)

$$\begin{aligned} K_{ow} &= \frac{V_w}{V_o} \cdot \frac{n_o - n_o(1 - \eta)}{n_o(1 - \eta)}, \\ K_{ow} &= \frac{V_w}{V_o} \cdot \frac{n_o - n_o + n_o\eta}{n_o(1 - \eta)}, \\ K_{ow} &= \frac{V_w}{V_o} \cdot \frac{n_o\eta}{n_o(1 - \eta)}, \\ K_{ow} &= \frac{V_w}{V_o} \cdot \frac{\eta}{1 - \eta}. \end{aligned}$$

Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned} K_{ow} &= \frac{500 \text{ mL}}{10.0 \text{ mL}} \cdot \frac{0.96}{1 - 0.96}, \\ K_{ow} &= \underline{\underline{1200}}. \end{aligned}$$

## 39

Bromacil je obstojen vodotopni herbicid, ki še dolgo po uporabi prehaja v podtalnico. Pri obravnavi vodnega zajetja določamo koncentracijo bromacila v vodi s kapilarno plinsko kromatografijo ob uporabi detektorja na zajetje elektronov po naslednjem postopku: 200 mL alikvot vzorca vode trikrat ekstrahiramo s po 10 mL oktanol, nato te raztopine združimo in injiciramo 1  $\mu\text{L}$  združenega ekstrakta v injektor plinskega kromatografa. Za ploščino ustreznega vrha dobimo vrednost 3245. Drugemu alikvotu 200 mL vzorca vode dodamo 50  $\mu\text{L}$  raztopine standarda, ki vsebuje 2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  bromacila in ga obdelamo po enakem postopku. Tokrat dobimo ploščino 5741.

- a) Koliko najmanj in koliko največ bo znašal izkoristek ekstrakcije, če je porazdelitveni koeficient oktanol–voda,  $K_{\text{ow}} = 69 - 110$ ?
- b) Kolikšna je koncentracija bromacila v vzorcu vode?

$$\begin{aligned} V &= 200 \text{ mL} \\ V_o &= 10 \text{ mL} \\ C_s &= 50 \mu\text{L} \\ V_s &= 1 \mu\text{L} \\ A &= 3245 \\ A_1 &= 5741 \\ K_{\text{ow}} &= 69 - 110 \\ \eta_m = ?, \eta_M = ?, C = ? \end{aligned}$$

## Rešitev

a)  
Upoštevajmo, da ekstrahiramo vedno z enako količino oktanol (10 mL) in zanemarimo adsorpcijo ob stene posode. Označimo delež analita, ki ostane v vodni fazi po enkratni ekstrakciji z  $q$ , njegovo množino po  $i$ -ti ekstrakciji pa z  $n_i$ . Začetna množina v vodnem mediju bo s temi oznakami seveda  $n_0$ . Potem lahko napišemo

$$q = \frac{n_1}{n_0} = \frac{n_i}{n_{i-1}}. \quad (39.1)$$

Zdaj uporabimo porazdelitveni koeficient  $K_{\text{ow}}$

$$\begin{aligned} K_{\text{ow}} &= \frac{\text{ravn. koncentracija spojine v organski fazi}}{\text{ravn. koncentracija spojine v vodni fazi}}, \\ K_{\text{ow}} &= \frac{\frac{n_0 - n_1}{V_o}}{\frac{n_1}{V}}, \\ K_{\text{ow}} &= \frac{V(n_0 - n_1)}{V_o n_1}. \end{aligned} \quad (39.2)$$

Zadnjo enačbo lahko zapišemo splošneje, saj je po  $i$ -ti ekstrakciji

$$K_{\text{ow}} = \frac{V(n_{i-1} - n_i)}{V_o n_i}.$$

Iz enačbe 39.2 zdaj izrazimo  $n_1$

$$\begin{aligned} n_1 K_{\text{ow}} V_o &= n_0 V - n_1 V, \\ n_1 (V + K_{\text{ow}} V_o) &= V n_0, \\ n_1 &= \frac{V n_0}{V + K_{\text{ow}} V_o}, \\ n_1 &= n_0 \frac{1}{1 + K_{\text{ow}} (V_o/V)}, \\ n_1 &= n_0 \left(1 + K_{\text{ow}} \frac{V_o}{V}\right)^{-1}, \end{aligned}$$

vstavimo v zvezo 39.1

$$\begin{aligned} q &= \frac{n_1}{n_0}, \\ q &= \frac{n_0}{n_0} \left(1 + K_{\text{ow}} \frac{V_o}{V}\right)^{-1}, \\ q &= \left(1 + K_{\text{ow}} \frac{V_o}{V}\right)^{-1}. \end{aligned} \quad (39.3)$$

Po treh ekstrakcijah ostane v vodni fazi delež  $q \cdot q \cdot q = q^3$ , ki ga lahko pišemo tudi

$$q^3 = \frac{n_3}{n_2} \frac{n_2}{n_1} \frac{n_1}{n_0} = \frac{n_3}{n_0}.$$



S tem pa je izkoristek

Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{n_0 - n_3}{n_0} \cdot 100\%, \\ \eta &= \left(1 - \frac{n_3}{n_0}\right) \cdot 100\%, \\ \eta &= (1 - q^3) \cdot 100\%. \\ \eta &= \left(1 - \left(1 + K_{ow} \frac{V_o}{V}\right)^{-3}\right) \cdot 100\%.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\eta_m &= \left(1 - \left(1 + 69 \cdot \frac{10 \text{ mL}}{200 \text{ mL}}\right)^{-3}\right) \cdot 100\%, \\ \eta_m &= \underline{98.8651\%}, \\ \eta_M &= \left(1 - \left(1 + 110 \cdot \frac{10 \text{ mL}}{200 \text{ mL}}\right)^{-3}\right) \cdot 100\%, \\ \eta_M &= \underline{99.6358\%}.\end{aligned}$$

Torej je minimalni izkoristek  $\eta_m = 98.9\%$  in maksimalni izkoristek,  $\eta_M = 99.6\%$ . No, tedve vrednost, ki sta blizu 100% lahko primerjamo z ustreznimi vrednostmi pri enkratni ekstrakciji s 10 mL (77.5%, 84.6%) in s 30 mL (91.2%, 94.2%), ki jih seveda računamo po formuli  $\eta = (1 - q) \cdot 100\%$ !

b)

Ker na enak način delamo tako s samim vzorcem, kot z alikvotom, ki smo mu dodali standard, dokaj natančno velja sorazmernost med ploščino pripadajočega vrha in koncentracijo. Če z  $C_1$  označimo koncentracijo vzorca s standardnim dodatkom, potem lahko zapišemo

$$\begin{aligned}A_1 &= kC_1, \\ A &= kC, \\ \frac{A_1}{A} &= \frac{CV + C_s V_s}{CV} = B,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}BCV &= CV + C_s V_s, \\ CV(B - 1) &= C_s V_s, \\ C &= \frac{C_s V_s}{V(B - 1)}, \\ C &= \frac{2 \mu\text{g mL}^{-1} \cdot 0.050 \text{ mL}}{200 \text{ mL} \cdot \left(\frac{5741}{3245} - 1\right)}, \\ C &= 0.000650 \mu\text{g mL}^{-1}, \\ C &= 0.65 \text{ ng mL}^{-1}.\end{aligned}$$

Torej končno

$$C = \underline{0.65 \text{ ppb}}.$$

## 40

Pri analizi pesticidov s plinsko kromatografijo smo uporabljali kolono dimenzij  $12\text{ m} \times 0.2\text{ mm}$  n.p.  $\times 0.2\text{ }\mu\text{m}$  (n.p. = notranji premer). Nosilni plin je bil dušik s pretokom  $1.0\text{ mL/min}$ . Temperatura se je po programu linearno spreminjala od  $140\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$  po  $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ . Pri teh pogojih smo dobili naslednje retencijske čase: zrak  $0.4\text{ min}$ , lindan  $4.6\text{ min}$ , heptaklor  $6.2\text{ min}$ . Izračunajte

a) retencijska faktorja  $k_i$  in retencijska volumna  $V_{Ri}$  za lindan in heptaklor;

b) pretok dušika, če bi znašal retencijski čas za zrak  $0.7\text{ min}$ .

$$t_{R0} = 0.4\text{ min}$$

$$t'_{R0} = 0.7\text{ min}$$

$$t_{R1} = 0.4\text{ min}$$

$$t_{R2} = 4.6\text{ min}$$

$$t_{R3} = 6.2\text{ min}$$

$$\Phi = 2.0\text{ mL/min}$$

$$?: k'_1, k'_2, V_{R1}, V_{R2}, \Phi'$$

## Rešitev

a)

V definicije vstavimo vrednosti.

Kapacitivna faktorja sta

$$k'_1 = \frac{t_{R1} - t_{R0}}{t_{R0}},$$

$$k'_1 = \frac{4.6 - 0.4}{0.4},$$

$$k'_1 = \underline{10.5},$$

$$k'_2 = \frac{t_{R2} - t_{R0}}{t_{R0}},$$

$$k'_2 = \frac{6.26 - 0.4}{0.4},$$

$$k'_2 = \underline{14.5}.$$

In za retencijska volumna izračunamo

$$V_{R1} = \Phi \cdot t_{R1},$$

$$V_{R1} = 1.0\text{ mL/min} \cdot 4.6\text{ min},$$

$$V_{R1} = \underline{4.6\text{ mL}},$$

$$V_{R2} = \Phi \cdot t_{R2}$$

$$V_{R2} = 1.0\text{ mL/min} \cdot 6.2\text{ min},$$

$$V_{R2} = \underline{6.2\text{ mL}}.$$

b)

Za volumen kapilare  $V$  velja, da se napolni natanko v mrtvem času  $V_0$ , ki ga dobro aproksimira retencijski čas zraka.

$$\Phi t_{R0} = \Phi' t'_{R0},$$

$$\Phi' = \Phi \frac{t_{R0}}{t'_{R0}},$$

$$\Phi' = 1.0\text{ mL/min} \cdot \frac{0.4\text{ min}}{0.7\text{ min}},$$

$$\Phi' = \underline{0.571\text{ mL/min}}.$$

## 41

V vzorcu vode določamo vsebnost pesticida po naslednjem postopku: 250 mL vode ekstrahiramo z 10 mL heksana. V plinski kromatograf injiciramo 1  $\mu\text{L}$  tega heksana in na kromatogramu dobimo vrh s ploščino 2500. Z 10 mL heksana ekstrahiramo tudi 0.5 L vode, v kateri je 1.3 ppb pesticida in v plinski kromatograf injiciramo 1  $\mu\text{L}$  heksana. Na kromatogramu ima vrh ploščino 4100.

Umeritveno krivuljo opiše enačba: ploščina =  $62 \cdot m_{[\text{pg}]} + 270$ .

- Izračunaj izkoristek ekstrakcije za vzorec in za raztopino standarda.
- Izračunaj vsebnost pesticida v vzorcu vode.

$$V' = 1.0 \mu\text{L}$$

$$V_o = 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 250 \text{ mL}$$

$$p_1 = 2500$$

$$C_2 = 1.3 \text{ ppb}$$

$$V_2 = 500 \text{ mL}$$

$$p_2 = 4100$$

$$\eta_1 = ?, \eta_2 = ?, C_2 = ?$$

## Rešitev

Najprej izračunamo iz kromatogramov izmerjeni masi pesticida  $m'_1$ ,  $m'_2$  in od tod ekstrahirani masi  $m_1$ ,  $m_2$ , ki jih bomo obe potrebovali.

$$\begin{aligned} m'_1 &= \frac{p_2 - 270}{62}, \\ m'_1 &= \frac{2500 - 270}{62}, \\ m'_1 &= 35.96774 \text{ pg}. \end{aligned}$$

Od tod

$$\begin{aligned} m_1 &= m'_1 \cdot 10^4, \\ m_1 &= 0.3596774 \mu\text{g}, \end{aligned}$$

kjer smo upoštevali, da je alikvot  $V'$   $10^{-4}$ -ti del ekstrahiranega volumna  $V_o$ .

Podobno izračunamo  $m_2$

$$\begin{aligned} m'_2 &= \frac{p_1 - 270}{62}, \\ m'_2 &= \frac{4100 - 270}{62}, \\ m'_2 &= 61.77419 \text{ pg}, \\ m_2 &= m'_2 \cdot 10^4, \\ m_2 &= 0.61774 \mu\text{g}. \end{aligned}$$

Pri ekstrakciji se ohranja porazdelitveni koeficient  $K$ , ki ga izrazimo z ravnotežnimi koncentracijami analita v organski fazi  $C_o$  in vodni fazi  $C_v$

$$K = \frac{C_o}{C_v}.$$

S pisavo  $m_2$  za maso pesticida ekstrahiranega iz standardne raztopine koncentracije  $C_2$ , lahko potem napišemo

$$\begin{aligned} K &= \frac{\frac{m_2}{V_o}}{\frac{V_2 C_2 - m_2}{V_2}}, \\ K &= \frac{m_2 V_2}{V_o (V_2 C_2 - m_2)}, \\ K &= \frac{0.61774 \mu\text{g} \cdot 0.5 \text{ L}}{0.010 \text{ L} \cdot (0.500 \text{ L} \cdot 1.3 \mu\text{g L}^{-1} - 0.633871 \mu\text{g})}, \\ K &= \underline{957.5}. \end{aligned}$$

Izkoristek je definiran kot razmerje med maso ekstrahiranega pesticida in prvotno maso pesticida v raztopini raztopino. Vedno ga lahko izračunamo iz porazdelitvenega koeficienta  $K$ . Iz definicije slednjega

$$K = \frac{C_o}{C_v}$$

izrazimo  $C_v = C_o/K$ , ki ga vnesemo v enačbo za izkoristek

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{m}{VC_v}, \\ \eta &= \frac{V_o C_o}{V_o C_o + \frac{VC_o}{K}}, \\ \eta &= \frac{V_o}{V_o + \frac{V}{K}}. \end{aligned}$$

Vstavimo vrednosti za  $\eta_1$ ,  $\eta_2$

$$\begin{aligned}\eta_1 &= \frac{V_o}{V_o + \frac{V_1}{K}}, \\ \eta_1 &= \frac{10 \text{ mL}}{10 \text{ mL} + \frac{250 \text{ mL}}{957.5}}, \\ \eta_1 &= 0.9745547, \\ \eta_1 &= \underline{\underline{97.45\%}}\end{aligned}$$

in podobno za  $\eta_2$

$$\begin{aligned}\eta_2 &= \frac{V_o}{V_o + \frac{V_2}{K}}, \\ \eta_2 &= \frac{10 \text{ mL}}{10 \text{ mL} + \frac{500 \text{ mL}}{957.5}}, \\ \eta_2 &= 0.950372, \\ \eta_2 &= \underline{\underline{95.04\%}}.\end{aligned}$$

Z izkoristkom v roki je do koncentracije pesticida  $C_1$  v vzorcu le par korakov

$$\begin{aligned}\eta_1 &= \frac{m_1}{C_1 V_1}, \\ C_1 &= \frac{m_1}{\eta_1 V_1}, \\ C_1 &= \frac{0.3596774 \mu\text{g}}{0.9745547 \cdot 0.250 \text{ L}}, \\ C_1 &= 1.476274 \mu\text{g L}^{-1}.\end{aligned}$$

Tako smo pri končnem rezultatu

$$C_1 = \underline{\underline{1.5 \text{ ppb}}}$$

## 42

Pri določevanju kloriranih pesticidov v vzorcih površinskih vod, vodo najprej potegnemo skozi kondicionirano kolonico za ekstrakcijo na trdni fazi, nato pa acetonski eluat v toku dušika izparimo do suhega. Netopni preostanek raztopimo v 200  $\mu\text{L}$  acetona ter 2  $\mu\text{L}$  injiciramo v injektor plinskega kromatografa. Na srečo je kromatogram, kot ga dobimo z detektorjem ECD praktično prazen, zanimiva sta zgolj vrha za heptaklor in aldrin, zato želimo preprosto izotermno ločbo pri 140  $^{\circ}\text{C}$ . Pri pretoku helija 13.2 mL/min dobimo retencijski čas 6.56 min za aldrin in 6.83 min za heptaklor, vrhova pa nista dobro ločena. Literaturni podatki za kolono so naslednji: dimenzije znašajo 30 m  $\times$  0.53 mm n.pr.  $\times$  0.83  $\mu\text{m}$ , višino teoretskega poda dobro aproksimira *van Deemterjeva* enačba  $H = A + B/u + Cu$ , kjer je  $u$  linearna hitrost, konstante pa znašajo  $A = -0.43$  cm,  $B = 10.3$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>,  $C = 0.0052$  s. Izračunaj ločljivost  $R$  pri teh pogojih in na tej podlagi pojasni, ali sta vrhova dobro ločena. Koliko naj znaša pretok helija, da bo kolona delovala v optimalnem območju in kolikšna bi bila tedaj ločljivost  $R$  za ta dva vrhova, če smemo predpostaviti, da se bosta retencijska časa spremenila v obratnem sorazmerju s pretokom.

$$\Phi = 13.2 \text{ mL/min}$$

$$t_{R,a} = 6.56 \text{ min}$$

$$t_{R,h} = 6.83 \text{ min}$$

$$l = 30.0 \text{ m}$$

$$2r = 0.053 \text{ cm}$$

$$d = 0.83 \mu\text{m}$$

$$A = -0.43 \text{ cm}$$

$$B = 10.3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$C = 0.0052 \text{ s}$$

$$R = ?, \Phi' = ?, R' = ?$$

## Rešitev

a)

Za izračun ločljivosti  $R$  pri danih pogojih potrebujemo poleg retencijskih časov za aldrin  $t_{R,a}$  in heptaklor  $t_{R,h}$  tudi pripadajoči širini na osnovnici  $w_a$  in  $w_h$ . Ker ju dobimo iz zveze

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{w} \right)^2, \quad (42.1)$$

potrebujemo število teoretskih podov pri tem režimu, kar dobimo iz *van Deemterjeve* enačbe za višino teoretskega poda  $H$  in dolžino kolone  $l$ . Pri tem potrebujemo linearno hitrost  $u$ , ki s pretokom  $\Phi$  povezuje

$$\Phi = uS, \quad (42.2)$$

kjer je  $S$  presek kolone, ki ga bomo najprej izračunali.

$$S = \pi(r - d)^2,$$

$$S = 3.14159 \cdot (0.0265 - 8.3 \cdot 10^{-5})^2 \text{ cm}^2,$$

$$S = 3.14159 \cdot 0.026417^2 \text{ cm}^2,$$

$$S = \underline{0.002206183 \text{ cm}^2}.$$

kar vstavimo v (42.2) in izračunamo linearni pretok  $u$

$$u = \frac{\Phi}{S},$$

$$u = \frac{13.2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}}{0.002206183 \text{ cm}^2},$$

$$u = 1.674586 \text{ cm min}^{-1},$$

$$u = \underline{100.4752 \text{ cm s}^{-1}}.$$

To vstavimo v *van Deemterjevo* enačbo

$$H = A + B/u + Cu,$$

$$H = -0.43 \text{ cm} + \frac{10.3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}}{100.4752 \text{ cm s}^{-1}} + 0.0052 \text{ s} \cdot 100.4752 \text{ cm s}^{-1},$$

$$H = 0.1949838 \text{ cm}.$$

in s tem dobimo

$$N = \frac{L}{H},$$

$$N = \frac{3000 \text{ cm}}{0.1949838 \text{ cm}},$$

$$N = 15385.89,$$

$$N = \underline{15386}.$$

Zdaj v enačbi (42.1) izrazimo  $w$

$$w = \frac{4t_R}{\sqrt{N}} \quad (42.3)$$

Vstavimo vrednosti:

$$\begin{aligned} w_a &= \frac{4 \cdot t_{R,a}}{\sqrt{N}}, \\ w_a &= \frac{4 \cdot 0.83 \text{ min}}{\sqrt{15385.89}}, \\ w_a &= \underline{0.2115449}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w_h &= \frac{4 \cdot t_{R,h}}{\sqrt{N}}, \\ w_h &= \frac{4 \cdot 6.56 \text{ min}}{\sqrt{15385.89}}, \\ w_h &= \underline{0.2202517}. \end{aligned}$$

Od tu lahko izračunamo

$$\begin{aligned} R &= 2 \frac{t_{R,h} - t_{R,a}}{w_a + w_h}, \\ R &= 2 \frac{6.83 \text{ min} - 0.83 \text{ min}}{0.2202517 \text{ min} + 0.2115449 \text{ min}}, \\ R &= \frac{0.54}{0.4317966}, \\ R &= 1.22587, \\ R &= \underline{1.23}. \end{aligned}$$

Ker je  $R = 1.23$  in s tem  $R < 1.5$ , lahko rečemo, da vrhova nista dobro ločena.

b)

Ločevalno sposobnost kolone določa število teoretskih podov, slednjega pa — pri konstantni dolžini kolone — višina teoretskega poda. Ta doseže minimum v minimumu *van Deemterjeve* krivulje. Izračunajmo ga

$$H = A + B/u + Cu, \quad |\partial u,$$

$$0 = -\frac{B}{u^2} + C,$$

$$u' = \sqrt{\frac{B}{C}},$$

$$u' = \sqrt{\frac{10.3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}}{0.0052 \text{ s}}},$$

$$u' = \sqrt{1980.769 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-2}},$$

$$u' = 44.50583 \text{ cm s}^{-1},$$

$$u' = \underline{44.51 \text{ cm s}^{-1}}.$$

Od tod dobimo optimalni pretok  $\Phi'$

$$\Phi' = u' S,$$

$$\Phi' = 44.50583 \text{ cm s}^{-1} \cdot 0.002206183 \text{ cm}^2,$$

$$\Phi' = 0.09818803 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1},$$

$$\Phi' = 5.891282 \text{ mL min}^{-1},$$

$$\Phi' = \underline{5.89 \text{ mL min}^{-1}}.$$

Ker naloga pravi, da se retencijski časi spremenijo v obratnem sorazmerju s pretoki, velja

$$\frac{t_{R,\text{opt}}}{t_R} = \frac{u}{u'},$$

$$t_{R,\text{opt}} = t_R \frac{u}{u'}.$$

Po tej formuli izračunamo  $t'_{R,a}$  in  $t'_{R,h}$

$$t'_{R,a} = t_{R,a} \frac{u}{u'},$$

$$t'_{R,a} = \frac{6.56 \text{ min} \cdot 100.4752 \text{ cm min}^{-1}}{44.50583 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}},$$

$$t'_{R,a} = \underline{14.80968 \text{ min}};$$

$$t'_{R,h} = t_{R,h} \frac{u}{u'},$$

$$t'_{R,h} = \frac{6.83 \text{ min} \cdot 100.4752 \text{ cm min}^{-1}}{44.50583 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}},$$

$$t'_{R,h} = \underline{15.41922 \text{ min}};$$

Nato v zvezo (42.3) vstavimo ustrezne vrednosti retencijskih časov za optimalne pogoje

$$\begin{aligned}
 w'_a &= \frac{4t'_{R,a}}{\sqrt{N'}}, \\
 w'_a &= \frac{4 \cdot 14.80968 \text{ min}}{\sqrt{91294.55}}, \\
 w'_a &= \underline{0.1960574 \text{ min}};
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 w'_h &= \frac{4t'_{R,h}}{\sqrt{N'}}, \\
 w'_h &= \frac{4 \cdot 15.41922 \text{ min}}{\sqrt{91294.55}}, \\
 w'_h &= \underline{0.2041268 \text{ min}}.
 \end{aligned}$$

Končno še  $R'$

$$\begin{aligned}
 R' &= 2 \frac{t'_{R,h} - t'_{R,a}}{w'_a + w'_h}, \\
 R' &= 2 \frac{15.41922 \text{ min} - 14.80968 \text{ min}}{0.1960574 \text{ min} + 0.2041268 \text{ min}}, \\
 R' &= \frac{1.219089}{0.4001842}, \\
 R' &= 3.046321, \\
 R' &= \underline{\underline{3.05}}.
 \end{aligned}$$

In ker je  $R' = 3.05 > 1.5$  imamo dobro ločena vrhova za aldrin in heptaklor.

## 43

Kolikšno minimalno ločljivost masnega spektrometra potrebujemo, če želimo ločiti izobarni masi, ki ustrezata sestavi  $C_{10}H_{22}N_2O_5$  in  $C_9H_{10}N_6O_3$  z eksaktnima masama 250.152859 u in 250.081431 u?

$$m(C_{10}H_{22}N_2O_5) = 250.152859 \text{ u}$$

$$m(C_9H_{10}N_6O_3) = 250.081431 \text{ u}$$

?R

### Rešitev

Trivialna naloga, kjer je le treba vedeti definicijo ločljivosti v masni spektrometriji, ki je

$$R = \frac{m}{\Delta m}.$$

Tako napisana definicija ni nedvoumna. Vedeti je treba, da obravnavamo dva enako visoka sosednja vrhova v masnem spektru, med katerima je dolina, ki je nad osnovnico dvignjena na 10% višine vrha. Če vrhova nista enaka, potem sme segati do 10% nižjega vrha. Ta pogoj običajno formuliramo tako, da rečemo, da je potrebna ločljivost pri 10-procentni definiciji. Proizvajalci opreme velikokrat raje uporabijo manj zahtevno, "definicijo", torej navajajo (in dovoljujejo) dolino med vrhovoma na višini vse do 50% višine nižjega vrha. Glede na tip masnega spektrometra se pa pojavi še en problem, saj pri nekaterih tipih tako definirana ločljivost konstantna v celotnem obsegu mas, pri drugih pa ne. V slednjem primeru je potreben še podatek, na katero maso, se definicija pravzaprav nanaša.

Kot  $m$  v zgornji formuli vpišemo višjo maso, torej izpisano

$$R = \frac{m_2}{m_2 - m_1}.$$

Odločitev za višjo maso v števcu izhaja iz razmisleka o tem, da vnaprej želimo višjo ločljivost, torej postavimo za spoznanje zahtevnejši pogoj.

Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned} R &= \frac{250.152859}{250.152859 - 250.081431}, \\ R &= 3502.168, \\ R &= \underline{\underline{3502}}. \end{aligned}$$



## 44

Limonen ( $C_{10}H_{16}$ ) določamo v kaši limononih olupkov po naslednjem postopku: 20.00 g homogenizirane kaše natehemo v bučo z mešalom, dodamo 1.000 mL standardne raztopine s  $^{13}C$  zaznamovanega limonena v metanolu s koncentracijo 10.00 mg/mL, bučo zapremo ter pričnemo z mešanjem. Po uravnoveženju vzamemo 1 ml atmosfere nad homogenizatom in jo vbrizgamo v injektor plinskega kromatografa. Ob eluciji limonena posnamemo masni spekter, ki ima med intenzitetama molekulskega vrha pri  $m/z = 136$  in tistega pri  $m/z = 137$  razmerje  $\alpha = I_{136}/I_{137} = 3.21$ . Izračunaj vsebnost limonena v kaši v odstotkih, če sta izotopska deleža naravnega ogljika  $X(^{12}C) = 0.9890$  in  $X(^{13}C) = 0.0110$ , naš standard pa je vseboval čisti limonen z izotopsko sestavo  $^{13}CC_9H_{16}$  (neoznačeni atomi imajo naravno izotopsko sestavo).

$$m_o = 20.00 \text{ g}$$

$$v_s = 1 \text{ mL}$$

$$c_s = 10 \text{ mg/mL}$$

$$\alpha = 3.21$$

$$X_{12} = X(^{12}C) = 0.9890$$

$$X_{13} = X(^{13}C) = 0.0110$$

$$\alpha = I_{136}/I_{137} = 3.21$$

$$M_C = 12.0108 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{C-13} = 13.00335503 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_H = 1.00795 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\omega = ?$$

## Rešitev

Limonen določamo po postopku z izotopskim razredčenjem, tako da za izračun ni potrebno vedeti, kako se porazdeli med tekočo in trdno fazo v kaši, niti ni potrebno, da je volumen vzorčenja atmosfere zelo natančno znan. Meritev sloni na podmeni, da sta naravni limonen in tisti iz standarda popolnoma premešana v vseh fazah, zato je pomembno, da je vzorec maksimalno dobro homogeniziran. Zanima nas vsebnost, torej koncentracija  $\omega$  limonena v vzorcu

$$\omega = \frac{m}{m_o}.$$

Bodi zdaj  $m$  masa limonena v prvotnem vzorcu, medtem ko je masa limonena v dodanem standardu  $m_1 = c_s v_s$ . Iz masnega spektra lahko dobimo le razmerje množin  $y = n/n_1$ , za katero pa lahko zapišemo

$$\frac{m}{m_1} = \frac{nM}{n_1 M_1} = y \frac{M}{M_1},$$

kjer sta  $M = 136.2352 \text{ g/mol}$  in  $M_1 = 137.2278 \text{ g/mol}$  zaporedoma molski masi izotopsko nezaznamovanega in izotopsko zaznamovanega limonena, z

$$y = n/n_1 \quad (44.1)$$

pa smo označili ustrezno razmerje molov, kot smo že prej napovedali.

Končno lahko izrazimo  $m$

$$m = y m_1 \frac{M}{M_1}.$$

To vstavimo v izraz za koncentracijo

$$\omega = \frac{m}{m_o} = y \frac{m_1}{m_o} \frac{M}{M_1} r. \quad (44.2)$$

Pri izračunavanju izotopskih prispevkov zanemarimo prispevke devterija, tako da se relativne intenzitete izražajo z binomsko formulo. Ta pove, da se koeficient pri ustrezni zvrsti  $^{13}C_i ^{12}C_j$  izraža kot

$$\mathcal{P} = \binom{i}{j} X_{12}^{i-j} X_{13}^j.$$

Za nas sta zanimiva samo dva vrha in sicer tisti pri  $m/z = 136$ , ki predstavlja monoizotopsko zvrst  $^{12}C_{10}H_{16}$  in tisti pri  $m/z = 137$ , ki predstavlja  $^{13}C^{12}C_9H_{16}$

Intenziteta  $I_{136}$  ionskega toka je sorazmerna koncentraciji ionske zvrsti v ionskem izviru masnega spektrometra in pa seveda koeficientu, ki povezuje zvrst z množino ionizirane substance ne glede na izotopsko sestavo  $n$

$$I_{136} = kn \binom{10}{0} X_{12}^{10}$$

Nasprotno pa imamo dva prispevka k intenziteti vrha  $m/z = 137$ , in sicer enega zaradi naključne

prisotnosti  $^{13}\text{C}$  v naravnem ogljiku in drugega, ki izhaja iz standarda. Upoštevamo, da standard sestavljajo molekule, kjer je izbrani ogljik stoo odstotno nadomeščen z izotopom  $^{13}\text{C}$  in torej nastopa izotop na tem mestu z verjetnostjo ena, ostala mesta pa so prepuščena naključju in jim torej ustreza naravna izotopska sestava; takoj ko je vsaj en od teh preostalih  $^{13}\text{C}$ , potem to ni več ion pri  $m/z$  137

$$I_{137} = k \left[ n \binom{10}{1} X_{12}^9 X_{13} + n_1 \binom{9}{0} X_{12}^9 \right].$$

Delimo zadnji dve enačbi in upoštevamo zvezo (44.1)

$$\begin{aligned} \alpha &= I_{136}/I_{137}, \\ \alpha &= \frac{nX_{12}^{10}}{n10X_{12}^9X_{13} + n_1X_{12}^9}, \end{aligned}$$

Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{\alpha m_1 M}{m_o M_1 (X_{12} - 10\alpha X_{13})}, \\ &= \frac{3.21 \cdot 0.01 \text{ g} \cdot 136.2352 \text{ g/mol}}{20 \text{ g} \cdot 137.2278 \text{ g/mol} \cdot (0.9890 - 10 \cdot 3.21 \cdot 0.0110)}, \\ &= 0.002505726, \\ \omega &= \underline{\underline{0.25\%}}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\frac{n}{n_1} X_{12}}{\frac{n}{n_1} 10X_{13} + 1}, \\ \alpha &= \frac{yX_{12}}{1 + 10yX_{13}}. \end{aligned}$$

Nato izrazimo  $y$

$$\begin{aligned} \alpha(1 + 10yX_{13}) &= yX_{12}, \\ \alpha + 10\alpha yX_{13} &= yX_{12}, \\ y(X_{12} - 10\alpha X_{13}) &= \alpha, \\ y &= \frac{\alpha}{X_{12} - 10\alpha X_{13}}. \end{aligned}$$

Zadnjo zvezo vstavimo v (44.2) in že pišemo

$$\omega = y \frac{m_1 M}{m_o M_1} = \frac{\alpha}{(X_{12} - 10\alpha X_{13})} \frac{m_1 M}{m_o M_1}.$$

## 45

V naravi je razmerje izotopskih deležev vodika in devterija enako 6666. Kolikšni sta naravni razmerji  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{HDO}]$  in  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{D}_2\text{O}]$ ?

$$[\text{H}]/[\text{D}] = 6666$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]/[\text{HDO}]}{[\text{H}_2\text{O}]/[\text{D}_2\text{O}]} = ?, \quad [\text{H}_2\text{O}]/[\text{D}_2\text{O}] = ?$$

**REŠITEV**

Za celotno množino (=število molov)  $n$  vode — ne glede na izotopsko sestavo — velja

$$n = n \cdot X_{\text{H}_2\text{O}} + n \cdot X_{\text{HDO}} + n \cdot X_{\text{D}_2\text{O}}$$

Ker se ne oziram na izotope kisika, odločajo le molski ulomki  $X_i$  za vodik oziroma devterij. Torej pišemo za množino vodika ne glede na izotop  $n$

$$n = nX_{\text{H}_2}\text{H}_2 + nX_{\text{HD}}\text{HD} + nX_{\text{D}_2}\text{D}_2,$$

ki jih izračunamo iz izotopskih deležev s pomočjo kvadrata binoma:

$$n = n(X_{\text{H}}\text{H} + X_{\text{D}}\text{D})^2 = n\left(X_{\text{H}}^2\text{H}_2 + 2X_{\text{H}}X_{\text{D}}\text{HD} + X_{\text{D}}^2\text{D}_2\right)$$

Primerjava zadnjih dveh enačb pa daje:

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HDO}]} = \frac{X_{\text{H}}^2}{2 \cdot X_{\text{H}}X_{\text{D}}} = \frac{X_{\text{H}}}{2 \cdot X_{\text{D}}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{[\text{H}]}{[\text{D}]} = \frac{1}{2} \cdot 6666 = 3333$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{D}_2\text{O}]} = \frac{X_{\text{H}}^2}{X_{\text{D}}^2} = \left(\frac{X_{\text{H}}}{X_{\text{D}}}\right)^2 = \left(\frac{[\text{H}]}{[\text{D}]}\right)^2 = 6666^2 = 4.444 \cdot 10^7$$

## 46

V masnem spektru dibromometana se molekularni ioni pojavijo pri  $m/z$  172, 174 in 176. Izračunaj razmerja med temi tremi vrhovi, če upoštevaš samo naravno izotopsko sestavo broma, ki ima dva stabilna izotopa in sicer  $^{79}\text{Br}$  z izotopskim deležem 50.69% in  $^{81}\text{Br}$  z izotopskim deležem 49.31%.

$$^{79}X_{\text{Br}} = 0.5069$$

$$^{81}X_{\text{Br}} = 0.4931.$$

$$X_i(m/z = (172, 174, 176))$$

## Rešitev

Zaradi enostavnosti se vprašujemo torej po razmerju vrhov, kot bi izhajali iz monoizotopnega ogljika  $^{12}\text{C}$  in monoizotopnega vodika. Najprej malo poenostavimo pisavo. Količine, ki se bodo nanašale na lažji izotop broma bomo označevali z indeksom A, tiste z višjim pa z B. Dvojni indeks naj pomeni mešane zvrsti. Torej lahko napišemo

$$n = n \cdot X_{\text{AA}} + n \cdot X_{\text{AB}} + n \cdot X_{\text{BB}},$$

kar primerjamo z izračunanimi izotopskimi deleži, kot izhajajo iz kvadrata binoma

$$n = n(X_{\text{A}}\text{A} + X_{\text{B}})^2 = n(X_{\text{A}}^2\text{A}_2 + 2X_{\text{A}}X_{\text{B}}\text{AB} + X_{\text{B}}^2\text{B})$$

Primerjamo istoležne člene pri zadnjih dveh enačbah in dobimo

$$\begin{aligned} X_{\text{AA}} &= X_{\text{A}}^2, \\ X_{\text{AB}} &= 2X_{\text{A}}X_{\text{B}}, \\ X_{\text{BB}} &= X_{\text{B}}^2. \end{aligned}$$

Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned} X_{\text{AA}} &= 0.5069^2 = \underline{0.2569476}, \\ X_{\text{AB}} &= 2 \cdot 0.5069 \cdot 0.4931 = \underline{0.4999048}, \\ X_{\text{BB}} &= 0.4931^2 = \underline{0.2431476}. \end{aligned}$$

Vidimo torej, da srednji delež najvišji in lahko normiramo z njim, tako da dobimo intenzitete  $I_i$  vrhov pri  $m/z$  172, 174 in 176 v razmerju

$$\underline{\underline{I_{172} : I_{174} : I_{176} : (0.5140 : 1 : 0.4864)}}.$$

## 47

Naravni deleži žveplovih izotopov znašajo:

$m, u$	izotopski delež
31.9720727	95.018
32.9714635	0.750
33.9678628	4.215
35.967089	0.107

Pri direktnem uvajanju v masni spektrometer žveplo odpareva v molekulah  $S_8$ . Izračunaj kolikšen del vrha pri  $m/z$  256 je tisti pri 258!

## Rešitev

V našem primeru imamo 4 izotopske zvrsti z izotopskimi deleži  $X_{32}$ ,  $X_{33}$ ,  $X_{34}$  in  $X_{36}$ . Z njimi lahko prispevke zvrsti napišemo kot rezultat produkta

$$({}^{32}SX_{32} + {}^{33}SX_{33} + {}^{34}SX_{34} + {}^{36}SX_{36})^8,$$

ki se izraža z vsoto členov oblike

$$\frac{8!}{a!b!c!d!} {}^{32}S_a X_{32}^a {}^{33}S_b X_{33}^b {}^{34}S_c X_{34}^c {}^{36}S_d X_{36}^d,$$

kjer pretečejo  $a, b, c, d$  vse vrednosti med 0 in 8 z omejitvijo  $(a+b+c+d)=8$ .

Zanimajo pa nas le izbrane zvrsti  ${}^{32}S_8$  za  $m/z$  256, ter  ${}^{32}S_7 {}^{34}S$  in morda še  ${}^{32}S_6 {}^{33}S_2$  za  $m/z$  258. Pišimo pripadajoče koeficiente zaporedoma  $f_1, f_2$  in  $f_3$ . Pri prvem je  $a = 8$ , ostali so 0; pri  $f_2$  je  $a = 7, c = 1$  in ostali 0, pri  $f_3$  je  $a = 6, b = 2$ , ostali pa 0. V tem primeru se vsi pertinentni koeficienti izražajo kar z *binomskimi koeficienti*.

Njigove vrednosti so

$$\begin{aligned} f_1 &= \binom{8}{0} X_{32}^8 = X_{32}^8, \\ f_2 &= \binom{8}{1} X_{32}^7 X_{34} = 8 X_{32}^7 X_{34}, \\ f_3 &= \frac{8!}{6!2!} X_{32}^6 X_{33}^2 = \binom{8}{2} X_{32}^6 X_{33}^2 = 28 X_{32}^6 X_{33}^2. \end{aligned}$$

In zdaj še izračun razmerja  $r_{258/256}$

$$\begin{aligned} r_{258/256} &= \frac{8X_{32}^7 X_{34} + 28X_{32}^6 X_{33}^2}{X_{32}^8}, \\ r_{258/256} &= \frac{8X_{32}^7 X_{34}}{X_{32}^8} + \frac{28X_{32}^6 X_{33}^2}{X_{32}^8}, \\ r_{258/256} &= \frac{8X_{34}}{X_{32}} + \frac{28X_{33}^2}{X_{32}^2}, \\ r_{258/256} &= \frac{8 \cdot 0.04215}{0.95018} + \frac{28 \cdot 0.00750^2}{0.95018^2}, \\ r_{258/256} &= 0.3548801 + 0.001744491, \\ r_{258/256} &= 0.3566246 = \underline{\underline{35.7\%}}. \end{aligned}$$

Vidimo, da drugi člen le malo prispeva in bi si problem lahko poenostavili le na dve izotopski zvrsti  ${}^{32}S, {}^{34}S$  ter računali kar z binomskim izrazom.

## 48

Klorobromometan s komercialnim imenom *Halon 1011* se je do 1969 uporabljal kot polnitev gasilnih aparatov. V njegovem masnem spektru se molekulski ioni pojavijo pri  $m/z$  128, 130 in 132. Izračunaj razmerja med temi tremi vrhovi, če upoštevaš samo naravno izotopsko sestavo broma, ki ima dva stabilna izotopa in sicer  $^{79}\text{Br}$  z izotopskim deležem 50.69% in  $^{81}\text{Br}$  z izotopskim deležem 49.31%, in klora, ki ima tudi dva stabilna izotopa in sicer  $^{35}\text{Cl}$  z izotopskim deležem 75.77% in  $^{37}\text{Cl}$  z izotopskim deležem 24.23%.

$$\begin{aligned} {}^{35}_{17}\text{X} &= 0.7577 \\ {}^{37}_{17}\text{X} &= 0.2423 \\ {}^{79}_{35}\text{X} &= 0.5069 \\ {}^{81}_{35}\text{X} &= 0.4931 \end{aligned}$$

$$I_{128} : I_{130} : I_{132} = ?$$

**Rešitev**

Računali bomo kar verjetnosti  $\mathcal{P}_i$ , ki ustrezajo izbrani izobarni sestavi z danim  $m/z$ . 128, 130 in 132 ustrezajo molekulskim ionom in se za 14 ( $\text{CH}_2$ ) razlikujejo od  $m/z$ , ki zaporedoma ustrezajo sestavi ( $^{35}\text{Cl}^{79}\text{Br}$ ,  $^{37}\text{Cl}^{79}\text{Br} + ^{35}\text{Cl}^{81}\text{Br}$ ,  $^{37}\text{Cl}^{81}\text{Br}$ ) in jih označimo z  $(P_{128}, P_{130}, P_{132}) = P_{128}i_{128} + P_{130}i_{130} + P_{132}i_{132}$ . Tu smo si pomagali z vpeljavo enotskih vektorjev  $i_k$ , tako da lahko člene po komponentah lepo seštevamo. Zaradi enostavnosti opustimo spodnje leve indekse pri  $X_i$ , ki pomenijo atomsko število in za te verjetnosti  $\mathcal{P}_i$  zapišemo

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= ({}^{35}\text{X}^{35}\text{Cl} + {}^{37}\text{X}^{37}\text{Cl}) + ({}^{79}\text{X}^{79}\text{Br} + {}^{81}\text{X}^{81}\text{Br}), \\ &= {}^{35}\text{X}^{79}\text{X}^{35}\text{Cl}^{79}\text{Br} + ({}^{37}\text{X}^{79}\text{X}^{37}\text{Cl}^{79}\text{Br} + {}^{35}\text{X}^{81}\text{X}^{35}\text{Cl}^{81}\text{Br}) + {}^{37}\text{X}^{81}\text{X}^{37}\text{Cl}^{81}\text{Br}, \\ &= {}^{35}\text{X}^{79}\text{X}i_{128} + ({}^{37}\text{X}^{79}\text{X} + {}^{35}\text{X}^{81}\text{X})i_{130} + {}^{37}\text{X}^{81}\text{X}i_{132}. \end{aligned}$$

Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= 0.7577 \cdot 0.5069 \cdot i_{128} + (0.2423 \cdot 0.5069 + 0.7577 \cdot 0.4931)i_{130} + 0.2423 \cdot 0.4931 \cdot i_{132}, \\ \mathcal{P} &= 0.3840781i_{128} + 0.4964437i_{130} + 0.1194781i_{132}. \end{aligned}$$

Seveda pa velja, da so tokovi (intenzitete), ki ustrezajo izotopskim zvrstem, kar sorazmerni verjetnostim, torej velja

$$I_{128} : I_{130} : I_{132} = P_{128} : P_{130} : P_{132}.$$

Sicer je v tem primeru morda najbolj nazorno renormalizirati vse na najnižji vrh, vseeno navajam vse tri možnosti

$$\begin{aligned} I_{128} : I_{130} : I_{132} &= 1 : 1.292559 : 0.3110777, \\ I_{128} : I_{130} : I_{132} &= 0.773659 : 1 : 0.240668, \\ I_{128} : I_{130} : I_{132} &= 3.214631 : 4.155101 : 1, \end{aligned}$$

oziroma bolj približno:

$$\begin{aligned} I_{128} : I_{130} : I_{132} &\approx 1 : 1.3 : 0.3, \\ I_{128} : I_{130} : I_{132} &\approx 0.77 : 1 : 0.24, \\ I_{128} : I_{130} : I_{132} &\approx 3.2 : 4.2 : 1. \end{aligned}$$

## 49

1 g vzorca zlitine in standard, ki je vseboval 10 mg zlata, smo obsevali in merili njuni aktivnosti pod enakimi pogoji. Izmerili smo aktivnost  $2000 \text{ min}^{-1}$  za standard in  $400 \text{ min}^{-1}$  za vzorec. Izračunaj utežni delež zlata v vzorcu.

$$m_o = 1 \text{ g}$$

$$m_s = 10 \text{ mg}$$

$$R = 400 \text{ min}^{-1}$$

$$R_s = 2000 \text{ min}^{-1}$$

$$\omega = ?$$

**Rešitev**

Razmerje mas zlata v vzorcu in standardu  $m/m_s$  je enako razmerju ustreznih hitrosti štetja

$$\frac{m}{m_s} = \frac{R}{R_s},$$
$$m = \frac{m_s R}{R_s},$$

kar vstavimo v definicijo za utežni delež zlata v vzorcu  $\omega = m/m_o$ . Dobimo

$$\omega = \frac{m}{m_o},$$
$$\omega = \frac{m_s R}{R_s m_o},$$
$$\omega = \frac{0.010 \text{ g} \cdot 400 \text{ min}^{-1}}{2000 \text{ min}^{-1} 1 \text{ g}},$$
$$\omega = \underline{0.002},$$
$$\omega = \underline{\underline{0.2\%}}.$$

## 50

Pri kateri resnični hitrosti štetja znašajo koincidenčne izgube natanko 50%, če je mrtvi čas števca  $150 \mu\text{s}/\text{imp}$ ?

koincidenčne izgube=50%

$\tau = 150 \mu\text{s}/\text{imp}$ .

\_\_\_\_\_  $?R$

### Rešitev

Izhajamo iz zveze med resnično,  $R$  in navidezno hitrostjo štetja,  $r$

$$R = \frac{r}{1 - r\tau}. \quad (50.1)$$

Ker znašajo koincidenčne zgube natanko 50%, velja

$$R = 2r.$$

Če vstavimo torej za  $r$  izraz  $R/2$  v enačbo (50.1) dobimo

$$R = \frac{R}{2(1 - \tau R/2)}$$

in od tod

Torej končno

$$R = \underline{\underline{4.0 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}}}.$$

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1}{2(1 - \tau R/2)}, \\ 2(1 - \tau R/2) &= 1, \\ 2 - \tau R &= 1, \\ \tau R &= 1, \\ R &= \frac{1}{\tau}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{150 \mu\text{s}}, \\ R &= 6666.666 \text{ s}^{-1}, \\ R &= 400\,000 \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$



## 51

Nekemu relativno kratkoživemu  $\beta$ -aktivnemu izotopu namerimo navidezno aktivnost 600 imp/min, počakamo en razpolovni čas in ponovno izmerimo navidezno aktivnost, tokrat 320 imp/min. Meritev traja le majhen del razpolovnega časa, karakteristike števca naj bodo konstante. Koliko znaša mrtvi čas števca?

$$\frac{r_2 = 320 \text{ imp/min}}{? \tau}$$

## Rešitev

Izhajamo iz zveze med resnično in navidezno hitrostjo štetja,  $R$  in  $r$ :

$$R = \frac{r}{1 - r\tau}. \quad (51.1)$$

Upoštevamo da imamo dve resnični hitrosti  $R_1$  in  $R_2$ , ki sta v razmerju natanko 2 : 1, torej velja zveza

$$R_1 = 2R_2,$$

kamor vstavimo ustrezno indeksirana izraza (51.1)

$$R_1 = \frac{r_1}{1 - r_1\tau} = 2R_2 = 2\frac{r_2}{1 - r_2\tau},$$

Torej

$$\tau = \underline{\underline{12.5 \text{ m s}}}.$$

od koder je treba le še izraziti  $\tau$ .

$$\begin{aligned} r_1(1 - r_2\tau) &= 2r_2(1 - r_1\tau), \\ r_1 - r_1r_2\tau &= 2r_2 - 2r_1r_2\tau, \\ r_1 - 2r_2 &= r_1r_2\tau(1 - 2), \\ r_1r_2\tau &= 2r_2 - r_1, \\ \tau &= \frac{2r_2 - r_1}{r_1r_2}, \\ \tau &= \frac{2 \cdot 320 \text{ min}^{-1} - 600 \text{ min}^{-1}}{320 \cdot 600 \text{ min}^{-2}}, \\ \tau &= \frac{40 \text{ min}}{192\,000}, \\ \tau &= 0.0002083333333333 \text{ min}, \\ \tau &= 12.5 \text{ m s}. \end{aligned}$$

## 52

Ozadje v laboratoriju smo merili 10 minut in našli 20 imp/min. Preiskovani vzorec daje pri danih pogojih hitrost štetja  $R = 2000$  imp/min. Koliko naj znaša celotno število prešteti impulzov  $N$  in koliko časa bomo morali meriti, če želimo, da bo pri intervalu zaupanja 95% (ki mu ustreza faktor  $z = 1.96$ ) relativna napaka pod 1%. Rezultat izrazi s pravilnim številom veljavnih mest.

$$\begin{aligned} t_o &= 10 \text{ min} \\ R_o &= 20 \text{ min}^{-1} \\ R &= 2000 \text{ min}^{-1} \\ z &= 1.96 \\ \delta_{\text{rel.}} &< 1\% \end{aligned}$$


---


$$t? \quad N?$$

## Rešitev

Izhajamo iz enačbe za relativno standardno deviacijo z upoštevanjem ozadja

$$\sigma_{\text{rel.}} = \frac{\sqrt{\frac{R}{t} + \frac{R_o}{t_o}}}{R - R_o}.$$

Odtod izračunamo mejno vrednost  $t$ , pri kateri je relativna napaka  $\delta_{\text{rel.}} < 0.01$ . Upoštevajmo da je

$$\delta_{\text{rel.}} = \sigma_{\text{rel.}} \cdot z$$

in že napišemo

$$\frac{\delta_{\text{rel.}}}{z} = \frac{\sqrt{\frac{R}{t} + \frac{R_o}{t_o}}}{R - R_o},$$

odkoder je treba izraziti  $t$ .

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{R}{t} + \frac{R_o}{t_o}} &= \frac{\delta_{\text{rel.}}}{z} (R - R_o), \\ \frac{R}{t} + \frac{R_o}{t_o} &= \frac{\delta_{\text{rel.}}^2}{z^2} (R - R_o)^2, \\ \frac{R}{t} &= \frac{\delta_{\text{rel.}}^2}{z^2} (R - R_o)^2 - \frac{R_o}{t_o}, \\ t &= \frac{R}{\frac{\delta_{\text{rel.}}^2}{z^2} (R - R_o)^2 - \frac{R_o}{t_o}}. \end{aligned}$$

Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned} t &= \frac{2000 \text{ min}^{-1}}{\left(\frac{0.01}{1.96}\right)^2 \cdot (2000 - 20)^2 \text{ min}^{-2} - \frac{20 \text{ min}^{-1}}{10 \text{ min}^{-1}}}, \\ t &= 19.9897595 \text{ min}, \\ t &= \underline{19.99 \text{ min}}. \end{aligned}$$

In potem seveda  $N$  trivialno izračunamo

$$\begin{aligned} N &= t \cdot R, \\ &= 19.9897595 \text{ min} \cdot 2000 \text{ min}^{-1}, \\ &= 39979.51, \\ N &= \underline{4.00 \cdot 10^4}. \end{aligned}$$

Odgovor:

Šteti moramo nad 20.0 min in naštet vsaj  $4.00 \cdot 10^4$  impulzov.

## 53

Ozadje smo merili 10 minut in našli 20 imp/min. Kolikšna je minimalna relativna napaka za ozadje korigirane hitrosti štetja pri 90% intervalu zaupanja ( $z = 1.64$ ), če nam vzorec pod danimi pogoji daje hitrost štetja okoli 100 imp/min? Za hitrost štetja ob upoštevanju ozadja  $R' = R - R_o$  računamo relativno standardno deviacijo po formuli

$$(\sigma_{R'})_{\text{rel.}} = \frac{\sqrt{\frac{R}{t} + \frac{R_o}{t_o}}}{R - R_o},$$

kjer sta  $t$  in  $t_o$  časa merjenja vzorca ter ozadja,  $R$  in  $R_o$  pa ustrezni hitrosti štetja.

## Rešitev

Meritve hitrosti štetja so tem natančnejše, čim več razpadov naštejemo. Pada namreč z  $1/\sqrt{N}$ . Pri dani hitrosti štetja ( $R = 100$  imp/s) dobimo maksimalni  $N$ , če kar najbolj podaljšamo čas merjenja,  $t$ . V limiti je potem  $t \mapsto \infty$  in od tod

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{R}{t} = 0.$$

S tem se znebimo prvega člena v izrazu pod korenem in že lahko napišemo

$$\delta_{\text{rel.}} = z \cdot (\sigma_{R'})_{\text{rel.}},$$

$$\min \delta_{\text{rel.}} = z \cdot \frac{\sqrt{\frac{R_o}{t_o}}}{R - R_o}.$$

Ob vstavljanju vrednosti upoštevamo, da so tako  $R$ ,  $R_o$  v  $\text{min}^{-1}$ , kot tudi  $t$  in  $t_o$  v minutah.

$$\min \delta_{\text{rel.}} = 1.64 \cdot \frac{\sqrt{\frac{20}{10}}}{100 - 20} = 2.90 \cdot 10^{-2} = \underline{\underline{2.90\%}}$$

## 54

Naravni uran sestavljajo trije izotopi  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  in  $^{238}\text{U}$  v izotopskih deležih 0.0055%, 0.72% in 99.2745%. Dva izotopa sta stabilnejša, tretji pa nastaja iz  $^{238}\text{U}$  po razpadu alfa in je zato prisoten v naravnem uranu z stalnim izotopskim deležem. Njihovi razpolovni časi znašajo  $t_{1/2}(^{234}\text{U}) = 2.457 \cdot 10^5$  let,  $t_{1/2}(^{235}\text{U}) = 703.8 \cdot 10^6$  let,  $t_{1/2}(^{238}\text{U}) = 4.468 \cdot 10^9$  let. Izračunaj maso uranilovega acetata s formulo  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , katere polna aktivnost je  $100 \mu\text{Ci}$  ( $1 \text{ Ci} = 3.7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$ ). Pri tem zanemari morebitne prispevke ostalih elementov.

$$A = 100 \mu\text{Ci}$$

$$^{238}\text{X} = 99.2745\%$$

$$^{235}\text{X} = 0.72\%$$

$$^{234}\text{X} = 0.0055\%$$

$$t_{1/2}(^{238}\text{U}) = 4.468 \cdot 10^9 \text{ let}$$

$$t_{1/2}(^{235}\text{U}) = 703.8 \cdot 10^6 \text{ let}$$

$$t_{1/2}(^{234}\text{U}) = 2.457 \cdot 10^5 \text{ let}$$

$$M_{\text{H}} = 1.01115 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{\text{C}} = 12.011 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{\text{O}} = 15.9994 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{\text{U}} = 238.029 \text{ g mol}^{-1}$$

$$N_{\text{A}} = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$m = ?$$

## Rešitev

Aktivnost  $i$ -tega nuklida je sorazmerna številu prisotnih nuklidov  $N_i$ , sorazmernemu faktorju pravimo razpadna konstanta  $\lambda_i$ , torej

$$A_i = \lambda N_i.$$

Za polno aktivnost mešanice zapišemo

$$A = \sum_i \lambda_i N_i,$$

oziroma izraženo z izotopskimi deleži  $X_i$  in razpolovnimi časi

Vstavimo vrednosti

$$n = \frac{10^{-4} \cdot 3.7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot 31557600 \text{ s let}^{-1}}{6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 0.6931472 \cdot \left( \frac{0.992745}{4.468 \cdot 10^9 \text{ let}} + \frac{0.0072}{703.8 \cdot 10^6 \text{ let}} + \frac{0.000055}{2.457 \cdot 10^5 \text{ let}} \right)},$$

$$n = \underline{0.6130661 \text{ mol}}$$

Izračunamo še molsko maso uranilovega acetata  $M$ , ki znaša  $424.1797 \text{ g mol}^{-1}$ , in ker nastopa uran v uranilovem acetatu s faktorjem 1 je torej

$$m = n \cdot M,$$

$$m = 0.6130661 \text{ mol} \cdot 424.1797 \text{ g mol}^{-1},$$

$$m = 260.0502 \text{ g}.$$

$$A = \sum_i \frac{\ln 2}{t_{1/2}} N_{\text{A}} n X_i,$$

$$A = N_{\text{A}} n \ln 2 \sum_i \frac{X_i}{t_{1/2}},$$

$$n = \frac{A}{N_{\text{A}} \ln 2 \sum_i \frac{X_i}{t_{1/2}}},$$

oziroma izpisano

$$n = \frac{A}{N_{\text{A}} \ln 2 \left( \frac{^{238}\text{X}}{t_{1/2}(^{238}\text{U})} + \frac{^{235}\text{X}}{t_{1/2}(^{235}\text{U})} + \frac{^{234}\text{X}}{t_{1/2}(^{234}\text{U})} \right)}.$$

Torej končno

$$m = \underline{\underline{260.05 \text{ g}}}.$$

## 55

Pri določanju koncentracije živega srebra v vzorcu živalskega tkiva smo ga 0.800 gramov tri dni obsevali v pretoku termičnih nevtronov  $10^{12}$  nevtronov  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Hkrati smo pod enakimi pogoji obsevali standardno raztopino, ki je vsebovala  $0.120 \mu\text{g}$  Hg kot  $\text{HgCl}_2$ . Po končanem obsevanju smo vzorcu in standardu dodali po  $20.0 \text{ mg}$  Hg kot  $\text{HgCl}_2$ , čemur je sledil razklop v mešanici dušikove in žveplove kisline — ob skrbni pozornosti, da bi pri razklopu ne prišlo do izgub živega srebra zaradi izhlapevanja. Nato smo dodali klorovodikovo kislino in predestilirali nastali  $\text{HgCl}_2$  iz reakcijske zmesi. Živo srebro iz obeh destilatov smo elektrolitsko izločili na elektrodah iz tankih zlatih listov, kar je povzročilo povečanje njihove mase, in sicer za  $18.4 \text{ mg}$  v primeru vzorca in  $17.9 \text{ mg}$  za standard. Končno smo izmerili aktivnost gama, ki izhaja iz  $^{197}\text{Hg}$ , nastalega z nevtronsko aktivacijo. Tako smo namerili hitrost štetja  $850 \text{ min}^{-1}$  za vzorec in pri enakih pogojih  $1120 \text{ min}^{-1}$  za standard. Izračunajte, koliko ppm Hg je v vzorcu.

$$\begin{aligned} m_o &= 0.800 \text{ g} \\ m_s &= 0.120 \mu\text{g} \\ m_A &= 20.0 \text{ mg} \\ R &= 850 \text{ min}^{-1} \\ R_s &= 1120 \text{ min}^{-1} \\ m_1 &= 18.4 \text{ mg} \\ m_2 &= 17.9 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$C(\text{ppm}) = ?$$

## Rešitev

Pri obsevanju pod enakimi pogoji se aktivira sorazmerni del živega srebra. Z označbo  $m$  za maso Hg v vzorcu in  $m_s$  za maso živega srebra v standardu, lahko za ustrezni aktivnosti  $A$  in  $A_s$  napišemo

$$A = am; \quad A_s = am_s, \quad (55.1)$$

kjer lahko v konstanti  $a$  prepoznamo specifično aktivnost,

$$a = \frac{A}{m} = \frac{A_s}{m_s},$$

ki je enotna za vse vzorce, obsevane pod enakimi pogoji.

Po razredčenju z dodatkom živega srebra mase  $m_A$  se enotna specifična aktivnost  $a$  spremeni v  $a_1$  pri vzorcu in  $a_2$  pri standardu

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{A}{m + m_A} \\ a_2 &= \frac{A_s}{m_s + m_A}, \end{aligned}$$

ki se ohranjata ne glede na izkoristek kasnejših separacij. V zadnji dve zvezi seveda vstavimo vrednosti iz enačbe (55.1) in dobimo

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{am}{m + m_A}, \\ a_2 &= \frac{am_s}{m_s + m_A}. \end{aligned}$$

Enačbi delimo

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{m(m_s + m_A)}{m_s(m + m_A)},$$

nato pa po deljenju števca in imenovalca na desni z  $mm_s$ , dobimo končno

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{1 + \frac{m_A}{m_s}}{1 + \frac{m_A}{m}}. \quad (55.2)$$

Zdaj je treba samo upoštevati, da pri končni elektrolizi nismo ujeli vsega živega srebra pa da merimo hitrost štetja, ki je sorazmerna aktivnosti, saj imamo zaradi enakih pogojev vedno enak izkoristek  $\eta$

$$\frac{R}{R_s} = \frac{\eta A_1}{\eta A_2}.$$

Izkoristka se lepo pokrajšata, za aktivnosti  $A_i$  velja  $A_i = a_i m_i$ , torej

$$\frac{R}{R_s} = \frac{a_1 m_1}{a_2 m_2}.$$

Semle je treba le vstaviti  $a_1/a_2$  iz enačbe (55.2) in že sledi

$$\frac{R}{R_s} = \frac{m_1 \left(1 + \frac{m_A}{m_s}\right)}{m_2 \left(1 + \frac{m_A}{m}\right)}.$$

To je enačba, iz katere je treba izraziti  $m$

$$\begin{aligned} \frac{R}{R_s} \left(1 + \frac{m_A}{m}\right) &= \frac{m_1}{m_2} \left(1 + \frac{m_A}{m_s}\right), \\ 1 + \frac{m_A}{m} &= \frac{R_s m_1}{R m_2} \left(1 + \frac{m_A}{m_s}\right), \end{aligned}$$

$$\frac{m_A}{m} = \frac{R_s m_1}{R m_2} \left(1 + \frac{m_A}{m_s}\right) - 1,$$

Končno je treba le še to maso  $m$  vnesti v izraz za koncentracijo  $C$

$$m = \frac{m_A}{\frac{R_s m_1}{R m_2} \left(1 + \frac{m_A}{m_s}\right) - 1}.$$

$$C = \frac{m}{m_o}$$

Vstavimo vrednosti, dobimo

$$c = \frac{m}{m_o} \cdot 10^6 \text{ ppm},$$

$$c = \frac{20.0 \text{ mg} \cdot 10^6 \text{ ppm}}{800 \text{ mg} \cdot \left[ \frac{1120 \text{ min}^{-1} \cdot 18.4 \text{ mg}}{850 \text{ min}^{-1} \cdot 17.9 \text{ mg}} \left(1 + \frac{20.0 \text{ mg}}{0.120 \cdot 10^{-3} \text{ mg}}\right) - 1 \right]},$$

$$c = 0.1107457 \text{ ppm},$$

$$c = \underline{\underline{0.111 \text{ ppm}}}.$$

## 56

Litru morske vode dodamo 1 mL raztopine  $^{99m}\text{Tc}$  z aktivnostjo  $1 \cdot 10^6$  Bq in po 24 urah merimo aktivnost gama filtriranega alikvota. Za 1 mL filtrata dobimo pri 20.0-odstotnem izkoristku detektorja 1500 impulzov v 2 minutah, medtem ko znaša ozadje pri istih pogojih štetja 10 imp/min. Izračunaj in zapiši, ali lahko sklepamo na adsorpcijo izotopa na makromolekularne delce oziroma stene posode, če je razpolovni čas  $^{99m}\text{Tc}$ ,  $t_{1/2, \text{Tc}-99m} = 6.0058$  ure.

$V_o = 1.000$  L  
 $V_1 = 1$  mL  
 $A_o = 10^6$  Bq  
 $t = 24$  h  
 $\eta = 20\%$   
 $N = 1500$   
 $t_1 = 2.0$  min  
 $t_{1/2}(\text{Tc}) = 6.0058$  h  
 $R_o = 10$  imp/min

? Adsorpcija

### Rešitev

Pri tej nalogi upoštevamo, da števne rezultate stacionarnega radioaktivnega vira dovolj dobro opiše Poissonova porazdelitev, kjer je srednja vrednost prešteti impulzov  $N$  enaka varianci, torej ima znano standardno deviacijo  $\sigma_N = \sqrt{N}$ . Na vprašanje naloge bomo lahko odgovorili z vnaprej izbrano zanesljivostjo, tako da bomo primerjali pričakovane in izmerjene vrednosti hitrosti štetja. Če naj adsorpcije ne bi bilo, se morata vrednosti ujemati znotraj predpisanega intervala zaupanja.

Ker opazujemo  $^{99m}\text{Tc}$ , katerega razpolovni čas je le nekaj ur, je predpostavka stacionarnosti seveda zgolj približek. Zato pa sama meritev ne sme trajati dolgo, kar je v našem primeru le 2.0 min, kar znaša malo nad 0.5 odstotka razpolovnega časa, kar je povsem sprejemljivo. Poleg tega je v tako preprostem primeru, ko imamo po podmeni en samcat radionuklid, ki poleg ozadja prispeva k štetju, prava vrednost izračunljiva.

K sami negotovosti meritve torej prispeva tako negotovost določitve hitrosti štetja  $R'$ , ki je posledica razpada  $^{99m}\text{Tc}$ , in štetja ozadja  $R_o$ . Najprej seveda srednjo vrednost prešteti impulzov aproksimiramo z edino, ki jo sploh imamo,  $N$ .

Ozadje smo merili enak čas kot tudi naš alikvot vode, tako da je račun dokaj preprost. Od prešteti impulzov  $N'$ , odštejemo ozadje  $N_o = R_o t_1$ . Potem je neto prešteti impulzov

$$N' = N - N_o = 1500 - 20 = 1480. \quad (56.1)$$

Varianca se potem izraža takole

$$V_N = N + N_o,$$

od koder je

$$\begin{aligned} \sigma_N &= \sqrt{N + N_o}, \\ &= \sqrt{1520}, \\ &= 38.99, \\ \sigma_N &= \underline{39}. \end{aligned}$$

Po drugi strani pa smo merili po natanko 24 urah. Od prvotne aktivnosti  $A_o$  je ostalo

$$A = A_o \exp\left(-\frac{\log(2)t}{t_{1/2}}\right).$$

Toda zanima nas hitrost štetja  $R$  v alikvotu

$$R = A\eta \frac{V_1}{V_o + V_1}.$$

Torej bomo našli v času  $t_1$

$$\begin{aligned} N_{\text{teor}} &= Rt_1, \\ &= A\eta \frac{V_1}{V_o + V_1} t_1, \\ &= A_o \exp\left(-\frac{\log(2)t}{t_{1/2}}\right) \eta \frac{V_1}{V_o + V_1} t_1, \end{aligned}$$



Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned}N_{\text{teor}} &= A_o \exp\left(-\frac{\log(2)t}{t_{1/2}}\right) \eta \frac{V_1}{V_o + V_1} t_1, \\N_{\text{teor}} &= 1.00 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \exp\left(-\frac{\log(2) \cdot 24 \text{ h}}{6.0058 \text{ h}}\right) \cdot 0.2 \cdot \frac{1 \text{ mL}}{1000 \text{ mL} + 1 \text{ mL}} \cdot 2 \text{ min} \cdot 60 \text{ s min}^{-1}, \\N_{\text{teor}} &= = 1502.5, \\N_{\text{teor}} &= = \underline{\underline{1502}}.\end{aligned}$$

Razlika  $|N' - N_{\text{teor}}| = |1480 - 1502| = 22$ . Ker pa velja  $\sigma_N = 39$ , torej skoraj dvakrat več, je le malo verjetno, da je prisotna adsorpcija, saj je  $|N' - N_{\text{teor}}| \ll \sigma_N$ .

## 57

Meritev žarkov beta z Geiger–Müllerjevim števcem, ki ima mrtvi čas 1.5 ms, smo opravljali 6 min in dobili navidezno hitrost štetja  $720 \text{ min}^{-1}$ . Kolikšna je resnična hitrost štetja in kolikšen del standardne deviacije navidezne hitrosti štetja znaša popravek  $\delta = R - r$ , če je ozadje zanemarljivo?

$$\tau = 1.5 \text{ ms}$$

$$r = 720 \text{ min}^{-1}$$

$$r_o = 0 \text{ min}^{-1}$$

$$t = 6 \text{ min}$$

$$R = ?, \text{ relativni popravek } \delta/s_r = ?$$

Upoštevajmo, da navidezna hitrost štetja  $r = 720 \text{ min}^{-1}$  ustreza  $r = 12 \text{ s}^{-1}$  in nato izračunajmo resnično hitrost štetja,  $R$

$$\begin{aligned} R &= \frac{r}{1 - r\tau}, \\ &= \frac{720 \text{ min}^{-1}}{1 - 12 \text{ s}^{-1} \cdot 0.0015 \text{ s}}, \\ &= \frac{720 \text{ min}^{-1}}{1 - 0.018}, \\ &= 733.19 \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

Torej resnična hitrost štetja

$$R = \underline{733.2 \text{ min}^{-1}}.$$

Izračunamo standardno deviacijo navidezne hitrosti štetja  $r$

$$\begin{aligned} s_r &= \sqrt{\frac{r}{t}}, \\ s_r &= \sqrt{\frac{720 \text{ min}^{-1}}{6.0 \text{ min}}}, \\ s_r &= \sqrt{120 \text{ min}^{-2}}, \\ s_r &= \underline{10.95 \text{ min}^{-1}}. \end{aligned}$$

Končno izračunamo še popravek v enotah  $s_r$ .

$$\begin{aligned} \delta_{s_r} &= \frac{R - r}{s_r}, \\ \delta_{s_r} &= \frac{13.20 \text{ min}}{10.95 \text{ min}}, \\ \delta_{s_r} &= 1.204, \\ \delta_{s_r} &= \underline{1.2}. \end{aligned}$$

## 58

Psičku bi radi izmerili volumen krvi, zato mu v žilo injiciramo 1.0 mL fiziološke raztopine pripravljeno iz vode obogatene z  $^{15}\text{O}$ , ki je sevalec  $\beta^+$  z razpolovnim časom  $t_{1/2, \text{O-15}} = 2.0$  min, in torej vsebuje nekaj  $\text{H}_2^{15}\text{O}$ . Po približno dvajsetih minutah lažjih telesnih aktivnosti, ko se je tekočina v ožilju dobro premešala, odvzamemo iz žile 2.0 mL krvi, odmerimo 1.0 mL v kiveto in 3 min merimo aktivnost gama, pri čemer naštejemo 1043 pulzov. Natanko 10.0 min po startu meritve krvi začnemo meriti tudi 1.0-mililitrski alikvot uporabljene fiziološke raztopine na istem aparatu in v 1.0 min naštejemo 9830 pulzov. Treba je upoštevati, da se aktivnost med meritvijo, katere trajanje je reda velikosti razpolovnega časa  $^{15}\text{O}$ , bistveno spremeni. Kolikšen je volumen krvi našega psička?

$$N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\tau = t_{1/2}(^{15}\text{O}) = 2.0 \text{ min}$$

$$v_o = v_1 = v_s = 1.0 \text{ mL}$$

$$t_1 = 3 \text{ min}$$

$$t_2 = 1 \text{ min}$$

$$\delta_t = 10 \text{ min}$$

$$N = 9830$$

$$N_s = 1043$$

$$v = ?$$

## Rešitev

Pri meritvi uporabimo neinvazivno metodo s kratkoživim nuklidom  $^{15}\text{O}$  (razpolovni čas  $\tau = 2$  min), ki je čisti sevalec  $\beta^+$ . Nastali pozitroni se seveda z okoliškimi elektroni anihilirajo, tako da dobimo čisto sevanje gama. Časi, ki poteče od injiciranja do začetka meritve je nepomemben, saj je delež razpadlih nuklidov  $^{15}\text{O}$  v krvi in v standardu enak. Ker pa meritev krvi traja  $3/2$  razpolovnega časa, meritev standarda pa  $1/2$  razpolovnega časa, moramo ustrezne hitrosti štetja preračunati na isto "asovno izhodišče, npr. na začetek merite hitrosti štetja v krvi.

Ker tisti mililiter fiziološke raztopine dodamo psičkovi krvi in predpostavimo, da se volumen te krvi  $v$  v trajanju eksperimenta nič ne spremeni, potem velja

$$vc = v_s c_s,$$

kjer je  $c$ , koncentracija  $^{15}\text{O}$  v krvi,  $v_s$  bodi volumen standarda in  $c_s$  je koncentracija  $^{15}\text{O}$  v standardu. Od tod je

$$v = v_s \frac{c_s}{c}. \quad (58.1)$$

Ta zveza torej velja za koncentraciji v času  $t = 0$ . Zdaj poiščimo še razmerje teh koncentracij.

Označimo število preštetih impulzov kar z  $N$  in začnimo z definicijo hitrosti štetja  $R$

$$R = \frac{dN}{dt},$$

odkoder

$$dN = R dt,$$

oziroma

$$\int_0^N = \int_{t_1}^{t_2} R dt.$$

Toda  $R$  eksponentno pada in z uporabo zveze  $R = R_o \exp(-\lambda t)$ , kjer je smo z  $\lambda$  označili  $\ln 2/\tau$ , in označbami z indeksom  $i$  za pripadnost, prejšnjo enačbo napišemo

$$N_i = \int_{t_{i1}}^{t_{i2}} R_{i0} \exp(-t \ln 2/\tau) dt$$

Ker bomo izraz tega tipa rabili dvakrat, bomo računanje integrala opravili splošno: opustili bomo indekse  $i$ . Formule tako ne bodo tako zelo kičaste, v rezultat pa pravočasno vtaknili še indekse, da bo prav.

Uvedemo zdaj spremenljivko  $g = -t \ln 2/\tau$  od koder je  $dg = -dt \ln 2/\tau$ . Čase  $t_x$ ,  $k = (1, 2)$  izrazimo z razpolovnim časom  $\tau$  kot faktorje  $u_k$  z definicijo  $u_k = t_k/\tau$

$$\begin{aligned}
 N &= -R_o \frac{\tau}{\ln 2} \int_{-u_1 \ln 2}^{-u_2 \ln 2} e^g dg, \\
 &= -R_o \frac{\tau}{\ln 2} e^u \Big|_{-u_1 \ln 2}^{-u_2 \ln 2}, \\
 &= -R_o \frac{\tau}{\ln 2} e^u \Big|_{\ln 2^{-u_1}}^{\ln 2^{-u_2}}, \\
 &= R_o \frac{\tau}{\ln 2} (2^{-u_1} - 2^{-u_2}).
 \end{aligned}$$

Odtod izrazimo  $R_o$  in z upoštevanjem indeksov  $i$

dobim

$$R_{i_o} = \frac{N_i \ln 2}{\tau(2^{-u_{i1}} - 2^{-u_{i2}})}.$$

Zdaj upoštevamo, da je v formuli (58.1)  $c_s/c = R_{s_o}/R_o$ , in jo s tem prepisemo v

$$v = v_s \frac{R_{s_o}}{R_o},$$

$$v = v_s \frac{N_s(2^{-u_1} - 2^{-u_2})}{N(2^{-u_{s1}} - 2^{-u_{s2}})}.$$

Vstavimo vrednosti

$$v = 1 \text{ mL} \frac{2^{-5} - 2^{-5.5}}{2^0 - 2^{1.5}},$$

$$v = \underline{\underline{666 \text{ mL}}}.$$

## 59

Določamo zračne koncentracije platinskih kovin, ki izhajajo iz katalitskih izgorevalnikov motornih vozil. V ta namen 24 ur zajemamo mestni zrak z vzorčevalnikom s pretokom  $1.13 \text{ m}^3/\text{min}$ , ki ima filter iz steklenih vlaken, na katerem se zadržijo trdni delci velikosti do  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ). Izpostavljeni filter velikosti  $20 \times 25 \text{ cm}$  razrežemo v trakove  $20 \times 2.5 \text{ cm}$  in nato vsakega posebej analiziramo. Pri določitvi osmija dodamo  $0.25 \text{ pg}$  čistega izotopa  $^{190}\text{Os}$ . Nato pripravimo boraksovo talino filtra skupaj z elementarnima nikljem in žveplom. Iz te taline dobimo platinske kovine po obdelavi s konc.  $\text{HCl}$  kot netopni preostanek, ki ga prenesemo v teflonsko vialo in jo pri povišani temperaturi zaprto obdelujemo z nekaj koncentrirane  $\text{HNO}_3$ . Ohlajeno raztopino preprihavamo z argonom, s katerim se hlapni  $\text{OsO}_4$  prenese v ICP-MS. Izračunaj povprečno koncentracijo osmija v kubičnem metru zraka, če smo izmerili razmerje intenzitet ionov  $I(^{190}\text{Os})/I(^{186}\text{Os}) = 20.4$  in sta v naravnem osmiju izotopska deleža izotopov  $^{186}\text{Os}$  in  $^{190}\text{Os}$  zaporedoma  $1.58\%$  in  $26.4\%$ , utežni delež izotopa  $^{190}\text{Os}$  pa znaša  $0.2622$ .

$$\phi = 1.13 \text{ m}^3/\text{min}$$

$$\frac{^{186}\text{Os}}{^{186}\text{Os}} X = 0.0158$$

$$\frac{^{190}\text{Os}}{^{190}\text{Os}} X = 0.264$$

$$\omega = 0.2622$$

$$m_s = 0.25 \text{ pg}$$

$$R_1 = 20.4$$

$$\Delta t = 24 \text{ ur}$$

---


$$C_m?$$

## Rešitev

Poimenujmo z  $R_o$  naravno razmerje med izotopskima deležema  $^{190}\text{Os}$  in  $^{186}\text{Os}$ . V vzorcu bode  $n_1$  izotopa  $^{186}\text{Os}$  in  $n_2$  izotopa  $^{190}\text{Os}$ , dodali pa bomo še  $n_s$  izotopa  $^{190}\text{Os}$ . Potem lahko  $R_o$  izrazimo z izotopskimi deleži in tudi z množino izotopov v vzorcu

$$R_o = \frac{^{190}\text{Os}}{^{186}\text{Os}} X, \quad (59.1)$$

$$R_o = \frac{n_2}{n_1}. \quad (59.2)$$

Nato izrazimo še  $R_1$

$$R_1 = \frac{n_2 + n_s}{n_1}.$$

Iz zveze (59.2) izrazimo nato  $n_1 = n_2/R_o$  in vstavimo v zadnjo enačbo, da se znebimo  $n_1$

$$R_1 = R_o \frac{n_2 + n_s}{n_2},$$

$$\frac{R_1}{R_o} = \frac{n_2 + n_s}{n_2},$$

od koder izrazimo kvocient  $n_s/n_2$ .

$$\frac{R_1}{R_o} = 1 + \frac{n_s}{n_2},$$

$$\frac{n_s}{n_2} = \frac{R_1}{R_o} - 1,$$

$$\frac{n_s}{n_2} = \frac{R_1 - R_o}{R_o}.$$

Tako  $n_2$  kot tudi  $n_s$  se nanašata na isti izotop  $^{190}\text{Os}$ , ki imata enako molsko maso  $M_{190}$  zato za razmerje ustreznih mas,  $m_s$  in  $m_2$  lahko zapišemo

$$\frac{m_s}{m_2} = \frac{n_s M_{190}}{n_2 M_{190}} = \frac{n_s}{n_2},$$

kar vstavimo v enačbo (59.3)

$$\frac{m_s}{m_2} = \frac{R_1 - R_o}{R_o},$$

$$m_2 = \frac{m_s R_o}{R_1 - R_o}.$$

Masa  $m_2$  predstavlja le maso izotopa  $^{190}\text{Os}$ , saj velja  $m_2 = \omega m'$ , če je masni delež  $\omega$  in masa vsega osmija  $m'$ . Torej zapišemo

$$m' = \frac{m_2}{\omega} = \frac{m_s R_o}{\omega(R_1 - R_o)}.$$

Ker smo uporabili le trak, ki predstavlja desetino celotnega filtra, je tudi ta dobljena masa le desetina

celotne  $m$ . Če označimo koncentracijo osmija v zraku s  $C_m$  in pretočni volumen z  $V$ , se koncentracija  $C_m$  izraža

$$C_m = \frac{m}{V},$$

$$C_m = \frac{10m'}{\phi\Delta t},$$

$$C_m = \frac{10m_s R_o}{\phi\Delta t\omega(R_1 - R_o)}.$$

Da poenostavimo račune še posebej izračunamo  $R_o$

$$R_o = \frac{\frac{190}{76} X}{\frac{186}{76} X},$$

$$R_o = \frac{0.264}{0.0158},$$

$$R_o = \underline{\underline{16.51572}}.$$

Nato končno

$$C_m = \frac{10m_s R_o}{\phi\Delta t\omega(R_1 - R_o)},$$

$$C_m = \frac{10 \cdot 0.25 \text{ pg} \cdot 16.51572}{0.2622 \cdot 1.13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \cdot 24 \cdot 60 \text{ min} \cdot (20.4 - 16.51572)},$$

$$C_m = 0.02491459 \text{ pg/m}^3,$$

$$C_m = \underline{\underline{0.025 \text{ pg/m}^3}}$$

## 60

Vzorcu mešanice  $^{239}\text{Pu}$  in  $^{240}\text{Pu}$ , ki tehta 0.125 mg, določimo aktivnost 725 kBq. Izračunajte utežno razmerje obeh izotopov v mešanici ob naslednjih podatkih za nuklide:  $t_{1/2, \text{Pu-239}} = 24110$  let,  $M_{\text{Pu-239}} = 239.0521$  g mol $^{-1}$ ,  $t_{1/2, \text{Pu-240}} = 6564$  let,  $M_{\text{Pu-240}} = 240.0538$  g mol $^{-1}$ .

$$\begin{aligned} m &= 0.125 \text{ mg} \\ \tau_1 &= t_{1/2}({}^{239}\text{Pu}) = 24110 \text{ let} \\ \tau_2 &= t_{1/2}({}^{240}\text{Pu}) = 6564 \text{ let} \\ M_1 &= M_{\text{Pu-239}} = 239.0521 \text{ g mol}^{-1} \\ M_2 &= M_{\text{Pu-240}} = 240.0538 \text{ g mol}^{-1} \\ A &= 725 \text{ kBq} \end{aligned}$$

---


$$m_1 : m_2 = ?$$

## Rešitev

Zanima nas torej razmerje  $m_1 : m_2$ , ki ga poimenujmo  $\alpha$ , torej

$$\alpha = \frac{m_1}{m_2}, \quad (60.1)$$

kjer sta  $m_1$  in  $m_2$  zaporedoma masi izotopa  $^{239}\text{Pu}$  in  $^{240}\text{Pu}$ . To vstavimo v zvezo med njima

$$\begin{aligned} m &= m_1 + m_2, \\ m &= \alpha m_2 + m_2, \\ m &= m_2(1 + \alpha), \\ m_2 &= \frac{m}{1 + \alpha}, \end{aligned} \quad (60.2)$$

kar skupaj s prepisano enačbo (60.1)

$$m_1 = \alpha m_2$$

daje

$$m_1 = \frac{m\alpha}{1 + \alpha}. \quad (60.3)$$

Polna aktivnost  $A$  je seveda enaka vsoti aktivnosti  $A_1$  in  $A_2$  ustreznih izotopov plutonija. V enačbo za aktivnost

$$A = A_1 + A_2 = \lambda_1 N_1 + \lambda_2 N_2$$

vstavimo ustrezne izraze za število atomov izraženo z masama  $m_1$ ,  $m_2$ , ustreznima molskima masama in Avogadrovim številom,  $N_A$ . Poleg tega upoštevamo še zvezi (60.2) in (60.3)

$$\begin{aligned} A &= \frac{\lambda_1 m_1 N_A}{M_1} + \frac{\lambda_2 m_2 N_A}{M_2}, \\ A &= \frac{\lambda_1 m \alpha N_A}{(1 + \alpha) M_1} + \frac{\lambda_2 m N_A}{(1 + \alpha) M_2}, \end{aligned}$$

od koder je treba izraziti  $\alpha$ .

Po odpravi ulomkov dobimo

$$\begin{aligned} AM_1 M_2 + \alpha AM_1 M_2 &= \lambda_1 m \alpha M_2 N_A + \lambda_2 m M_1 N_A, \\ \alpha (AM_1 M_2 - \lambda_1 m M_2 N_A) &= \lambda_2 m M_1 N_A - AM_1 M_2, \\ \alpha &= \frac{\lambda_2 m M_1 N_A - AM_1 M_2}{AM_1 M_2 - \lambda_1 m M_2 N_A}. \end{aligned}$$

Vstavimo  $\lambda_i = \ln 2 / \tau_i$  v zadnjo enačbo

$$\alpha = \frac{\frac{\ln 2}{\tau_2} m M_1 N_A - AM_1 M_2}{AM_1 M_2 - \frac{\ln 2}{\tau_1} m M_2 N_A}.$$

Vstavimo vrednosti

$$\alpha = \frac{\frac{\ln 2}{6564 \cdot 365 \cdot 25 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ s}} \cdot 1.25 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot 239.05 \text{ g mol}^{-1} \cdot 6.0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} - 725000 \text{ s}^{-1} \cdot 239.05 \text{ g mol}^{-1} \cdot 240.05 \text{ g mol}^{-1}}{725000 \text{ s}^{-1} \cdot 239.05 \text{ g mol}^{-1} \cdot 240.05 \text{ g mol}^{-1} - \frac{\log 2}{24110 \cdot 365 \cdot 25 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ s}} \cdot 1.25 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot 240.05 \text{ g mol}^{-1} \cdot 6.0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}},$$

$$\alpha = 0.7402285,$$

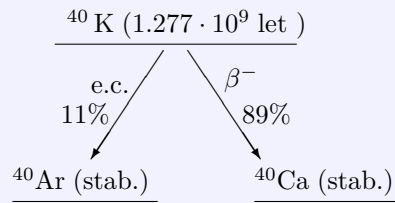
$$m_1 : m_2 = \underline{\underline{0.740 : 1}},$$

$$m_1 : m_2 = \underline{\underline{1 : 1.35}}.$$



## 61

V naravnem kaliju je vedno tudi 0.0117%  $^{40}\text{K}$  z razpolovnim časom  $1.277 \cdot 10^9$  let, katerega razpadna shema izgleda takole:



Kolikšen bo volumen radiogenega  $^{40}\text{Ar}$  pri standardnih pogojih ( $0^\circ\text{C}$ ,  $100.0\text{ kPa}$ ; molski volumen pri STP:  $22.711\text{ L/mol}$ ) dobljen iz  $4.85\text{ g}$  vulkanskega stekla, ki vsebuje  $1.38\%$  kalija, če je bila steklena talina pred  $570\,000$  leti poslednjič ogreta do temperature, ko je izgubila vse pline? Koliko atomov radiogenega  $^{40}\text{Ca}$  je tudi nastalo v tem času?

$$m = 4.85\text{ g}$$

$$\omega = 1.38\%$$

$$t = 570\,000\text{ let}$$

$$t_{1/2} = 1.277 \cdot 10^9\text{ let}$$

$$X(^{40}\text{K}) = 0.000117$$

$$\eta_{\text{e.c.}} = 0.11$$

$$\eta_{\beta^-} = 0.89$$

$$N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$$

$$M_K = 39.102\text{ g mol}^{-1}$$

$$R = 8.3145\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

$$V_{\text{mol}} = 22.711\text{ L mol}^{-1}$$

$$V_{\text{Ar}}? \mathcal{N}_{\text{Ca}}?$$

## Rešitev

Označimo začetno število molov  $^{40}\text{K}$  z  $n_o$  in že lahko za njihovo število  $n$  po času  $t$  zapišemo

$$n = n_o e^{-\lambda t},$$

kjer je  $\lambda$  seveda razpadna konstanta.

Tako potem vsi potomci izhajajo iz razlike  $\Delta n$  med začetno in končno množino  $^{40}\text{K}$ .

$$\Delta n = n_o - n, \quad (61.1)$$

$$\Delta n = n_o - n_o e^{-\lambda t},$$

$$\Delta n = n_o(1 - e^{-\lambda t}). \quad (61.2)$$

Ker je  $t$  veliko manjši od  $t_{1/2}$ , pravzaprav ne bi naredili velike napake, če bi vzeli za izmerjene množine  $^{40}\text{K}$  kar  $n_o$ , vendar smo lahko zvestejši:

$$n = n_o e^{-\lambda t},$$

$$n_o = n e^{\lambda t}$$

in ta  $n_o$  nato vstavimo v enačbo 61.2.

$$\begin{aligned} \Delta n &= n e^{\lambda t}(1 - e^{-\lambda t}), \\ \Delta n &= n(e^{\lambda t} - 1). \end{aligned} \quad (61.3)$$

Končno še izračunamo količino nastalih produktov. Množina  $n$   $^{40}\text{K}$  v steklu je zmnožek masne koncentracije  $\omega$ , mase vzorca  $m$ , izotopskega deleže  $X$ , deljen z molsko maso kalija,  $M_K$

$$n = \frac{m\omega X}{M_K}.$$

Tega vstavimo v enačbo 61.3 in dobimo

$$\Delta n = \frac{m\omega X(e^{\lambda t} - 1)}{M_K}. \quad (61.4)$$

S temi pripravami izračunamo še volumen nastalega argona  $V_{\text{Ar}}$  in število atomov radiogenega kalcija  $\mathcal{N}_{\text{Ca}}$ , saj je treba le še pomnožiti množino razpadlega kalija  $\Delta n$  s pridelkom  $\eta_{\text{e.c.}}$  za zajetje elektrona oziroma pridelkom  $\eta_{\beta^-}$  za razpad beta do kalcija. V prvem primeru dobimo

$$V_{\text{Ar}} = V_{\text{mol}} \eta_{\text{e.c.}} \Delta n,$$

$$V_{\text{Ar}} = \frac{V_{\text{mol}} \eta_{\text{e.c.}} m \omega X (e^{\lambda t} - 1)}{M_K},$$

$$V_{\text{Ar}} = \frac{V_{\text{mol}} \eta_{\text{e.c.}} m \omega X (e^{t \ln 2 / t_{1/2}} - 1)}{M_K}$$

$$V_{\text{Ar}} = \frac{22.711 \text{ L mol}^{-1} \cdot 0.11 \cdot 0.0138 \cdot 4.85 \text{ g} \cdot 0.000117 \cdot (\exp(5.7 \cdot 10^5 \text{ let} \cdot \ln 2 / 1.277 \cdot 10^9 \text{ let}) - 1)}{39.102 \text{ g mol}^{-1}},$$

$$V_{\text{Ar}} = 1.54815 \cdot 10^{-10} \text{ L},$$

$$V_{\text{Ar}} = \underline{\underline{1.55 \cdot 10^{-10} \text{ L}}}.$$

V drugem primeru ravnamo podobno. Izhajamo, kot smo že rekli, iz enačbe 61.4

$$\mathcal{N}_{\text{Ca}} = N_{\text{A}} \eta_{\beta} - \Delta n,$$

$$\mathcal{N}_{\text{Ca}} = \frac{N_{\text{A}} \eta_{\beta} - m \omega X (e^{\lambda t} - 1)}{M_{\text{K}}},$$

$$\mathcal{N}_{\text{Ca}} = \frac{N_{\text{A}} \eta_{\beta} - m \omega X (e^{t \ln 2 / t_{1/2}} - 1)}{M_{\text{K}}},$$

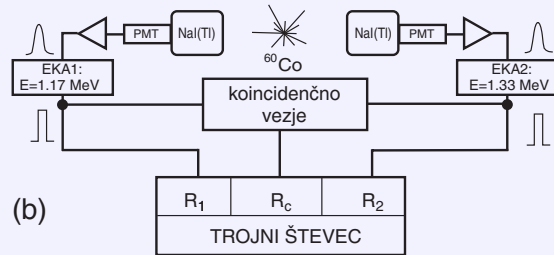
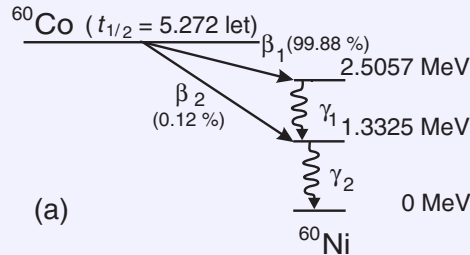
$$\mathcal{N}_{\text{Ca}} = \frac{6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 0.89 \cdot 0.0138 \cdot 4.85 \text{ g} \cdot 0.000117 \cdot (\exp(5.7 \cdot 10^5 \text{ let} \cdot \ln 2 / 1.277 \cdot 10^9 \text{ let}) - 1)}{39.102 \text{ g mol}^{-1}},$$

$$\mathcal{N}_{\text{Ca}} = 3.321429 \cdot 10^{13},$$

$$\mathcal{N}_{\text{Ca}} = \underline{\underline{3.3 \cdot 10^{13}}}.$$

## 62

Etalon z nuklidom  $^{60}\text{Co}$ , ki ima razpadno shemo na sliki (a), želimo kalibrirati s koincidenčno metodo gama-gama ( $\gamma, \gamma$ ), katere poenostavljena shema je na sliki (b). Enokanalna analizatorja (EKA) prepustita kvadratni pulz ob nastopu pulza pripadajočih energij 1.17 MeV (EKA1) oziroma 1.33 MeV (EKA2). Dogodka izsevanja dveh fotonov iz  $^{60}\text{Co}$  sta časovno korelirana, saj prehodu  $\beta_1$  sledita praktično v istem hipu. Kotno pa sta neodvisna, tako da je verjetnost, da bo koincidenčno vezje prepustilo pulz, sorazmerna produktu kumulativnih izkoristkov prvega ( $\eta_1$ ) in drugega ( $\eta_2$ ) detektorskega sistema. Za hitrost štetja potem velja  $R_c = \eta_1 \eta_2 A$ , kjer z  $A$  zapišemo absolutno aktivnost etalona. Pri meritvi, ki je trajala natanko 60 minut smo dobili naslednje vrednosti na trojnem števcu:  $R_1 = 26618 \text{ min}^{-1}$ ,  $R_2 = 31109 \text{ min}^{-1}$  in  $R_c = 373 \text{ min}^{-1}$ . Za etalon  $^{60}\text{Co}$  izračunajte absolutno aktivnost in njen relativni standardni odklon ter kumulativna izkoristka  $\eta_1$  in  $\eta_2$  za prvi in drugi detektor. Aktivnost izrazite z  $\mu\text{Ci}$ , pri bilancah pa upoštevajte tudi parazitski prispevek k  $R_2$ , ki izhaja iz prehoda  $\beta_2$ .



$$\eta' = 99.88\%$$

$$\eta'' = 0.12\%$$

$$t = 60 \text{ min}$$

$$R_1 = 26618 \text{ min}^{-1}$$

$$R_2 = 31109 \text{ min}^{-1}$$

$$R_c = 373 \text{ min}^{-1}$$

$$A = ?, \eta_1 = ?, \eta_2 = ?, \frac{\sigma_A}{A} = ?$$

## Rešitev

S pogledom na razpadno shemo (a) vpeljemo oznaki  $A'$  za aktivnost nuklida, ki je 2.5057 MeV, in  $A''$  za aktivnost tistega z 1.3325 MeV nad osnovnim stanjem  $^{60}\text{Ni}$ . Z ustreznimi pridelki  $\eta'$  in  $\eta''$  seveda velja

$$A' = \eta' A \quad \text{in} \quad A'' = \eta'' A,$$

$$R_c = \eta_1 \eta_2 A',$$

$$R_c = \frac{R_1 R_2}{A' A} A',$$

$$R_c = \frac{R_1 R_2}{A},$$

$$A = \frac{R_1 R_2}{R_c}. \quad (62.1)$$

kjer  $A$  pomeni aktivnost  $^{60}\text{Co}$ , in s tem

$$A' + A'' = A.$$

Zvezi za kumulativne izkoristke  $\eta_i$

$$R_1 = \eta_1 A', \quad R_2 = \eta_2 A' + \eta_2 A'' = \eta_2 A$$

vstavimo v tisto za za hitrost štetja impulzov na izhodu koincidenčnega vezja

Vstavimo vrednosti

$$A = \frac{26618 \text{ min}^{-1} \cdot 31109 \text{ min}^{-1}}{373 \text{ min}^{-1}},$$

$$= 2219998 \text{ min}^{-1},$$

$$= \frac{2219998 \text{ min}^{-1}}{60 \text{ s} \cdot \text{min}^{-1}},$$

$$= 36999.97 \text{ s}^{-1} = 36999.97 \text{ Bq},$$

$$A = \underline{\underline{1.00 \mu\text{Ci}}}.$$

In nato še izkoristka  $\eta_1$  in  $\eta_2$ .

$$\begin{aligned}
 \eta_1 &= \frac{R_1}{A'}, \\
 &= \frac{R_1}{A\eta'}, \\
 &= \frac{26618 \text{ min}^{-1}}{2219998 \text{ min}^{-1} \cdot 0.9988}, \\
 &= 0.0120045, \\
 \eta_1 &= \underline{\underline{1.200\%}}.
 \end{aligned}$$

Diferenciale nadomestimo z variacijami in preidemo na absolutne vrednosti.

$$\left| \frac{\delta A}{A} \right| = \left| \frac{\delta R_1}{R_1} \right| + \left| \frac{\delta R_2}{R_2} \right| + \left| \frac{\delta R_c}{R_c} \right|.$$

Končno variacije  $\delta_i$  zamenjamo s standardnimi odkloni,

$$\begin{aligned}
 \eta_2 &= \frac{R_2}{A}, \\
 &= \frac{31109 \text{ min}^{-1}}{2219998 \text{ min}^{-1}}, \\
 &= 0.01401307, \\
 \eta_2 &= \underline{\underline{1.401\%}}.
 \end{aligned}$$

$$\frac{\sigma_A}{A} = \frac{\sigma_{R_1}}{R_1} + \frac{\sigma_{R_2}}{R_2} + \frac{\sigma_{R_c}}{R_c},$$

upoštevamo, da je pri *Poissonovi* porazdelitvi relativni standardni odklon enak  $1/\sqrt{N_i}$ , če z  $N_i$  označimo število prešteti impulzov pri meritvi  $i$ . Saj iz  $\sigma_{N_i} = \sqrt{N_i}$  in  $\sigma_{R_i} = \sqrt{R_i}/t$  sledi, da je  $\sigma_{R_i}/R_i = 1/R_i \cdot \sqrt{R_i}/t$ , in torej lahko izrazimo  $\sigma_{R_i}/R_i = \sqrt{R_i}/R_i^2 t = \sqrt{1/R_i t} = 1/\sqrt{R_i t} = 1/\sqrt{N_i}$ . Potem dobimo

Končno še ocenimo napako pri  $A$ . Zvezo (62.1) logaritmiramo in diferenciramo

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{R_1 R_2}{R_c}, \\
 \ln A &= \ln R_1 + \ln R_2 - \ln R_c, \\
 \frac{dA}{A} &= \frac{dR_1}{R_1} + \frac{dR_2}{R_2} - \frac{dR_c}{R_c}.
 \end{aligned}$$

$$\frac{\sigma_A}{A} = \frac{1}{\sqrt{R_1 t}} + \frac{1}{\sqrt{R_2 t}} + \frac{1}{\sqrt{R_c t}}.$$

Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned}
 \frac{\sigma_A}{A} &= \frac{1}{\sqrt{26618 \text{ min}^{-1} \cdot 60 \text{ min}}} + \frac{1}{\sqrt{31109 \text{ min}^{-1} \cdot 60 \text{ min}}} + \frac{1}{\sqrt{373 \text{ min}^{-1} \cdot 60 \text{ min}}}, \\
 &= \frac{1}{\sqrt{1597080}} + \frac{1}{\sqrt{1866540}} + \frac{1}{\sqrt{22380}}, \\
 &= \frac{1}{1263.7} + \frac{1}{1366.2} + \frac{1}{149.59}, \\
 &= 0.0007912918 + 0.0007319499 + 0.006684516, \\
 &= 0.008207758, \\
 \frac{\sigma_A}{A} &= \underline{\underline{0.82\%}}.
 \end{aligned}$$

## 63

Edini naravni izotop mangana je  $^{55}\text{Mn}$  z aktivacijskim presekom 13.3 barna (1 barn =  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>). Pri aktivaciji s termičnimi nevtroni nastane  $^{56}\text{Mn}$ , katerega aktivnost se po 2.58 h zmanjša za polovico.

- a) Izračunaj, kolikšna bo specifična aktivnost mangana (v  $\text{min}^{-1} \text{kg}^{-1}$ ) polovico razpolovnega časa po obsevanju, če je trajalo obsevanje šest razpolovnih časov  $^{56}\text{Mn}$ , pretok nevtronov pa je bil  $5.00 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .
- b) Izračunaj, kolikšna bo relativna standardna deviacija hitrosti štetja  $R$  v  $\text{min}^{-1}$  v merilniku z izkoristkom 12%, če smo 3 minute merili aktivnost vzorca, v katerem je bilo  $1.00 \cdot 10^{-11}$  g mangana — obsevanega pod pogoji iz točke (a), pri čemer merjenje kot prej začnemo natanko pol razpolovnega časa po koncu obsevanja.

$$\begin{aligned}\sigma &= 13.3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \\ \tau &= 2.58 \text{ h} \\ t_o &= 6 \cdot \tau \\ t &= 0.5 \cdot \tau \\ t_R &= 3.00 \text{ min} \\ \eta &= 0.120 \\ \Phi &= 5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^2 \\ m &= 1.00 \cdot 10^{-14} \text{ kg} \\ M_{\text{Mn}} &= 0.0549380 \text{ kg/mol} \\ N_A &= 6.0221267 \cdot 10^{23} \\ a &=? \quad \sigma_{\text{rel.}}?\end{aligned}$$

## Rešitev

a) Najprej izračunamo aktivnost nastalega radionuklida v trenutku, ko končamo obsevanje.

$$A = \Phi \sigma N (1 - e^{-\frac{t_o \cdot \ln 2}{\tau}}),$$

ki po času  $t$  pade na

$$\begin{aligned}A &= e^{-\frac{t \cdot \ln 2}{\tau}} \Phi \sigma N (1 - e^{-\frac{t_o \cdot \ln 2}{\tau}}), \\ &= e^{-\frac{t \cdot \ln 2}{\tau}} \frac{\Phi \sigma m L}{M} (1 - e^{-\frac{t_o \cdot \ln 2}{\tau}}),\end{aligned}$$

odkoder je

$$\begin{aligned}a &= \frac{A}{m}, \\ a &= e^{-\frac{t \cdot \ln 2}{\tau}} \frac{\Phi \sigma L}{M} (1 - e^{-\frac{t_o \cdot \ln 2}{\tau}}).\end{aligned}\quad (63.1)$$

Upoštevajmo še

$$e^{-\frac{t \cdot \ln 2}{\tau}} = \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}\tau \ln 2}{\tau}\right),$$

$$\begin{aligned}e^{-\frac{t \cdot \ln 2}{\tau}} &= \exp\left(\ln 2^{-\frac{1}{2}}\right), \\ &= \exp\left(\ln \frac{1}{\sqrt{2}}\right),\end{aligned}$$

torej

$$e^{-\frac{t \cdot \ln 2}{\tau}} = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Podobno dobimo

$$\begin{aligned}e^{-\frac{t_o \cdot \ln 2}{\tau}} &= \exp\left(-\frac{6\tau \ln 2}{\tau}\right), \\ &= \exp\left(\ln 2^{-6}\right), \\ &= \exp\left(\ln \frac{1}{2^6}\right),\end{aligned}$$

torej

$$1 - e^{-\frac{t_o \cdot \ln 2}{\tau}} = 1 - \frac{1}{64}.$$

To vstavimo skupaj z vrednostmi v izraz za specifično aktivnost  $a$  (enačba 63.1), da dobimo aktivnost obsevanega vzorca natanko pol razpolovnega časa po koncu obsevanja. Izračun poda trenutno vrednost specifične aktivnosti  $a$ ; glede trajanja merjenja nismo še ničesar privzeli.

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \cdot 13.3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{0.054938 \text{ kg mol}^{-1} \sqrt{2}} \left(1 - \frac{1}{64}\right), \\
 &= 5.07 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ kg}^{-1}, \\
 a &= \underline{\underline{3.043 \cdot 10^{17} \text{ min}^{-1} \text{ kg}^{-1}}}.
 \end{aligned}$$

b) Še izračun napake. Najprej takole: S tem računom preverimo, ali trajanje meritve zagotavlja zadostno število impulzov za sprejemljivo velikost napake, ki izhaja iz same naključne narave radiaktivnega razpada in posledično tudi štetja teh razpadnih dogodkov.

Naša meritev traja 3 minute, kar znaša blizu 2% razpolovnega, tako da se zdi aproksimacija konstantne aktivnosti v času samega merjenja povsem smiselna. Definicijo specifične aktivnosti  $a$  za vzorec mase  $m$

$$a = A/m$$

bomo upoštevali pri zvezi med hitrostjo štetja, aktivnostjo in izkoristkom

$$R = \eta A.$$

Število prešteti impulzov  $N_R$  je torej

$$\begin{aligned}
 N_{R1} &= t_R R, \\
 &= t_R \eta A, \\
 &= t_R \eta m a, \quad (63.2) \\
 &= 3 \text{ min} \cdot 0.12 \cdot 1.00 \cdot 10^{-14} \text{ kg} \cdot \\
 &\quad \cdot 3.044 \cdot 10^{17} \text{ min}^{-1} \text{ kg}^{-1}, \\
 N_{R1} &= 1095.968, \\
 N_{R1} &= \underline{1096}.
 \end{aligned}$$

Za eksaktni izračun imenujmo število nuklidov  $^{56}\text{Mn}$  na začetku merjenja, to je po 6.5 razpolovnih časih kar  $N_o$ .

Upoštevajmo še, da iz definicijske enačbe za aktivnost,  $A$  v odvisnosti od števila nuklidov,  $N$  sledi

$$\begin{aligned}
 A &= \lambda N, \\
 N &= \frac{A}{\lambda}, \\
 N &= \frac{A\tau}{\ln 2} \quad (63.3)
 \end{aligned}$$

Po času  $t_R$  bo seveda ostalo le še  $N_o e^{-\frac{t_R \ln 2}{\tau}}$ . Ob izkoristku štetja  $\eta$  bomo našli torej

$$\begin{aligned}
 N_{R2} &= \eta N_o - \eta N_o e^{-\frac{t_R \ln 2}{\tau}}, \\
 &= N_o \eta (1 - e^{-\frac{t_R \ln 2}{\tau}}).
 \end{aligned}$$

Upoštevamo enačbo 63.3 in z indeksom  $o$  označimo začetne vrednosti, torej trenutne vrednosti 6.5 razpolovnih časov po začetku obsevanja. Dobimo

$$\begin{aligned}
 N_{R2} &= N_o \eta (1 - e^{-\frac{t_R \ln 2}{\tau}}), \\
 &= \frac{a_o m \tau}{\ln 2} \eta (1 - e^{-\frac{t_R \ln 2}{\tau}}), \quad (63.4) \\
 &= \frac{3.044 \cdot 10^{17} \text{ min}^{-1} \text{ kg}^{-1} \cdot 10^{-14} \text{ kg} \cdot 2.58 \cdot 60 \cdot \text{min}}{\ln 2} \cdot \\
 &\quad \cdot 0.120 \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-3 \text{ min} \ln 2}{2.58 \cdot 60 \text{ min}}\right)\right], \\
 N_{R2} &= 1088.64, \\
 N_{R2} &= \underline{1089}.
 \end{aligned}$$

Zdaj še izračunajmo relativni standardni deviaciji  $\sigma_{R,rel.,1}$  in  $\sigma_{R,rel.,2}$  za ustrezni vrednosti števila impulzov. Torej

$$\begin{aligned}
 \sigma_{R,rel.,1} &= \frac{1}{\sqrt{N_{R1}}}, \\
 \sigma_{R,rel.,1} &= \frac{1}{\sqrt{1096}}, \\
 \sigma_{R,rel.,1} &= 0.0302, \\
 \sigma_{R,rel.,1} &= \underline{\underline{3.0\%}}. \quad (63.5)
 \end{aligned}$$

In nato še

$$\begin{aligned}
 \sigma_{R,rel.,2} &= \frac{1}{\sqrt{N_{R2}}}, \\
 \sigma_{R,rel.,2} &= \frac{1}{\sqrt{1089}}, \\
 \sigma_{R,rel.,2} &= 0.0303, \\
 \sigma_{R,rel.,2} &= \underline{\underline{3.0\%}}. \quad (63.6)
 \end{aligned}$$

Kot vidimo, se rezultata 63.5 in 63.6 pri tej natančnosti sploh ne razlikujeta.

Se torej uporaba *eksaktnih* formule 63.4 sploh splača? No, gotovo je rezultat, ki ga z njo dobimo vedno prav... ne glede na to, kolikšen delež razpolovnega časa predstavlja čas merjenja.

Kako to, da tako različni formuli dajeta praktično enak rezultat? Na prvi pogled se resnično zdi, da se formuli 63.2 in 63.4 bistveno razlikujeta, toda če razvijemo eksponentno funkcijo v enačbi 63.4 v vrsto, nato pa obdržimo le prvi člen za enico, dobimo natakto formulo 63.2.

## 64

Pri določevanju kobalta v jeklu raztopimo 1.37 g vzorca jekla v kislini, dodamo 2.00 mL standardne raztopine kobalta koncentracije 2.00 mg/mL in zaznamovane s  $^{60}\text{Co}$ . Elektrolizo s kontroliranim potencialom opravimo v ustrezni kopeli ločeno z raztopino čistega standarda in z raztopino vzorca s standardom. V primeru čistega standarda se izloči 1.05 mg čistega Co, ki mu namerimo hitrost štetja  $R = 15000 \text{ min}^{-1}$ ; iz raztopine vzorca + standarda pa se izloči 0.625 mg Co, ki mu določimo hitrost štetja  $R = 2750 \text{ min}^{-1}$ . Nobena od elektroliz ni potekla do konca in izkoristek elektroliznega nanosa ni znan. Izračunaj procent kobalta v vzorcu jekla.

$$\begin{aligned} m_o &= 1.37 \text{ g} \\ V_s &= 2.00 \text{ mL} \\ m'_s &= 1.05 \text{ mg} \\ m' &= 0.625 \text{ mg} \\ R_s &= 15000 \text{ min}^{-1} \\ R &= 2750 \text{ min}^{-1} \\ M_{\text{Co}} &= 58.933 \text{ g mol}^{-1} \\ t_{1/2}({}^{60}\text{Co}) &= 5.2714 \text{ let} \\ \omega &=? \end{aligned}$$

## Rešitev

Hitrost štetja  $R_i$  je sorazmerna množini izločenega radioaktivnega kobalta  $n_i^*$ . Čeprav ni znano, koliko je aktivnega kobalta v standardni raztopini označeni s  $^{60}\text{Co}$ , vemo, da je ta količina **zelo majhna** in v primerjavi s celotno množino kobalta povsem zanemarljiva. Označimo z  $X_s^*$  izotopski delež radioaktivnega kobalta v celici, kjer je samo standard, tistega v drugi pa z  $X^*$ . Ustrezno razmerje hitrosti štetja  $R_s/R$  je potem enako razmerju množin izločenega radioaktivnega kobalta. Res velja za aktivnost  $A_i = \lambda N_i$ , kjer je  $N_i$  ustrezno število radioaktivnih nuklidov. Z Avogadrovim številom  $N_A$  potem to izrazimo kot  $A_i = \lambda n_i N_A$ . Nato z molsko maso kobalta  $M_{\text{Co}}$  in z izločenima masama  $m'_s$  in  $m'$  izrazimo zaporedoma za čisti standard  $A_s = \lambda m'_s N_A / M_{\text{Co}}$  in na drug strani na standard z vzorcem  $A = \lambda m' N_A / M_{\text{Co}}$  (količine s črtico se nanašajo na izločene v elektrolizi). Ker pa je zanimivo le razmerje hitrosti štetja, lahko nastavimo osnovno zvezo takole

$$\frac{R_s}{R} = \frac{A_s}{A} = \frac{\lambda N_s}{N},$$

kar s prejšnjimi zvezami zapišemo naprej

$$\begin{aligned} \frac{R_s}{R} &= \frac{N_s}{N}, \\ \frac{R_s}{R} &= \frac{N'_s X_s^*}{N' X^*}, \\ \frac{R_s}{R} &= \frac{m'_s X_s^*}{m' X^*}. \end{aligned} \quad (64.1)$$

Izotopska deleža  $X_s^*$  in  $X^*$  še z množino radioaktivnega kobalta v alikvotu standarda  $n^*$ , množino

običajnega neaktivnega  $^{59}\text{Co}$  v standardu z  $n_s$  ter v vzorcu z  $n$  izražata

$$\begin{aligned} X_s^* &= \frac{n^*}{n^* + n_s}, \\ X^* &= \frac{n^*}{n^* + n_s + n}. \end{aligned}$$

Te dve enačbi vstavim v enačbo (64.1)

$$\begin{aligned} \frac{R_s}{R} &= \frac{m'_s \frac{n^*}{n^* + n_s}}{m' \frac{n^*}{n^* + n_s + n}}, \\ \frac{R_s}{R} &= \frac{m'_s (n^* + n_s + n)}{m' (n^* + n_s)}. \end{aligned}$$

Upoštevamo še, da je  $n^* \ll \{n, n_s\}$  in ga lahko zanemarimo

$$\begin{aligned} \frac{R_s}{R} &= \frac{m'_s (n_s + n)}{m' n_s}, \\ \frac{R_s}{R} &= \frac{m'_s}{m'} \left( 1 + \frac{n}{n_s} \right), \\ \frac{R_s}{R} &= \frac{m'_s}{m'} \left( 1 + \frac{m}{m_s} \right), \\ \frac{R_s}{R} \frac{m'}{m'_s} &= 1 + \frac{m}{m_s}, \\ \frac{m}{m_s} &= \frac{R_s}{R} \frac{m'}{m'_s} - 1, \\ m &= m_s \left( \frac{R_s}{R} \frac{m'}{m'_s} - 1 \right). \end{aligned}$$

Vstavimo vrednosti

$$m = m_s \left( \frac{R_s m'}{R m'_s} - 1 \right),$$

$$m = 2.00 \text{ mg mL}^{-1} \cdot 2.00 \text{ mL} \left( \frac{15000 \text{ min}^{-1} \cdot 0.625 \text{ mg}}{2750 \text{ min}^{-1} \cdot 1.05 \text{ mg}} - 1 \right),$$

$$m = \underline{8.987013 \text{ mg}}.$$

Od tod potem delež v vzorcu

$$\omega = \frac{m}{m_o},$$

$$\omega = \frac{8.987013 \text{ mg}}{1.37 \text{ g}} \cdot 100\%,$$

$$\omega = 0.655986\%,$$

$$\omega = \underline{\underline{0.66\%}}.$$



## 65

Tako prazeodimijev izotop  $^{143}\text{Pr}$  ( $t_{1/2} = 13.57$  dni) kot tudi fosforjev izotop  $^{32}\text{P}$  ( $t_{1/2} = 14.262$  dni) sta čista  $\beta$ -sevalca, ki sta uporabna v medicini. Kolikšno je bilo njuno začetno molsko razmerje v v vzorcu, pri katerem smo pri takojšnji meritvi z GM-števcom namerili hitrost štetja  $16583 \text{ min}^{-1}$ , pri meritvi, ki smo jo ponovili pod enakimi pogoji po natanko 10.0 dneh, pa  $9990 \text{ min}^{-1}$ ?

$$t_{1/2(\text{Pr-143})} = 13.57 \text{ dni}$$

$$t_{1/2(\text{P-32})} = 14.262 \text{ dni}$$

$$R = 16583 \text{ min}^{-1}$$

$$R' = 9990 \text{ min}^{-1}$$

$$\mathcal{B} = ?$$

## Rešitev

Količine, ki se nanašajo na  $^{143}\text{Pr}$  naj imajo indeks 1, tiste za  $^{32}\text{P}$  pa indeks 2; oznakam količin po preteku  $t$  dodamo črtico. Namesto razpolovnih časov bomo uporabili kar razpadni konstanti  $\lambda_1, \lambda_2$

$$\lambda_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2(\text{Pr-143})}} = 0.05107938 \text{ dan}^{-1},$$

$$\lambda_2 = \frac{\ln 2}{t_{1/2(\text{P-32})}} = 0.04860098 \text{ dan}^{-1}.$$

Naj bo iskano začetno razmerje med množinama obeh nuklidov  $\mathcal{B}$

$$\mathcal{B} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{N_1}{N_2}, \quad (65.1)$$

pri čemer smo z  $n_i$  označili ustrezni množini, z  $N_i$  pa ustrezni števili nuklidov. Polna aktivnost  $A$  je seštevek aktivnosti obeh nuklidov

$$A = \lambda_1 N_1 + \lambda_2 N_2,$$

kar z zvezo (65.1) prepisemo v

$$A = \lambda_1 \mathcal{B} N_2 + \lambda_2 N_2. \quad (65.2)$$

Vstavimo vrednosti

$$\mathcal{B} = \frac{\lambda_2(1 - \mathcal{D}e^{-\lambda_2 t})}{\lambda_1(\mathcal{D}e^{-\lambda_1 t} - 1)}$$

$$\mathcal{B} = \frac{0.04860098 \text{ dan}^{-1} [1 - 1.65996 \cdot \exp(-0.04860098 \text{ dan}^{-1} \cdot 10.0 \text{ dan})]}{0.05107938 \text{ dan}^{-1} [1.65996 \exp(-0.05107938 \text{ dan}^{-1} \cdot 10.0 \text{ dan}) - 1]},$$

$$\mathcal{B} = 5.00515,$$

$$\mathcal{B} = \underline{\underline{5.0}}.$$

Torej zaradi (65.1) velja

$$\underline{\underline{n_{\text{Pr-143}} : n_{\text{P-32}} = 5 : 1.}}$$

Po času  $t$  pa je analogno

$$A' = \lambda_1 N_1' + \lambda_2 N_2',$$

$$A' = \lambda_1 N_1 e^{-\lambda_1 t} + \lambda_2 N_2 e^{-\lambda_2 t}$$

in s pomočjo zveze (65.1) dobimo

$$A' = \lambda_1 \mathcal{B} N_2 e^{-\lambda_1 t} + \lambda_2 N_2 e^{-\lambda_2 t}.$$

Z zadnjo enačbo delimo (65.2) in dobimo

$$\frac{A}{A'} = \frac{R}{R'} = \frac{N_2(\lambda_1 \mathcal{B} + \lambda_2)}{N_2(\lambda_1 \mathcal{B} e^{-\lambda_1 t} + \lambda_2 e^{-\lambda_2 t})}.$$

Zadnjo enačbo s pisavo  $\mathcal{D} = R/R' = 1.65996$  poenostavimo in rešimo

$$\mathcal{D} = \frac{\lambda_1 \mathcal{B} + \lambda_2}{\lambda_1 \mathcal{B} e^{-\lambda_1 t} + \lambda_2 e^{-\lambda_2 t}},$$

$$\mathcal{D} \lambda_1 \mathcal{B} e^{-\lambda_1 t} + \mathcal{D} \lambda_2 e^{-\lambda_2 t} = \lambda_1 \mathcal{B} + \lambda_2,$$

$$\lambda_1 \mathcal{B} (\mathcal{D} e^{-\lambda_1 t} - 1) = \lambda_2 (1 - \mathcal{D} e^{-\lambda_2 t}),$$

$$\mathcal{B} = \frac{\lambda_2 (1 - \mathcal{D} e^{-\lambda_2 t})}{\lambda_1 (\mathcal{D} e^{-\lambda_1 t} - 1)}.$$

## 66

Aleksander Litvinenko se je 1. novembra 2006 sestal z nekaj kolegi v Pine Baru hotela Mayfair Millenium in v restavraciji Iitsu Sushi v Picadillyju v Londonu. Najverjetneje je bil že v baru zastrupljen, saj mu je zvečer postalo slabo in si ni več opomogel. Zvečer 23. novembra je Litvinenko umrl le nekaj ur potem, ko je ekipi agencije Atomic Weapon Establishment iz Abermastona uspelo dokazati, da gre za zastrupitev s  $^{210}\text{Po}$ . To je nuklid z razpolovnim časom  $t_{1/2} = 139.376$  dni, ki skoraj izključno seva delce alfa, 0.00121% razpadov pa daje žarek gama z energijo 803.10 keV. Prepostavimo, da je nesrečnik zaužil  $1 \mu\text{g}$   $^{210}\text{Po}$ . Polonij so določili v urinu, ki naj bi ga zbirali od 20. novembra zvečer do 21. novembra zvečer. Iz študij je znano, da se kumulativni delež  $\vartheta$  zaužitega polonija izloča z urinom po enačbi  $\vartheta = 0.014[1 - \exp(-t \cdot 0.0547\text{dan}^{-1})]$ , kjer s  $t$  označimo čas po zaužitju.

- Izračunaj absolutno aktivnost  $^{210}\text{Po}$  v odvzetem urinu v Bq po 20 dnevu.
- Kolikšno maksimalno hitrost štetja je pričakovati po 20 dnevu, če bi na vrtinskem kristalu NaI(Tl) merili žarke gama ob predpostavki, da je izkoristek štetja 30%?

$$\begin{aligned} \tau &= 139.376 \text{ d} \\ X_\gamma &= 0.0000121 \\ m_o &= 1 \mu\text{g} \\ t_1 &= 19 \text{ d} \\ t_2 &= 20 \text{ d} \\ \vartheta(t) &= 0.014[1 - \exp(-t \cdot 0.0547\text{dan}^{-1})] \\ \eta &= 30\% \\ M_{\text{Po-210}} &= 210 \text{ g mol}^{-1} \\ N_A &= 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$


---

$A, R_\gamma?$

## Rešitev

a)

Urin so zbirali natanko en dan, tako da je delež izločenega urina enak, razliki med kumulativno količino izločenega urina po 19. dnevu in tisto po 20. dnevu. Njegova masa  $m$  je torej enaka

$$\begin{aligned} m &= m_o[\vartheta(t_2) - \vartheta(t_1)], \\ m &= m_o 0.014[1 - \exp(-t_2 \cdot 0.0547\text{dan}^{-1}) - 1 + \exp(-t_1 \cdot 0.0547\text{dan}^{-1})], \\ m &= m_o 0.014[\exp(-t_1 \cdot 0.0547\text{dan}^{-1}) - \exp(-t_2 \cdot 0.0547\text{dan}^{-1})]. \end{aligned}$$

To je torej naša masa, ki jo uporabimo pri izračunu absolutne aktivnosti  $A$ . Označimo začetno število nuklidov  $^{210}\text{Po}$  z  $N_o$  in napišemo

$$\begin{aligned} A &= \lambda N, \\ A &= \lambda N_o e^{-\lambda t_2}, \\ A &= \lambda n N_A e^{-\lambda t_2}, \\ A &= \frac{\lambda m N_A}{M_{\text{Po-210}}} e^{-\lambda t_2}, \\ A &= \frac{\lambda m_o [\vartheta(t_2) - \vartheta(t_1)] N_A}{M_{\text{Po-210}}} e^{-\lambda t_2}. \end{aligned}$$

Vstavimo vrednosti in upoštevamo, da je  $\lambda = \ln 2/\tau$

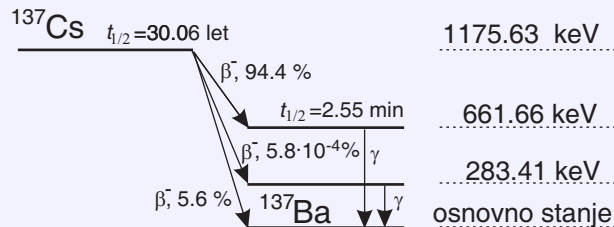
$$\begin{aligned}
 A &= \frac{\lambda m_o [\vartheta(t_2) - \vartheta(t_1)] N_A}{M_{\text{Po-210}}} \exp(-\lambda t_2), \\
 A &= \frac{\ln 2 \cdot 1 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot 0.014 \cdot [\exp(-19 \text{ d} \cdot 0.0547 \text{ d}^{-1}) - \exp(-20 \text{ d} \cdot 0.0547 \text{ d}^{-1})] \cdot 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{139.376 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ s} \cdot 210 \text{ g mol}^{-1}} \cdot \\
 &\quad \cdot \exp\left(-\frac{20 \cdot \ln 2}{139.376}\right), \\
 A &= \frac{0.6931472 \cdot 1 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot 0.0002635902 \cdot 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{139.376 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ s} \cdot 210 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 0.9053222, \\
 A &= 39390.14 \text{ s}^{-1}, \\
 A &= \underline{\underline{39.39 \text{ kBq}}}.
 \end{aligned}$$

b) Da dobimo odtod hitrost štetja gama, je treba le vrednost aktivnost  $A$  množiti z izkoristkom  $\eta$  in deležem sevanja gama pri razpadih  $X_\gamma$

$$\begin{aligned}
 R &= \eta X_\gamma A, \\
 R &= 0.3 \cdot 0.0000121 \cdot 39390.14 \text{ s}^{-1}, \\
 R &= 0.1429862 \text{ s}^{-1}, \\
 R &= \underline{\underline{8.6 \text{ min}^{-1}}}.
 \end{aligned}$$

## 67

Na POP TV je bila 21.06.2007 oddaja Trenja, kjer je Zmago Jelinčič Plemeniti v časovni sekvenci 70:23-70:35 izjavil: "Jaz sem prinesel v Državni zbor dokumente o tem, da se v Sloveniji nahaja 40 kg radioaktivnega cezija... in še drugi radioaktivni elementi." Zanimarimo 'druge radioaktivne elemente', predpostavimo, da je cezij kar čisti, monoizotopni  $^{137}\text{Cs}$  v obliki klorida, in se v mislih poigrajmo z naslednjim scenarijem. Vzemimo, da zlobni *Tsir Oret* ukrade teh 40 kg čistega  $^{137}\text{CsCl}$  in ga vrže v Bohinjsko jezero, za katerega štejemo, da vsebuje 100 milijonov kubičnih metrov vode. Vodo povsem premešamo, vzamemo 10 mL in merimo aktivnost gama na merilniku s kristalom NaI(Tl), ki ima pri dani geometriji absolutni izkoristek 2%. Razpadna shema  $^{137}\text{Cs}$  je na spodnji skici.



- Navedite energijo fotonov, ki ustreza fotovrhu v spektru gama, kjer bomo šteli impulze.
- Izračunajte število impulzov v 20 minutah, ki jih bomo namerili nad ozadjem, če predpostavimo, da ozadje ustreza številu impulzov pri referenčni vodi iz istega vira, preden je zlobni *Tsir Oret* izvršil svoje gnusno dejanje. Upoštevajte, da 9.97% teh fotonov ponikne pri interni konverziji.
- Skicirajte graf porazdelitve energij žarkov  $\beta^-$  in navedite, kolikšna je maksimalna energija žarkov  $\beta^-$ .

$$t_{1/2} = 30.06 \text{ let}$$

$$\eta = 0.02$$

$$V_o = 10^{14} \text{ mL}$$

$$V = 10 \text{ mL}$$

$$\alpha_{\text{int.}} = 0.0997$$

$$\eta_{\beta_1} = 0.944$$

$$m = 40 \text{ kg}$$

$$M_{^{137}\text{Cs}} = M_{^{137}\text{Ba}} = 136.9058 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Cl}} = 35.4528 \text{ g/mol}$$

$$N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$N = ?$$

Rešitev

(a)

$$\begin{aligned} A_o &= \lambda N_o, \\ &= \lambda \frac{m}{M} N_A. \end{aligned} \quad (67.1)$$

Energijo fotonov fotovrha preberemo iz razpadne sheme:  $\underline{661.66 \text{ keV} \approx 662 \text{ keV}}$ .

Naš alikvot znaša 10 mL, torej bomo imeli faktor razredčenja

$$f = \frac{V}{V_o} = \frac{10 \text{ mL}}{10^{14} \text{ mL}} = 10^{-13}. \quad (67.2)$$

(b)

Ker je razpolovni čas  $t_{1/2}(^{137}\text{Cs}) \gg t_{1/2}(^{137\text{m}}\text{Ba})$ , sta nuklida v sekularnem ravnotežju in v zelo dobrem približku velja, da sta aktivnosti praktično enaki:  $A(^{137}\text{Cs}) \approx A(^{137\text{m}}\text{Ba})$ . Aktivnost celotnega  $^{137}\text{Cs}$  označimo z  $A_o$  in pišemo

Pridelek sevanja gama  $\eta_\gamma$  dobimo, če zmnožimo ustrezen pridelek sevanja  $\beta^-$  na nivo 662 keV in  $(1 - \alpha_{\text{int.}})$  kolikor gama kvantov ne ponikne v interni konverziji

$$\eta_\gamma = \eta_{\beta_1} (1 - \alpha_{\text{int.}}) = 0.84988. \quad (67.3)$$

Zadnje poleg enačb (67.1) in (67.2) sestavimo v zvezo za hitrost štetja

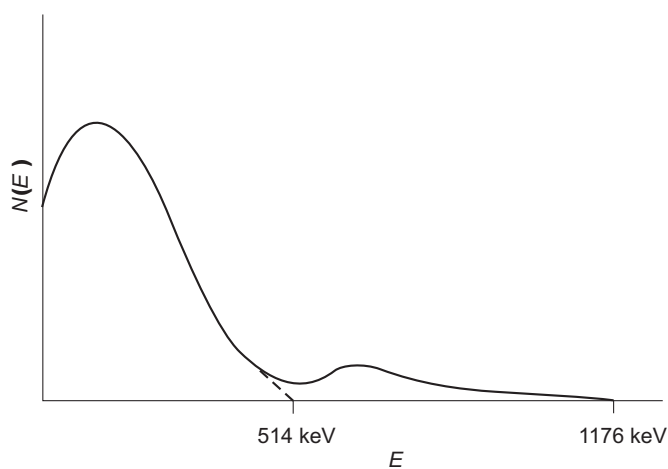
$$\begin{aligned} R &= f A \eta_{\gamma} * \eta, \\ &= f A \eta_{\beta_1} (1 - \alpha_{\text{int.}}) \eta, \\ &= f \lambda \frac{m}{M} N_A \eta_{\beta_1} (1 - \alpha_{\text{int.}}) \eta. \end{aligned}$$

Vstavimo vrednost:

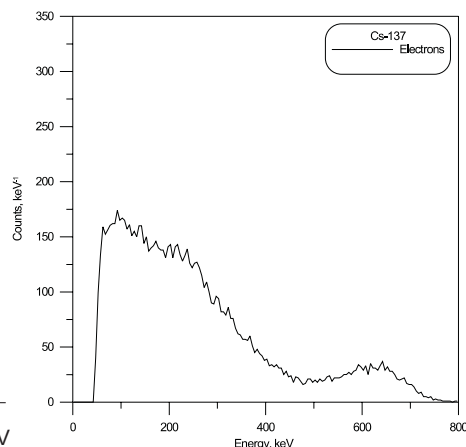
$$\begin{aligned} N &= \frac{10^{-13} \cdot \ln 2 \cdot 40 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 0.944 \cdot (1 - 0.0997) \cdot 0.02 \cdot 20 \text{ min}}{30.06 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60 \text{ min} \cdot 172.3586 \text{ g mol}^{-1}}, \\ N &= 208438.5, \\ N &= \underline{208438}. \end{aligned}$$

(c)

Vemo, da imajo žarki beta zvezno porazdelitev energij (hitrosti), ki jo opisuje zvonasta krivulja z zaključkom pri maksimalni energiji. Upoštevamo, da imamo seštevek dveh porazdelitev, katerih ploščini morata biti v razmerju pridelkov žarkov beta iz razpadne sheme. Eden od deležev (prehod na nivo  $E = 283.41 \text{ keV}$ ) je tako majhen ( $5.8 \cdot 10^{-4} \%$ ), da ga zanemarimo. Ploščini pod porazdelitvenima krivuljema za ostala dva prehoda sta v razmerju 95.4:5.6, ustreznimi maksimalni energiji pa sta  $1176 \text{ keV} - 662. \text{ keV} = 514 \text{ keV}$  in  $1176 \text{ keV}$ . Maksimalna energija žarkov  $\beta^-$  je torej  $1176 \text{ keV}$ .



Skica porazdelitve energij žarkov beta



Izmerjena porazdelitev energij žarkov beta

Upoštevamo še  $\lambda = \ln(2)/t_{1/2}$  in že sledi rezultat

$$R = f \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \frac{m}{M} N_A \eta_{\beta_1} (1 - \alpha_{\text{int.}}) \eta.$$

Odtod je potem število prešteti impulzov  $N$  enako

$$N = Rt = f \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \frac{m}{M} N_A \eta_{\beta_1} (1 - \alpha_{\text{int.}}) \eta t.$$

## 68

V dve identični zaporedno zvezani elektrolitski celici s srebrno anodo in platinsko katodo damo 1.00 mL raztopine, ki vsebuje  $4.3 \cdot 10^{-2}$  mg KI označenega z  $^{131}\text{I}$  (emitor beta z razpolovno dobo 8.1 dni). V obe celici dodamo po 5.0 mL acetatnega pufru, v eno pa še 5.0 mL raztopine jodida neznane koncentracije. Po elektrolizi, pri kateri se pretoči podstehiometrična količina naboja, odstranimo elektrode in določimo njihovo aktivnost beta. Izračunaj koncentracijo jodida v  $\mu\text{g/ml}$  v preiskovani raztopini, če smo našli pri elektrodi iz celice, kjer je bil le standard, 6720 imp/min, pri tisti z dodanim vzorcem pa 4940 imp/min. Hitrost štetja je že korigirana za ozadje.

$$\begin{aligned} m^* &= 4.3 \cdot 10^{-2} \text{ mg KI}^* \\ v &= 5 \text{ mL} \dots \text{volumen vzorca} \\ R_1 &= 6720 \text{ min}^{-1} \\ R_2 &= 4940 \text{ min}^{-1} \\ M_{\text{I}} &= 126.9 \text{ g mol}^{-1} \\ M_{\text{K}} &= 39.102 \text{ g mol}^{-1} \\ \text{podstehiometrična količina naboja} \\ c &=? \end{aligned}$$

## Rešitev

Naj se indeksa 1 in 2 nanašata na celici. Ker se je skozi obe celici pretočila enaka količina naboja, se je na elektrodah izločila enaka množina snovi

$$n_1 = n_2.$$

Hitrost štetja  $R_i$  je sorazmerna količini izločenega radioaktivnega jodida  $n_i^*$ . Čeprav ni znano, koliko je aktivnega joda v standardni raztopini z označenim kalijevim jodidom, vemo, da je ta količina **zelo majhna**. Označimo z  $X_i^*$  atomski delež radioaktivnega jodida v posamezni celici. Odtod in iz zgornje enačbe sledi, da je razmerje hitrosti štetja  $R_1/R_2$  enako razmerju atomskih deležev radioaktivnega jodida v obeh celicah

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{X_1^*}{X_2^*}.$$

Označimo zdaj z  $n^*$ ,  $n_0$ ,  $n$  množine radioaktivnega jodida v standardu, neradioaktivnega jodida v standardu in množino jodida v vzorcu, vstavimo v zgornjo enačbo in izračunajmo

$$\begin{aligned} \frac{R_1}{R_2} &= \frac{X_1^*}{X_2^*}, \\ &= \frac{\left(\frac{n^*}{n^*+n_0}\right)}{\left(\frac{n^*}{n^*+n_0+n}\right)}, \\ &= \frac{n^*(n^*+n_0+n)}{n^*(n^*+n_0)}, \\ &= \frac{(n^*+n_0+n)}{(n^*+n_0)}. \end{aligned}$$

Zdaj upoštevajmo, da je  $n^* \ll \{n, n_0\}$  in ga lahko povsem zanemarimo. Števec in imenovalec na desni

lahko pomnožimo še z molsko maso jodida. Tako dobimo

$$\begin{aligned} \frac{R_1}{R_2} &= \frac{n_0+n}{n_0} \cdot \frac{M_{\text{I}}}{M_{\text{I}}}, \\ \frac{R_1}{R_2} &= \frac{m_0+m}{m_0}, \\ \frac{R_1}{R_2} &= 1 + \frac{m}{m_0}, \\ \frac{m}{m_0} &= \frac{R_1}{R_2} - 1, \\ m &= m_0 \left( \frac{R_1}{R_2} - 1 \right). \end{aligned}$$

V zgornjo enačbo vstavimo še izraz za maso neaktivnega jodida v standardni raztopini, pri čemer upoštevamo, da je množina radioaktivnega jodida zanemarljiva, tako da  $m_0$  dovolj dobro opiše izraz

$$m_0 \approx \frac{M_{\text{I}}}{M_{\text{KI}}} m^*$$

in že za koncentracijo jodida v vzorcu zapišemo

$$\begin{aligned} c &= \frac{m}{v}, \\ &= \frac{m_0 \left( \frac{R_1}{R_2} - 1 \right)}{v}, \\ &= \frac{\frac{M_{\text{I}}}{M_{\text{KI}}} m^* \left( \frac{R_1}{R_2} - 1 \right)}{v}. \end{aligned}$$

Lepše zapisano:

$$c = \frac{m^* M_1}{v M_{KI}} \left( \frac{R_1}{R_2} - 1 \right).$$

Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned} c &= \frac{4.3 \cdot 10^{-2} \text{ mg mL}^{-1} \cdot 126.9 \text{ g mol}^{-1}}{5.0 \text{ mL} \cdot 166.0 \text{ g mol}^{-1}} \left( \frac{6720}{4940} - 1 \right), \\ c &= 0.0023688907 \text{ mg mL}^{-1} \\ c &= \underline{\underline{2.37 \mu\text{g mL}^{-1}}} \end{aligned}$$

## 69

Tritij ( ${}^3\text{H}$ ,  $t_{1/2} = 12.3$  let) nastaja v atmosferi pod vplivom kozmičnih žarkov, kar vzdržuje njegovo ravnotežno koncentracijo v atmosferskih in površinskih vodah kot HTO. Običajno izražamo koncentracijo tritija v takomenovanih tritijevih enotah, TU (*angl.* Tritium Unit), kjer 1 TU ustreza enemu atomu  ${}^3\text{H}$  na  $10^{18}$  atomov H. Vemo, da *obrodile so trte vince nam sladko* v dobi pred testi termonuklearnega orožja, ko je bila na območju rastišča ravnotežna vrednost 1.3 TU. Aktivnost  ${}^3\text{H}$  merimo z metodo tekočega scintilatorja in sicer štejemo natanko 7 dni v napravi s polnim izkoristkom 12.0%; ozadja pri računanju ne upoštevamo.

- Izračunajte starost vina, če smo izmerili za aktualno razmerje  ${}^3\text{H}/{}^1\text{H}$  vrednost  $4.64 \cdot 10^{-20}$ .
- Koliko vina potrebujemo za meritev, da je relativna standardna deviacija števila impulzov pod 2%, če računamo, da je vodik v vinu tako v vodi, kot tudi organski snovi, in štejemo, da je 100 g vina ekvivalentno 90 g čiste vode.

$$\begin{aligned}
 Y_0 &= 1.3 \cdot 10^{-18} \\
 Y_1 &= 4.64 \cdot 10^{-20} \\
 t_{1/2} &= 12.3 \text{ let} \\
 \eta &= 0.12 \\
 \epsilon &= 0.9 \\
 t_o &= 7 \text{ dni} \\
 \text{RSD} &= 0.02 \\
 N_A &= 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\
 M_H &= 1.01115 \text{ g mol}^{-1} \\
 M_O &= 15.9994 \text{ g mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

?t, ?m

## Rešitev

Najprej nekaj o oznakah. Običajno nas pri izotopih zanima njihov delež  $X_i$ . Tako izotopski delež tritija definiramo  ${}^3_1X = [{}^3\text{H}]/([{}^1\text{H}] + [{}^2\text{H}] + [{}^3\text{H}])$ . Ker se množini devterija ( ${}^2\text{H}$ ) in vodika ( ${}^1\text{H}$ ) ne spreminjata in ker sta deleža tako tritija kot devterija zelo majhni, saj je slednji udeležen z deležem  $\approx 154$  ppm, tritijev delež pa reda velikosti  $10^{-18}$ , je med kvocientom izotopskega razmerja in izotopskega deleža tritija le majhna razlika. Z izenačenjem bi naredili le zanemarljivo napako, če bi pri računu upoštevali, da je torej  ${}^3_1X \approx [{}^3\text{H}]/[{}^1\text{H}]$ . Vseeno za izotopsko razmerje  $[{}^3\text{H}]/[{}^1\text{H}]$  tako ne bomo uporabili kar označbe  $X$ , ampak bomo to označili z  $Y$ .

(a)

Ker se število stabilnih nuklidov ne spreminja, se zakon časovnega poteka radioaktivnega razpada z izotopskimi razmerji izraža takole

$$Y = Y_0 \exp(-\lambda t) = Y_0 \exp\left(-\frac{t \ln 2}{t_{1/2}}\right),$$

kjer je  $Y_0$  začetno izotopsko razmerje,  $Y$  pa izotopsko razmerje po času  $t$ .  $t_{1/2}$  je kot običajno razpolovni čas.

Tu je treba le izraziti čas  $t$  za aktualno vrednost  $Y_1$

$$\begin{aligned}
 Y_1 &= Y_0 \exp\left(-\frac{t \ln 2}{t_{1/2}}\right), \\
 \frac{Y_1}{Y_0} &= \exp\left(-\frac{t \ln 2}{t_{1/2}}\right), \\
 \ln \frac{Y_1}{Y_0} &= -\frac{t \ln 2}{t_{1/2}}, \\
 \ln \frac{Y_0}{Y_1} &= \frac{t \ln 2}{t_{1/2}}, \\
 t &= \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{Y_0}{Y_1}.
 \end{aligned}$$



Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned} t &= \frac{12.3 \text{ let}}{\ln 2} \ln \frac{1.3 \cdot 10^{-18}}{4.64 \cdot 10^{-20}}, \\ t &= 59.14 \text{ let}, \\ t &= \underline{\underline{59.1 \text{ let}}} \end{aligned}$$

(b)

V drugem delu izhajamo iz definicijske enačbe za razpadni zakon, torej

$$A = \lambda N, \quad (69.1)$$

kjer smo z  $A$  označili aktivnost,  $N$  je število jeder nuklida, v  $\lambda$  pa prepoznamo razpadno konstanto. Do aktivnosti  $A$  pridemo preko hitrosti štetja  $R$  in polnega izkoristka  $\eta$ ,  $R = \eta A$ , ob upoštevanju zveze  $R = N'/t_o$ , kjer smo z  $N'$  označili število preštetihi impulzov,  $t_o$  nam pa pomeni čas štetja. Torej

$$A = \frac{N'}{\eta t_o}. \quad (69.2)$$

Potrebno število preštetihi impulzov določimo iz pogoja, da je relativna standardna deviacija preštetihi impulzov pod 0.02. Ker velja da je relativna standardna deviacija  $RSD_{N'}$  enaka  $1/\sqrt{N'}$  lahko od tod izračunamo minimalni  $N'$ .

$$\begin{aligned} RSD &= \frac{1}{\sqrt{N'}}, \\ \sqrt{N'} &= \frac{1}{RSD} \quad | \stackrel{?}{\approx}, \\ N' &= \frac{1}{RSD^2}, \\ N' &= \frac{1}{0.02^2}, \\ N' &= \underline{\underline{2500}}. \end{aligned} \quad (69.3)$$

Nato se lotimo desne strani enačbe (69.1). Za zdajšnje razmerje napišemo

$$Y_1 = \frac{N}{N_H},$$

kjer smo z  $N$  označili število tritijevih, z  $N_H$  pa število atomov vodikovega izotopa  $^1\text{H}$ . V  $n$  molih vode je  $2n$  molov atomarnega vodika, oziroma je število vodikovih atomov  $2nN_A$ , kar vstavimo v prejšnjo enačbo in izrazimo  $N$

$$N = 2Y_1 N_A n.$$

Ekvivalentno število molov vode dobimo tako, da maso vina  $m$  pomnožimo z efektivno vsebnostjo vodika v vinu  $\epsilon$  in skupaj z molsko maso vode  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  zapišemo

$$N = \frac{2Y_1 N_A m \epsilon}{M_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Zdaj ta  $N$  in  $A$  iz zveze (69.2) vstavimo v (69.1) in izrazimo maso vina  $m$

$$\frac{N'}{\eta t} = \lambda \frac{2Y_1 N_A m \epsilon}{M_{\text{H}_2\text{O}}},$$

odkoder izrazimo maso vode,  $m$

$$\begin{aligned} m &= \frac{N' M_{\text{H}_2\text{O}}}{\lambda 2Y_1 N_A \eta t_o \epsilon}, \\ m &= \frac{N' M_{\text{H}_2\text{O}} t_{1/2}}{2Y_1 N_A \eta t_o \epsilon \ln 2}. \end{aligned}$$

Vstavimo vrednosti

$$\begin{aligned} m &= \frac{2500 \cdot 18.01528 \text{ g mol}^{-1} \cdot 12.3 \cdot 365.25 \text{ dni}}{2 \cdot 4.64 \cdot 10^{-20} \cdot 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 0.12 \cdot 7 \text{ dni} \cdot 0.9 \ln 2}, \\ m &= 6911.706 \text{ g}, \\ m &= \underline{\underline{6.91 \text{ kg}}}. \end{aligned}$$

## 70

V ECD detektorju (detektor na zajetje elektronov) za plinski kromatograf je na nosilcu nanešeno  $267 \mu\text{g}$   $^{63}\text{Ni}$  (razpolovni čas,  $\tau_{1/2} = 101.1$  let), ki je emitor žarkov beta z maksimalno kinetično energijo  $65.87$  keV in srednjo kinetično energijo  $17$  keV. Nosilni plin je dušik, v katerem se za tvorbo ionskega para v povprečju porabi  $35$  eV.

- Izračunajte maksimalni električni tok na kolektorski elektrodi detektorja, če predpostavite, da je  $90\%$  žarkov beta na voljo za ionizacijo nosilnega plina.
- Izračunajte, za koliko se zmanjša kolektorski tok, če prehaja skozi detektor v nosilnem plinu še  $5 \text{ fg s}^{-1}$  lindana,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ ,  $M_{\text{lindan}} = 290.83$  g/mol, in je  $60\%$  molekul zajelo po en elektron.

$$m = 267 \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

$$\bar{E} = 17 \text{ keV}$$

$$w = 35 \text{ eV}$$

$$\eta = 90\%$$

$$F = 96485 \text{ As mol}^{-1}$$

$$e_o = 1.6021765 \cdot 10^{-19} \text{ As}$$

$$N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$m_{\text{lindan}} = 290.83 \text{ g/mol}$$

$$\eta_i = 60\%$$

---


$$?: I, \Delta I$$

## Rešitev

(a)

Električni tok  $i$  na kolektorski elektrodi je posledica ionizacije nosilnega plina. V njem se tvorijo ionski pari  $\text{N}_2^+$  in  $e^-$  in zanima nas hitrost njihove tvorbe. Pri tem se hitrim elektronom, ki izhajajo iz  $^{63}\text{Ni}$ , v povprečju zmanjša energija za  $w = 35$  eV. Porazdelitev energij žarkov beta je zvezna, in maksimalna energija določa prodornost teh žarkov, za hitrost ionizacije pa je pomembna le *povprečna energija*  $\bar{E}$ , saj je radioaktivni vir in konstrukcija detektorja taka, da se v nosilnem plinu žarki beta povsem zaustavijo. Tako za pridelek ionizacije  $\gamma$  zapišemo  $\gamma = \bar{E}/w$ .

Ker delci  $\beta$  izhajajo iz radioaktivnega razpada, je hitrost njihove tvorbe enaka hitrosti razpada  $^{63}\text{Ni}$ , torej njegovi aktivnosti

$$-\frac{dN}{dt} = A,$$

kjer smo z  $N$  označili število atomov  $^{63}\text{Ni}$ .

Vsak elektron seveda prispeva k toku en elementarni naboj  $e_o$ . Če torej upoštevamo da se prvotni delci beta (elektroni) v nosilnem plinu termalizirajo, je torej maksimalni tok, ki lahko iz tega izhaja, enak

prispevku teh primarnih elektronov in tistih, ki izhajajo iz tvorjenih ionskih parov

$$\begin{aligned} i &= \eta e_o \left( -\frac{dN}{dt} - \frac{\bar{E}}{w} \frac{dN}{dt} \right), \\ i &= \eta e_o (1 + \gamma) A, \end{aligned} \quad (70.1)$$

Upoštevajmo še zvezo

$$A = \lambda N = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} \cdot \frac{m N_A}{M_{\text{Ni}}},$$

ki jo vstavimo v enačbo (70.1)

$$\begin{aligned} i &= \eta e_o (1 + \gamma) \cdot \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} \cdot \frac{m N_A}{M_{\text{Ni}}}, \\ i &= \eta F (1 + \gamma) \cdot \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} \cdot \frac{m}{M_{\text{Ni}}}, \end{aligned}$$

saj je Faradayev naboj enak produktu osnovnega naboja in Avogadrovega števila,  $F = e_o N_A$ .

Vstavimo vrednosti

$$i = 0.9 \cdot 96485 \text{ As mol}^{-1} \left( 1 + \frac{17000 \text{ eV}}{35 \text{ eV}} \right) \cdot \frac{\ln 2}{101.1 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ s}} \cdot \frac{267 \cdot 10^{-6} \text{ g}}{63 \text{ g mol}^{-1}},$$

$$i = 3.894169 \cdot 10^{-8} \text{ A.}$$

Torej končno:  $i = \underline{\underline{39 \text{ nA}}}$ .

(b)

Ta del je še enostavnejši, saj je pomemben le masni tok lindana  $\phi_m$ , od koder znaša snovni tok  $\phi_m/M_{\text{lindan}}$ . En mol osnovnih nabojev je ravno Faradayev naboj  $F$ , torej

$$\Delta i = - \frac{\eta_i F \phi_m}{M_{\text{lindan}}}$$

$$\Delta i = - \frac{0.6 \cdot 96485 \text{ As mol}^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{-15} \text{ g s}^{-1}}{290.83 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\Delta i = -9.952722 \cdot 10^{-13} \text{ A.}$$

Torej končno: sprememba toka znaša  $\Delta i = \underline{\underline{-1 \text{ pA}}}$ .