

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский  
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Институт химии

Авторы-составители

Чернова Р.К., Доронин С.Ю., Русанова Т.Ю.

**КРАТКИЙ КУРС ЛЕКЦИЙ  
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**МОДУЛЬ 1:  
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.  
МЕТРОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Учебное пособие для студентов направления  
подготовки «Химия»

Саратов, 2017

Чернова, Р.К., Доронин, С.Ю., Русанова, Т.Ю. Краткий курс лекций по аналитической химии. Модуль 1. Аналитическая химия. Химический анализ. Метрология химического анализа. Учебное пособие для студентов направления подготовки «Химия». Электронный ресурс. Саратов, 2017. – 72 с.

Предназначено для студентов Института химии СГУ, обучающихся по направлению подготовки «Химия» (бакалавриат). Пособие востребовано в 5 семестре 3 курса при изучении дисциплины «Аналитическая химия».

В пособии в соответствии с рабочей программой дисциплины и программе по аналитической химии, рекомендованной Решением Президиума учебно-методического Совета по химии УМО АКUR (протокол №36 от 04.07.2014 г) для включения в ПООП по направлению подготовки 04.03.01 «Химия», квалификация «бакалавр» изложены основы современной аналитической химии, показана ее роль в обществе и взаимосвязь с другими науками, дана краткая история развития. Рассматривается специфика понятий «аналитическая химия», «химический анализ», «аналитическая служба», «метод и методика химического анализа» и др. Представлены сведения о качественном химическом анализе, способах выражения концентрации, статистической обработке результатов химического анализа, его метрологических характеристиках.

Восприятию материала способствуют многочисленные схемы, графики, таблицы. В конце каждого раздела пособия приведены примеры решения типовых задач и контрольные вопросы.

Рекомендую т:

Кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии СГУ  
НМС Института химии СГУ

Рецензент:

Профессор кафедры аналитической химии и химической экологии,  
доктор химических наук Смирнова Т.Д.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| <b>Список условных обозначений и сокращений</b> .....  | 5  |
| <b>Лекция №1. Вводная</b> .....  | 6  |
| 1. Роль химии в современном обществе.....  | 7  |
| 2. Аналитическая химия: определение, функции, цель, задачи.....  | 8  |
| 3. Аналитическая химия как междисциплинарная наука. Методы и<br>объекты аналитической химии.....                             | 9  |
| 4. Аналитическая химия в прошлом и настоящем.....  | 12 |
| <i>Контрольные вопросы</i>   |    |
| <b>Лекция №2. Качественный химический анализ</b> .....   | 16 |
| 1. Понятие о качественном химическом анализе.....  | 17 |
| 2. Качественные реакции ионов, их классификация и характеристика...  | 17 |
| 3. Аналитические реагенты.....   | 19 |
| 4. Систематический и дробный ход анализа катионов и анионов.....   | 19 |
| <i>Примеры решения задач. Контрольные вопросы.</i>   |    |
| <b>Лекция №3. Количественный химический анализ. Способы выражения<br/>концентрации растворов. Аналитическая служба</b> ..... | 26 |
| 1. Виды количественного химического анализа.....   | 27 |
| 2. Способы выражения содержания компонентов в объектах анализа.<br>Единицы СИ в анализе.....                                 | 29 |
| 3. Способы выражения концентрации.....   | 31 |
| 4. Аналитическая служба.....   | 32 |
| 5. Приборное обеспечение химического анализа.....  | 35 |
| 6. Методики анализа и требования к ним.....  | 37 |
| <i>Примеры решения задач. Контрольные вопросы.</i>   |    |
| <b>Лекция №4. Погрешности анализа. Статистическая обработка и правила<br/>округления результатов анализа</b> .....           | 40 |
| 1. Значащие цифры и правила округления.....  | 41 |
| 2. Погрешности анализа.....  | 45 |
| 3. Промехи в серии результатов измерений и способы их выявления<br>(Q-критерий).....   | 48 |
| 4. Статистическая обработка результатов измерений (оценка случайной<br>погрешности).....                                     | 49 |
| 5. Сравнение результатов двух серий измерений (F- и t-критерии).....   | 52 |
| <i>Примеры решения задач. Контрольные вопросы.</i>   |    |

## **Лекция №5. Метрологические характеристики методов (методик)**

|   |    |
|---|----|
| <b>анализа</b> .....  | 57 |
| 1. Понятие точности химического анализа. Правильность и прецизионность..... | 58 |
| 2. Способы проверки правильности результатов анализа.....                   | 59 |
| 3. Качество и метрологические характеристики метода (методики).....         | 60 |
| <i>Примеры решения задач. Контрольные вопросы.</i>                          |    |
| <b>Приложения</b> .....   | 69 |
| Приложение 1. Атомные массы элементов.....                                  | 70 |
| Приложение 2. Численные значения критерия $Q_{p,n}$ .....                   | 71 |
| Приложение 3. Численные значения коэффициента Стьюдента $t_{p,f}$ .....     | 71 |
| Приложение 4. Численные значения критерия $F_{0,95;n}$ .....                | 71 |
| Приложение 5. Некоторые важнейшие постоянные.....                           | 72 |

## Список условных обозначений и сокращений

Предел обнаружения  $c_{min,P}$   
Открываемый минимум  $m_{min}$   
Предельное разбавление  $V_{пред}$   
Количество вещества  $n$   
Масса  $m$   
Молярная масса  $M$   
Относительная молекулярная масса  $M_r$   
Молярная концентрация  $C$   
Объем  $V$   
Массовая концентрация  $T$   
Мольная доля  $\alpha$   
Объемная доля  $\varphi$   
Массовая доля  $\omega$   
Абсолютная погрешность измерения  $\Delta$   
Среднее из измеренных значений величины  $\bar{x}$   
Единичное измерение  $x_i$   
Истинное (действительное) значение величины  $\mu$   
Относительная погрешность измерения  $\varepsilon$   
Случайная погрешность  $\psi$   
Систематическая погрешность  $\theta$   
Число измерений  $n$   
Число степеней свободы  $f$   
Размах варьирования  $R$   
Доверительная вероятность  $P$   
Доверительный интервал  $\delta$   
Стандартное отклонение  $S$   
Относительное стандартное отклонение  $S_r$   
Дисперсия  $S^2, V$   
Отклонение от среднего  $d_i$   
Коэффициент (критерий) Стьюдента  $t_p$   
 $Q$ -критерий  
 $F$ -критерий (критерий Фишера)  
Стандартное отклонение аналитического сигнала фона  $S_0$   
Коэффициент чувствительности  $S_{коэф. чувств.}, S$   
Диапазон определяемых содержаний ДОС  
Нижняя граница определяемых содержаний НГОС,  $c_n, n_n$   
Верхняя граница определяемых содержаний ВГОС,  $c_B, n_B$   
Фактор селективности (избирательности)  $F$

## **Лекция №1. Вводная.**

### *План лекции*

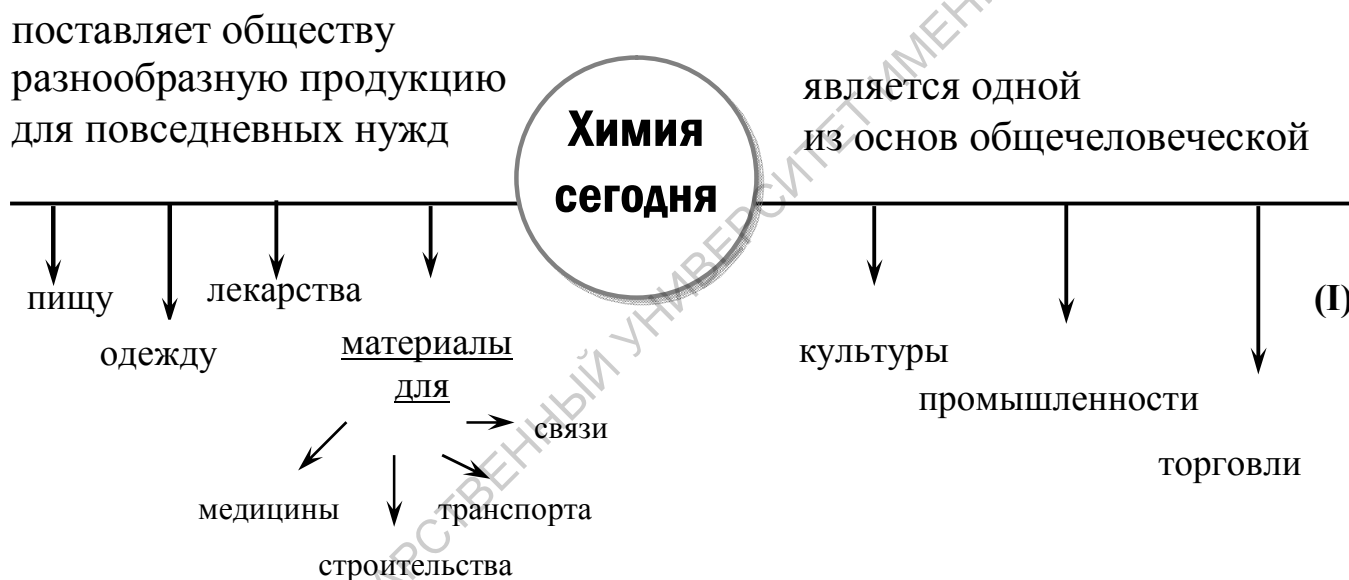
1. Роль химии в современном обществе.
2. Аналитическая химия: определение, функции, цель, задачи.
3. Аналитическая химия как междисциплинарная наука. Методы и объекты аналитической химии.
4. Аналитическая химия в прошлом и настоящем.

*Контрольные вопросы.*

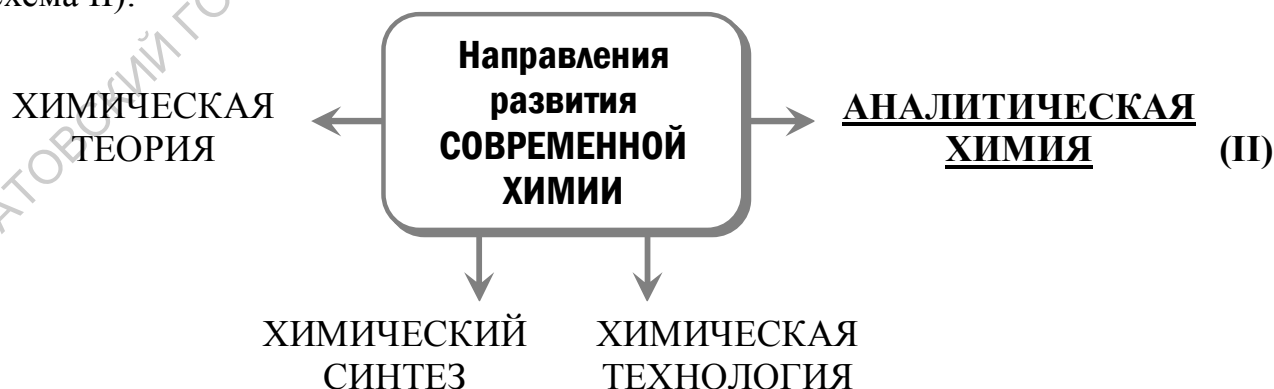
## 1. Роль химии в современном обществе

Современный период развития химии (с 60-х годов XIX столетия) характеризуется интенсивным процессом ее интеграции со смежными науками: математикой, физикой, биологией, геологией, медициной, агрономией и др., что привело к образованию новых отраслей: биохимии, геохимии, фармацевтической и медицинской химии, агрохимии, ядерной химии, компьютерной химии и др. В связи с этим химия заняла важное место в системе человеческих знаний, стала одной из ведущих естественных наук нашего времени, превратилась в мощную производительную силу общества.

Химическая промышленность сегодня – это единство химической науки, технологии, электроники, энергетики, материаловедения, аппаратостроения и науки управления. Никто в наши дни не станет оспаривать, что химическая продукция в решающей мере определяет лицо современного мира (схема I).



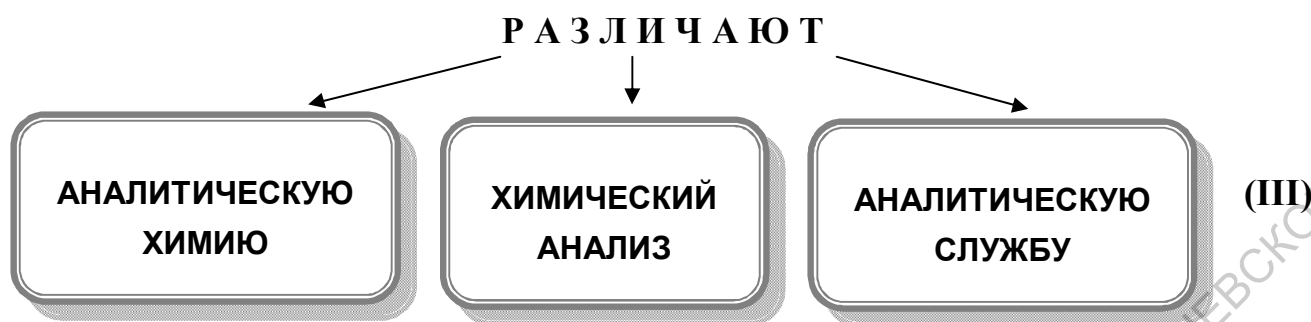
В современной химии выделяют четыре основных направления развития (схема II):



Изучаемая нами дисциплина относится к направлению *АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*.

## 2. Аналитическая химия: определение, функции, цель, задачи

В аналитической химии выделяют три составляющие (схема III).



Остановимся вначале на рассмотрении аналитической химии как науки.

**Аналитическая химия** – наука о принципах<sup>1</sup>, методах<sup>2</sup> и средствах<sup>3</sup> определения химического состава веществ и материалов.

Выделяют **4 функции аналитической химии**:

1. Решение общих вопросов анализа
  - установление закономерностей химических и физических процессов, используемых в анализе,
  - организация пробоотбора,
  - развитие метрологии анализа,
  - создание хемометрических алгоритмов обработки многомерных данных,
  - автоматизация и компьютеризация анализа.
2. Разработка и совершенствование аналитических методов.
3. Решение конкретных задач анализа (например, создание аналитической химии пестицидов и др.).
4. Разработка подходов к обеспечению *качества* анализов.

**Предмет** аналитической химии как науки: химический состав веществ и методы его установления

**Цель:** получение *достоверной* информации о химическом составе веществ и материалов.

*Химический состав* веществ определяет их *свойства*. Аналитическая определяет химический состав разных объектов (схема IV).

<sup>1</sup> **Принцип анализа** – явление, свойство или закономерность, положенные в основу метода анализа вещества.

<sup>2</sup> **Метод анализа** – достаточно универсальный и теоретически обоснованный способ получения информации о химическом составе вещества на основе принципа или принципов анализа. Известно ~70.

<sup>3</sup> **Средства анализа** – методы, приборы, реактивы, способы обработки результатов и др.





Объекты анализа могут находиться в различных агрегатных состояниях, относиться к макро- и микросистемам, быть удаленными на сотни и тысячи километров, и находиться в непосредственной близости.

### 3. Аналитическая химия как междисциплинарная наука. Методы и объекты аналитической химии.

Развитие других химических наук всегда основывалось на результатах химико-аналитических исследований. Особенно значимой была роль химического анализа на протяжении первых полутора десятилетий развития химической науки со времен Р. Бойля до середины XIX века. Этот период в истории химии даже называют «аналитическим». В это время еще не существовали ни синтетическая органическая, ни физическая химии. Основные исследования химиков были направлены на познание *химического состава* веществ, в т.ч. на открытие новых элементов. Средством достижения этой цели явились *химические методы анализа*, разработанные на рубеже XVIII-XIX вв. «Аналитическая химия была и в определенной степени остается первоосновой всей химии» (Ю.А. Золотов, В.И. Вершинин. История и методология аналитической химии. 2007 г.).

До 60-х – 70-х гг. XIX века теория аналитической химии базировалась исключительно на теории химических реакций, в основном протекающих в растворах, отсюда и название – аналитическая химия.

Особенности нашего времени – использование для анализа не только химических реакций, но физических, биологических явлений, а также усиление работ по метрологии (рис. 1). Поэтому название – аналитическая химия – устарело и его пытаются сейчас заменить такими терминами, как:

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| ❖ Аналитика                   | <b>Analytics (англ.), Analytik (нем.), Analytica</b> |
| ❖ Аналитическая наука (науки) | <b>Analytical Science (Sciences)</b>                 |
| ❖ Химическая метрология       | <b>Chemical Metrology</b>                            |
| ❖ Аналитическая технология    | <b>Analytical Technology</b>                         |

Широко используется русскоязычный термин «Аналитика» (1970 г., Ю.А. Золотов; названия книг, конференций, выставок).



Рис. 1. Аналитическая химия как междисциплинарная наука.

Аналитическая химия исследует химический состав веществ с помощью методов.

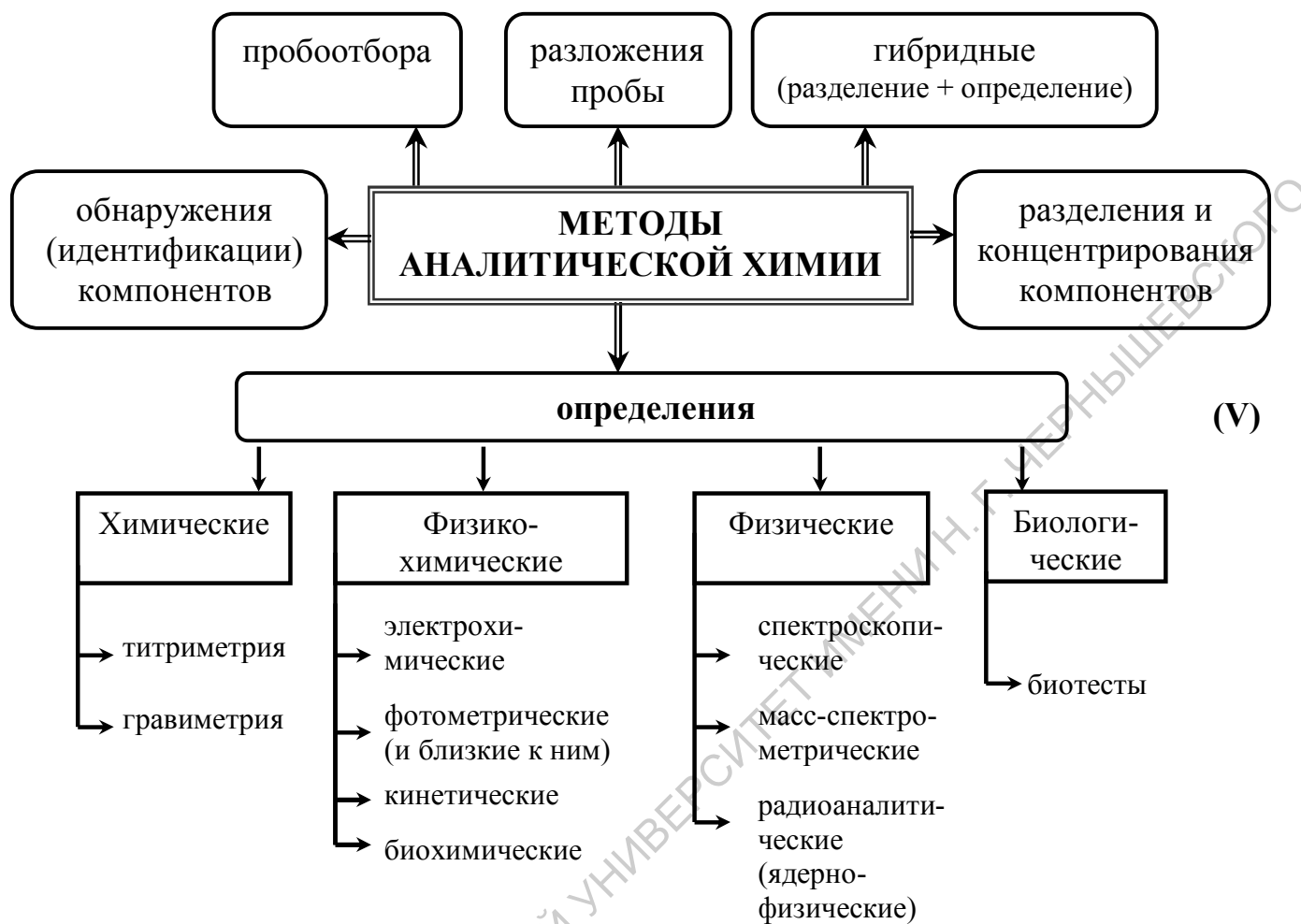
**Метод анализа** – достаточно универсальный и теоретически обоснованный способ получения информации о химическом составе вещества на основе принципа или принципов анализа.

Методы аналитической химии представлены на схеме V.

Методы определения в свою очередь можно подразделить на химические, физико-химические, физические и биологические.

Деление методов определения на химические и физические условно, т.к. в каждом из методов в той или иной мере присутствуют обе составляющие.

Все методы подразделяют также на эталонные<sup>4</sup> и безэталонные<sup>5</sup>.



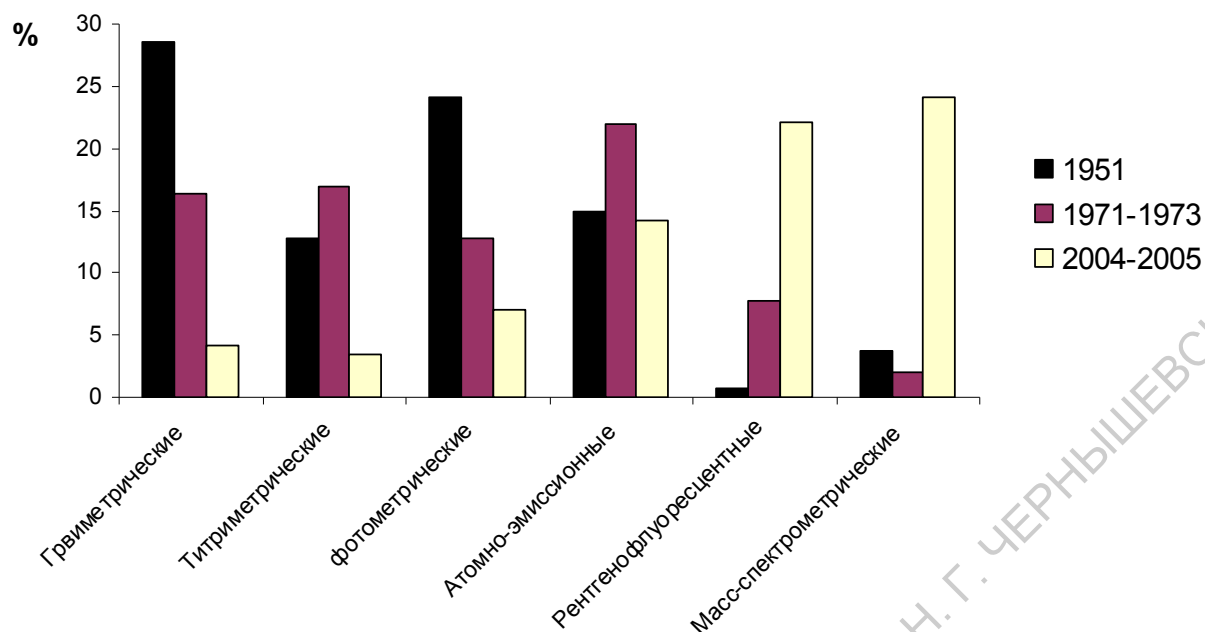
(V)

Современный период характеризуется постепенной заменой химических методов физическими, а также развитием метрологических и хемометрических аспектов анализа (рис. 2).

Современный период характеризуется также быстрым темпом развития аналитической химии. Так, мировой рынок аналитических приборов непрерывно растет и к настоящему времени оценивается примерно одним триллионом долларов. Колоссален поток аналитических данных: число анализов достигает 10 млрд/год. По прогнозам аналитическая химия «*может стать ключевой наукой для обеспечения безопасного будущего человечества*» [Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмер. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1. М.: Мир, АСТ, 2004. 608 с.].

<sup>4</sup> *Эталонные (относительные)* методы основаны на применении образцов сравнения (эталонов), таких методов большинство.

<sup>5</sup> *Абсолютные (безэталонные)* методы не требуют образцов сравнения (гравиметрия, прямая кулонометрия, некоторые варианты радиохимических методов), таких методов меньшинство.



**Рис. 2.** Доля различных методов анализа в период 1951-2005 гг. (на примере аттестации геологических объектов).

#### 4. Аналитическая химия в прошлом и настоящем

В истории химического анализа выделяют 4 основных периода (табл. 1,2).

Мистический туман плотно окутывает первый период, который совпадает по времени с алхимическим (до 60-х гг. XVII века). Аналитической химии как науки в этот период не было, но было «пробирное искусство» (табл. 1).

Таблица 1. Примеры первых аналитических приемов (испытаний) (I период табл. 2)

|                              |                                    |  |
|------------------------------|------------------------------------|--|
| 1375-1350 гг.                | Испытание огнем                    | <i>Обжиг золотых предметов</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>↗ нет изменений – чистое золото</li> <li>→ металл твердеет – в золоте присутствует медь</li> <li>↘ металл белеет – в золоте присутствует серебро</li> </ul>  |
| 372-287 гг. до н.э.          | Испытание на «пробирном камне»     | Штрихи изделия наносят на специальный камень<br>По толщине и оттенкам штрихов определяли примеси   |
| Архимед 242 г. до н.э.       | Плотность как аналитический сигнал | Так был определен состав золотой короны, подаренной сицилийскому царю Гиерону  |
| Начало алхимического периода | Пробирный анализ                   | $\text{Золотосодержащая руда} \xrightarrow{t^\circ, \text{восстановители} + \text{соединения Pb}}$ $\downarrow \text{Сплав Pb+Au} \xrightarrow{\text{купелирование}} \text{расплав (Pb + Au) фильтруют через «купель» - специально подобранный пористый материал, Pb проходит через купель, королек Au остается на поверхности}$ |

Таблица 2. Периодизации истории аналитической химии

| №   | Период  | Основные задачи   | Методы   | Развитие теории   | Виднейшие аналитики  |
|-----|---|---|--|---|--|
| I   | Возникновение и развитие «пробирного искусства» (до 60-х гг. XVII в.) | Проверка качества руд и металлических изделий   | Органолептика, взвешивание, цементация, пробирная плавка, работа с паяльной трубкой и «пробным камнем» | Накопление эмпирических знаний  | Г. Агрикола, А. Либавий, И. Глаубер  |
| II  | Создание классических методов (до 60-х – 70-х гг. XIX в.)             | Элементный анализ неорганических веществ  | Применение качественных реакций, гравиметрия, титриметрия  | Открытие элементов и изучение их аналитических свойств. Систематизация эмпирических знаний о методах и объектах анализа   | Р. Бойль, Т. Бергман, А.Л. Лавуазье, Й.Я. Берцелиус, Ж. Гей-Люссак, Ю. Либих, К. Мор, К.Р. Фрезениус                               |
| III | Создание инструментальных методов (до 70-х гг. XX в.)                 | Элементный анализ, контроль производства, определение микропримесей                                 | Потенциометрия, полярография, спектроскопия, фотометрия и др.  | Создание теоретических основ химических методов анализа (В. Оствальд). Изучение органических реагентов  | Р. Бунзен, Ф. Прегль, Ф. Файгель, Г. Шварценбах, М.С. Цвет, И.М. Кольтгоф, Я. Гейровский, Н.А. Тананаев, А.К. Бабко, И.П. Алимарин |
| IV  | Современный период  | Анализ органических веществ и биообъектов, экологический мониторинг, локальный и структурный анализ | Хроматография, масс-спектрометрия, иммуноанализ, резонансные, рентгеновские методы                     | Превращение аналитической химии в междисциплинарную науку. Торжество инструментальных методов. Возникновение хемометрики и развитие метрологии анализа. Формирование общей теории анализа | Многие наши современники   |

Таблица 3. Виднейшие представители первого периода:

Г. Агрикола, А. Либавий, И. Глаубер.

**Георг АГРИКОЛА (Бауэр)**



1490 – 1555 гг.

Немецкий учёный, считающийся одним из отцов минералогии. Обобщил многовековой опыт выплавки металлов из руд, разработал основы химической оценки и переработки серебряных, медных и свинцовых руд; описал производство висмута.

Агрикола в 1546 г. обнаружил, что окрашивание пламени может служить характеристикой сжигаемого вещества. Главный труд Агриколы "De re metallica" (русское название "12 книг о металлах"), законченный в 1550 г. и опубликованный в 1556 г., многократно переиздавался и вплоть до середины XX века использовался при обучении металлургов и минералогов.

**Андрей ЛИБАВИЙ (Либау)**



1540 – 1616 гг.

Немецкий врач, алхимик Либау (Либавий), опубликовал в 1597 г. «Алхимию» - первый в истории учебник химии.

Либавий первым описал приготовление «царской водки» (aqua regia) - смеси азотной и соляной кислот, получившей свое название из-за способности растворять золото.

**Иоганн Рудольф ГЛАУБЕР**



1604 – 1670 гг.

Немецкий алхимик и врач. Получил сульфат натрия – соль, которую он назвал «удивительной» (Sal mirabile) и использовал в качестве слабительного (сейчас она называется глауберовой солью). Глаубер обнаружил, что осадок хлорида серебра растворяется в нашатырном спирте, что серебро осаждается из раствора его солей щелочью и карбонатами.

В его сочинениях содержатся зачатки учения о химическом сродстве.

**Контрольные вопросы:**

1. Дайте обоснование, почему аналитическая химия и химический анализ не одно и то же? Приведите определения этих понятий. Чем они схожи?

2. Элементный анализ состава песка был определен в лаборатории с помощью физического прибора без применения каких-либо реактивов. Можно ли назвать такой анализ химическим? Дайте обоснование Вашему ответу.

3. Какие обстоятельства могут заставить обратиться в лабораторию химического анализа археолога, геолога-поисковика, начальника пищевой лаборатории, биолога-генетика, следователя прокуратуры, химика-технолога жиркомбината, агронома, коммерсанта, дипломата?

4. Когда у специалиста – аналитика возникает потребность проконсультироваться у специалиста – математика, физика, химика-органика, биолога, программиста и др. Как знания смежных наук использовались в процессе развития аналитической химии? Дайте обоснованный ответ.

5. Какие Вы знаете *виды* химического анализа? По каким признакам их классифицируют?

6. Дайте определение *метода* анализа. По каким признакам классифицируют методы анализа? Назовите наиболее знакомый вам метод анализа, его преимущества и недостатки.

7. Есть ли принципиальное отличие *метода* анализа от *методики* анализа? Каковы общие требования к методике количественного анализа? Почему методик анализа так много, а методов значительно меньше?

8. Какое значение имела аналитическая химия для становления химической науки?

9. Какие периоды можно выделить в истории развития аналитической химии?

## **Лекция №2. Качественный химический анализ.**

### *План лекции*

1. Понятие о качественном химическом анализе.
2. Качественные реакции ионов, их классификация и характеристика.
3. Аналитические реагенты.
4. Систематический и дробный ход анализа катионов и анионов.

*Примеры решения задач. Контрольные вопросы.*

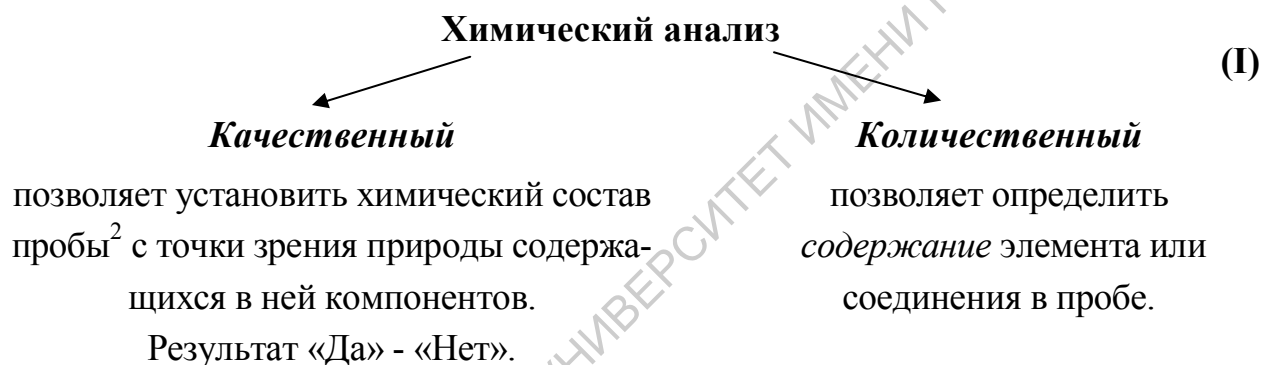


# 1. Понятие о качественном химическом анализе

**Химический анализ** – экспериментальное получение информации о химическом составе вещества.

Химический анализ всегда развивался в связи с запросами практики. Менялись запросы общества – менялся и вид химического анализа. Решение каждой задачи приводило к необходимости создания *множества методик*<sup>1</sup> для заданной группы объектов (технологических, геологических, медицинских и др.). Менялись задачи – менялись и методики. Поэтому методик насчитываются сотни и тысячи, в зависимости от объектов и задач, которые приходилось решать.

Химический анализ подразделяют на качественный и количественный (схема I).



Методы, применяемые в качественном анализе, подразделяют на *химические, физические и физико-химические*.

Остановимся на рассмотрении *химических* методов качественного анализа.

## 2. Качественные реакции ионов, их классификация и характеристика

В качественном анализе применяют химические реакции, которые сопровождаются ярко выраженным *аналитическим сигналом*:

- выпадением или растворением осадка;
- возникновением, изменением или исчезновением окраски;
- выделением газа;
- образованием веществ с характерным запахом;
- выпадением кристаллов характерной формы.

<sup>1</sup> **Методика анализа** - подробное описание правил и операций определения состава конкретного объекта с использованием выбранных методов.

<sup>2</sup> **Проба** (лабораторная) – отобранная определенным образом *представительная* часть ( $m \approx 2-5$  г) всей массы исходного материала.

Качественные реакции могут проводиться в водных растворах, методом растирания порошков, в капельном варианте (на фильтровальной бумаге), микрорентгенофлуоресцентным способом (по форме кристаллов) и др. [В.Н. Алексеев. Качественный анализ. М.: Госхимиздат, 1960 г.].

Таблица 1. Примеры качественных реакций определения ионов.

| Химический процесс         | Уравнение реакции  | Аналит <sup>3</sup> | Аналитический сигнал                                    |
|----------------------------|--|---------------------|---|
| Протолиз                   | а) $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$<br>б) $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$   | $\text{CO}_3^{2-}$  | выделение газа, вызывающего помутнение известковой воды |
| Комплексообразование       | $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  | $\text{Fe}^{3+}$    | красное окрашивание раствора                            |
|                            | $2 \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{NOH} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{NOH} \end{array} + \text{Ni}^{2+} + 2\text{NH}_3 = \begin{array}{c} \text{O} \cdots \text{H}-\text{O} \\   \quad \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N} \quad \quad \text{N}=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad \quad \quad \quad   \\ \text{Ni} \\   \quad \quad \quad \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N} \quad \quad \quad \text{N}=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad \quad \quad \quad   \\ \text{O}-\text{H} \cdots \text{O} \end{array} + 2\text{NH}_4^+$ | $\text{Ni}^{2+}$    | красное окрашивание раствора или осадок                 |
| Окисление / восстановление | $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ox} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + \text{Red}$  | $\text{Mn}^{2+}$    | фиолетовое окрашивание раствора                         |
|                            | $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} \downarrow + \text{Zn}^{2+}$  | $\text{Cu}^{2+}$    | появление красно-коричневого осадка                     |

### Чувствительность качественных реакций

Мерой чувствительности методик в качественном анализе являются:

1 *Предел обнаружения*  $c_{\min, P}$  (г/л) – наименьшее содержание компонента, при котором по данной методике можно обнаружить его присутствие с заданной вероятностью  $P$ . Как правило,  $P = 0,95$  или 95%.

2 *Открываемый минимум*  $m_{\min}$  (мкг) – наименьшая масса открываемого иона, которая может быть визуально обнаружена по данной методике:

$$m_{\min} = c_{\min, P} V_{\min} 10^6$$

3. *Предельное разбавление*  $V_{\text{пред}}$  (мл/г) – наибольший объем раствора, при растворении в котором одного грамма открываемого иона еще наблюдается внешний эффект качественной реакции.

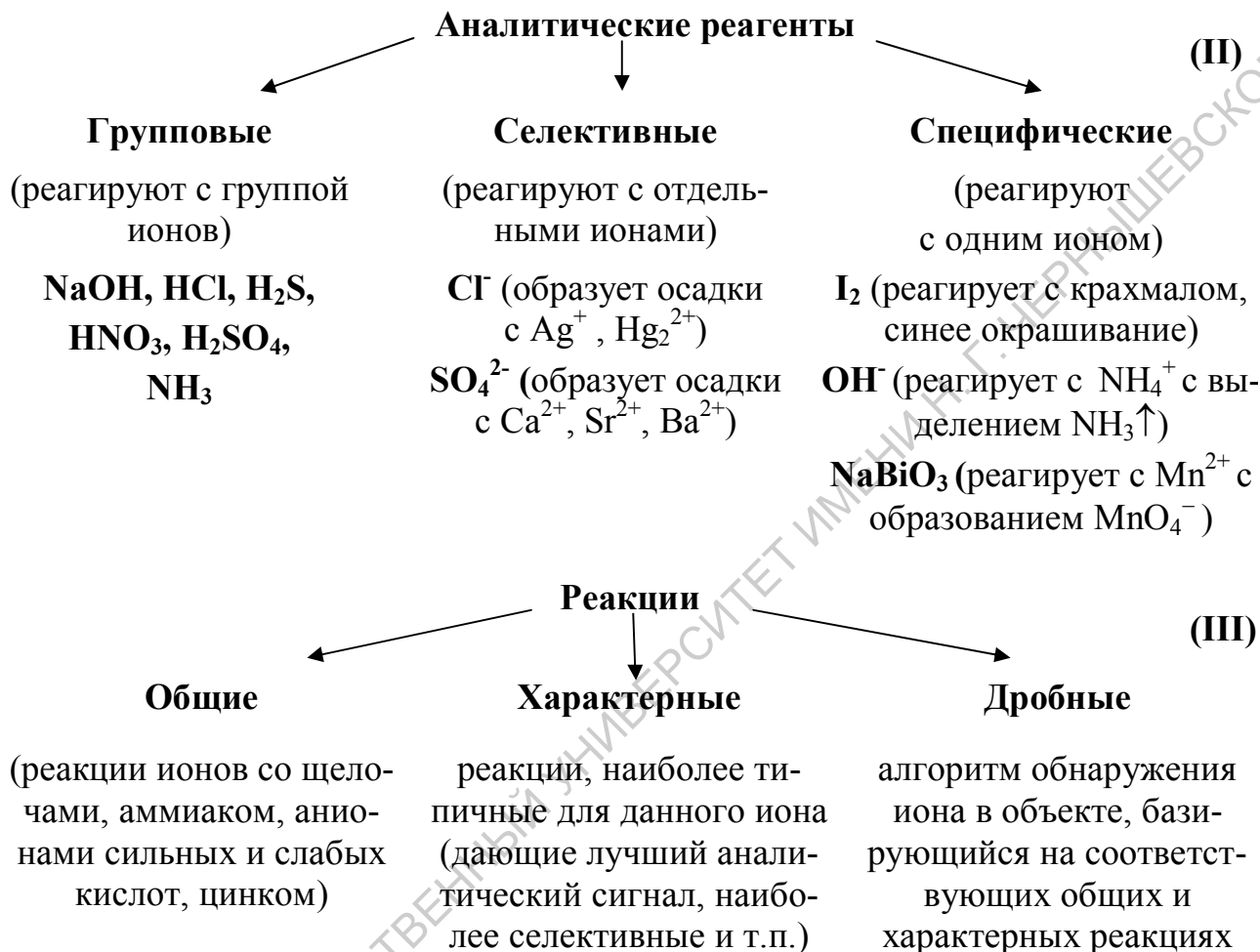
$$V_{\text{пред}} = 1/c_{\min, P}$$

<sup>3</sup> *Аналит* – обнаруживаемое или количественно определяемое вещество

### 3. Аналитические реагенты

Аналитические реагенты<sup>4</sup> классифицируют согласно схеме II.

В зависимости от типа применяемого реагента различают *общие, характерные* и *дробные* реакции (схема III).



Устранить мешающее влияние сопутствующих ионов можно за счет приема *маскирования*, то есть:

- изменением pH раствора;
- изменением степени окисления элемента в ионе;
- применением реакций комплексообразования.

### 4. Систематический и дробный ход анализа катионов и анионов

Различают систематический и дробный ход анализа смесей ионов (табл. 2).

<sup>4</sup> **Аналитический реагент** – любое вещество, применяемое для обнаружения, количественного определения или отделения одного соединения (иона) от другого

Наиболее известны две схемы систематического анализа смесей катионов: сероводородная (групповой реагент  $\text{H}_2\text{S}$ , табл. 3) и кислотно-щелочная (групповые реагенты – кислоты, основания, соли, табл. 4).

Таблица 2. Способы качественного анализа смесей ионов.

| <i>Систематический ход анализа</i>  | <i>Дробный ход анализа</i>   |
|---|--|
| <p>♦ <u>Суть</u>: основан на переводе пробы в раствор, разделении смеси ионов на группы с помощью групповых реагентов и обнаружении отдельных ионов в пределах этих групп характерными реакциями.</p> <p>♦ <u>Достоинства</u>: возможность получения достаточно полной информации о составе объекта.</p> <p>♦ <u>Недостатки</u>: громоздкость, длительность и трудоемкость выполнения, потери при разделении смеси на группы.</p> | <p>♦ <u>Суть</u>: основан на непосредственном определении иона (элемента) в объекте с помощью характерной реакции. Осуществляется в два приема: 1) устранение мешающего влияния сопутствующих ионов общими реакциями; 2) проведение идентификации иона характерной реакцией.</p> <p>♦ <u>Достоинства</u>: быстрота, простота, экономичность (малый объем проб 0,1-0,5 мл), время обнаружения одного иона – 1-10 мин.</p> |

Таблица 3. Классификация катионов по сероводородному<sup>5</sup> методу.

| Группа | Катионы  | Групповой реагент                   | Действие группового реагента  |
|--------|--|-------------------------------------|---|
| 1      | $\text{NH}_4^+$ , $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ ,<br>$\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$   | отсутствует                         | -   |
| 2      | $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$   | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$        | Образует осадки карбонатов<br>$\text{MeCO}_3\downarrow$   |
| 3      | $\text{Be}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , $\text{Cr}^{3+}$ ,<br>$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ ,<br>$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Zr}^{\text{IV}}$ , $\text{U}^{\text{VI}}$ ,<br>$\text{Ga}^{3+}$ , $\text{Y}^{3+}$ , $\text{In}^{3+}$ , $\text{La}^{3+}$ ,<br>$\text{Tl}^{3+}$ , $\text{Hf}^{\text{IV}}$ , $\text{Ac}^{3+}$ , $\text{Ce}^{\text{III}}$ ,<br>$\text{Th}^{\text{IV}}$ | $(\text{NH}_4)_2\text{S}$<br>pH 7-9 | Образует осадки гидроксидов<br>( $\text{Be}(\text{OH})_2$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ,<br>$\text{Cr}(\text{OH})_3$ , $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ , $\text{Y}(\text{OH})_3$ ,<br>$\text{La}(\text{OH})_2$ , $\text{Hf}(\text{OH})_4$ , $\text{Ac}(\text{OH})_3$ ,<br>$\text{Ce}(\text{OH})_3$ , $\text{Th}(\text{OH})_4$ ) и сульфидов<br>( $\text{MnS}$ , $\text{FeS}$ , $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , $\text{CoS}$ , $\text{NiS}$ , $\text{ZnS}$ ,<br>$\text{Ga}_2\text{S}_3$ и др.) |

<sup>5</sup> Основной недостаток сероводородной схемы - токсичность сероводорода.

| 1 | 2  | 3                              | 4  |
|---|--|--------------------------------|--|
| 4 | $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ ,<br>$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pd}^{2+}$<br>(подгруппа меди)<br><br>$\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{IV}$ , $\text{As}^{III}$ , $\text{As}^V$ ,<br>$\text{Sb}^{III}$ , $\text{Sb}^V$ , $\text{Au}^{3+}$ , $\text{Ge}^{IV}$ ,<br>$\text{Re}^{IV}$ , $\text{Ir}^{IV}$ , $\text{Pt}^{IV}$<br>(подгруппа мышьяка) | $\text{H}_2\text{S}$<br>pH 0,5 | Образует осадки ( $\text{HgS}$ , $\text{CuS}$ , $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,<br>$\text{CdS}$ , $\text{PdS}$ ), не растворяющиеся в<br>полисульфиде аммония<br><br>Образует осадки ( $\text{SnS}$ , $\text{SnS}_2$ , $\text{As}_2\text{S}_3$ ,<br>$\text{As}_2\text{S}_5$ , $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , $\text{Au}_2\text{S}_3$ , $\text{GeS}_2$ ,<br>$\text{ReS}_2$ , $\text{IrS}_2$ , $\text{PtS}_2$ ), растворяющиеся в<br>полисульфиде аммония |
| 5 | $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Cu}^+$ ,<br>$\text{Au}^+$ , $\text{Tl}^+$   | HCl (2 M)                      | Образует осадки хлоридов ( $\text{PbCl}_2$ ,<br>$\text{AgCl}$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CuCl}$ , $\text{AuCl}$ , $\text{TlCl}$ )   |

Таблица 4. Классификация катионов по кислотно-щелочному методу.

| Группа | Катионы   | Групповой реагент                                | Действие группового реагента   |
|--------|---|--|--|
| 1      | $\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$  | отсутствует                                      | -  |
| 2      | $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$  | $\text{H}_2\text{SO}_4$<br>(1 M)                 | Образует осадки сульфатов<br>$\text{MeSO}_4\downarrow$<br>Этанол понижает растворимость<br>$\text{CaSO}_4$   |
| 3      | $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ ,<br>$\text{Sn}^{IV}$ , $\text{As}^{III}$ , $\text{As}^V$ | NaOH или<br>KOH (избыток<br>2 M раствора)        | Первоначально образовавшиеся<br>осадки гидроксидов растворяются в<br>избытке реагента, образуя<br>$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ , $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$ ,<br>$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ , $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ и др. |
| 4      | $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ ,<br>$\text{Br}^I$ , $\text{Sb}^{III}$ , $\text{Sb}^V$    | NaOH или<br>KOH (2 M,<br>избыток)                | Образует осадки гидроксидов, не-<br>растворимые в избытке реагента:<br>$\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,<br>$\text{Mn}(\text{OH})_2$ и др.  |
| 5      | $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$   | $\text{NH}_3$ (избыток<br>25 %-ного<br>раствора) | Образуются осадки гидроксидов,<br>затем они растворяются в избытке<br>$\text{NH}_3$ , образуя комплексы<br>$[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$   |
| 6      | $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$   | HCl (2 M)  | Образует осадки хлоридов $\text{PbCl}_2$ ,<br>$\text{AgCl}$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$   |

Качественный анализ анионов основан либо на их способности образовывать малорастворимые соединения (табл. 5), либо на их окислительно-восстановительных свойствах (табл. 6).

Таблица 5. Классификация анионов по Меншуткину Н.А.

| Группа | Анионы  | Групповой реагент                       | Действие группового реагента                          |
|--------|---|---|---|
| 1      | $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,<br>$\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ ,<br>$\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{BO}_2^-$ ,<br>$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,<br>$\text{F}^-$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , | $\text{BaCl}_2$<br>pH 7-9               | Образует осадки $\text{Ba}_x\text{An}_y\downarrow$    |
| 2      | $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{SCN}^-$ ,<br>$\text{CN}^-$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,<br>$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , $\text{BrO}_3^-$ ,<br>$\text{IO}_3^-$ , $\text{ClO}^-$  | $\text{AgNO}_3$<br>в 2 М $\text{HNO}_3$ | Образует осадки<br>$\text{Ag}_x\text{An}_y\downarrow$ |
| 3      | $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,<br>$\text{ClO}_3^-$ , $\text{MnO}_4^-$  | отсутствует                             | -   |

Таблица 6. Классификация анионов по Тананаеву Н.А.

| Группа | Анионы  | Групповой реагент | Действие группового реагента |
|--------|---|-------------------|------------------------------|
| 1      | $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{ClO}_3^-$ ,<br>$\text{MnO}_4^-$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,<br>$\text{BrO}_3^-$ , $\text{IO}_3^-$ , $\text{ClO}^-$ ,<br>$\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | -                 | Анионы - окислители          |
| 2      | $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ ,<br>$\text{I}^-$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,<br>$\text{SCN}^-$ , $\text{CN}^-$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$      | -                 | Анионы - восстановители      |
| 3      | $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ ,<br>$\text{BO}_2^-$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , $\text{F}^-$ ,<br>$\text{CH}_3\text{COO}^-$   | -                 | Индиферентные анионы         |

Реагенты группового действия являются, как правило, *реагентами-осадителями*<sup>6</sup> и должны отвечать некоторым *общим требованиям*:

- все ионы, входящие в состав данной группы, под действием группового реагента должны *полностью*<sup>7</sup> переходить в осадок;
- осадок ионов одной группы не должен даже частично захватывать ионы других групп;
- в составе группового реагента не должно быть ионов, присутствие которых собираются проверять в ходе дальнейшего анализа;
- осадок, получаемый при введении группового реагента, должен легко *растворяться* при изменении pH;
- избыток группового реагента после отделения осадка должен легко *удаляться* из раствора;
- доступность, дешевизна, нелетучесть, безопасность использования реагентов.

Рассмотрим подход к составлению схем дробного обнаружения ионов.

**Пример 1.** Составить схему дробного обнаружения  $\text{Ba}^{2+}$  в растворе.

#### Р е ш е н и е.

Возможно несколько решений при составлении алгоритма дробного обнаружения иона  $\text{Ba}^{2+}$  в исследуемом растворе. Так, например, в основу обнаружения  $\text{Ba}^{2+}$  может быть положена его характерная реакция с анионом  $\text{CrO}_4^{2-}$  или  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (образуется осадок желтого цвета). Мешающими ионами в этой реакции являются  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$  [Р.К. Чернова, Е.Г. Кулапина, Т.Ю. Русанова, С.Ю. Доронин. Практикум по аналитической химии. Саратов: изд-во СГУ, 2015. 123 с.]. Для устранения мешающего действия этих ионов воспользуемся действием групповых реагентов (табл. 2), таких как  $\text{Zn}_{\text{мет}}$  и водный раствор  $\text{NH}_3$ . В аммиачной среде мешающие ионы образуют соответствующие аммиакаты, что приводит к снижению величины их окислительно-восстановительного потенциала и облегчает процесс восстановления этих ионов металлическим цинком. Кроме того, аммиак, создавая в растворе щелочную среду, будет осаждать также ионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и некоторые другие (схема), если последние присутствуют в пробе.

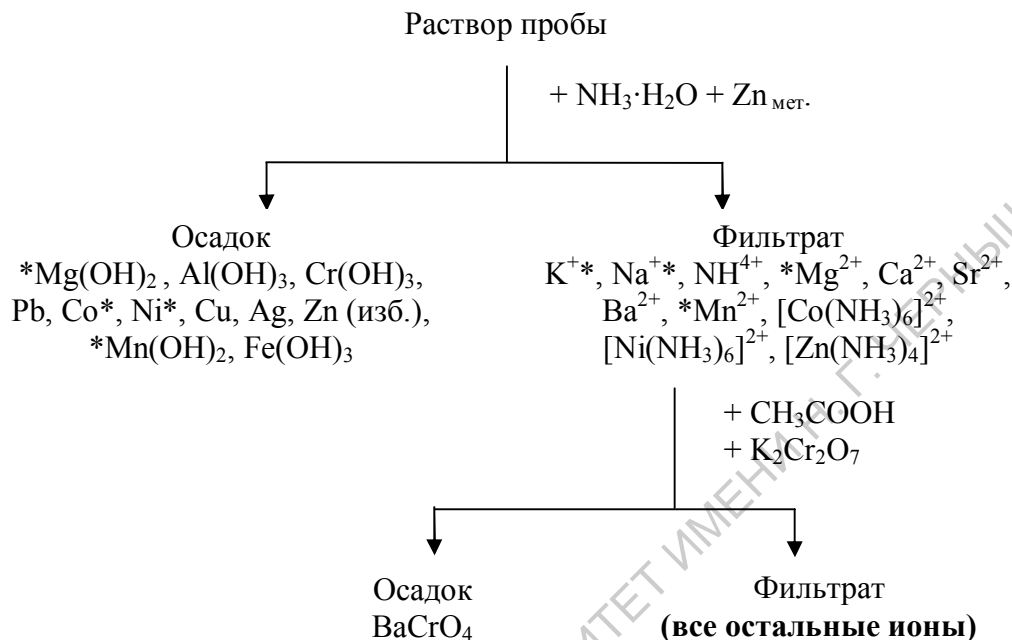
После осаждения указанных соединений в фильтрате останутся, наряду с ионом  $\text{Ba}^{2+}$  такие компоненты, которые не будут оказывать мешающего действия на его характерную

<sup>6</sup> Их вводят в строго определенном порядке, в избытке по отношению к осаждаемым ионам. После отделения осадков (центрифугирование, фильтрование и т. п.) необходимо проверить полноту осаждения соответствующей группы. Для этого к полученному раствору добавляют новые порции осадителя и наблюдают, не появится ли осадок.

<sup>7</sup> Обычно осаждение иона  $X$  считают полным, если  $[X] < 10^{-6}$  М. Если это условие не выполняется,  $X$  окажется не только в осадке (вместе с другими ионами своей группы), но и в растворе вместе с ионами других групп. Это приведет к ошибкам в ходе качественного анализа других групп.

реакцию с хроматом (дихроматом). Поэтому, подкислив фильтрат уксусной кислотой (условие для протекания этой реакции по pH) и добавив раствор, например  $K_2Cr_2O_7$ , можно получить ожидаемый аналитический сигнал – осадок желтого цвета  $BaCrO_4$ .

### Схема дробного обнаружения $Ba^{2+}$



\* Частично.

**Пример 2.** Предельное разбавление катионов  $Co^{2+}$  в растворе составляет 100 000 мл/г. Минимальный объем раствора, необходимый для открытия кобальта капельной реакцией с роданидом калия составляет 0,01 мл. Вычислите открываемый минимум.

Р е ш е н и е.

$$m = \frac{V_{мин} \cdot 10^6}{V_{пред}} ; \quad m = \frac{0,01 \cdot 10^6}{100000} = 0,1 \text{ мкг.}$$

Ответ:  $m = 0,1$  мкг.

**Пример 3.** Предельное разбавление катионов  $Na^+$  в растворе составляет 200 000 мл/г. Открываемый минимум составляет 0,01 мкг. Вычислите минимальный объем раствора, необходимый для открытия натрия капельной реакцией.

Р е ш е н и е.

$$V_{мин} = \frac{m \cdot V_{пред}}{10^6} ; \quad V_{мин} = \frac{0,01 \cdot 200000}{10^6} = 0,002 \text{ (мл).}$$

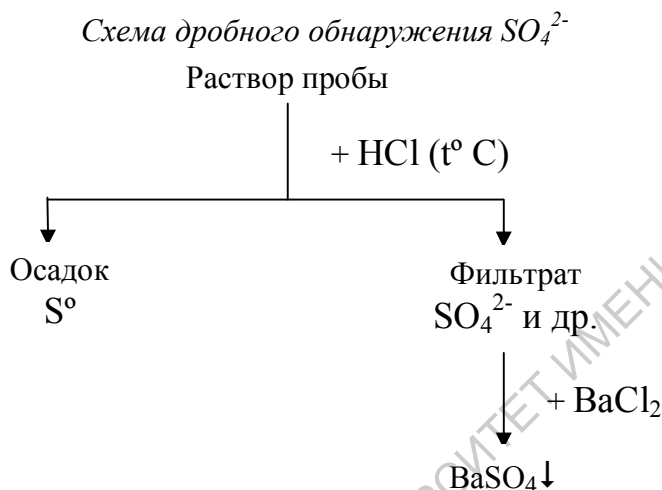
Ответ:  $V_{мин} = 0,002$  мл.

**Пример 4.** Составить схему дробного обнаружения  $SO_4^{2-}$  в растворе.



### Р е ш е н и е.

В основу дробного обнаружения иона  $\text{SO}_4^{2-}$  может быть положена его характерная реакция с катионом  $\text{Ba}^{2+}$  (образуется белый кристаллический осадок  $\text{BaSO}_4$ ). Мешающим анионом в этой реакции является  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  [Р.К. Чернова, Е.Г. Кулапина, Т.Ю. Русанова, С.Ю. Доронин. Практикум по аналитической химии. Саратов: изд-во СГУ, 2015. 123 с.]. Для устранения его мешающего действия раствор пробы подкисляют соляной кислотой и нагревают смесь. В присутствии  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -аниона в осадок выпадет коллоидная сера. В фильтрате, действием раствора хлорида бария, обнаруживают сульфат-ион, который дает нерастворимый в минеральных кислотах осадок  $\text{BaSO}_4$ .



### **Контрольные вопросы:**

1. Дайте определение качественного анализа.
2. Какие методы качественного анализа вам известны?
3. Какие задачи решает качественный анализ?
4. Дайте определения и приведите соответствующие формулы для нахождения открываемого минимума, предела обнаружения, предельного разбавления качественного определения иона.
5. Какие реакции называют аналитическими? Приведите примеры аналитических реагентов. Как их классифицируют?
6. Что понимают под селективностью аналитической реакции?
7. Как можно повысить селективность аналитической реакции?
8. В чем суть дробного и систематического ход анализа катионов?
9. Общие и характерные реакции определения катионов.
10. Общие и характерные реакции определения анионов.
11. Что такое аналит, аналитический реагент?

**Лекция №3. Количественный химический анализ.  
Способы выражения концентрации растворов.  
Аналитическая служба.**

*План лекции*

1. Виды количественного химического анализа.
2. Способы выражения содержания компонентов в объектах анализа. Единицы СИ в анализе.
3. Способы выражения концентрации.
4. Аналитическая служба.
5. Приборное обеспечение химического анализа.
6. Методики анализа и требования к ним.

*Примеры решения задач. Контрольные вопросы.*

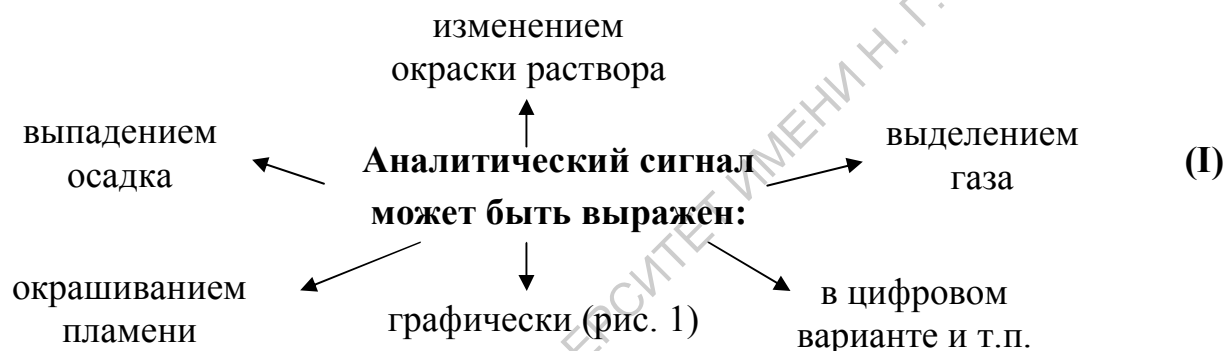
## 1. Виды количественного химического анализа

С помощью количественного анализа определяют содержание компонента (аналита) в пробе. В основе количественного анализа лежит получение и точное измерение величины аналитического сигнала (АС).

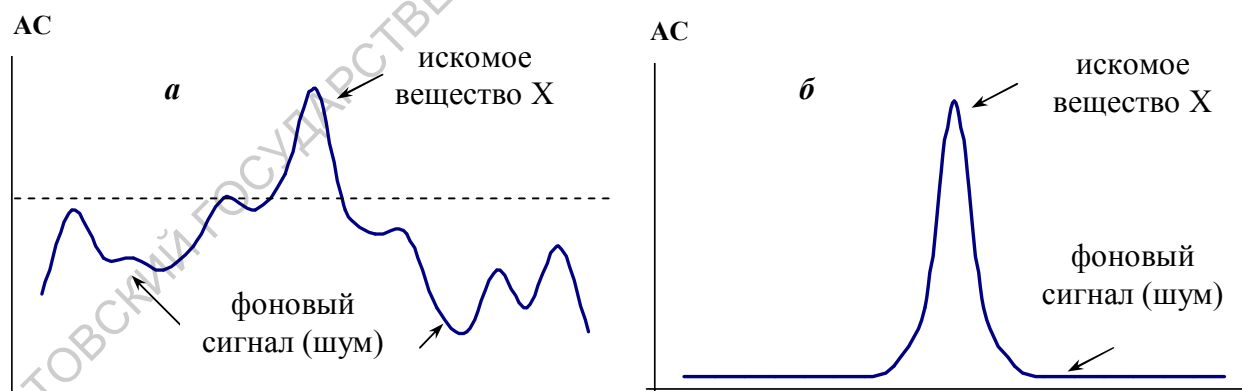
**Аналитический сигнал** – это отклик искомого компонента на определенное воздействие.

Аналитический сигнал ( $y$ ) связан с концентрацией искомого компонента ( $c$ ) зависимостью  $y = f(c)$ .

Эта зависимость может быть найдена опытным или расчетным путем и представлена в виде формул, таблиц, графиков (схема I).



На рис. 1 представлен аналитический сигнал искомого компонента в пробе (а) на фоне, обусловленном помехами прибора и влиянием мешающих компонентов (реальная ситуация) и (б) – в отсутствие фона (идеальный случай).



**Рис. 1.** Схематическое изображение аналитического сигнала на фоне шума (а) и в отсутствие (б) шума.

В зависимости от поставленных задач, объектов и методов различают несколько видов количественного анализа (схема II).

## Классификация видов анализа в зависимости от:

| <b>I. Масштаба работы</b> |  |
|---------------------------|--|
| Основные компоненты       | 100 – 1%                                 |
| Примеси                   | 1 – 0,1%                                 |
| Следы                     | < 0,01%                                  |
| Микроследы                | $10^{-4}$ - $10^{-7}$ млн <sup>-1</sup>  |
| Наноследы                 | $10^{-7}$ - $10^{-10}$ млн <sup>-1</sup> |

| <b>II. Времени анализа</b>  |
|---|
| <b><u>Арбитражный</u></b> (констатирующий) – важна точность. Продолжительность и стоимость анализа не имеют значения. |
| <b><u>Экспресс</u></b> – анализ упрощенный, быстрый, дешевый.   |
| <b><u>Рутинный</u></b> – типичен для испытательных лабораторий, промежуточный между арбитражным и экспресс-анализом   |

| <b>III. Техники анализа</b>   |
|---|
| <b><u>Валовый</u></b> – определяют усредненное содержание аналита во всем исследуемом материале   |
| <b><u>Локальный</u></b> – определяют распределение элемента (соединения) по поверхности исследуемого материала, также от поверхности – вглубь (пример – содержание кальция в эмали зубов) |
| <b><u>Деструктивный</u></b> – с разрушением пробы   |
| <b><u>Не деструктивный</u></b> – без разрушения пробы   |
| <b><u>Контактный</u></b> – непосредственно работа с образцом  |
| <b><u>Дистанционный</u></b> – анализ на расстоянии  |
| <b><u>Дискретный</u></b> – время от времени (эпизодический)   |
| <b><u>Непрерывный</u></b> – постоянно   |

| <b>IV. Места проведения</b>   |
|---|
| <b><u>Лабораторный анализ</u></b>   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• контрольно-аналитические (испытательные)</li> <li>• научно-исследовательские</li> <li>• учебные</li> </ul> |
| <b><u>Внелабораторный анализ</u></b>  |
| «на месте» (в цехах заводов, полевых условиях, на местах происшествий и др.). Используются тест-средства, мобильные передвижные лаборатории         |
| <b><u>Производственный анализ</u></b>   |

| <b>V. Природы анализируемых частиц<sup>1</sup></b>   |
|--|
| <b><u>Изотопный</u></b> – определение изотопов ( <sup>137</sup> Cs, <sup>90</sup> Sr, <sup>235</sup> U)  |
| <b><u>Элементный</u></b> (атомно-ионный) – идентификация, количественное определение элемента, не зависимо от степени окисления или нахождения в составе молекулы  |
| <b><u>Структурно-групповой</u></b> (функциональный) – промежуточный между элементным и молекулярным (определение функциональных групп органических соединений –COOH, -OH, -NH <sub>2</sub> и др.), т.е. спиртов, суммы непредельных углеводородов, суммы РЗЭ и др.   |
| <b><u>Молекулярный</u></b> – обнаружение и определение (состав и структура) молекул химических соединений (ацетон в выдыхаемом воздухе, бензол в бензине, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> и др. в воздухе)   |
| <b><u>Вещественный</u></b> – формы нахождения аналитов в пробе и содержание этих форм, т.е. определение разных форм элемента (атомы, ионы элемента в определенной степени окисления или в соединении заданного состава: Cr(III), Hg в составе комплексных соединений, Cu в виде CuO или CuS. Имеет много общего с молекулярным и фазовым анализом. |
| <b><u>Фазовый</u></b> – анализ включений в неоднородном объекте (CuS и CuO в минерале), отдельные фазы или элементы в составе данной фазы (графит в стали, кварц в граните)  |

<sup>1</sup> Основное внимание в настоящем курсе лекций уделено элементному и молекулярному видам анализа

**Количественный химический анализ** основан на **измерении** величины аналитического сигнала.

**Измерение** – совокупность действий, выполняемых для определения содержания компонента (аналита) в исследуемом образце.

Проблемам **измерения** посвящена наука **метрология**.

**Метрология** – наука об измерениях, методах и средствах обеспечения, их единства и требуемой точности.

## 2. Способы выражения содержания компонентов в объектах анализа.

### Единицы СИ в анализе.

При количественном химическом анализе определяют содержание компонентов в исследуемом образце. При этом содержание компонентов (аналитов) может быть выражено различными способами (схема III).



Масса и количество вещества входят в 7 основных единиц Международной системы единиц СИ<sup>2</sup> (табл. 1).

**Моль** – чисто расчетная величина, относится к тому же ряду, что и понятия «тысяча», «миллион», «миллиард» и т.д.

Если макрообъекты легко посчитать поштучно, то микрообъекты (атомы, молекулы и т.д.) пересчитать, как правило, невозможно. Поэтому была введена единица количества вещества – моль.

**Моль** – количество вещества, которое содержит столько условных частиц<sup>3</sup> (структурных элементов), сколько атомов содержится в 0,012 кг C<sup>12</sup>, т.е.  $6,02 \cdot 10^{23}$ .

$n(\text{H}^+) = 1,0 \cdot 10^{-6}$  моль означает  $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-6} = 6,02 \cdot 10^{17}$  протонов.

Эталона моля не существует!

<sup>2</sup> System International (SI, СИ). В 1875 г. подписана Международная метрическая конвенция, в 1960 г. разработана и установлена Международная система единиц СИ.

<sup>3</sup> **Условная частица** (формульная единица, структурный элемент) – молекула, ион, электрон, функциональная группа, часть молекулы, радикал и т.п., т.е. это любая дискретная материальная частица (в том числе это может быть и макрообъект). Одни условные частицы существуют реально (H<sub>2</sub>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>), другие условно (1/2 молекулы, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и т.п.).

Таблица 1. Основные единицы СИ (System international)

| № | Физическая величина           | Название единицы, обозначение                | Принимается за единицу   |
|---|-------------------------------|--|--|
| 1 | Длина                         | <i>метр,</i><br><i>м</i>                     | длина пути, который проходит свет в вакууме за $1/299792458$ долю секунды  |
| 2 | <b>Масса</b>                  | <b><i>килограмм,</i></b><br><b><i>кг</i></b> | <b>масса международного прототипа килограмма</b>   |
| 3 | Время                         | <i>секунда,</i><br><i>с</i>                  | продолжительность 9192631770 периодов излучения, соответствующего переходу между двумя сверхтонкими уровнями основного состояния атома цезия-133, не возмущенного внешними полями  |
| 4 | Сила электрического тока      | <i>ампер,</i><br><i>А</i>                    | сила неизменяющегося тока, который при прохождении по двум параллельным проводникам бесконечной длины и ничтожно малого кругового сечения, расположенным на расстоянии 1 метр один от другого в вакууме, создал бы между этими проводниками силу, равную $2 \times 10^{-7}$ Н на каждый метр длины |
| 5 | Термодинамическая температура | <i>Кельвин,</i><br><i>К</i>                  | $1/273,16$ часть термодинамической температуры тройной точки воды  |
| 6 | <b>Количество вещества</b>    | <b><i>моль,</i></b><br><b><i>моль</i></b>    | <b>количество вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько атомов содержится в нуклиде углерода-12 массой 0,012 кг</b>   |
| 7 | Сила света                    | <i>кандела,</i><br><i>кд</i>                 | сила света в заданном направлении источника, испускающего монохроматическое излучение частотой 540,1012 Гц, энергетическая сила света которого в этом направлении составляет $1/683$ Вт/ср   |

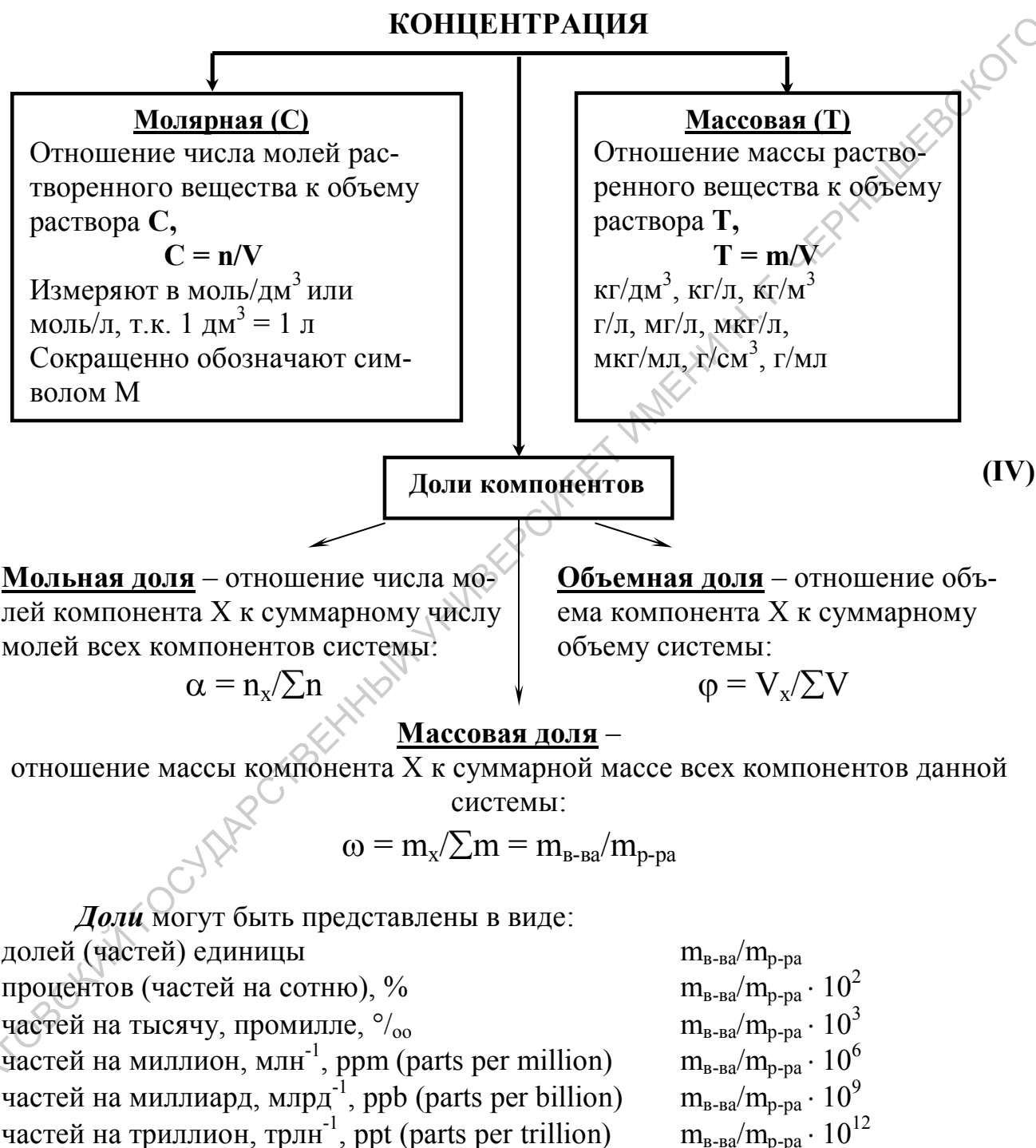
Масса 1 моль вещества называется **молярной массой**, она обозначается символом  $M$  и измеряется в г/моль.

Численно молярная масса вещества равна его относительной молекулярной массе  $M_r$  – безразмерной величине, которую легко вычислить по химической формуле и таблице атомных единиц массы.

Например:  $M_r(\text{KOH}) = 56,10$  а.е.м.,  $M(\text{KOH}) = 56,10$  г/моль.

### 3. Способы выражения концентрации

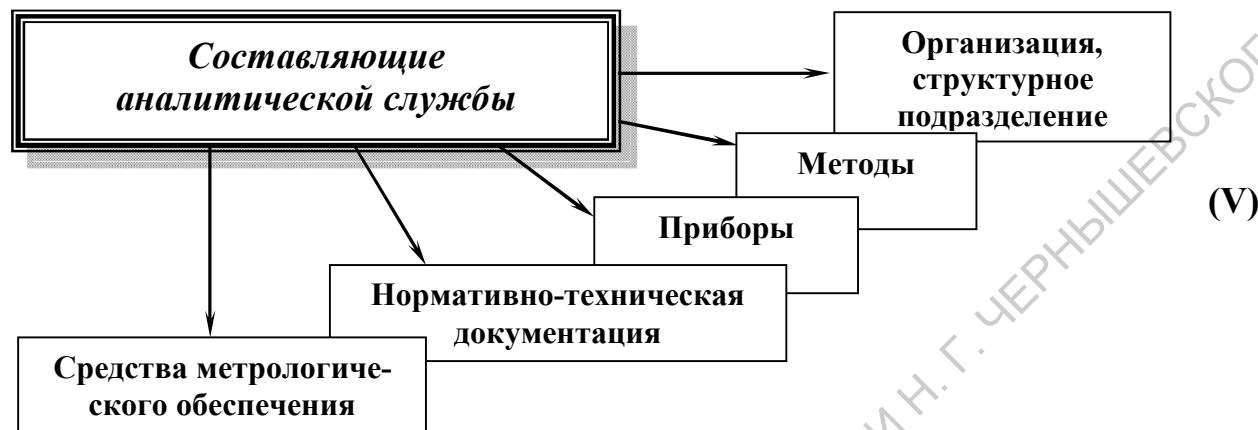
**Концентрация** – количество (масса) компонента в единице объема (массы) системы (раствора<sup>4</sup>, сплава, смеси).



<sup>4</sup> **Растворы** – гомогенные системы, состоящие из двух и более компонентов, состав которых в определенных пределах может непрерывно изменяться. Могут быть газообразные, жидкие и твердые. От механических смесей растворы отличаются однородностью и возрастанием энтропии системы при смешении компонентов. Преобладающий компонент называют растворителем, остальные компоненты – растворенными веществами.

#### 4. Аналитическая служба

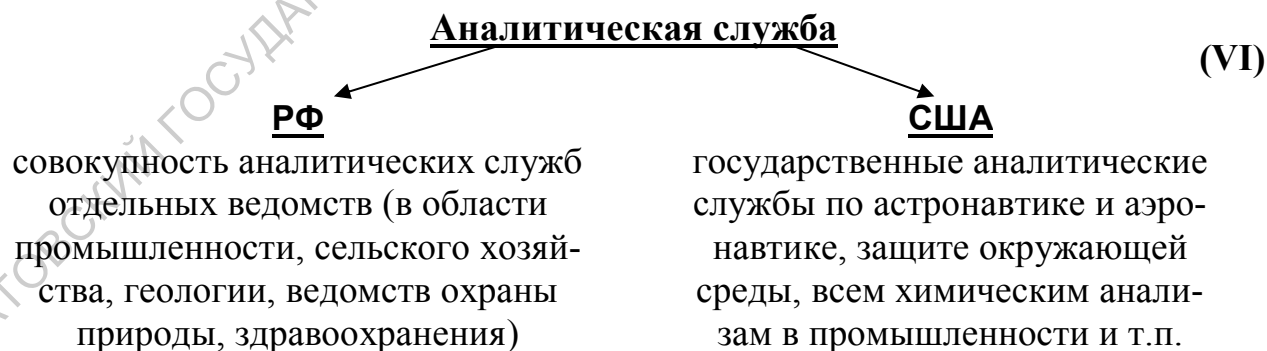
Мы рассмотрели две составляющие аналитической химии: аналитическую химию как науку и химический анализ. Перейдем к рассмотрению третьей составляющей – аналитической службы (схема V).



**Аналитическая служба** – информационно-измерительная система, действующая с целью получения данных о *химическом составе*, необходимых для материального производства, рационального использования природных ресурсов, охраны окружающей среды, здравоохранения, науки.

Аналитическая служба – это по сути сервисная система, обеспечивающая конкретный анализ определенных объектов.

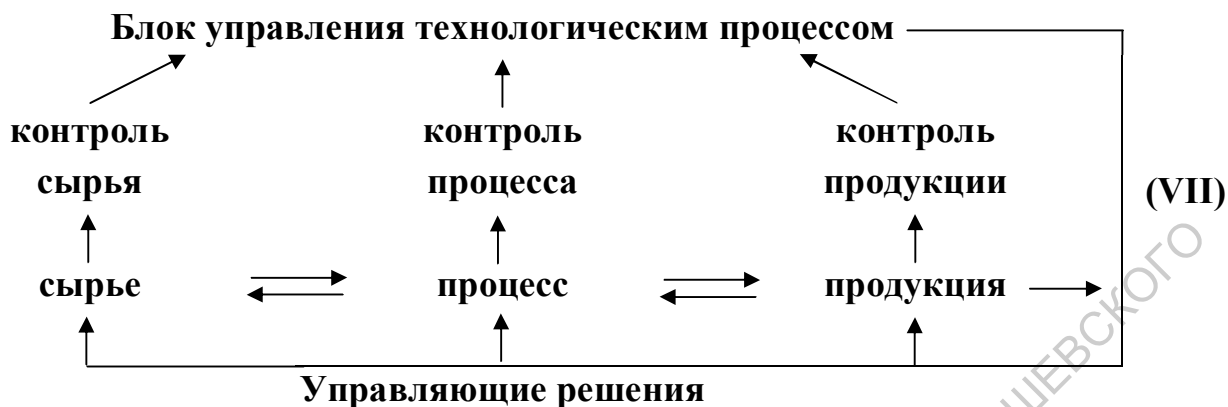
Аналитическая служба представлена по-разному в нашей стране и за рубежом (схема VI).



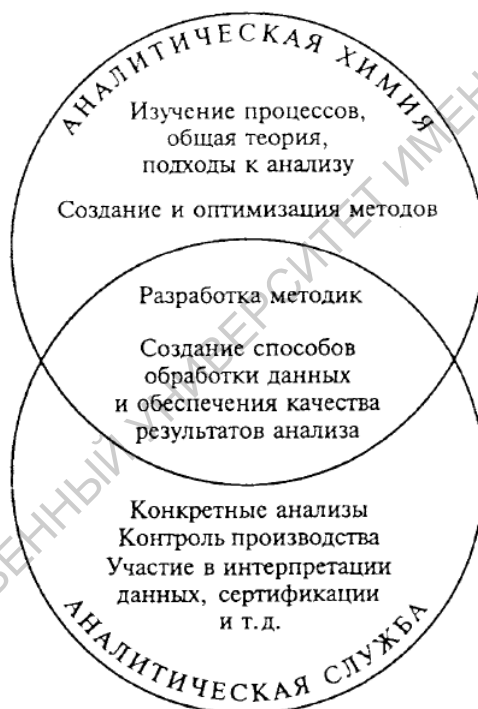
Наука аналитическая химия обеспечивает эти службы идеями, методами, приборами, реактивами, способами обработки результатов и т.д.

Аналитическая служба на производстве способствует выработке управляющих решений с учетом данных химического анализа (схема VII).





Аналитическая химия связана с аналитической службой, как это показано на рис 2.



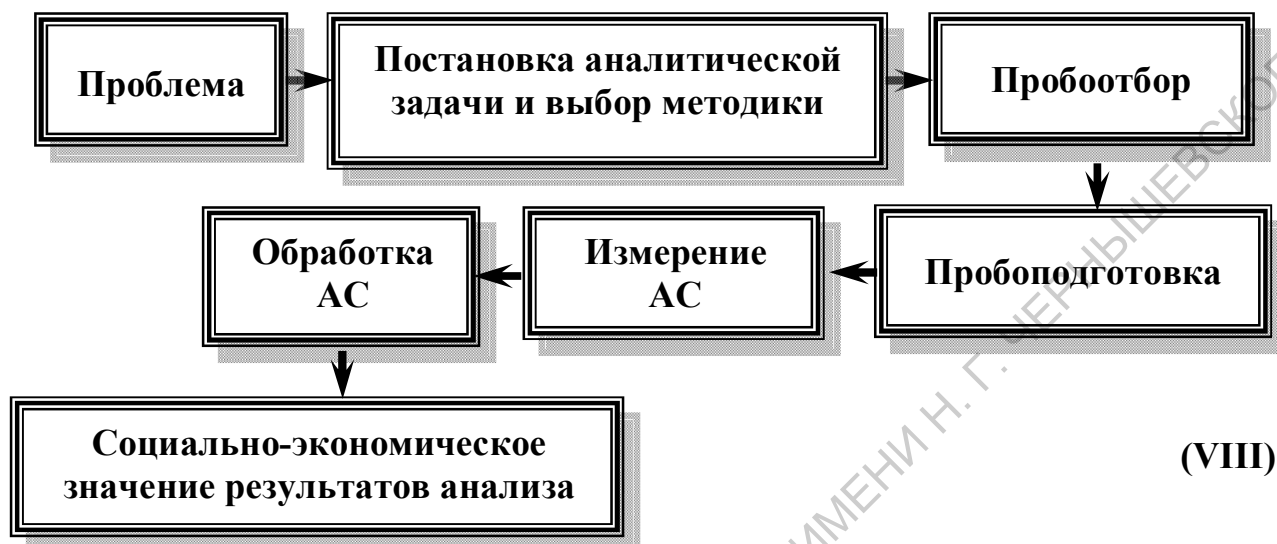
**Рис. 2.** Соотношение между аналитической химией и аналитической службой.

### *Аналитический цикл*

В процессе профессиональной деятельности людей возникают *различные проблемы*, как то:

- постановка диагноза больного (врач)
- выяснение причин брака в ходе производства (технолог)
- определение подлинности музейного экспоната (историк)
- причина отравления человека (токсиколог) и др.

Эти и любые другие проблемы всегда связаны с решением аналитических задач. Поэтому *аналитический цикл* начинается с постановки общей проблемы и затем уже с постановки аналитической задачи, как указано на блок-схеме VIII.



Все блоки этого аналитического цикла взаимосвязаны и имеют принципиальное значение для получения достоверного конечного результата.

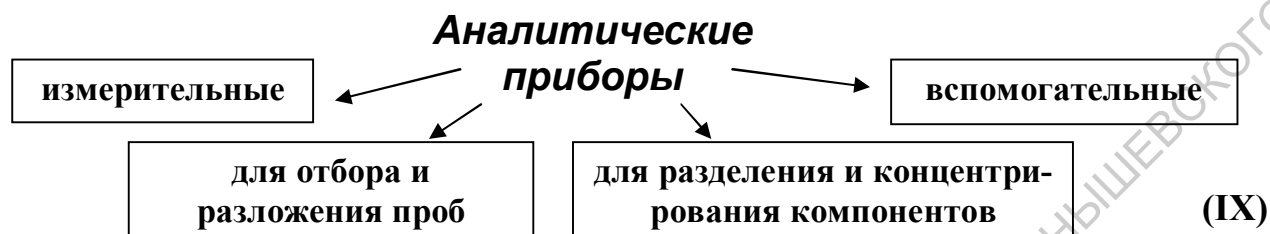
Проблема и объект анализа также взаимосвязаны и определяют выбор метода анализа (рис. 3).



Рис. 3. Соотношение между проблемой, объектом и методом анализа.

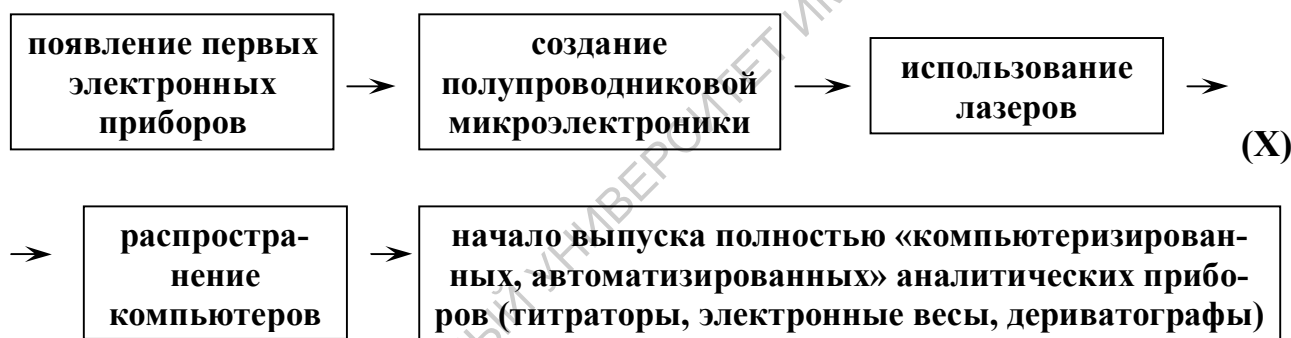
## 5. Приборное обеспечение химического анализа

Проведение химического анализа неразрывно связано с использованием различных приспособлений – приборов, инструментов, установок и др. Даже появился термин – инструментальные методы анализа, т.е. анализа с использованием приборов. В анализе приборы применяют разные (схема IX).



В XX веке для обеспечения методик анализа сложилась особая отрасль промышленности и инженерной науки – *аналитическое приборостроение*.

Основные вехи развития этой отрасли, общие для разных методов анализа, представлены на схеме X.



Большое значение имело также *создание* новых способов измерения и обработки сигналов (хеометрических алгоритмов).

Производители аналитических приборов – десятки фирм: «Varian», «Beckman Coulter» - США (рис. 4), «Shimadzu», «Hitachi» - Япония, «Philips» - Голландия, «Carl Zeiss», «Siemens» - Германия, «Mettler» - Швейцария и многие другие.

В нашей стране фирмы-производители приборов «Спектрон», «Люмэкс», «Буревестник» (С.-Петербург); «Кортэк», «Химавтоматика» (Москва) и др.

В последней трети XX века наблюдаются тенденции гибридизации приборов (разделение и определение в хроматографии), объединения в одном устройстве пробоподготовки и определения (проточно-инжекционный анализ), их миниатюризации, создания устройств для анализа вне лаборатории (второе поколение приборов, рис. 5). Третье поколение – микроприборы – приборы на *микрочипах*, размер которых составляет несколько см<sup>2</sup>.



**Рис. 4.** Фото А. Бекмана, изобретателя-конструктора первого рН-метра и первого серийного спектрофотометра (годы жизни 1900 – 2004 гг.).



а)



б)



**Рис. 5.** Приборная база XVII века (а) и XXI столетия (б).

## 6. Методики анализа и требования к ним

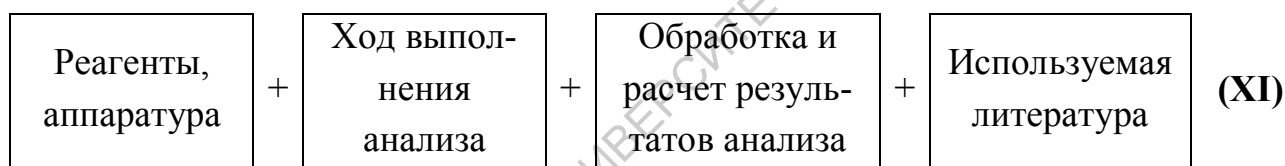
Ранее указывалось, что метод и методика не одно и то же. Так, если метод ассоциируется с *принципом* анализа, то методика – с *алгоритмом*.

**Методика анализа** – подробное описание правил и операций определения состава конкретного объекта с использованием выбранных *методов*

Известны сотни методик, разработанные для разных объектов, целей, разными методами.

Методики разрабатываются специалистами, проходят проверку, метрологическую аттестацию, официально регистрируются и утверждаются Госстандартом или его службами.

**Типовая структура методик.** Каждая методика имеет название, в котором указывается: метод, объект определения и аналит. Например: «Методика спектрофотометрического определения нефтепродуктов в сточных водах». Построение методик представлено на схеме XI.



При выборе оптимальной методики анализа (а их можно найти в литературе множество) целесообразно учитывать ряд практических требований:

1. Точность – главное требование. Оно означает, что относительная или абсолютная погрешность анализа не должна превышать заданного предельного значения. Точность требуется разная и на это, прежде всего, надо обращать внимание. Не стоит добиваться высокой точности (это дорого), если она не требуется.

2. Чувствительность (НГОС, предел обнаружения).

3. Селективность (какие компоненты пробы мешают определению и как их устраняют).

4. Экспрессность (продолжительность анализа одной пробы от пробоотбора до конечного результата).

5. Стоимость. В промышленности стоимость аналитического контроля обычно не превышает 1% стоимости продукции.

Другие требования к методикам анализа касаются безопасности, устойчивости результатов к случайным колебаниям условий и др.

Для наиболее распространенных и часто выполняемых анализов методики изложены в специальных нормативных документах, например, в государст-

венных стандартах (ГОСТах), в которых описаны типовые приборы, общеизвестные способы расчета, типичные приемы анализа. ГОСТы обновляются с периодичностью в 5-10 лет. В ряде случаев методики приходится разрабатывать дополнительно и метрологически аттестовывать.

### **Примеры решения задач**

**Пример 1.** Рассчитать молярность и массовую концентрацию (г/мл) раствора  $\text{KMnO}_4$ , если навеску химически чистого препарата перманганата калия массой 1,5803 г растворили в воде в мерной колбе на 1000 мл (для использования в качестве титранта в кислой среде).

**Решение:**

Молярность раствора  $C = n/V$ , где  $n = m/M$ ,  
молярная масса  $\text{KMnO}_4 = 158,03$  г/моль, тогда  
 $C = 1,5803 \text{ г} / 158,03 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л} = 0,01$  моль/л.  
Массовая концентрация раствора  $T = m/V$ ,  
 $T = 1,5803 \text{ г} / 1000 \text{ мл} = 0,0015803$  г/мл.

**Пример 2.** Рассчитать массу навески  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  для приготовления 100 мл 0,1М раствора.

**Решение:**

$m = C \cdot M \cdot V = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 53,00 \text{ г/моль} \cdot 0,100 \text{ л} = 0,5300 \text{ г}$ .

**Пример 3.** Массовая доля серной кислоты в растворе 15,00%. Найти молярную концентрацию раствора серной кислоты;  $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,103$  г/мл.

**Решение:**

Вычислим массу серной кислоты в 1000,0 мл раствора или, с учетом плотности, в  $1000,0 \cdot 1,103 = 1103$  г раствора:

в 100 г раствора содержится 15,00 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
в 1103 г раствора -  $x$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Решая пропорцию, находим:

$x = 1103 \cdot 15,00 / 100 = 165,5$  г. (в 1 л раствора)

Молярная масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равна 98,08 г/моль.

Следовательно, молярная концентрация  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 165,5 \text{ г/л} / 98,08 \text{ г/моль} = 1,69$  моль/л.

### **Контрольные вопросы:**

1. Что такое «аналитический сигнал»? Как он может быть выражен в количественном химическом анализе?
2. По каким признакам можно классифицировать виды химического анализа?
3. Как вы понимаете термины «экспресс-анализ», «локальный анализ», «элементный анализ», «вещественный анализ»?
4. Что такое «измерение», какую роль оно выполняет в химическом анализе?
5. Как может быть выражено содержание вещества в пробе?

6. Назовите основные единицы СИ. Какие из них используются в химическом анализе?
7. Почему возникла необходимость введения новой единицы измерения СИ «моль»?
8. Что означает постоянная Авогадро? Как вы понимаете выражение «моль ионов натрия», «моль гидроксида натрия», «моль яблок»?
9. Как вычислить молярную массу вещества?
10. Что такое концентрация? Какие способы выражения концентрации вы знаете?
11. В каких случаях удобно использовать такие единицы измерения концентрации как ppm, ppb, ppt?
12. Дайте понятие «аналитической службы», назовите ее составляющие, ее роль на производстве.
13. Назовите этапы аналитического цикла.
14. От чего зависит выбор метода анализа?
15. Какие приборы используются в химическом анализе? Как изменилась приборная база химического анализа за несколько веков, за последние десятилетия?
16. Что такое «методика», какова ее структура, требования к ней?

**Лекция №4. Погрешности анализа.  
Статистическая обработка и правила округления  
результатов анализа.**

*План лекции*

1. Значащие цифры и правила округления.
2. Погрешности анализа.
3. Промахи в серии результатов измерений и способы их выявления (Q-критерий).
4. Статистическая обработка результатов измерений (оценка случайной погрешности).
5. Сравнение результатов двух серий измерений (F- и t-критерии).

*Примеры решения задач. Контрольные вопросы.*



## 1. Значащие цифры и правила округления

Измеряя какую-либо величину, экспериментатор получает набор цифр. Сколько же цифр надо оставить в числе, чтобы оно имело физический смысл? Принято результаты экспериментов и расчетов выражать только *значащими цифрами*.

**Значащие цифры** – это все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных, т.е. все результаты следует округлять до первой недостоверной цифры.

Для оценки недостоверности результатов аналитических определений необходимо учитывать реальные возможности используемого метода или методики. В качестве статистических критериев может служить, например, *стандартное отклонение* или *доверительный интервал*. В случае отсутствия таких сведений, недостоверность принимают равной  $\pm 1$  в последней значащей цифре.

**Пример 1.** Рассмотрим следующие величины: 1537; 153,7; 15,37; 1,537. Все они содержат по 4 значащие цифры. И все следующие величины – 0,001075; 0,01075; 1,075; 10,75;  $1,075 \cdot 10^{-3}$  и  $10,72 \cdot 10^{-2}$  – тоже содержат 4 значащие цифры.

**Нуль** в числах может быть *значимым* и *незначимым*.

- Нули, стоящие в начале числа, всегда *незначимы* и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби.

Например, число 0,005 содержит лишь одну значащую цифру.

- Нули, стоящие между цифрами, всегда *значимы*.

Например, в числе 0,306 три значащие цифры.

- Нули в конце числа могут быть *значимы* или *незначимы*.

- Нули, стоящие после запятой в десятичной дроби, считаются *значимыми*.

Например, в числе 4000,0 пять значащих цифр.

- Нули в конце целого числа могут означать значащую цифру, а могут просто указывать порядок величины.

Например, в числе 500 значащих цифр может быть: одна (5), две (5 и 0), три (5, 0 и 0). Чтобы избежать неопределенности, рекомендуется в таких случаях представить число в нормальном виде, т.е. в виде произведения числа, содержащего только значащие цифры, на  $n \cdot 10^n$ . Например, если в числе 500 одна значащая цифра, его следует изобразить как  $5 \cdot 10^2$ , если две значащие цифры –  $5,0 \cdot 10^2$ , если три значащие цифры –  $5,00 \cdot 10^2$ .

**Пример 2.** Представить в нормальном виде объем колбы вместимостью 2000 мл, если точность определения объема 10 мл.

### Решение:

Погрешность измерения содержится в третьей цифре числа, поэтому последний нуль незначим. Число значащих цифр равно трем, следовательно, в нормальном виде объем колбы следует записать следующим образом:  $2,00 \cdot 10^3$  мл или 2,00 л.

При округлении результатов, если за первой недостоверной цифрой следует цифра 5, округление проводят в сторону ближайшего четного числа. Например, число 10,245 следует округлить до 10,24, а число 10,255 – до 10,26. Рекомендуется округлять конечный результат после выполнения всех арифметических действий.

### *Сложение и вычитание.*

Значимость суммы или разности определяется значимостью числа с наименьшим числом десятичных знаков.

Например, при сложении чисел 28,3; 5 и 0,46 значимость определяется недостоверностью числа 5 и, следовательно, сумму чисел 33,76 следует округлить до 34.

Числа, содержащие степени, преобразуют, приводя показатели степеней слагаемых к наибольшему. Например, при сложении чисел  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $6,00 \cdot 10^{-2}$  и  $2,5 \cdot 10^{-3}$  их надо представить следующим образом:  $0,02 \cdot 10^{-2}$ ,  $6,00 \cdot 10^{-2}$ ,  $0,25 \cdot 10^{-2}$ . Используя правило значимости суммы чисел, получаем  $6,27 \cdot 10^{-2}$ .

**Пример 3.** Какова концентрация хлорид-ионов в растворе, полученном при сливании равных объемов растворов, содержащих  $2 \cdot 10^{-5}$  М хлорида натрия,  $0,33 \cdot 10^{-4}$  М хлорида калия и  $5,0 \cdot 10^{-6}$  М соляной кислоты?

### Решение:

Сначала преобразуем числа так, чтобы уравнивать показатели степеней, приводя их к наибольшему:

$$2 \cdot 10^{-5} = 0,2 \cdot 10^{-4},$$

$$0,33 \cdot 10^{-4} = 0,33 \cdot 10^{-4},$$

$$5,0 \cdot 10^{-6} = 0,050 \cdot 10^{-4}.$$

Складываем числа  $0,2 \cdot 10^{-4} + 0,33 \cdot 10^{-4} + 0,050 \cdot 10^{-4} = 0,580 \cdot 10^{-4}$ .

Число значащих цифр суммы должно определяться количеством их в числе  $0,2 \cdot 10^{-4}$ , имеющем наименьшее число значащих десятичных знаков. Поэтому округляем полученную сумму до первой цифры после запятой, т.е. до  $0,6 \cdot 10^{-4}$ . В конечном объеме концентрация хлорид-ионов составляет

$$0,6 \cdot 10^{-4} / 3 = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

**Умножение и деление.** Для оценки значимости произведения (или частного) обычно пользуются следующим правилом:

Значимость произведения (или частного) определяется значимостью множителя (делимого или делителя) с наименьшим числом значащих цифр.

Например, перемножение чисел 2,7 и 3,45 дает произведение, содержащее две значащие цифры – 9,3.

**Пример 4.** При определении меди в сплаве иодометрическим методом на титрование аликвотной части 10,00 мл раствора, полученного растворением навески 0,2000 г в объеме 100,0 мл, израсходовано 8,53 мл 0,0100 М раствора тиосульфата натрия. Вычислите содержание меди в сплаве. Молярная масса (Cu) 63,54 г/моль.

Р е ш е н и е:

Содержание меди рассчитывают по формуле:

$$\omega(\text{Cu}), \% = \frac{V_T \cdot N_T \cdot M_{\text{Cu}} \cdot V_K}{V_{\text{ал}} \cdot 1000 \cdot m_{\text{н}}} 100\%$$

где  $V_T$  – объем раствора титранта (тиосульфата натрия), пошедший на титрование, мл,

$N_T$  – нормальность раствора титранта (тиосульфата натрия), моль-экв/л,

$M_{\text{Cu}}$  – молярная масса меди, г/моль,

$V_K$  – объем колбы, мл,

$V_{\text{ал}}$  – объем аликвотной части раствора, мл,

$m_{\text{н}}$  – масса навески сплава.

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{8,53 \cdot 0,0100 \cdot 63,54 \cdot 100,0}{10,00 \cdot 1000 \cdot 0,2000} 100 = 27,095\%$$

Наименьшее число значащих цифр содержится в числе 8,53, поэтому округляем результат до сотых долей процента: 27,10%.

**Пример 5.** Вычислите результат и округлите его:

$$1,76 \cdot 10^{-5} \frac{0,125}{1,25}$$

Р е ш е н и е:

Вычисления производим на калькуляторе или вручную:

$$1,76 \cdot 10^{-5} \frac{0,125}{1,25} = 1,76 \cdot 10^{-6}$$

Вычисляем относительные недостоверности<sup>1</sup>, считая абсолютные недостоверности равными  $\pm 1$  в последней значащей цифре

$$0,01 \cdot 10^{-5} : 1,76 \cdot 10^{-5} = 0,006,$$

$$0,001 : 0,125 = 0,008,$$

$$0,01 : 1,25 = 0,008.$$

Находим сумму относительных недостоверностей:

$$0,006 + 0,008 + 0,008 = 0,022.$$

<sup>1</sup> **Относительная недостоверность** равна отношению абсолютных недостоверностей к самому числу, а относительная недостоверность произведения (частного) равна сумме относительных недостоверностей сомножителей.

Абсолютная недостоверность результата равна

$$0,022 \cdot 1,76 \cdot 10^{-6} = 0,04 \cdot 10^{-6}.$$

Таким образом, недостоверность в последней цифре превышает 1 и правильнее округлить результат до  $1,8 \cdot 10^{-6}$ .

**Возведение в степень.** При возведении числа в степень относительная недостоверность результата увеличивается в число раз, равное степени. Например, при возведении в квадрат она удваивается.

**Извлечение квадратного корня.** Относительная недостоверность результата извлечения корня вдвое меньше относительной недостоверности подкоренного числа, поэтому в некоторых случаях после извлечения корня число значащих цифр увеличивается. Например,  $\sqrt{1,00} = 1,000$ , относительные недостоверности числа 1,00 и результата извлечения корня равны  $1 \cdot 10^{-2}$  и 0,005 соответственно, следовательно, неопределенность заключена в третьем знаке после запятой.

**Логарифмирование.** При логарифмировании число значащих цифр в мантиссе равно числу цифр, которое содержит нестепенной член числа. Характеристика логарифма не входит в число значащих цифр, так как они указывают лишь на порядок логарифмируемого числа.

$$\text{Например, } \lg 0,1 \cdot 10^{-2} = -3,0$$

$$\lg 0,10 \cdot 10^{-2} = -3,00$$

$$\lg 0,1 = -1,0$$

Абсолютная недостоверность логарифма примерно в 2,5 раза меньше относительной недостоверности числа под логарифмом. Например, если логарифм известен с точностью до  $1 \cdot 10^{-3}$ , относительная погрешность логарифмируемой величины не меньше чем  $2,5 \cdot 10^{-3}$ . При вычислении антилогарифмов число значащих цифр уменьшается; например,  $\text{ant } \lg 10,23 = 1,7 \cdot 10^{10}$ .

**Пример 6.** Вычислить рН  $6,3 \cdot 10^{-5}$  М раствора азотной кислоты.

Р е ш е н и е:

$$\text{pH} = -\lg 6,3 \cdot 10^{-5} = 4,2007.$$

В нестепенном члене логарифмируемого числа содержатся две значащие цифры, поэтому округляем мантиссу до двух цифр: рН = 4,20.

**Пример 7.** Рассчитать концентрацию хлорид-иона в растворе, если  $\text{pCl}^- = 5,12$ .

Р е ш е н и е:

$$C_{\text{Cl}^-} = \text{ant } \lg 5,12 = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

## 2. Погрешности анализа

При выполнении анализа на различных его этапах возникают погрешности, искажающие истинное значение определяемой величины.

**Погрешность измерений** – разность между результатом измерения величины ( $\bar{x}$ ,  $x_i$ ) и ее настоящим (действительным<sup>2</sup>) значением ( $\mu$ ).

По способу вычисления погрешности подразделяют на абсолютные и относительные.

**Абсолютную погрешность** ( $\Delta$ ) находят по формулам

$$\Delta = \bar{X} - \mu \quad \text{или} \quad \Delta = x_i - \mu,$$

где  $\bar{X}$  – среднее из измеренных значений величины,

$x_i$  – единичное измерение.

Величина  $\Delta$  выражается в тех же единицах, что и сама измеряемая величина, имеет определенный знак (+ или –). Результат анализа называют завышенным, если  $\Delta > 0$  (т.е.  $\bar{X} > \mu$ ), и заниженным, если  $\Delta < 0$  (т.е.  $\bar{X} < \mu$ ).

Измерения лучше характеризовать не абсолютной, а **относительной погрешностью**. Чтобы найти относительную погрешность ( $\varepsilon$ ) результата анализа, надо разделить абсолютную погрешность на истинное (действительное) содержание компонента в исследуемом материале,

$$\varepsilon = \left| \frac{\Delta}{\bar{x}} \right| \quad \varepsilon(\%) = \left| \frac{\Delta}{\bar{x}} \right| \cdot 100$$

Относительная погрешность может быть выражена в долях единицы или в процентах. Обычно берется по модулю.

Образцы могут иметь одинаковую абсолютную погрешность, но сильно отличающуюся – относительную. Отличие в значениях абсолютной и относительной погрешностей видно из следующего примера:

Масса одного объекта – 0,0021 г.

Масса другого объекта – 0,5432 г.

Абсолютная погрешность и в том и другом случае одинакова и составляет 0,0001 г.

$$\text{Относительная погрешность } \varepsilon_{x_1} = \frac{0,0001\text{г}}{0,021\text{г}} = 0,047 = 4,7 \cdot 10^{-2},$$

$$\varepsilon_{x_2} = \frac{0,0001\text{г}}{0,5432\text{г}} = 0,00018 = 1,8 \cdot 10^{-4}.$$

<sup>2</sup> Действительное значение измеряемой величины, полученное экспериментально при числе измерений  $n \geq 60$

Пути уменьшения абсолютной и относительной погрешностей:

1. Повышение класса точности приборов и чувствительности методов анализа (уменьшение значения абсолютной погрешности при  $x_{ист} = const$ ).
2. Увеличение массы анализируемой пробы.

### ***Случайные и систематические погрешности***

По характеру причин, их вызывающих, погрешности делят на систематические и случайные. В общей погрешности любого измерения, в том числе и в погрешности химического анализа, - обычно можно выявить эти два независимых слагаемых, две составляющих – *случайную* ( $\psi$ ) и *систематическую* ( $\theta$ ):

$$\Delta = \psi + \theta.$$

Случайные и систематические погрешности возникают по разным причинам, их по-разному оценивают и по-разному устраняют.

Хотя результат любого измерения всегда содержит обе составляющих, зачастую одна из них может быть намного меньше другой, ее называют *незначимой* и не учитывают при расчете общей погрешности. В таких случаях считают, что результат содержит погрешность только одного типа.

***Случайной погрешностью*** называют погрешность измерений (анализов), которая при повторных измерениях случайным образом меняется по величине и знаку.

Случайные погрешности возникают вследствие суммарного влияния целого ряда неконтролируемых факторов. Эти факторы обычно действуют непостоянно и разнонаправленно (одни ведут к завышенным, другие – к заниженным результатам измерений). Поэтому при повторных (параллельных) измерениях одной и той же величины по одной и той же методике получают разные результаты: то завышенные, то заниженные. Следовательно от измерения к измерению меняются и величина, и знак случайной погрешности ( $\psi$ ). Это изменение непредсказуемо, случайно; нельзя предугадать, какая именно величина  $\psi$  получится в данном измерении.

Случайные погрешности оцениваются методами математической статистики.

**Систематические погрешности** либо вызываются постоянно действующей причиной и постоянны во всех измерениях, либо меняются по определенному закону.

*Систематические погрешности* анализа могут быть разделены на три типа:

**I.** Систематические погрешности известной природы, значения которых можно учесть *a priori* путем соответствующей поправки (например, зависимость плотности и удельного объема воды от температуры, «капиллярная» поправка при измерении давления с помощью Hg-манометра и др.).

**II.** Систематические погрешности II типа: инструментальная, реактивная, методическая, эталонная и другие. Это погрешности известной природы, значения которых неизвестны, но могут быть оценены постановкой специального эксперимента. Инструментальная погрешность обнаруживается и учитывается с помощью калибровки приборов, градуировки мерной посуды, сверки гирь с эталонами и др.

Реактивная ошибка – наличие примесей (например, реактив  $H_2SO_4$  содержит 0,001% Fe. Если по ходу анализа добавляется 30 мл конц.  $H_2SO_4$ , возможное загрязнение железом составляет для пробы 0,3 мг). Для учета этой погрешности проводится «холостой» опыт (содержит все компоненты, кроме определяемого).

Методическая ошибка – например, индикаторная ошибка титриметрических методов. Эта ошибка возникает потому, что индикаторы вступают в реакцию взаимодействия с титрантом либо несколько раньше, либо позже точки эквивалентности. Поскольку взаимодействие компонента X и Ind с титрантом подчиняется законам химического равновесия, момент вступления Ind в реакцию зависит от  $K_{уст}$  соединения и исходной концентрации. Последняя лишь и может варьироваться в соответствующих пределах, изменяя погрешность.

**III** тип систематических погрешностей – причины и значения которых неизвестны экспериментатору. Их наиболее трудно выявить и исключить. Требуют дополнительных экспериментов.

Систематическую погрешность оценивают специальными методами.

Релятивизация и рандомизация погрешностей – одни из методов устранения систематической погрешности.

**Релятивизация** (от англ. relative – относительный) – прием, при котором определение проводят относительно другого объекта, а результат анализа

определяют по разности, так что систематические ошибки взаимно вычитаются.

Пример: В гравиметрическом анализе массу осадка находят по разности массы тигля с осадком и пустого тигля. Если при обоих взвешиваниях использованы одни и те же гири, их систематические погрешности будут устранены.

**Рандомизация** (от англ. random – случайно, наугад) – прием, переводящий систематические ошибки в разряд случайных. Такая возможность основана на том, что систематические погрешности единичного явления (прибора, метода, исполнителя) при рассмотрении в более широком классе однотипных явлений (серия приборов, группа методов, коллектив исполнителей) становится величиной переменной, то есть приобретает черты случайной.

Один и тот же анализ выполняется разными методами, в разных лабораториях, на разных приборах, разными аналитиками (многофакторная рандомизация) – наиболее объективная оценка содержания определяемого компонента. Так проводится аттестация стандартных образцов.

### 3. Промахи в серии результатов измерений и способы их выявления (Q-критерий)

К началу обработки систематические погрешности должны быть выявлены и устранены или переведены в разряд случайных. Перед обработкой данных с применением методом математической статистики необходимо выявить промахи и исключить их из числа рассматриваемых результатов.

Грубыми ошибками могут быть признаны такие значения, у которых абсолютное отклонение от среднего значения превышает утроенную величину стандартного отклонения отдельного результата:  $x_i - \bar{x} > 3S_x$

Более надежным методом является применение Q-критерия. Им можно пользоваться, когда имеется не более 10 ( $3 \leq n \leq 10$ ) результатов измерений.

Суть этого метода заключается в следующем.

Пусть имеется  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  результатов. Их располагают в порядке возрастания величин. Разность между наибольшим и наименьшим значениями называется *размахом варьирования R*.

Рассчитывают величину  $Q_{\text{эксп}}$ , равную отношению разности выпадающего и ближайшего к нему результата к размаху варьирования (табл. 1). Полученное значение сравнивают с критическим значением  $Q_{\text{крит}}$  при заданной доверительной вероятности (см. Приложение 2). Если  $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$ ,



выпадающий результат является промахом и его отбрасывают. Если  $Q_{\text{эксп}} \leq Q_{\text{крит}}$ , то результат не отбрасывают.

Таблица 1. Формулы для расчета  $Q$  критерия

| Сомнительный результат    | Формула расчета $Q$               |
|---------------------------|-----------------------------------|
| Наименьшее значение $X_1$ | $\frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$     |
| Наибольшее значение $X_n$ | $\frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$ |

**Пример 8.** При определении фосфора в листьях спектрофотометрическим методом были получены следующие результаты (мкг/кг): 3,4; 3,7; 3,5; 3,6; 4,2; 3,5. Следует ли исключить величину 4,2 ( $P=0,95$ )?

Р е ш е н и е:

Расположим результаты в порядке возрастания: 3,4; 3,5; 3,5; 3,6; 3,7; 4,2. Рассчитываем значение  $Q_{\text{эксп}}$  для подозрительного результата (наибольшего):

$$Q_{\text{эксп}} = (4,2 - 3,7) / (4,2 - 3,4) = 0,625$$

Поскольку  $Q_{\text{крит}} = 0,56$  (см. Приложение 2) и  $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$  ( $0,625 > 0,56$ ), то результат следует исключить.

#### 4. Статистическая обработка результатов измерений (оценка случайной погрешности)

Случайные погрешности оцениваются статистическими методами. К началу статистической обработки систематические погрешности должны быть выявлены и устранены. Перед статистической обработкой данных необходимо выявить промахи и исключить их из числа рассматриваемых результатов.

Введем некоторые понятия, принятые в математической статистике.

Результаты повторных измерений будем называть *вариантами*, а совокупность однотипных измерений, выполненных в одинаковых условиях – *конечным рядом вариант* или *выборочной совокупностью (выборкой)*:

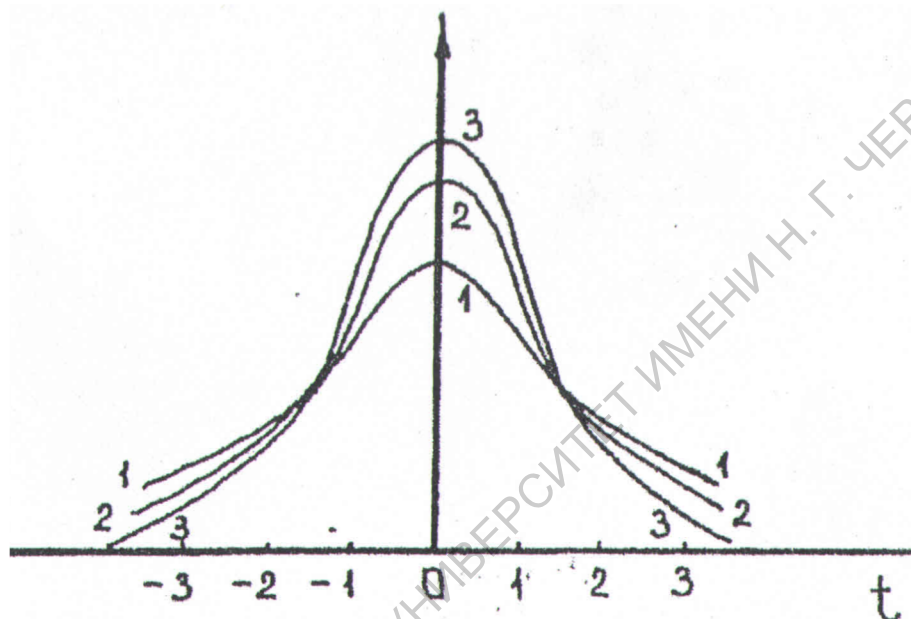
$$X_1, X_2, X_3 \dots X_n \quad \text{– конечный ряд из } n \text{ вариант.}$$

Термин «выборка» используется, поскольку аналитики рассматривают полученные варианты как случайно выбранные из генеральной совокупности всех возможных результатов анализа.

Генетическая совокупность, охватывающая все мыслимые результаты от


$-\infty$  до  $+\infty$  считается *генеральной совокупностью*. Обычно при  $n > 20$  можно считать, что имеем дело с генеральной совокупностью.

Гауссом было установлено, что распределение случайных величин, отражающих самые разнообразные явления случайного характера, в том числе и случайные погрешности анализа, подчиняются «нормальному» закону распределения. Для конечного ряда вариант Стьюдентом (табл. 2) было получено  $t$ -распределение и введена поправка в виде коэффициента Стьюдента  $t_p$  (рис. 1).



**Рис. 1.** Графическое представление распределения Стьюдента: 1 – при  $n = 5$ ; 2 – при  $n = 10$ ; 3 – при  $n = \infty$  (кривая Гаусса) [В.И. Вершинин, Н.В. Перцев. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. Омск: изд-во ОмГУ, 2005 г.].

**Таблица 2. Уильям Сили ГОССЕТ (псевдоним Стьюдент)**

|   |   |
|---|---|
| <p><b>Уильям Сили ГОССЕТ</b></p>  <p>1876 – 1937 гг.</p> | <p>Учёный-статистик, более известный под своим псевдонимом <i>Стьюдент</i>.</p> <p>Работая на пивоваренном заводе Guinness (Гиннесс), Госсет занимался не только анализом качества пива, но и статистическим подбором наилучших сортов ячменя.</p> <p>Гиннесс запрещал своим работникам публикацию любых материалов, независимо от содержащейся в них информации. Поэтому Госсет избрал себе псевдоним Стьюдент, чтобы скрыть свои публикации от работодателя. Поэтому его самое важное открытие получило название Распределение Стьюдента.</p> |
|---|---|

Мерой случайной погрешности являются такие параметры как: размах варьирования, дисперсия, стандартное отклонение и доверительный интервал (табл. 3).

Таблица 3. Параметры, используемые при статистической обработке выборочной совокупности

| Наименование параметра                            | Формула расчета  | Определение   |
|---|--|---|
| Доверительный интервал $\delta$                   | $\delta = \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$                                  | интервал, в котором с определенной доверительной вероятностью находится истинное значение   |
| Стандартное отклонение $S$                        | $S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum d_i^2}$                              | оценка средней погрешности отклонений каждого результата в серии от центра выборки, т.е. от среднего <sup>3</sup> ; имеет размерность измеряемой величины |
| Дисперсия $S^2, V$                                | $S^2 = \frac{1}{n-1} \sum d_i^2$                                   | среднее арифметическое квадратов отклонений от среднего значения  |
| Отклонение от среднего                            | $d_i = x_i - \bar{x}$  | разность между единичным значением и центром выборки  |
| Среднее значение                                  | $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{n} = \frac{\sum x_i}{n}$ | центр выборки   |
| Относительное стандартное отклонение <sup>4</sup> | $S_r = \frac{S}{\bar{x}}$  | характеризует относительную погрешность, выражают в долях или процентах   |
| Доверительная вероятность $P$                     | принята для химических экспериментов 95% или 0,95                  | показывает, сколько вариант из 100 попадает в данный интервал. Величина $P$ выражается в долях единицы или %  |
| Коэффициент Стьюдента $t_p$                       | табличная величина   | введен как поправка при переходе от генеральной к выборочной совокупности   |

Таким образом, конечный результат химического анализа представляется в следующем виде:

$$\mu = \bar{x} \pm \delta$$

При этом необходимо учитывать число значащих цифр и указывать число параллельных измерений и доверительную вероятность.

<sup>3</sup> Величина  $\sum d_i$  всегда равна нулю. Чтобы обойти это затруднение возводят в квадрат значения этих отклонений, т.е. устраниают знаки «плюс» и «минус». Таким образом получают набор положительных чисел, а затем их усредняют и получают величины дисперсии и стандартного отклонения.

Величина  $n-1$  называется числом степеней свободы (обозначается  $f$ ) и меньше числа вариант  $n$  на 1, так как исключается степень свободы, связанная с определением среднего.

<sup>4</sup> В англоязычной литературе относительное стандартное отклонение также называют коэффициентом вариации и обозначают CV.

**Пример 9.** Найти доверительный интервал результатов определения объема колбы, если получены следующие данные (мл): 50,05; 50,25; 49,75; 50,15; 50,00.  $P$  принять 0,95.

Р е ш е н и е:

| $n$ | $V, \text{ мл}$  | $d_i$             | $d_i^2$                | $S^2$  | $S$  | $\delta^*$ |
|-----|------------------|-------------------|------------------------|--------|------|------------|
| 1   | 50,05            | +0,01             | 0,0001                 | 0,0355 | 0,19 | 0,23       |
| 2   | 50,25            | +0,21             | 0,0441                 |        |      |            |
| 3   | 49,75            | -0,29             | 0,0841                 |        |      |            |
| 4   | 50,15            | +0,11             | 0,0121                 |        |      |            |
| 5   | <u>50,00</u>     | <u>-0,04</u>      | <u>0,0016</u>          |        |      |            |
|     | $V_{cp} = 50,04$ | $d_{i,cp} = 0,00$ | $\Sigma d_i^2 = 0,142$ |        |      |            |

\* $t_p$  для  $f=n-1=5-1=4$  и  $P=0,95$  равен 2,78 (см. Приложение 3).

Поскольку недостоверность результата заключена уже в первой цифре после запятой, округляем среднее до 50,0, а конечный результат запишем как:

$$V = (50,1 \pm 0,2) \text{ мл.}$$

## 5. Сравнение результатов двух серий измерений (F- и t-критерии)

Методами математической статистики можно проводить сравнение дисперсий и средних двух серий измерений (выборочных совокупностей).

Это могут быть результаты анализа одного и того же объекта, полученные двумя разными методами, в двух разных лабораториях, различными аналитиками и т.д.

Сравнение двух дисперсий проводится при помощи  $F$ -распределения (распределения Фишера). Если мы имеем две выборочные совокупности с дисперсиями  $V_x$  и  $V_z$  и числами степеней свободы  $f_1=n_1-1$  и  $f_2=n_2-1$ , соответственно, то рассчитываем значение  $F_{эксн}$ , равное отношению большей дисперсии к меньшей:

$$F_{эксн} = V_x/V_z \quad (\text{при } V_x > V_z).$$

Полученный результат сравнивают со значением  $F$ -распределения при числах степеней свободы  $f_1, f_2$  (см. Приложение 4). Число степеней свободы большей дисперсии приводится в горизонтальном ряду, меньшей в вертикальном. Это обстоятельство очень существенно, так как  $F(f_1, f_2) \neq F(f_2, f_1)$ . Если  $F_{эксн} > F_{крит}$  при выбранной доверительной вероятности (обычно  $P=0,95$  или 0,99, что соответствует уровню значимости  $p=0,05$  или 0,01, соответственно), то расхождение между дисперсиями значимо и рассматриваемые выборочные совокупности различаются по воспроизводимости. Если  $F_{эксн} \leq F_{крит}$ , то различие в дисперсиях имеет случайный характер, и обе они –  $V_x$  и  $V_z$  – приближенные оценки одной и той

же, общей для обеих выборок, дисперсии  $\sigma^2$  генеральной совокупности.

Если расхождение между дисперсиями незначимо, возможно сравнивать средние  $x$  и  $z$  двух выборочных совокупностей, т.е. выяснить, есть ли статистически значимая разница (систематическая погрешность) между результатами анализов, представленных этими сериями. Для решения поставленной задачи используют  $t$ -распределение. Предварительно рассчитывают среднее взвешенное двух дисперсий

$$\overline{S^2} = \frac{f_1 V_x + f_2 V_z}{f_1 + f_2}$$

а затем – величину

$$t_{\text{эксп.}} = \frac{|\bar{x} - \bar{z}|}{\sqrt{\overline{S^2}}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

Значение  $t_{\text{эксп}}$  сравнивают с  $t_{\text{крит}}$  (см. Приложение 3) при числе степеней свободы  $f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2$  и выбранной доверительной вероятности (для этого случая чаще берут  $P=0,99$  (или  $p=0,01$ )). Если при этом  $t_{\text{эксп}} > t_{\text{крит}}$ , то расхождение между средними значимо и выборки не принадлежат одной и той же генеральной совокупности ( $\mu_x \neq \mu_z$ ). Если  $t_{\text{эксп}} \leq t_{\text{крит}}$ , то расхождение между средними незначимо, т.е. выборки принадлежат одной и той же генеральной совокупности и, следовательно, данные обеих серий можно объединить и рассматривать их как одну выборочную совокупность из  $n_1 + n_2$  результатов.

Если исследуется отклонение экспериментально найденного результата  $x$  от теоретически известной величины  $\mu$ , то применяется отношение:

$$t_{\text{эксп.}} = \frac{|\bar{x}_1 - \mu|}{\sigma} \sqrt{n_A}$$

**Пример 10.** Пусть при определении железа методами комплексонометрии и фотометрии получены следующие результаты (г):

| Метод                  | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ |
|------------------------|-------|-------|-------|
| Комплексонометрический | 0,470 | 0,466 | 0,468 |
| Фотометрический        | 0,476 | 0,471 | 0,473 |

Есть ли систематическая погрешность при определении Fe двумя методами ( $P = 0,95$ )?

Р е ш е н и е:

Вначале проведем статистическую обработку данных для каждого метода, и

результаты запишем в таблицу:

| Метод                            | $x_i, \Gamma$           | $\bar{x}, \Gamma$ | $S^2$               | $S$    | $\frac{t\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$ | $\bar{x} \pm \Delta x$ |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------|---------------------|--------|------------------------------------|------------------------|
| Комплексо-<br>нометричес-<br>кий | 0,470<br>0,466<br>0,468 | 0,468             | $4,6 \cdot 10^{-6}$ | 0,0020 | 0,0050                             | $0,463 \pm 0,005$      |
| Фотометри-<br>ческий             | 0,476<br>0,471<br>0,473 | 0,473             | $6,5 \cdot 10^{-6}$ | 0,0025 | 0,0062                             | $0,463 \pm 0,006$      |

Сравнение сходимости двух методов проводят по  $F$ -критерию, сопоставляя дисперсии  $S_1^2$  и  $S_2^2$ . Для этого рассчитывают отношение большей по величине дисперсии к меньшей, обозначив отношение через  $F_{\text{экс.}}$ .

$$F_{\text{экс.}} = \frac{0,0025}{0,0020} = 1,25.$$

Сравнивают полученное значение  $F_{\text{экс.}}$  с табличным значением  $F$ -критерия при 95% - ном уровне доверительной вероятности.  $F_{\text{табл.}} = 19,2$  при  $P = 0,95$ ,  $f_1 = 2$  и  $f_2 = 2$  (см. Приложение 4). Так как  $F_{\text{табл.}} > F_{\text{экс.}}$ , то расхождение между дисперсиями  $S_1^2$  и  $S_2^2$  незначимо.

Если расхождение между дисперсиями, характеризующими сходимость двух методов, незначимо, то можно оценить расхождение между средними  $x_1$  и  $x_2$  при помощи  $t$ -критерия. Для этого рассчитывают среднее взвешенное двух дисперсий  $\sigma^2$  и величину  $t_{\text{экс.}}$ .

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_{1i} - \bar{x}_1)^2 + \sum(x_{2i} - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

$$t_{\text{экс.}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{S^2}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

Получают  $\sigma^2 = 0,00225$ ,  $\sigma = 0,047$  и  $t_{\text{экс.}} = 0,16$ . Сравнивают полученное значение  $t_{\text{экс.}}$  с  $t_{\text{табл.}}$  при 95%-ном уровне доверительной вероятности и при  $f = n_1 + n_2 - 2$  (см. Приложение 3):

$$t_{\text{табл.}} = 2,78 \text{ при } P = 0,95 \text{ и } f = 4.$$

Так как  $t_{\text{табл.}} > t_{\text{экс.}}$ , то можно считать, что  $x_1 - x_2 = 0$ . Следовательно, мы можем считать, что все полученные нами ( $n_1 + n_2$ ) результаты отражают истинное содержание железа в пробе. Поэтому можно рассматривать все результаты как ряд из  $n_1 + n_2$  вариант и представить данные анализа в таблице.

Таблица. Объединенные результаты определения массы железа двумя методами  
( $n = 6, P = 0,95$ )

| $x_i, \text{г}$ | $\bar{X}, \text{г}$ | $S^2$                | $S$    | $\frac{t\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$ | $\bar{X} \pm \Delta x$ |
|-----------------|---------------------|----------------------|--------|------------------------------------|------------------------|
| 0,470           | 0,471               | $1,25 \cdot 10^{-5}$ | 0,0036 | 0,0038                             | $0,467 \pm 0,004$      |
| 0,466           |                     |                      |        |                                    |                        |
| 0,468           |                     |                      |        |                                    |                        |
| 0,476           |                     |                      |        |                                    |                        |
| 0,471           |                     |                      |        |                                    |                        |
| 0,473           |                     |                      |        |                                    |                        |

**Пример 11.** В программе Microsoft Excel создайте электронную таблицу статистической обработки данных измерений для выборочной совокупности от 3 до 9 измерений.

**Решение:**

В программе Microsoft Excel имеются встроенные статистические функции:  
 СРЗНАЧ – оценивает среднее арифметическое для выборки,  
 ДИСП – оценивает дисперсию по выборке,  
 СТАНДОТКЛОН - оценивает стандартное отклонение по выборке.

Для расчета любого параметра необходимо выделить значения выборки, и в строке меню нажать  $f_x$ , выбрать категорию функций – статистические, и в списке найти необходимую функцию. Относительное стандартное отклонение и доверительный интервал могут быть рассчитаны с использованием формул (см. табл. 3).

Пример созданной таблицы:

| № | $x$   | $n$ | $t$  | $x_{\text{ср}}$ | $S^2$    | $S$      | $S_r, \%$ | $\Delta x$ |
|---|-------|-----|------|-----------------|----------|----------|-----------|------------|
| 1 | 13,21 | 4   | 3,18 | 13,193          | 0,005092 | 0,071356 | 0,54      | 0,113      |
| 2 | 13,11 |     |      |                 |          |          |           |            |
| 3 | 13,17 |     |      |                 |          |          |           |            |
| 4 | 13,28 |     |      |                 |          |          |           |            |
| 5 |       |     |      |                 |          |          |           |            |
| 6 |       |     |      |                 |          |          |           |            |
| 7 |       |     |      |                 |          |          |           |            |
| 8 |       |     |      |                 |          |          |           |            |
| 9 |       |     |      |                 |          |          |           |            |

**Контрольные вопросы:**

1. Что такое «значащие цифры»? Чем определяется их число?
2. В каких случаях нуль в числе значим и незначим?
3. Сформулируйте правила определения значимости суммы (разности), произведения (частного).
4. Как определить значимость числа при возведении в степень, извлечении

квадратного корня, логарифмировании?

5. Что называют погрешностью химического анализа?
6. Перечислите основные признаки систематических погрешностей.
7. Приведите примеры источника систематических погрешностей.
8. Имеет ли знак абсолютная и относительная погрешность химического анализа?
9. Приведите примеры систематических погрешностей, которые можно вычислить а priori?
10. Что обозначают приемы «релятивизации» и «рандомизации» данных химического анализа?
11. Что должен сделать экспериментатор перед применением математической статистики для обработки данных химического анализа?
12. Что такое «промах»?
13. Как выявить наличие «промаха»?
14. Чем отличаются понятия выборочной и генеральной совокупности?
15. Когда химик-аналитик может считать, что имеет генеральную совокупность результатов?
16. Какому виду распределения подчиняются обычно данные химического анализа?
17. Что такое статистический критерий? Какие статистические критерии вы знаете?
18. Для чего применяются  $t$ -критерий,  $Q$ -критерий,  $F$ -критерий?
19. От чего зависит численное значение  $t$ -критерия?
20. Что характеризует дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение выборочной совокупности результатов химического анализа? Приведите формулы для расчета этих величин.
21. Какой из параметров: «стандартное отклонение» или «относительное стандартное отклонение», на Ваш взгляд, более наглядно отражает качество измерения и почему?
22. Как сравнить по воспроизводимости две выборочные совокупности результатов химического анализа?
23. Как доказать, что результаты двух выборочных совокупностей принадлежат одной и той же генеральной совокупности данных химического анализа?



## **Лекция №5. Метрологические характеристики методов (методик) анализа.**

### *План лекции*

1. Понятие точности химического анализа. Правильность и прецизионность.
2. Способы проверки правильности результатов анализа.
3. Качество и метрологические характеристики метода (методики).

*Примеры решения задач. Контрольные вопросы.*

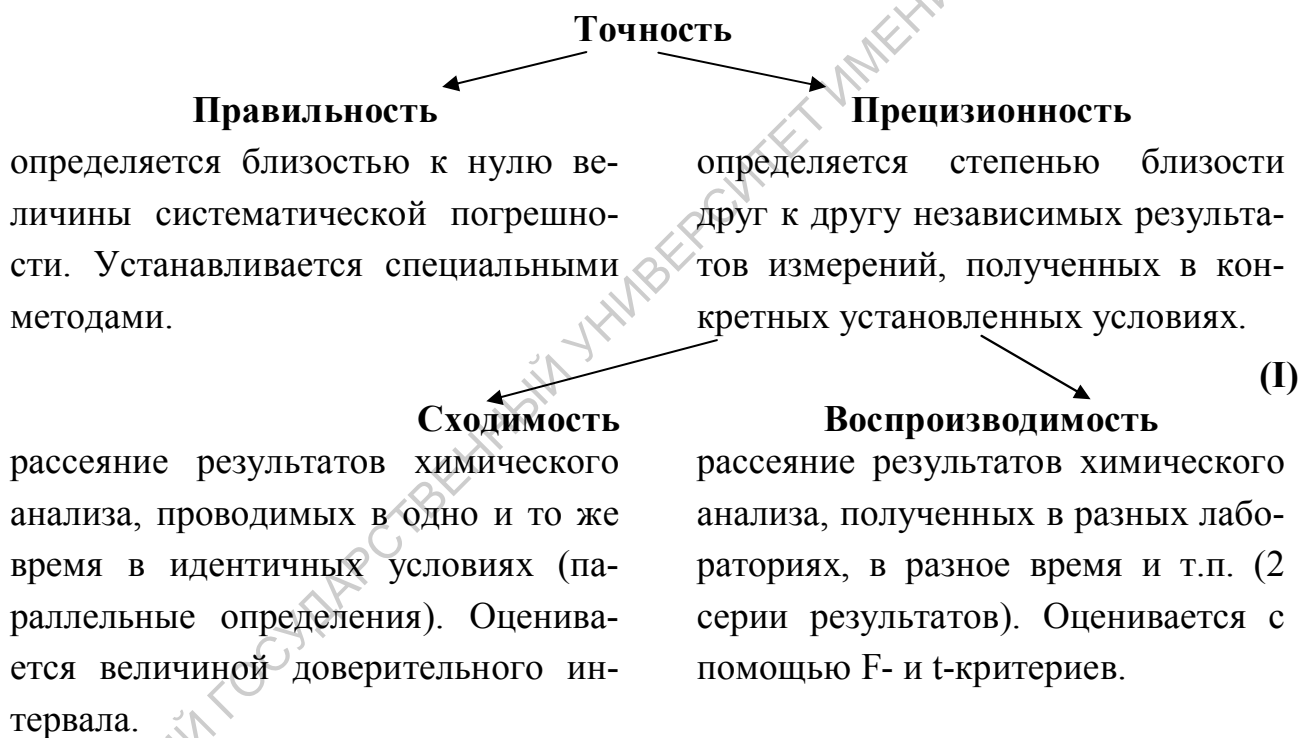
# 1. Понятие точности химического анализа.

## Правильность и прецизионность.

При определении разных компонентов (ионов металлов, пестицидов и т.п.) в конкретных объектах (стали, почвы, воды и др.) важно оценить **точность** проведения химического анализа.

**Точность** – обобщенная качественная характеристика результатов количественного анализа, отражающая их близость к действительному содержанию определяемого компонента

Когда оценивают **точность** химического анализа, **точность** метода или методики, **точность** стадии определения, то имеется в виду **собираемое** понятие, включающее две **количественные** характеристики: **правильность** и **прецизионность** (схема I).



Соотношения **правильности** и **сходимости** могут быть символически представлены следующими четырьмя случаями (рис. 1).

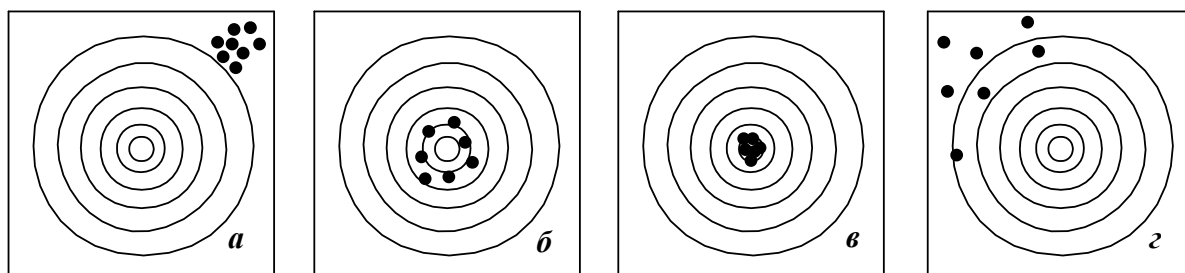


Рис. 1. Символическое изображение правильности и сходимости.

Центр мишени символизирует правильность результата, рассеяние выстрелов – символизирует сходимость результатов (рис. 1).

Как видно (рис. 1) случай (а) указывает на достаточно хорошо сходимый, но абсолютно неправильный результат (нет попадания в цель). В случае (б) серия результатов приближается к центру мишени, т.е. результаты ближе к правильным, однако сходимость остается еще не достаточной. Четвертый вариант (г) совершенно непригодный, не является ни правильным, ни сходимым. Оптимален третий вариант (в), результаты правильные и сходимые, который и стремятся реализовать при проведении анализа.

## 2. Способы проверки правильности результатов анализа

Результат анализа считают правильным, если не удастся выявить его значимую систематическую погрешность.

Существует три основных способа выявления систематических погрешностей (схема II):



### 1. Контроль правильности результатов анализа по стандартным образцам.

Способ основан на применении стандартных образцов с известным химическим составом. Чтобы проверить правильность некоторой методики, с ее помощью анализируют стандартный образец (СО), причем анализ повторяют несколько раз и результат анализа выражают в виде доверительного интервала. Если известное (аттестованное, «паспортное») содержание компонента в образце  $\mu$  попадает в границы доверительного интервала, считают, что систематическая погрешность не выявлена. Это наиболее надежный способ. Однако из-за отсутствия необходимых СО многие методики таким способом проверить не удастся.

*Необходимые условия применения:*

1. Близость химического состава и форм нахождения (степень окисления, легколетучие соединения и т.д.) компонентов в пробе и СО.

2. Форма и размеры пробы и СО (для некоторых физических методов) должны быть одинаковы.

3. Содержание определяемого компонента в СО не должно отличаться от содержания компонента в пробе более, чем в два раза.

4. Число параллельных определений в СО и пробе одинаково.

### II. Проверка правильности результатов анализа способом «введено-найдено».

Проверку ведут, сопоставляя результаты анализа двух проб исследуемого материала, в одну из которых добавляют чистый химический реактив, содержащий известное количество ( $\Delta m$ ) определяемого компонента.

*Рекомендуется вводить добавку, так чтобы масса компонента в пробе увеличилась на 30-50%. По разнице результатов анализа проб находят массу добавки, при этом анализ выполняют несколько раз, и результат выражают в виде доверительного интервала. Если  $\Delta m$  попадает в границы доверительного интервала, то результаты проверяемой методики считают правильными. Чтобы вывод был более обоснованным, анализируют несколько проб с разными добавками.*

*Необходимые условия применения:*

1. Формы нахождения определяемых компонентов в анализируемой пробе и добавке должны совпадать.

2. Количество определяемого компонента, вводимое с добавкой, должно быть близким к содержанию этого компонента в пробе (увеличивать величину аналитического сигнала в 2-3 раза).

3. Стандартную добавку вводят в отдельную навеску пробы до проведения анализа и проводят ее через весь ход анализа.

### III Способ проверки правильности результатов анализа сравнением с результатом, полученным другим методом.

Анализ исследуемого материала проводят параллельно по двум методикам - проверяемой и стандартной. Получают две выборки результатов анализа. Обработку результатов ведут по F и t-критериям (см. раздел «Статистическая обработка результатов анализа»).

*Необходимые условия применения:*

1. Метод должен быть принципиально другим, освоен в лаборатории, его правильности и воспроизводимости надежно установлены.

2. Погрешности методов должны быть сопоставимы.

## **3. Качество результатов анализа и метрологические характеристики метода (методики)**

В настоящее время в мире особое значение приобрела проблема *качества* товаров, услуг, состояния окружающей среды и многих др. сфер жизни и деятельности человека. Это относится и к результатам анализа.

Важно получать *надежные* результаты аналитических определений, соответствующие определенным *метрологическим* характеристикам. Рассмотрим эти характеристики качества результатов анализа (метрологические характеристики) относящиеся и к методам, и к методикам анализа (схема III).

Одной из метрологических характеристик метода (методики) химического анализа является чувствительность. *Чувствительность* – понятие собирательное, качественное, включающее 3 количественных величины (схема III).



Во всех методах определения неизвестного содержания компонента используется функциональная зависимость  $y = f(c)$ . Коэффициент  $S = dy/dc$  характеризует отклик аналитического сигнала на содержание компонента – *коэффициент чувствительности*. Его иногда называют *чувствительность*. Это тангенс угла наклона для прямолинейных градуировочных графиков. Чем больше величина  $S$ , тем меньшее количество компонента можно обнаружить и определить, измерив одну и ту же величину аналитического сигнала. Для увеличения  $S$  применяют разные приемы: концентрирование, усовершенствование аппаратуры, создание новых реагентов и др.

**Предел обнаружения ( $c_{min,P}$ )** – наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие компонента с заданной доверительной вероятностью. Это минимальное абсолютное количество или минимальная концентрация, которые могут быть обнаружены с вероятностью ( $P=0,95$  или  $P=0,99$ )

Статистическими методами *предел обнаружения* обычно рассчитывают по формуле:

$$C_{min,P} = \frac{3S_o}{S} \quad (1)$$

где  $S$  – коэффициент чувствительности,  $S_o$  – стандартное отклонение аналитического сигнала фона.

Аналитический сигнал фона обусловлен наличием примесей определяемого компонента в реагентах, растворителях и матрице образца, а также «шумами», возникающими в измерительных приборах, усилителях и другой аппаратуре. Полезным сигналом при этом является аналитический сигнал, равный разности измеренного аналитического сигнала и аналитического сигнала фона. Отметим, что предел обнаружения определяется не средним уровнем аналитического сигнала фона, а размахом колебаний этого сигнала относительно среднего значения, т.е. величиной  $S_o$ , которую желательно определять из достаточно большого ( $n \geq 20$ ) числа параллельных определений.

Существуют и другие способы расчета предела обнаружения, но описанный выше используют чаще.

**НГОС (нижняя граница определяемых содержаний) ( $c_n, n_n$ )** – наименьшее значение содержания, определяемого по данной методике. Известно много способов расчета. Чаще всего за НГОС принимают то минимальное количество (концентрацию), которое можно определять с  $S_r \leq 0,33$

**Пример 1.** При определении рутения люминесцентным методом получены следующие результаты:

|              |       |       |       |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $c$ , мкг/мл | 0,0   | 0,10  | 0,15  | 0,20  | 0,25  |
| $I$ , у.е.   | 0,005 | 0,018 | 0,026 | 0,029 | 0,038 |
|              | 0,002 | 0,009 | 0,016 | 0,024 | 0,028 |
|              | 0,002 | 0,013 | 0,020 | 0,020 | 0,030 |

Оцените предел обнаружения и нижнюю границу определяемых концентраций рутения.

**Р е ш е н и е.**

Предел обнаружения  $c_{min}$  рассчитываем по формуле (1). Для линейной градуировочной зависимости коэффициент чувствительности равен угловому коэффициенту прямой  $S = dy/dx = 0,1144$ . Из приведенных данных рассчитываем  $S_o$  по формулам:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (\text{дисперсия}) \text{ и } S = \sqrt{V}.$$

$$S_o = 1,32 \cdot 10^{-3}. \text{ Отсюда } c_{\min} = \frac{3 \cdot 1,32 \cdot 10^{-3}}{0,1144} = 0,05 \text{ мкг / мл.}$$

Для нахождения  $c_H$  следует построить зависимость относительно стандартного отклонения концентрации  $S_r(c)$  от концентрации  $c$ . Из приведенных данных значения  $S_r(c)$  удобнее всего рассчитывать как  $S_r(c) = \frac{S(I)}{Sc}$  (поскольку  $S_r(c) = \frac{S(c)}{c}$ , а  $S(c) = \frac{S(I)}{S}$ ).

Из серий значений аналитического сигнала для разных концентраций находим:

|              |                      |                      |                      |                      |                      |
|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $c$ , мкг/мл | 0,00                 | 0,10                 | 0,15                 | 0,20                 | 0,25                 |
| $S(I)$       | $1,73 \cdot 10^{-3}$ | $4,51 \cdot 10^{-3}$ | $5,03 \cdot 10^{-3}$ | $4,51 \cdot 10^{-3}$ | $5,29 \cdot 10^{-3}$ |
| $S_r(c)$     | -                    | 0,39                 | 0,29                 | 0,20                 | 0,19                 |

Относительное стандартное отклонение становится меньше, чем 0,33, начиная с 0,15 мкг/мл. Таким образом, можно принять, что  $c_H = 0,15$  мкг/мл.

Для характеристики возможностей метода (методики) применительно к количественному анализу обычно приводят *диапазон определяемых содержаний*.

**Диапазон определяемых содержаний** – интервал значений определяемых содержаний, предусмотренный данной методикой и ограниченный *нижней* и *верхней* границами определяемых содержаний ( $c_H - c_B, n_H - n_B$ ).

**ВГОС (верхняя граница определяемых содержаний) ( $c_B, n_B$ )** – наибольшее значение концентрации (количества) компонента, определяемого по данной методике. Часто ограничена возможностью измерения аналитического сигнала с достаточной точностью.

**Избирательность** – характеризует степень влияния посторонних компонентов на результат анализа. Определяется фактором селективности (избирательности):  $F = m_{\text{меш.}}/m_{\text{опред.}}$

#### 4. Примеры решения задач

**Пример 2.** При титровании аликвоты соляной кислоты раствором гидроксида натрия получена серия значений объемов титранта (мл): 5,15; 5,28; 5,12; 5,16; 5,17. Является ли величина 5,28 мл промахом?

Р е ш е н и е.

Применим  $Q$ -критерий и найдем отношение

$$Q_{\text{экс}} = \frac{5,28 - 5,17}{5,28 - 5,12} = 0,69; \quad Q_{\text{крит}}(n = 5) = 0,64 \text{ (приложение 2)}.$$

Поскольку  $Q_{\text{экс}} > Q_{\text{крит}}$ , значение 5,28 мл является промахом.

При обнаружении промаха в любой серии данных его следует исключить, а оставшуюся серию проверить на промахи еще раз (промах может быть не один). Проверку и исключение промахов следует выполнять всегда перед *вычислением среднего*.

**Пример 3.** Из данных, приведенных в примере 2, рассчитайте среднее значение объема титранта и его доверительный интервал. Рассчитайте значение относительного стандартного отклонения ( $S_r$ ), характеризующее сходимость результатов.

Р е ш е н и е.

После исключения промаха 5,28 найдем среднее, дисперсию, стандартное отклонение:

$$\bar{x} = \frac{5,15 + 5,12 + 5,16 + 5,17}{4} = 5,15 \text{ мл};$$

$$V = \frac{(5,15 - 5,15)^2 + (5,12 - 5,15)^2 + (5,16 - 5,15)^2 + (5,17 - 5,15)^2}{4 - 1} = 4,67 \cdot 10^{-4}$$

$$S = \sqrt{V} = 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ мл}.$$

Для расчета доверительного интервала выберем доверительную вероятность  $P = 0,95$ . Дисперсия  $V$  имеет степень свободы  $f = n - 1 = 3$ , коэффициент Стьюдента ( $P = 0,95; f = 3$ ) =

4,30. Доверительный интервал ( $\Delta x$ ) находим как  $\frac{t_{P,f} \cdot S}{\sqrt{n}} = \frac{4,3 \cdot 2,16 \cdot 10^{-2}}{2} = 0,05 \text{ мл}$ .

Конечный результат можно представить виде  $x = \bar{x} \pm \Delta x$ . Таким образом,  $x = 5,15 \pm 0,05 \text{ мл}$  (результат округляем, оставляя в нем только значащие цифры!). Для характеристики сходимости результатов используем относительное стандартное отклонение:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} = \frac{2,16 \cdot 10^{-2}}{5,15} = 0,004.$$

**Пример 4.** При анализе стандартного образца стали, содержащего согласно паспорту 2,57% хрома, получены следующие результаты (Cr, %): 2,51; 2,42; 2,57; 2,49. Можно ли утверждать, что методика содержит систематическую погрешность? (Оценка правильности результата).

Р е ш е н и е.

Убедившись, что данная серия не содержит промахов (см. пример 2), рассчитаем величины  $\bar{\omega}$ , % = 2,498%,  $S = 0,0618\%$  и доверительный интервал для найденного содержания хрома (см. пример 3):  $\omega_{\text{Cr}}, \% = 2,50 \pm 0,11$ .

Паспортное содержание хрома  $a = 2,57\%$ , которое можно считать истинным значением, попадает в доверительный интервал для найденного содержания. Таким образом, нет оснований говорить о наличии систематической погрешности результатов.

Поскольку известно действительное (паспортное) содержание хрома, то эту задачу можно решить иначе, используя критерий Стьюдента для сравнения среднего и константы.

Рассчитаем величину  $t_{\text{экс}} = \frac{|\bar{\omega} - a|}{S(\omega)} \sqrt{n} = \frac{|2,498 - 2,57|}{0,0618} \sqrt{4} = 2,33$



и сравним ее с критическим значением  $t_{табл}$  равным коэффициенту Стьюдента  $t (P = 0,95; f = 3) = 3,18$  (приложение 3). Поскольку  $t_{эксн} < t_{табл}$ , говорить о наличии систематической погрешности не следует.

**Пример 5.** При определении цинка получены следующие результаты:

| Введено Zn, мкг | Найдено, мкг               |
|-----------------|----------------------------|
| 10,0            | 9,8; 10,3; 10,2; 9,9; 10,2 |
| 30,0            | 29,9; 30,6; 29,8; 30,2     |

Зависит ли воспроизводимость результатов определения цинка от его содержания (в указанном диапазоне)?

Р е ш е н и е.

Для характеристики воспроизводимости используем дисперсии результатов двух серий. Имеем:

$$10 \text{ мкг Zn: } V_1 = 0,047, f_1 = 4$$

$$30 \text{ мкг Zn: } V_2 = 0,129, f_2 = 3$$

Рассчитаем  $F_{эксн} = 0,129/0,047 = 2,74$  (обратите внимание, что делим большую дисперсию на меньшую!) Критическое значение  $F$  равно коэффициенту Фишера для заданной доверительной вероятности (выбираем  $P = 0,95$ ) и соответствующих чисел степеней свободы – 3 и 4 (первым следует число степеней свободы большей дисперсии, т. е. находящейся в числителе)  $F_{табл} = F (P = 0,95, 3; 4) = 6,6$ .

Поскольку  $F_{эксн} < F_{табл}$ , (приложение 4) воспроизводимость результатов в указанном диапазоне содержаний следует считать одинаковой.

Если воспроизводимость характеризовать относительным стандартным отклонением, то в качестве  $F_{табл}$  следует использовать отношение квадратов относительных стандартных отклонений:

$$10 \text{ мкг Zn: } S_{r1} = 0,0216, f_1 = 4$$

$$30 \text{ мкг Zn: } S_{r2} = 0,0180, f_2 = 3$$

$F_{эксн} = (0,0216)^2 / (0,0180)^2 = 1,44$ ;  $F_{табл} = F (P = 0,95; 4; 3) = 9,1$  (обратите внимание, что это значение отличается от приведенного выше, поскольку порядок следования аргументов – чисел степеней свободы – изменился!). Следовательно, воспроизводимость результатов определения цинка не зависит от его содержания в указанном диапазоне. И в этом случае также  $F_{эксн} < F_{табл}$ .

**Пример 6.** Для проверки правильности вольтамперометрической (ВА) методики определения кадмия использовали атомно-абсорбционную (АА) методику, не содержащую систематической погрешности. При анализе одного и того же объекта получены следующие две серии результатов (нг/мл Cd):

ВА: 20,5; 22,4; 23,4; 20,8

АА: 23,5; 20,1; 19,9; 19,2; 19,0; 22,8

Содержит ли вольтамперометрическая методика систематическую погрешность?

Р е ш е н и е.

В отличие от случая, приведенного в примере 4, содержание вещества, используемое для сравнения (в данном случае - среднее из результатов атомно-абсорбционного анализа), уже нельзя считать истинным значением, поскольку оно содержит случайную погрешность

(хотя и не содержит систематической). Следует использовать критерий Стьюдента для сравнения двух средних.

Предпосылкой применения этого критерия является отсутствие значимого различия в дисперсиях обеих серий. Поэтому предварительно проверим, что значимое различие в дисперсиях обеих серий данных отсутствует. Имеем:

$$\text{ВА: } \bar{x}_1 = 21,78; V_1 = 1,87; f_1 = 3$$

$$\text{АА: } \bar{x}_2 = 20,75; V_2 = 3,68; f_2 = 5$$

Для решения вопроса о наличии или отсутствии значимого различия дисперсий применяем критерий Фишера (см. пример 5).

$$F_{\text{эксн}} = 3,68/1,87 = 1,97; F_{\text{табл}} = F(P = 0,95; 5; 3) = 9,0.$$

$F_{\text{эксн}} < F_{\text{табл}}$ , значимое различие в дисперсиях отсутствует, воспроизводимость обеих серий данных можно считать одинаковой. Для ее характеристики вычислим средневзвешенную дисперсию обеих серий данных:

$$\bar{S}^2 = \frac{f_1 V_1 + f_2 V_2}{f_1 + f_2} = \frac{3 \cdot 1,87 + 5 \cdot 3,68}{3 + 5} = 3,00$$

Среднее стандартное отклонение равно

$$\bar{S} = \sqrt{\bar{S}^2} = 1,73$$

Теперь находим

$$t_{\text{эксн}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{S}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|21,78 - 20,75|}{1,73} \sqrt{\frac{24}{10}} = 0,92$$

и сравниваем ее с критическим значением  $t_{\text{табл}}$ , равному коэффициенту Стьюдента  $t(P = 0,95; f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2 = 8) = 2,31$ . Поскольку  $t_{\text{эксн}} < t_{\text{табл}}$ , значимое различие в результатах двух серий анализов отсутствует, а так как известно, что вторая серия данных (результаты атомно-абсорбционного анализа) не содержит систематической погрешности, то и результаты вольтамперометрического анализа ее не содержат.

**Пример 7.** В технологическом растворе определили содержание никеля (мг/мл) двумя методами: дифференциальной спектрофотометрии (СФ) и атомно-эмиссионным (АЭ) получили две серии результатов:

$$\text{СФ: } 1,35; 1,35; 1,37; 1,36; 1,34$$

$$\text{АЭ: } 1,24; 1,39; 1,34; 1,54; 1,46$$

Известно, что спектрофотометрическая методика не содержит систематической погрешности. Содержит ли систематическую погрешность атомно-эмиссионная методика?

**Р е ш е н и е.**

Для двух серий результатов имеем:

$$\text{СФ: } \bar{x}_1 = 1,354; V_1 = 1,30 \cdot 10^{-4}; S_1 = 1,14 \cdot 10^{-2}; n_1 = 5; f_1 = 4$$

$$\text{АЭ: } \bar{x}_2 = 1,394; V_2 = 1,31 \cdot 10^{-2}; S_2 = 0,114; n_2 = 5; f_2 = 4$$

Отношение дисперсий

$$F_{\text{эксн}} = 1,31 \cdot 10^{-2} / (1,30 \cdot 10^{-4}) = 100,6; F_{\text{табл}} = F(P = 0,95; 4; 4) = 6,4.$$

Серии результатов значимо различаются по своей воспроизводимости, поэтому применение критерия Стьюдента для сравнения двух средних (см. пример 6) здесь некорректно. Однако заметим, что случайная погрешность результатов спектрофотометрического анализа намного меньше, чем атомно-эмиссионного ( $V_1 \ll V_2$ ). Поэтому погрешностью спектрофотометрических данных можно пренебречь, считать  $\bar{x}_1 = 1,354$  точной величиной и применить критерий Стьюдента для сравнения среднего и константы (см. пример 4):

$$t_{эксн} = \frac{|1,394 - 1,354|}{0,114} \sqrt{5} = 0,78;$$

$$t_{табл} = t(P = 0,95; f = 4) = 2,78; t_{эксн} < t_{табл}$$

Поэтому атомно-эмиссионная методика не содержит систематической погрешности.

**Пример 8.** Рассчитайте максимальную систематическую погрешность (абсолютную и относительную) при приготовлении 200,0 мл раствора 0,1000М ( $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Максимальная систематическая погрешность массы навески  $\pm 0,2$  мг, калибровка колбы  $\pm 0,2$  мл. Молярные массы элементов: Na 22,9897, C 12,011, O 15,9994. Погрешность молярных масс элементов считайте равными единице в последнем знаке указанных величин.

Р е ш е н и е.

Концентрация раствора рассчитывается как  $c = \frac{m}{MV}$ , где  $m$  — масса навески;  $M$  — молярная масса ( $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$ );  $V$  — объем раствора.

В соответствии с *законом распространения систематических погрешностей* относительная погрешность произведения (частного) равна сумме относительных погрешностей сомножителей (делимого и делителя):

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta V}{V}$$

Величина  $M$  представляет собой сумму молярных масс элементов:

$$M = \frac{1}{2} [2M(\text{Na}) + M(\text{C}) + 3M(\text{O})].$$

Поэтому для расчета  $\Delta M$  также следует применить закон распространения погрешностей. Для суммы (разности) величин абсолютных погрешностей слагаемых (уменьшаемого и вычитаемого):

$$\Delta M = \frac{1}{2} [2\Delta M(\text{Na}) + \Delta M(\text{C}) + 3\Delta M(\text{O})].$$

Рассчитаем величины  $M$  и  $m$ :

$$M = \frac{1}{2} (2 \cdot 22,9897 + 12,011 + 3 \cdot 15,9994) = 52,9943,$$

$$m = cMV = 0,1000 \cdot 52,9943 \cdot 0,2000 = 1,0599 \text{ (г)}.$$

Найдем погрешность  $\Delta M$ :

$$\Delta M = \frac{1}{2} (2 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 10^{-4}) = 7,5 \cdot 10^{-4}.$$

Относительная погрешность значения концентрации составляет

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{1,0599} + \frac{7,5 \cdot 10^{-4}}{52,9943} + \frac{0,2}{200} = 2 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-5} + 1 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3} (0,12\%).$$

Абсолютная погрешность составляет

$$\Delta c = 0,1000 \cdot 1,2 \cdot 10^{-3} = 0,0001 \text{ (М)}.$$

**Контрольные вопросы:**

1. Смысл понятия «точность химического анализа»?
2. Что характеризует правильность химического анализа?
3. О чем свидетельствует близость результатов параллельных определений компонента?
4. Чем отличаются понятия «сходимость» и «воспроизводимость»?
5. Как проверить правильность результатов химического анализа?
6. Как повысить точность метода или методики?
7. Чем определяется интервал определяемых концентраций или количеств?
8. Дайте определение «предела обнаружения».
9. Как рассчитать предел обнаружения?
10. Что такое нижняя граница определяемых концентраций или количеств?
11. Чем определяются нижняя и верхняя границы определяемых концентраций или количеств?
12. Что понимают под термином «чувствительность определения»?
13. Что понимают под избирательностью метода (методики)?

## ПРИЛОЖЕНИЯ

**Приложение 1. Атомные массы элементов.**

**Приложение 2. Численные значения критерия  $Q_{P,n}$ .**

**Приложение 3. Численные значения коэффициента**

**Стьюдента  $t_{p,f}$ .**

**Приложение 4. Численные значения критерия  $F_{0,95;n}$ .**

**Приложение 5. Некоторые важнейшие постоянные**

**Приложение 1. Атомные массы элементов**

| Название элемента | Символ | Атомная масса | Название элемента | Символ | Атомная масса |
|-------------------|--------|---------------|-------------------|--------|---------------|
| Азот              | N      | 14,01         | Неодим            | Nd     | 144,24        |
| Актиний           | Ac     | 227,00        | Неон              | Ne     | 20,18         |
| Алюминий          | Al     | 26,98         | Никель            | Ni     | 58,70         |
| Аргон             | Ar     | 39,95         | Ниобий            | Nb     | 92,91         |
| Барий             | Ba     | 137,33        | Олово             | Sn     | 118,69        |
| Бериллий          | Be     | 9,01          | Осьмий            | Os     | 190,20        |
| Бор               | B      | 10,81         | Палладий          | Pd     | 106,40        |
| Бром              | Br     | 79,90         | Платина           | Pt     | 195,09        |
| Ванадий           | V      | 50,94         | Полоний           | Po     | 209,00        |
| Висмут            | Bi     | 208,98        | Празеодим         | Pr     | 140,91        |
| Водород           | H      | 1,01          | Протактиний       | Pa     | 231,04        |
| Вольфрам          | W      | 183,85        | Радий             | Ra     | 226,03        |
| Гадолиний         | Gd     | 157,25        | Радон             | Rn     | 222,00        |
| Галлий            | Ga     | 69,72         | Рений             | Re     | 186,21        |
| Гафний            | Hf     | 178,49        | Родий             | Ro     | 102,91        |
| Гелий             | He     | 4,00          | Ртуть             | Hg     | 200,59        |
| Германий          | Ge     | 72,59         | Рубидий           | Rb     | 85,47         |
| Гольмий           | Ho     | 164,93        | Рутений           | Ru     | 101,07        |
| Диспрозий         | Dy     | 162,50        | Самарий           | Sm     | 150,40        |
| Европий           | Eu     | 151,96        | Свинец            | Pb     | 207,20        |
| Железо            | Fe     | 55,85         | Селен             | Se     | 78,96         |
| Золото            | Au     | 196,97        | Сера              | S      | 32,06         |
| Индий             | In     | 114,82        | Серебро           | Ag     | 107,87        |
| Йод               | I      | 126,90        | Скандий           | Sc     | 44,96         |
| Иридий            | Yr     | 192,22        | Стронций          | Sr     | 87,62         |
| Иттербий          | Yb     | 173,04        | Сурьма            | Sb     | 121,75        |
| Иттрий            | Y      | 88,91         | Таллий            | Tl     | 204,37        |
| Кадмий            | Cd     | 112,41        | Тантал            | Ta     | 180,95        |
| Калий             | K      | 39,10         | Теллур            | Te     | 127,60        |
| Кальций           | Ca     | 40,08         | Тербий            | Tb     | 158,93        |
| Кислород          | O      | 16,00         | Титан             | Ti     | 47,90         |
| Кобальт           | Co     | 59,93         | Торий             | Th     | 232,04        |
| Кремний           | Si     | 28,09         | Туллий            | Tm     | 168,93        |
| Криптон           | Kr     | 83,80         | Углерод           | C      | 12,01         |
| Ксенон            | Xe     | 131,30        | Уран              | U      | 238,03        |
| Лантан            | La     | 138,91        | Фосфор            | P      | 30,97         |
| Литий             | Li     | 6,94          | Фтор              | F      | 19,00         |
| Лютеций           | Lu     | 174,97        | Хлор              | Cl     | 35,45         |
| Магний            | Mg     | 24,305        | Хром              | Cr     | 52,00         |
| Марганец          | Mn     | 54,94         | Цезий             | Cs     | 132,91        |
| Медь              | Cu     | 63,55         | Церий             | Ce     | 140,12        |
| Молибден          | Mo     | 95,94         | Цинк              | Zn     | 65,38         |
| Мышьяк            | As     | 74,92         | Цирконий          | Zr     | 91,22         |
| Натрий            | Na     | 22,99         | Эрбий             | Er     | 167,26        |

**Приложение 2. Численные значения критерия  $Q_{P,n}$  ( $P=0,95$ )**

| n | $Q_{\text{крит}}$ | n  | $Q_{\text{крит}}$ |
|---|-------------------|----|-------------------|
| 3 | 0,94              | 7  | 0,51              |
| 4 | 0,76              | 8  | 0,47              |
| 5 | 0,64              | 9  | 0,44              |
| 6 | 0,56              | 10 | 0,41              |

**Приложение 3. Численные значения коэффициента Стьюдента  $t_{P,f}$**

| Число степеней свободы, $f$ | Значения $t$ при доверительной вероятности $P$ , % |      |      |      |
|-----------------------------|--|------|------|------|
|                             | 90   | 95   | 99   | 99,5 |
| 1                           | 6,31   | 12,7 | 63,7 | 637  |
| 2                           | 2,92   | 4,30 | 9,92 | 31,6 |
| 3                           | 2,35   | 3,18 | 5,84 | 12,9 |
| 4                           | 2,13   | 2,78 | 4,60 | 8,60 |
| 5                           | 2,02   | 2,57 | 4,03 | 6,86 |
| 6                           | 1,94   | 2,45 | 3,71 | 5,96 |
| 7                           | 1,90   | 2,36 | 3,50 | 5,40 |
| 8                           | 1,86   | 2,31 | 3,36 | 5,04 |
| 9                           | 1,83   | 2,26 | 3,25 | 4,78 |
| 10                          | 1,81   | 2,23 | 3,17 | 4,59 |
| 11                          | 1,80   | 2,20 | 3,11 | 4,44 |
| 12                          | 1,78   | 2,18 | 3,06 | 4,32 |
| 13                          | 1,77   | 2,16 | 3,01 | 4,22 |
| 14                          | 1,76   | 2,14 | 2,98 | 4,14 |
| $\infty$                    | 1,64   | 1,96 | 2,58 | 3,29 |

**Приложение 4. Численные значения критерия  $F_{0,95;n}$**

| $f$ | $f_i=1$ | $f_i=2$ | $f_i=3$ | $f_i=4$ | $f_i=5$ | $f_i=6$ | $f_i=8$ | $f_i=10$ | $f_i=12$ | $f_i=20$ |
|-----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| 1   | 161     | 200     | 216     | 225     | 230     | 234     | 239     | 242      | 244      | 241      |
| 2   | 18,51   | 19,00   | 19,16   | 19,25   | 19,30   | 19,33   | 19,37   | 19,39    | 19,41    | 19,44    |
| 3   | 10,13   | 9,55    | 9,28    | 9,12    | 9,01    | 8,94    | 8,84    | 8,78     | 8,74     | 8,66     |
| 4   | 7,71    | 6,94    | 6,59    | 6,39    | 6,26    | 6,16    | 6,04    | 5,96     | 5,91     | 5,80     |
| 5   | 6,61    | 5,79    | 5,41    | 5,19    | 5,05    | 4,95    | 4,82    | 4,74     | 4,68     | 4,56     |
| 6   | 5,99    | 5,14    | 4,76    | 4,53    | 4,39    | 4,28    | 4,15    | 4,06     | 4,00     | 4,87     |
| 7   | 5,59    | 4,74    | 4,35    | 4,12    | 3,97    | 3,87    | 3,73    | 3,63     | 3,57     | 3,44     |
| 8   | 5,32    | 4,46    | 4,07    | 3,84    | 3,69    | 3,58    | 3,44    | 3,34     | 3,28     | 3,15     |
| 9   | 5,12    | 4,26    | 3,86    | 3,63    | 3,48    | 3,37    | 3,23    | 3,13     | 3,07     | 3,93     |
| 10  | 4,96    | 4,10    | 3,71    | 3,48    | 3,33    | 3,22    | 3,07    | 2,97     | 2,91     | 2,77     |

### Приложение 5. Некоторые важнейшие постоянные

Универсальная газовая постоянная  $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$

Атомная единица массы а.е.м. =  $1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$

Заряд электрона  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$

Масса покоя электрона  $m_e = 9,10953 \cdot 10^{-31} \text{ кг} = 5,48580 \cdot 10^{-4} \text{ а.е.м.}$

Масса покоя протона  $m_p = 1,67264 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,007276 \cdot 10^{-4} \text{ а.е.м.}$

Масса покоя нейтрона  $m_n = 1,67495 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,008665 \cdot 10^{-4} \text{ а.е.м.}$

Постоянная Планка  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{Гц}^{-1}$

Постоянная Авогадро  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} (\text{моль}^{-1})$

Постоянная Больцмана  $k = 1,381 \cdot 10^{-23} (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1})$

Скорость света в вакууме  $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$

Число Фарадея  $F = 96484 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$

Мольный объем идеального газа при нормальных условиях ( $t_0 = 273,15 \text{ К}$ ;

$p_0 = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ )  $V_0 = 22,414 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$

Стандартное давление  $p_0 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .