**28.09.2023 3-ТАКХС-21 Выполнение работ. Гаврилина О.О.**

**Задание : Оформить лекцию (здесь 3 крайние лекции по «Выполнению работ», объединены в одну)**

**Метрологические характеристики методов анализа**

Конечная цель химического анализа заключается в получении достоверных и надежных результатов, правильно отражающих качественный и количественный состав анализируемой пробы. Выбирая метод, необходимо четко знать цель анализа, оценить достоинства и ограничения доступных методов анализа. Выбор метода и методики анализа при этом определяется не только целью анализа, но также свойствами и особенностями образца. Следует учитывать физические свойства анализируемого объекта: его агрегатное состояние, летучесть, гигроскопичность, механическую прочность и т. д. Определяющими при выборе метода анализа являются химические свойства образца, а также свойства определяемого компонента и сопутствующих примесей.

Зная химические свойства компонентов анализируемого объекта и оценив возможные помехи, выбирают как можно более ***избирателъный метод,* т. е. метод, которым в данных условиях можно обнаружить или количественно определить целевые компоненты без помех со стороны других присутствующих компонентов.** Наряду с термином «избирательность» пользуются термином «селективность». Если метод или методика позволяют обнаружить или определить только один компонент, то их называют *специфичными.*

Избирательность метода, методики или отдельной реакции, на которой основано обнаружение или определение компонента, во многом обусловливает успех решения аналитической задачи. Так, высокой избирательностью характеризуются такие методы, как ионометрия, атомно-абсорбционный или ферментативный метод. Многие реакции, на которых основаны методики, также высокоизбирательны, например образование некоторых комплексных соединений с органическими реагентами, ферментативные и электрохимические реакции. Реакции взаимодействия иода с крахмалом или аммонийсодержащих веществ со щелочами, применяемые для обнаружения иона аммония, специфичны.

Методику химического анализа можно сделать более избирательной, изменив условия анализа (pH среды, концентрацию реагентов, растворитель и т. д.); устранив влияние мешающих компонентов переведением их в нереакционноспособную форму (маскирование) или отделением (осаждение, экстракция, хроматография) от основного компонента.

Одной из важнейших характеристик метода анализа является ***чувствительность.* Метод чувствителен, если небольшие изменения концентрации анализируемого компонента (с) вызывают относительно большие изменения аналитического сигнала (у). Количественно чувствительность характеризуется коэффициентом чувствительности:**

https://studme.org/htm/img/33/4224/44.png

**Чувствительность метода характеризуется *предельной* (*минимальной*) *концентрацией* (cmin, г/мл) вещества — это минимальная концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено данным методом.**

Другая характеристика чувствительности **— *предел обнаружения (т,* мкг): наименьшая масса определяемого вещества, однозначно обнаруживаемого данным методом. Предел обнаружения может быть выражен в процентах (массовая доля) — при этом предел обнаружения показывает минимальную массовую долю определяемого компонента в анализируемом образце (вода, почва, другие объекты), которая может быть установлена данным методом.**

Современные приборы оснащены персональными компьютерами, что позволяет быстро проводить серийные анализы различных объектов окружающей среды. Достигаемые пределы обнаружения тяжелых металлов в биологических объектах демонстрируют возможности применяемых методов. От чувствительности метода зависит количество вещества, которое может быть взято на анализ. При этом необходимо учитывать ожидаемое содержание обнаруживаемого (в качественном анализе) или определяемого (в количественном анализе) компонента.

Масса или объем образца, взятого на анализ, могут меняться в широких пределах, что указывается в конкретных методиках. Например, при анализе почвы на содержание тяжелых металлов навеска почвы для анализа колеблется от 1 г (определение валового содержания металлов атомно-абсорбционным методом) до 10 г (определение подвижных форм тяжелых металлов этим же методом). При анализе почвы на содержание тяжелых металлов фотоэлектроколориметрическим методом навеску для анализа увеличивают в 2 раза, так как чувствительность этого метода меньше, чем атомно-абсорбционного.

**Универсальность методов и методик — это возможность обнаружения или определения многих компонентов.** Особое значение имеет обнаружение или определение многих компонентов одновременно в одной пробе, т. е. проведение анализа многокомпонентных систем. Высокая избирательность метода и его универсальность не противоречат друг другу. Многие универсальные методы анализа отличаются высокой избирательностью определения отдельных компонентов, например такие методы, как хроматография, некоторые виды вольтамперометрии, атомно-эмиссионная спектроскопия. Методами атомноэмиссионной спектроскопии с применением индуктивно связанной плазмы и квантометров определяют в одной пробе (без разделения) 25—30 различных элементов.

**Точность анализа.**Это собирательная характеристика метода или методики, включающая их правильность и воспроизводимость**. Высокая точность предполагает правильность результатов, незначительный разброс данных анализа. Точность часто характеризуют относительной погрешностью определения в процентах**.

Требования к точности обычно определяются целью и задачами анализа, природой объекта. Необязательно всегда стремиться к высокой точности. Например, при агрохимических анализах в полевых условиях определение компонентов можно проводить с погрешностью 10—15 %. Для более точного определения как основного компонента, так и примесей погрешность не должна превышать ОД—1 %. При анализе полупроводников погрешность определения основных компонентов должна быть ниже 0,1 % и даже 0,01 %, так как физические свойства этих соединений в значительной степени зависят от постоянства их стехиометрического состава.

Достаточно **точны гравиметрические и титриметрические методы, погрешность которых обычно составляет соответственно 0,05—0,2 и 0,1—0,5 %.** Из современных методов наиболее точен **кулонометрический**, позволяющий проводить определение компонентов с **погрешностью 0,001—0,01 %.** Как правило, требования к точности химического анализа диктуют технологи, геологи, медики, физики. Но химик-аналитик всегда должен иметь собственное понимание необходимости достижения той или иной точности при проведении анализа. Неоправданно высокая точность определения приводит к увеличению продолжительности и стоимости анализа. Так, при повышении точности определения компонентов с 2 до 0,2 % время анализа увеличивается более чем в 20 раз. Завышение требований к точности часто приводит к необходимости применения сложной и дорогостоящей аппаратуры. Таким образом, необходимо точно выбрать метод анализа, особенно при проведении массовых (серийных) анализов.

**Экспрессность метода.**Требование к **экспрессности (быстроте) проведения анализа часто выдвигается как одно из основных при выборе метода и методики.** Необходимость выбора экспрессного метода иногда диктуется задачей анализа. Например, при конвертерном способе производства стали, продолжающемся 15—30 мин, неоднократно определяют содержание элементов, т. е. каждый анализ должен занимать лишь несколько минут. При проведении хирургических операций иногда возникает потребность в течение нескольких минут определить в крови или тканях больного концентрацию биологически активного соединения (мочевины, глюкозы, лекарственного препарата и т. п.).

Известны методы, которые позволяют проводить анализ очень быстро. Например, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с применением квантометров возможно определение 15—20 элементов за несколько секунд; в методе ионометрии применяются ионоселективные, в том числе ферментные, электроды, время отклика которых на содержание компонента составляет 0,5—1 мин. Отметим, что в большинстве методик измерение сигнала, связанного с содержанием компонента, как правило, достаточно быстрая стадия. Основное время при проведении анализа затрачивается на подготовку пробы. Поэтому при прочих равных условиях для уменьшения времени выполнения анализа следует выбирать наиболее избирательные и не требующие специальной пробоподготовки методики.

**Стоимость анализа.**При выборе метода (методики) анализа нередко важное значение, особенно при проведении серийных и массовых анализов, имеет стоимость анализа, включающая стоимость используемой аппаратуры, реактивов, рабочего времени аналитика, а иногда и самой анализируемой пробы. Наиболее экономичны титриметрические, гравиметрические, потенциометрические методы. Дорогостоящая аппаратура используется в вольтамперометрическом, спектрофотометрическом, люминесцентном, атомно-абсорбционном методах. Наиболее высока стоимость оборудования в нейтронно-активационном методе, масс-спектрометрии, радиоспектроскопии, в атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Оценивая затраты на анализ, учитывают также стоимость и доступность реактивов; время, затрачиваемое на обнаружение или определение одного компонента; массу анализируемой пробы, особенно, когда дорогостоящим является сам материал анализируемого объекта (сплавы и слитки платиновых металлов, золота и т. п.). **При прочих равных условиях для решения поставленной задачи следует выбирать наиболее экономичные метод и методику проведения анализа.**

**Автоматизация анализа. При проведении массовых анализов следует выбирать метод, допускающий автоматизацию анализа**: это облегчает труд аналитика, заменяет многие ручные, трудоемкие операции автоматическими; снижает погрешности отдельных операций; увеличивает скорость проведения анализа; снижает его стоимость; кроме того, становится возможным анализ на расстоянии (вне лаборатории).

В современных методах анализа тенденция к автоматизации возрастает. Хотя автоматизация анализа часто требует больших затрат, ее применение обусловлено автоматизированным процессом производства и возрастающими требованиями к контролю качества продукции.

**Другие требования к методам анализа.**Помимо приведенных выше факторов, которые принимают во внимание при выборе метода и методики, задачи анализа могут предъявлять к методу и другие специфические требования. Например, проведение *анализа без разрушения образца* (недеструктивный анализ) необходимо при исследовании произведений искусства и археологических объектов, судебной экспертизе. Для решения таких задач анализ проводят рентгенофлюоресцентным или ядерно-физическими методами.

При анализе вкраплений, микрофаз металлических слитков, геологических и археологических образцов, послойном анализе пленок, выявлении состава пятен, штрихов в рукописях, в объектах судебной экспертизы требуется проводить *локальный анализ.* При этом вводят новую характеристику — *пространственное разрешение,* т. е. способность различать близко расположенные участки образца. Пространственное разрешение определяется диаметром и глубиной области, разрушаемой при анализе. Наиболее высокое пространственное разрешение, достигаемое современными методами локального анализа, 1 мкм по поверхности и до 1 нм по глубине. Локальный анализ выполняют рентгеноспектральными методами (электронно-зондовый микроанализатор), атомно-эмиссионными спектральными методами с лазерным возбуждением, масс-спектрометрическими.

Одна из важнейших задач современной аналитической химии — проведение анализа на расстоянии (*дистанционный анализ*). Такая проблема возникает при анализе космических объектов, исследовании дна Мирового океана, при анализе радиоактивных и других вредных для здоровья человека веществ. Проблему анализа на расстоянии часто решают с применением ядерно-физических, масс-спектрометрических и других методов.

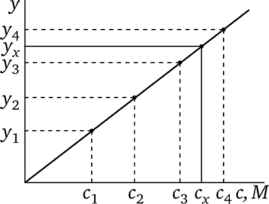
Таким образом, большое число факторов, которые необходимо оценивать и учитывать при выборе метода анализа и оптимальной методики обнаружения или определения содержания компонентов, делает этот этап анализа достаточно сложным. Решение задач упрощается с применением компьютерного моделирования.

**Аналитический сигнал и его измерение**

После отбора и подготовки пробы следует стадия анализа (обнаружение компонента и определение его содержания). С этой целью измеряют ***аналитический сигнал* (у).** В качественном анализе для обнаружения компонента обычно фиксируют появление аналитического сигнала (появление осадка, окраски, линии в спектре и т. д.). Аналитический сигнал должен быть надежно зафиксирован. В количественном анализе измеряют величину аналитического сигнала (масса осадка, сила тока, интенсивность линии спектра и т. д.). Затем рассчитывают содержание компонента на основании функциональной зависимости: аналитический сигнал (у) — содержание (с): у = /(с). Эта зависимость устанавливается расчетным или экспериментальным путем и может быть представлена в виде уравнения, таблицы или графика. Содержание определяемого компонента при этом может быть выражено в единицах массы (г, кг), количества вещества (моль) или через соответствующие концентрации.

При измерении аналитического сигнала учитывают наличие *полезного аналитического сигнала* (функция содержания определяемого компонента) и *аналитического сигнала фона,* обусловленного примесями других веществ, мешающих определению основного компонента, а также «шумами», возникающими в измерительных приборах, усилителях и другой аппаратуре. Хотя эти шумы не имеют отношения к определяемому компоненту, но добавляют к нему собственный аналитический сигнал. Задача состоит в том, чтобы максимально снизить величину аналитического сигнала фона и, главное, сделать минимальными его колебания. Обычно аналитический сигнал фона учитывают при проведении *контрольного*(*холостого*) *опыта,* когда через все стадии анализа проводится проба, не содержащая определяемого компонента. Полезным при этом является аналитический сигнал, равный разности измеренного сигнала анализируемой пробы и аналитического сигнала фона. По зависимости аналитического сигнала от содержания определяемого компонента находят его концентрацию в исследуемом растворе. Обычно при этом применяют методы градуировочного графика, стандартов или добавок. Другие методы определения содержания компонента, как правило, являются модификацией трех указанных выше.

**Наиболее распространен метод *градуировочного графика.* Обычно применяют прямоугольную систему координат: по оси абсцисс откладывают независимую переменную (концентрацию с), по оси ординат — функцию *ух* (аналитический сигнал).** Строят график по данным анализа образцов сравнения с различным и точно известным содержанием определяемого компонента (серия стандартных растворов с концентрациями *съ с2, с3,* с4). Затем, измерив величину аналитического сигнала в пробе *ух,* находят содержание определяемого компонента по градуировочному графику *сх* (рис. 1.1).



*Рис. 1.1.* **Метод градуировочного графика**

**В *методе стандартов* измеряют аналитический сигнал в образце сравнения (эталонном образце) с известным содержанием компонента и в анализируемой пробе:**

https://studme.org/htm/img/33/4224/46.png

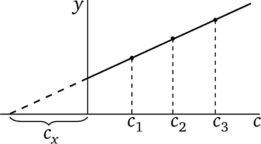
где *S* — коэффициент пропорциональности.

**Если определенное в идентичных условиях значение *S* заранее известно, то проводят расчет по уравнению: *сх = ух / S.* Обычно применяют соотношение**



**При определении малых количеств компонента следует учитывать влияние матрицы образца на величину аналитического сигнала. Для этого применяют *метод добавок****.* Отбирают *п* порций (проб) анализируемого раствора (1, 2, 3, п). В пробы (2, 3, ...) вводят известные,

возрастающие количества определяемого компонента и измеряют аналитический сигнал. По данным измерений строят график в координатах: аналитический сигнал — содержание определяемого компонента; за условный нуль принимают содержание определяемого компонента в пробе 1 без добавки. Экстраполяция (продолжение) полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, расположенный влево от условного нуля координат, величина которого в выбранном масштабе и единицах измерения соответствует искомому содержанию (сх) определяемого компонента (рис. 1.2).



*Рис. 1.2.* **Градуировочный график для определения содержания компонента методом добавок**

**Методы стандартов и добавок применимы для линейной градуировочной функции. Метод градуировочного графика допускает использование как линейной, так и нелинейной функции «аналитический сигнал — содержание компонента**». При нелинейной зависимости требуется большое число экспериментальных данных и результат определения содержания компонента, как правило, менее точен.

**Методы анализа с использованием образцов сравнения — это так называемые *относительные* методы анализа**. Абсолютных (безэталон- ных) методов в аналитической химии немного, например гравиметрия, прямая кулонометрия, некоторые варианты радиохимических методов.

Образцы сравнения для относительных методов анализа готовятся из химически чистых, устойчивых во внешней среде веществ известного состава (стандартные вещества). Образцы сравнения готовят в специальных лабораториях, где содержание компонента устанавливают разными методами, на различных приборах, многими аналитиками. Наиболее надежные результаты получают, когда образцами сравнения являются *стандартные образцы* (СО), состав и свойства которых достоверно установлены и официально аттестованы специальными государственными метрологическими учреждениями.

При проведении анализа обычно не ограничиваются единичным определением. Данные повторных измерений обрабатывают статистически. Необходимость повторности обусловлена тем, что изучаемый показатель неодинаков для различных исследуемых объектов, например растений, даже для тех, которые выращиваются в одинаковых условиях. Таким образом, большинство изучаемых количественных показателей являются переменными. Изменение этих переменных величин называется *вариацией* *(дисперсией*). Вариация является случайной величиной. Следовательно, по одному показателю нельзя сделать вывод о том, какое значение изучаемого признака свойственно данным растениям. Поэтому ставят опыты не с одним, а с несколькими растениями, т. е. производят выборку растений (*выборочная совокупность).* Естественно, чем больше выборка, тем точнее полученные результаты. Наиболее точный результат возможен, когда в качестве выборки используется вся совокупность растений. Такая совокупность называется *генеральной.* Случайные величины (варианты) в соответствии с законом нормального распределения Гаусса колеблются около среднего значения.

**Точность аналитических определений**

**Вычисления должны проводиться с точностью, соответствующей точности выполнения анализа: в конечном результате указывается такое количество значащих цифр, при котором только последняя является недостоверной.**

**Пример**

Точность взвешивания на аналитических весах 0,0002 г, поэтому вычисления массы в гравиметрии должны проводиться с точностью до 0,0002 г:

* — масса бюкса до высушивания 12,3237 г;
* — масса бюкса после первого высушивания 12,3165 г;
* — масса бюкса после второго высушивания 12,3166 г.

Разность результатов последних двух взвешиваний 0,0001 г. Следовательно, масса бюкса 12,3166 г, недостоверным является четвертый десятичный знак.

**Значащими цифрами называют все цифры данного числа, кроме нулей, стоящих слева, а также нулей, стоящих справа, если они заменяют неизвестные нам цифры или появляются в результате округления числа, например число 0,0035 г содержит две значащие цифры; к значащим цифрам следует также отнести нули, находящиеся в середине числа, например все нули в числе 10,0305**.

От значащих цифр следует отличать *десятичные знаки.* Так, число 0,0035 имеет четыре десятичных знака, но две значащие цифры;

в числе 10,0305 имеются также четыре десятичных знака при шести значащих цифрах.

Точность результата вычислений, очевидно, не может быть большей, чем у наименее точного из чисел, входящих в вычисление. Наименее точным числом является то, которое имеет наименьшее число десятичных знаков. Например, даны значения масс *х{:* 5,2752; 0,075; 3,7; 2.12 г. Наименее точное число 3,7 г, так как недостоверными являются десятые доли грамма. Для суммы указанных чисел недостоверны также десятые доли грамма, поэтому не имеет смысла учитывать все десятичные знаки отдельных слагаемых, их нужно округлить, оставив одну запасную цифру. В данном примере округляют до сотых долей грамма, т. е. до двух десятичных знаков.

**Примеры округления; 5,2752 —> 5,28 г; 0,075 —» 0,08 г; 3,7 —> 3,7 г;**

2.12 —> 2,12 г. Их; =11,17г; окончательно Lx; =11,2г.

При умножении и делении наименее точным числом является то, которое содержит наименьшее количество значащих цифр. То же число значащих цифр следует оставлять и в результате вычислений.

Пример

При анализе 0,0536 г NaCl получили осадок AgCl массой 0,1290 г. Найти массовую долю хлора в хлориде натрия.

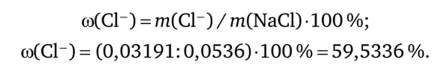
Составляют уравнение реакции

https://studme.org/htm/img/33/4224/49.png

1 моль AgCl содержит 1 моль ионов Cl-: M(AgCl) = 143,3 г/моль;

М(С1\_) = 35,45 г/моль. Эти данные записывают в виде пропорции: в 143,3 г AgCl содержится 35,45 г С1~ в 0,1290 г AgCl—хг СО.

Вычисляют массу хлорид-ионов: х = (0,1290 • 35,45) : 143,3 = 0,03191 г. Массовую долю хлорид-ионов в хлориде натрия рассчитывают по уравнению



Наименее точное число — масса NaCl (0,0536 г), так как содержит три значащие цифры. Следовательно, в результате анализа должно быть три значащие цифры. Округляют результат co(CF) до трех значащих цифр и получают: ш(С1-) = 59,5 %.

Содержание той или иной составной части анализируемого вещества определяют не одним измерением, а в результате ряда операций и измерений. Между тем их выполнение неизбежно связано с погрешностями (ошибки). Так, возможны погрешности при отборе и обработке средней пробы, взятии навески, осаждении, фильтровании, промывании и взвешивании осадка. Естественно, что все они отразятся на результате анализа. **Как бы тщательно ни выполнялось определение, результат его всегда содержит некоторую погрешность, т. е. несколько отличается от действительного содержания определяемого компонента. Погрешности анализа подразделяют на систематические (постоянные) и случайные.**

**Систематические погрешности обусловлены постоянными причинами, связанными с применяемым методом анализа. Поэтому их можно предусмотреть и избежать либо устранить введением в результаты измерений необходимых поправок.** Рассмотрим важнейшие виды систематических погрешностей.

* 1. **Погрешности, обусловленные недостатками выбранного метода анализа** (например, наличием побочных реакций, частичным растворением осадка, разложением его при прокаливании и т. п.), **называют *методическими.* Они всегда снижают точность определения, устранить их трудно.**
* 2. **Погрешности, зависящие от квалификации работающего и от тщательности выполнения отдельных аналитических операций, относятся к *оперативны****м.* Они возникают, например, из-за недостаточного или чрезмерного промывания осадка, прокаливания его при слишком высокой температуре, взвешивания горячего предмета и т. п. При аккуратной работе эти погрешности сводятся к минимуму и их можно не учитывать. Однако при отсутствии опыта работы аналитика они могут быть настолько велики, что результат анализа окажется неправильным.
* 3. **Субъективные особенности работающего обусловливают *индивидуальные погрешности****.*
* 4. **Погрешности, связанные с особенностями применяемых приборов и реактивов, вызываются, например, недостаточной точностью весов, наличием примесей в реактивах и др.**

**Случайные погрешности**измерений неизбежны и вызваны случайными причинами, например резким повышением температуры в сушильном шкафу или в муфельной печи, попаданием в раствор или тигель посторонних веществ. Заранее предвидеть и учесть такие погрешности невозможно.

Чтобы исключить влияние случайных погрешностей на результат анализа, выполняют несколько параллельных (повторных) определений (обычно два-три). Если при этом получаются близкие результаты, то берут среднее арифметическое. С увеличением числа повторных определений точность среднего арифметического повышается и таким образом уменьшается отклонение от действительного значения измеряемой величины. **Отклонения результатов отдельных определений от среднего арифметического (погрешность) характеризует *воспроизводимость метода****.* Однако хорошую воспроизводимость определений (т. е. получение близких результатов) еще нельзя считать доказательством точности метода. Весьма неточный метод может обеспечивать хорошую воспроизводимость определений. Это указывает только на отсутствие случайных погрешностей, но не учитывает методические погрешности, повторяющиеся при параллельных определениях.

**По способу вычисления погрешности подразделяют на абсолютные и относительные**.

**Абсолютная погрешность (отклонение от среднеарифметического) d( равна разности единичного измерения хг и среднего значения *х* или истинного хист:**

https://studme.org/htm/img/33/4224/51.png

Заметим, что измеряемой величиной может быть как содержание компонента, так и аналитический сигнал. В зависимости от того, завышает или занижает погрешность результат анализа, различают положительные и отрицательные погрешности.

**Если выполнено *п* определений и получены величины *хь* х2 ..., *хп,*то среднее арифметическое равно:**



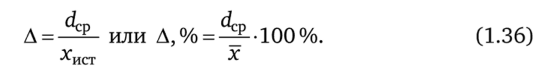
Поскольку всякая погрешность (как положительная, так и отрицательная) характеризует отклонение от среднего арифметического, при вычислении воспроизводимости знаки отклонений не учитывают. Поэтому **среднее отклонение dcp находят как сумму отклонений без знаков, деленную на число определений *п:***



где *Xj* — результаты отдельных определений; *х* — среднее арифметическое.

Как правило, для характеристики воспроизводимости результатов анализа достаточно такого расчета. Чем меньше значение средней абсолютной погрешности измерения dcp, тем точнее выполнено определение и тем меньше результат его искажен случайными погрешностями.

**Относительная погрешность**(А) — **отношение среднего отклонения к истинному значению (или среднему арифметическому). Она может быть выражена в долях или процентах и обычно знака не имеет:**



Относительной погрешностью пользуются чаще, чем абсолютной, так как она объективнее характеризует точность определения.

*Пример*

При повторных анализах получены следующие значения содержания определяемого элемента (х;, %): 35,28; 35,42; 35,17; 35,53; 35,36; 35,34. Найдите относительную погрешность.

*Решение.*

, „ \_ \_ Lx,-

1. Вычисляем среднее значение х: х = —L;

*п*

*п =* 6;

х = 35,35 %.

2. Отклонения (d,) измерений: *d1* = 35,3-35,35 = -0,05;

d2 = 35,4-35,35 = 0,05; *d3 =* 35,2-35,35 = -0,15; *d4 =* 35,5-35,35 = 0,15; *d5 =* 35,4-35,35 = 0,05; *d6 =* 35,3-35,35 = 0,05.

3. Среднее отклонение (dcp):

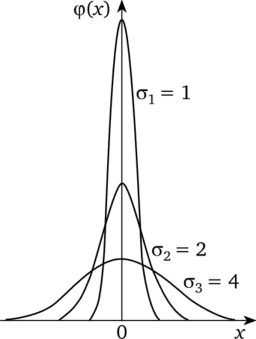
https://studme.org/htm/img/33/4224/55.png

В расчетах dcp величины отклонений указываются без учета действительного знака.

Результат анализа выражается числом 35,35 %.

4. Относительная погрешность анализа Д: https://studme.org/htm/img/33/4224/56.png

Если систематические погрешности отсутствуют и число измерений очень велико (т. е. стремится к бесконечности), наблюдается нормальное (по закону Гаусса) распределение случайных погрешностей (рис. 1.3).



*Рис. 1.3.* Нормальное (по закону Гаусса) распределение случайных погрешностей:

Oj, с2, п3 — отклонения

По оси абсцисс откладывают значения определяемой величины (х), по оси ординат — вероятности (ф) получения их при анализе. Из рис. 1.3 следует, что:

* 1) наиболее вероятным значением определяемой величины надо считать среднее арифметическое *х* из *п* определений *xf,*
* 2) одинаково вероятны отклонения от среднего арифметического как со знаком «плюс», так и «минус»;
* 3) более вероятны малые отклонения от среднего арифметического, чем большие.

Теоретически считается, что при большом числе определений с вероятностью (или надежностью) а = 0,95 случайная погрешность определений не выходит за пределы ±5 % (см. рис. 1.3).

**Рассеяние случайной величины относительно среднего значения принято характеризовать дисперсией:**



**Корень квадратный из дисперсии называется *средним квадратичным отклонением***:

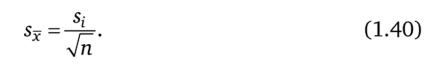
https://studme.org/htm/img/33/4224/59.png

**Однако в теории вероятностей принято более строгое уравнение для вычисления погрешности через среднее квадратичное отклонение среднего арифметического *s*\* *(стандартное отклонение*):**



**где (п - 1) — число степеней свободы *(f*).**

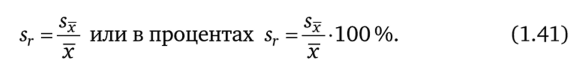
**Объединяй уравнения (1.37)—(1.39), получаем**



Число степеней свободы/— число независимых переменных в выборочной совокупности за вычетом числа связей между ними. Отклонение, превышающее +3s\*, указывает на грубую погрешность (промах)

^гр- ^гр ^ —3s^.

**Для характеристики рассеяния результатов выборочной совокупности применяют также *относительное стандартное отклонение sr:***



Отметим, что все три параметра (дисперсия s2, стандартное отклонение s\* и относительное стандартное отклонение sr) характеризуют воспроизводимость результатов анализа.

Чаще других характеристик воспроизводимости применяют относительное стандартное отклонение *sr,* выраженное в долях определяемой величины. Обычно при обработке данных анализа устанавливают также интервал, в котором при заданной вероятности (и при отсутствии систематических погрешностей) находится истинное значение.

**Закон нормального распределения неприменим для обработки малого числа измерений выборочной совокупности (п < 20). Для обработки таких данных применяют *распределение Стъюдента*(t-распределение), которое связывает три основные характеристики: ширину доверительного интервала, соответствующую вероятность и объем выборочной совокупности.**

**Доверительный интервал**— **интервал, в котором с заданной вероятностью *р* находится действительное значение определяемой величины:**

https://studme.org/htm/img/33/4224/63.png

где *Ах* — полуширина доверительного интервала.

Доверительный интервал характеризует точность прямого измерения.

**Доверительная вероятность (надежность)***р* (или а) — **вероятность нахождения действительного значения определяемой величины в пределах доверительного интервала. Изменяется от 0 до 1, или от 0 до 100 %.** В агрохимическом анализе доверительную вероятность чаще всего принимают равной 0,95 (95 %) и обозначают р0,95-

**Полуширину доверительного интервала Ах (точность анализа еа) находят по формуле**

https://studme.org/htm/img/33/4224/64.png

**где *ta* — коэффициент нормированных отклонений (коэффициент, или *критерий Стъюдента).***

**Критерий Стьюдента зависит от доверительной вероятности (р) и числа проведенных измерений (н) (или от числа степеней свободы / = (п - 1). Числовые значения *ta* рассчитаны для различных возможных величин р и приведены в справочниках (приложение А, 1А). Чем больше *п,* тем меньше коэффициент Стьюдента.** Вероятность р попадания внутрь доверительного интервала обычно принимают равной 0,95, хотя в зависимости от решаемых задач она может составлять 0,80; 0,90; 0,99; 0,999. Доверительный интервал характеризует воспроизводимость и в определенной степени правильность результатов анализа.

**Величину полуширины доверительного интервала применяют для расчета вероятной относительной погрешности анализа с, %:**

https://studme.org/htm/img/33/4224/65.png

**Пример**

При повторных взвешиваниях стеклянного фильтра были получены следующие результаты (х„ г): 10,2375; 10,2374; 10,2378; 10,2375. Рассчитайте относительную погрешность взвешивания с надежностью 0,95 (р).

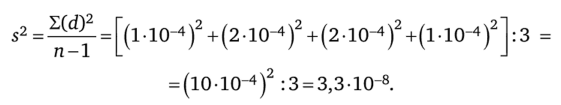
*Решение.* 1. Находим среднюю массу фильтра:

https://studme.org/htm/img/33/4224/66.png

2. Вычисляем отклонения:

https://studme.org/htm/img/33/4224/67.png

3. Рассчитываем дисперсию:



4. Вычисляем среднее квадратичное отклонение:

https://studme.org/htm/img/33/4224/69.png

5. Вычисляем стандартное отклонение:

https://studme.org/htm/img/33/4224/70.png

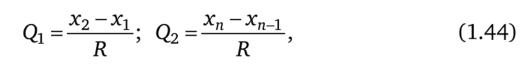
6. При *р* = 0,95 и п = 4 *(f =* 3) коэффициент Стьюдента *ta =* 3,18. Находим доверительный интервал:

https://studme.org/htm/img/33/4224/71.png

Истинное значение массы фильтра: 10,2376 ± 0,0003 г с вероятностью 95 %.

7. Относительная погрешность взвешивания: https://studme.org/htm/img/33/4224/72.png

Прежде чем обрабатывать данные с применением методов математической статистики, необходимо выявить промахи и исключить их из числа результатов выборочной совокупности. Заметим, что **единственный, вполне надежный метод выявления промаха — детальное рассмотрение условий эксперимента, позволяющее исключить операции, при которых были нарушены стандартные условия измерения. Тем не менее, существует несколько статистических способов оценки промаха. Один из наиболее простых — метод с применением *Q-критерия.*Суть этого метода заключается в следующем: варианты *xt* располагают в порядке возрастания их числового значения от *хг* до *хп,* где *п* — объем выборки (упорядоченная выборка); затем для крайних вариант (минимального *хг* и максимального *хп)* вычисляют величину Q по уравнениям:**



**где *х2* и *хп\_г* — значения вариант, ближайших по величине к крайним вариантам; *R* — размах варьирования, т. е. разность между максимальным и минимальным значениями выборки:**

https://studme.org/htm/img/33/4224/74.png

**Рассчитанные значения Qx и Q2 сравнивают с табличными** (приложение А, 2А) при заданных *п* и доверительной вероятности *р.* Если рассчитанные значения Qa или *Qn* (или оба) оказываются больше табличных, то варианты *х1* (или хп) считаются грубыми промахами и исключаются из выборки.

**Отметим, что Q-критерий неприменим к малым выборкам (л < 5)**. Требуется набрать большее число данных или применить другие статистические методы выявления промаха. После исключения промаха данные выборочной совокупности можно обработать с применением методов математической статистики.

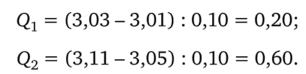
Для расчета Q-теста доверительную вероятность чаще всего принимают равной 0,90 (90 %).

**Пример**

При проведении 5 определений компонента в анализируемом образце получены следующие данные ( %): 3,01; 3,03; 3,04; 3,05 и 3,11. Установите наличие грубых погрешностей.

*Решение.* 1. Минимальное значение 3,01 (xl5 максимальное 3,11 (хп). Находим *R: R =* 3,11 - 3,01 = 0,10.

2. Рассчитываем Q-критерий:



Из приложения А, *2А* находим Qxa6 = 0,64, *п* = 5 и *р =* 0,90.

Поскольку рассчитанный Q-критерий меньше табличного, то значения вариант 3,01 и 3,11 не являются грубой ошибкой и должны учитываться.

При выполнении анализов важно не только выявить и оценить погрешности, но и (в большей мере) найти способы их уменьшения и устранения. Так, в титриметрии отбирают стандартный и анализируемый растворы одними и теми же пипетками, в гравиметрии взвешивают пустой тигель и тигель с осадком на одних и тех же весах, с одними и теми же разновесами и т. д. **Одним из приемов уменьшения погрешностей является проведение холостого опыта.**

Предел обнаружения. Диапазон определяемых содержаний

Параметры распределения случайных величин можно определить через характеристики чувствительности метода или методики — через предел обнаружения и нижнюю границу определяемых содержаний.

**Предел обнаружения**cminj*р* — **минимальное содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие компонента с заданной доверительной вероятностью.** Понятие предела обнаружения относится к качественному анализу и оценивает минимальное количество компонента, которое может быть обнаружено с достаточно высокой вероятностью *(р =* 0,95 или *р =* 0,99). Предел обнаружения можно задать и минимальным аналитическим сигналом ymin, который надежно отличим от контрольного сигнала. Минимальный аналитический сигнал должен быть выбран так, чтобы не допустить ошибки «переоткрытия» или «недооткрытия» компонента.

**Статистическими методами доказано, что количественно предел обнаружения можно вычислить из уравнения**



**где 5фон — стандартное отклонение аналитического сигнала фона; *Н* — коэффициент чувствительности**.

Существуют и другие способы расчета предела обнаружения, но уравнение (1.46) применяют чаще всего.

Отметим, что минимально обнаруживаемый аналитический сигнал, следовательно, и предел обнаружения определяются не средним уровнем фонового сигнала, а размахом колебаний этого сигнала относительно среднего значения (5фон). Это значение желательно определять из достаточно большого числа параллельных измерений (п > 20).

В количественном анализе обычно приводят *диапазон определяемых содержаний* — область значений определяемых содержаний, предусмотренную данной методикой и ограниченную нижней и верхней границами определяемых содержаний. *Верхняя граница* (ш^ св) — максимальное количество (концентрация) компонента, определяемое по данной методике. Оно ограничено, как правило, установленным интервалом либо возможностью измерения аналитического сигнала с достаточной точностью. Например, интенсивность почернения фотопластинки или скорость процесса могут быть настолько велики, что их трудно измерить с требуемой точностью.

**Обработка результатов анализа — заключительный этап любого вида аналитической работы**. Умение правильно рассчитать погрешность измерений, оценить точность анализа необходимо при сертификации различных видов продукции, анализе биологических объектов, контроле загрязненности окружающей среды. Важное значение в приобретении навыков творческого мышления имеет решение задач как лабораторно-практического, так и теоретического направления.