

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРКАСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕЛЕКТРОННИХ ТЕХНОЛОГІЙ І РОБОТОТЕХНІКИ

**МЕТРОЛОГІЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ
ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ**

**НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК
ДО ПРАКТИЧНИХ РОБІТ**

для здобувачів освітнього ступеня «бакалавр»
галузі знань 15 «Автоматизація та приладобудування»
усіх форм навчання

Черкаси
2021

УДК 681.2 (075.8)
М 54

*Затверджено вченою радою ФЕТР,
протокол №7 від 13.05.2021 р.,
згідно з рішенням кафедри
приладобудування, мехатроніки та
комп'ютеризованих технологій,
протокол № 11 від 11.05.2021 р.*

Упорядники: Тичков В.В., к.т.н., доцент,
Гальченко В.Я., д.т.н., професор,
Трембовецька Р.В., к.т.н., доцент

Рецензент Бондаренко М.О., д.т.н., доцент

М 54 Метрологічне забезпечення фізико-хімічних вимірювань: навчально-методичний посібник до практичних робіт для здобувачів освітнього ступеня «бакалавр» галузі знань 15 «Автоматизація та приладобудування» усіх форм навчання [Електронний ресурс] / [Упоряд.: В.В. Тичков, В.Я. Гальченко, Р.В. Трембовецька]; М-во освіти і науки України, Черкас. держ. технол. ун-т – Черкаси: ЧДТУ, 2021. – 253 с. – Назва з титульного екрана.

Видання поглиблює знання здобувачів освітнього ступеня «бакалавр» галузі знань 15 «Автоматизація та приладобудування» з метрологічним забезпеченням фізико-хімічних вимірювань. Запропоновані сучасні підходи до оцінки точності та невизначеності фізико-хімічних вимірювань та приклади практичних розрахунків.

УДК 681.2 (075.8)

Навчальне електронне видання
комбінованого використання

МЕТРОЛОГІЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ

**НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК
ДО ПРАКТИЧНИХ РОБІТ**
для здобувачів освітнього ступеня «бакалавр»
галузі знань 15 «Автоматизація та приладобудування»
усіх форм навчання

Упорядники:
Тичков Володимир Володимирович,
Гальченко Володимир Якович,
Трембовецька Руслана Володимирівна

В авторській редакції

ЗМІСТ

ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ	7
ВСТУП.....	21
ОСНОВНІ УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ	23
1 ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ЯК МЕТРОЛОГІЧНА ПРОЦЕДУРА.....	26
2 ОСНОВНІ ЕТАПИ І ДЖЕРЕЛА ПОХИБОК (НЕВИЗНАЧЕНОСТЕЙ) В ФІЗИКО-ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ.....	28
3 ПОНЯТТЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ	33
4 АБСОЛЮТНІ І ВІДНОСНІ ПОХИБКИ (НЕВИЗНАЧЕНОСТІ).....	41
5 ГРАДУЮВАЛЬНІ ГРАФІКИ, КОЕФІЦІЄНТ ІНСТРУМЕНТАЛЬНОЇ ЧУТЛИВОСТІ ТА ЙОГО ЗВ'ЯЗОК З ТОЧНІСТЮ АНАЛІЗУ	45
6 СИСТЕМАТИЧНІ ПОХИБКИ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ	50
Систематичні і випадкові похибки, промахи.....	50
Постійна і пропорційна систематична похибка.....	53
Типи систематичних похибок.....	57
Систематичні похибки I типу	57
Систематичні похибки II типу	59
Інструментальна похибка.....	59
Релятивізація і рандомізація похибок фізико-хімічного аналізу	60
Реактивна похибка	64
Методичні похибки хімічного аналізу.....	71
Індикаторна похибка.....	75
Індикаторні систематичні похибки титриметричного аналізу.....	77
Індикаторні похибки кислотно-основного титрування. Титрування у водному середовищі	78
Титрування сильної одноосновної основи сильною одноосновною кислотою	78
Титрування сильної двоосновної основи сильною одноосновною кислотою (на прикладі титрування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ розчином HCl)	79
Титрування слабкої незарядженої основи сильною одноосновною кислотою.....	80
Титрування слабкої зв'язаної основи (на прикладі титрування NaHCO_3 розчином HCl)	81
Титрування слабкої двозарядної зв'язаної основи (на прикладі титрування Na_2CO_3 розчином HCl)	81
Титрування сильної одноосновної кислоти сильною одноосновною основою	82
Титрування сильної двоосновної кислоти сильною одноосновною основою	83
Титрування слабкої одноосновної кислоти сильною одноосновною основою	84

Індикатори кислотно-основного титрування	84
Індикаторні похибки кислотно-основного титрування	86
Неводне титрування (на прикладі титрування слабкої органічної основи В розчині хлорної кислоти в крижаній оцтовій кислоті)	86
Індикаторні похибки окисно-відновного титрування	92
Титрування відновника окислювачем	93
Титрування окислювача відновником	94
Індикатори окисно-відновного титрування	97
Індикаторні похибки осадного титрування (на прикладі осадного титрування по методу Мору)	101
Індикаторні похибки комплексометричного титрування	103
Похибки еталонів і стандартів	112
Похибки інтерпретації	116
Систематичні похибки III типу	119
7 СТАТИЧНІ МЕТОДИ ОЦІНКИ ВИПАДКОВОЇ І СИСТЕМАТИЧНОЇ СКЛАДОВОЇ ПОХИБКИ ВИЗНАЧЕННЯ ВИМІРЮВАНОЇ ВЕЛИЧИНИ	120
8 ВИПАДКОВІ ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ ПОХИБКИ АНАЛІТИЧНИХ МЕТОДІВ	136
9 ОЦІНКА ТОЧНОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТ ПРОТОЛІТИЧНОЇ РІВНОВАГИ І КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ (СКЛАДНИХ ФУНКЦІЙ, РЕЗУЛЬТАТІВ НЕПРЯМИХ ВИМІРЮВАНЬ)	153
10 РЕГРЕСІЙНИЙ АНАЛІЗ	155
11 РОЗРАХУНКИ ПРОВЕДЕНІ ПРИ ВИКОНАННІ АНАЛІЗУ	169
Розрахунок результату аналізу і його похибки в загальному випадку	169
Розрахунок результату аналізу і його похибки у випадку, коли коефіцієнт варіації методу знайдений по малому числу визначень ($N < 20$)	173
Розрахунок результату аналізу і його похибки у випадку, коли коефіцієнт варіації методу невідомий	173
Розрахунок результату аналізу і його похибки у випадку нормування сумарного вмісту елементів	175
Розрахунок результату аналізу і його похибки у випадку, коли кожне визначення є середнім декількох вимірів	177
12 РОЗРАХУНКИ ПРОВЕДЕНІ ПРИ РОЗРОБЦІ АНАЛІТИЧНОГО МЕТОДУ	179
Загальні положення	179
Способи розрахунку коефіцієнта варіації	181
Розрахунок коефіцієнта варіації по серії визначень	181
Розрахунок коефіцієнта варіації по раніше накопиченим аналітичним даним	182
Розрахунок коефіцієнта варіації за даними декількох лабораторій	183
Розрахунок коефіцієнта варіації по малому ($n < 20$) числу визначень	184

Перевірка придатності первинних даних при обчисленні коефіцієнта варіації.....	185
Чисельне вираження коефіцієнта варіації.....	186
Залежність коефіцієнта варіації від концентрації обумовленого елемента...	186
Особливості розрахунку коефіцієнта варіації у випадку, коли кожне визначення є середнім декількох вимірів.....	187
13 РОЗРАХУНКИ ПРОВЕДЕНІ З ВИДАЧЕЮ РЕЗУЛЬТАТУ АНАЛІЗУ, ЗА ДАНИМИ, ОТРИМАНИМИ У ДЕКІЛЬКОХ ЛАБОРАТОРІЯХ АБО РІЗНИМИ МЕТОДАМИ (ЗОКРЕМА, ПРИ ЕТАЛОНУВАННІ)	188
Загальні положення і схема обчислень.....	188
Обробка рівноточних даних декількох лабораторій	189
Обробка нерівноточних даних декількох лабораторій	198
14 РОЗРАХУНКИ ПРОВЕДЕНІ ПРИ ЗІСТАВЛЕННІ РЕЗУЛЬТАТІВ РІЗНИХ АНАЛІЗІВ ТОГО САМОГО МАТЕРІАЛУ	201
Загальні положення.....	201
Загальні прийоми порівняння	202
Критерій необхідності арбітражного аналізу.....	205
Оцінка результатів перевірочних аналізів «шифрованих» проб	206
Перевірка однорідності аналізованого матеріалу	206
15 РОЗРАХУНКИ ПРОВЕДЕНІ З УСТАНОВЛЕННЯМ ДОВІРЧИХ ГРАНИЦЬ ПОХИБКИ ОБУМОВЛЕНОЇ ВЕЛИЧИНИ	208
Загальні положення.....	208
Розрахунок кількості паралельних визначень, необхідного для одержання результату аналізу з невизначеністю не вище заданої.....	209
Вибір методу аналізу, точність якого дозволяє одержати результат з похибкою не вище заданої	209
16 РОЗРАХУНКИ ПРОВЕДЕНІ З НАКОПИЧЕННЯМ ПОХИБОК	210
Загальні положення.....	210
Розрахунок похибки результату аналізу з похибок вихідних величин у загальному випадку	210
Розрахунок похибки результату аналізу, розрахованого з вихідних величин шляхом їхнього додавання або віднімання	212
Розрахунок похибки результату аналізу, розрахованого з вихідних величин шляхом їхнього множення або ділення	212
ІНДИВІДУАЛЬНЕ ЗАВДАННЯ.....	214
Таблиця 1 - Значення функції Лапласа	223
Таблиця 2 - Значення коефіцієнтів Стюдента для різної довірчої вірогідності.....	223
Таблиця 3 - Чисельні значення Q-критерію	224
Таблиця 4 - Чисельні значення $\tau_{\text{крит}}$	224

Таблиця 5 - F-критерій при вірогідності появи $P = 0,95$	224
Таблиця 6 - Коефіцієнти a , що використовуються при перевірці на нормальність за допомогою W- критерію	225
Таблиця 7 - Граничні значення W-критерія	227
Таблиця 8 - Коефіцієнти $\gamma(f)$, що враховують обмеженість вибірки	228
Таблиця 9 - Значення коефіцієнтів кореляції для рівня значності $\alpha = 0,05$	228
Таблиця 10 - Значення критерію Кохрена для рівня значності $0,05$	229
Таблиця 11 - Значення $t_{\alpha n}$ (чи $t_{\alpha N}$) для ступенів надійності $\alpha = 0.95$ і $\alpha = 0.99$ в залежності від числа визначень n (чи N)	229
Таблиця 12 - Значення Q (для виключення сумнівних даних) в залежності від ступеня надійності α і загального числа виконаних визначень n	229
Таблиця 13 - Значення $r_{\text{макс}}$ для ступеня надійності $\alpha = 0.99$ в залежності від кількості результатів m , що зіставляються	229
Таблиця 14 - Значення χ^2_m для ступеня надійності $\alpha = 0.95$ в залежності від кількості результатів m , що зіставляються	230
МІРНИЙ ПОСУД	231
НОРМАТИВНІ ДОКУМЕНТИ	249
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	251

ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ

Метрологічне забезпечення – установлення та застосування метрологічних норм і правил, а також розроблення, виготовлення та застосування технічних засобів, необхідних для досягнення єдності і потрібної точності вимірювань (ДСТУ 2681-94 Метрологія. Терміни та визначення)

Метрологічна служба – мережа організацій, окрема організація або окремий підрозділ, на які покладено відповідальність за забезпечення єдності вимірювань в закріпленій сфері діяльності (ДСТУ 2681-94 Метрологія. Терміни та визначення).

Єдність вимірювань – стан вимірювань, за якого їх результати виражаються в узаконених одиницях вимірювань, а характеристики похибок або похибки вимірювань відомі та із заданою ймовірністю не виходять за встановлені межі (Закон про метрологію).

Методика виконання вимірювань – сукупність процедур і правил, виконання яких забезпечує отримання результатів вимірювань з гарантованою точністю (Закон про метрологію).

Засіб вимірювальної техніки – технічний засіб, який застосовується під час вимірювань і має нормовані метрологічні характеристики (Закон про метрологію).

Еталон – засіб вимірювальної техніки, що забезпечує відтворення та/або зберігання одиниці вимірювань одного чи декількох значень, а також передачу розміру цієї одиниці іншим засобам вимірювальної техніки (Закон про метрологію).

Робочий еталон – еталон, призначений для повірки чи калібрування засобів вимірювальної техніки (Закон про метрологію).

Нестандартизовані засоби вимірювальної техніки – засоби вимірювальної техніки, вимоги до яких не регламентовані у відповідній нормативній документації (ДСТУ 2681-94 Метрологія. Терміни та визначення).

Півірка засобів вимірювальної техніки – встановлення придатності засобів вимірювальної техніки, на які поширюється державний метрологічний нагляд, до застосування на підставі результатів контролю їхніх метрологічних характеристик (Закон про метрологію).

Калібрування засобів вимірювальної техніки – визначення в певних умовах або контроль метрологічних характеристик засобів вимірювальної техніки (Закон про метрологію).

Метрологічна атестація засобів вимірювальної техніки – дослідження засобів вимірювальної техніки з метою визначення їх метрологічних характеристик та встановлення придатності цих засобів до застосування (Закон про метрологію).

Атестація методики виконання вимірювань – процедура встановлення відповідності методики метрологічним вимогам, що ставляться до неї (Закон про метрологію).

Державний метрологічний нагляд – діяльність спеціально уповноважених органів державної метрологічної служби з метою перевірки дотримання метрологічних норм і правил (ДСТУ 2681-94 Метрологія. Терміни та визначення).

Калібрувальна лабораторія – підприємство, установа, організація чи їх окремий підрозділ, що здійснює калібрування засобів вимірювальної техніки (Закон про метрологію).

Акредитація лабораторії – офіційне визнання того, що лабораторія є правочинною здійснювати конкретні роботи.

Атестація лабораторії – комплексна оцінка лабораторії з метою визначення її відповідності встановленим критеріям акредитації лабораторії.

Засіб вимірювальної техніки загальнотехнічного призначення – засіб вимірювальної техніки, який витримав державні випробування, має затверджений тип і може бути використаний у декількох галузях науки і техніки.

Вимірювальна лабораторія – підприємство, установа, організація чи їх окремий підрозділ, що здійснює вимірювання фізичних величин, визначення хімічного складу, фізико-хімічних, фізико-механічних та інших властивостей і показників речовин, матеріалів і продукції, за винятком вимірювань, пов'язаних з оцінкою відповідності продукції, процесів, послуг, з документальним оформленням їх результатів (Закон про метрологію).

Аналітичний контроль (об'єкта): Визначення хімічного складу і в окремих випадках структури і властивостей речовини і матеріалу об'єкта аналітичного контролю з подальшим оцінюванням відповідності об'єкта встановленим вимогам при їх наявності. Аналітичний контроль може бути частиною інших видів контролю, наприклад екологічного, санітарного і т.д.

Приклади об'єктів аналітичного контролю: партія мінеральної або вторинної сировини, хімічного продукту, матеріалу, зразок ґрунту, питна вода, повітря робочої зони, виріб з ювелірного сплаву, товарна нафта з резервуара.

Аналітичні роботи (в області дослідження речовин і матеріалів): Діяльність, пов'язана з визначенням хімічного складу і в окремих випадках структури і властивостей речовини і матеріалу об'єкта аналітичного контролю. Аналітичні роботи в загальному випадку включають відбір і підготовку проб, аналітичну ідентифікацію, хімічний аналіз і в окремих випадках визначення структури і властивостей речовини і матеріалів об'єкта аналітичного контролю.

Аналітична лабораторія: Організація або структурний підрозділ організації, які виконують аналітичні роботи в галузі дослідження речовин і матеріалів.

Методика аналітичного контролю (об'єкта): Документована сукупність операцій і правил проведення аналітичного контролю конкретних об'єктів. Методика аналітичного контролю об'єкта може складатися з декількох документів: методики відбору проб, методики підготовки проб, методики хімічного аналізу, методики випробувань, методики вимірювань, правил приймання і т.д.

Вимоги до хімічного складу [структурі; властивостям] речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Перелік визначених або контрольованих компонентів хімічного складу, характеристик структури і / або властивостей речовини [матеріалу] об'єкта аналітичного контролю, а також встановлених для них норм, представлений в документі, який регламентує вимоги до об'єкту. Документами, що регламентують вимоги до об'єкту аналітичного контролю, вважають технічні регламенти, стандарти, технічні умови, технологічну документацію, контракти, фармакопейні статті, санітарні норми і правила, будівельні норми і правила і т.д.

Норма вмісту компонента (в об'єкті аналітичного контролю): Встановлений документом діапазон вмісту компонента або максимальний і / або мінімальний вміст компонента в об'єкті аналітичного контролю, з яким зіставляється результат аналізу.

ВІДБІР І ПІДГОТОВКА ПРОБ

Проба речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Частина речовини [матеріалу] об'єкта аналітичного контролю, відібрана для аналізу, і / або дослідження його структури, і / або визначення властивостей, що відображає його хімічний склад, і / або структуру, і / або властивості. Залежно від способу отримання розрізняють наступні види проб: разова, точкова (одинична, приватна), миттєва, добова і т.д. Залежно від стадії первинної обробки проби розрізняють наступні види проб: вихідна, проміжна, об'єднана, середня, скорочена, лабораторна, аналітична і т.д. Залежно від призначення розрізняють такі види проб: контрольна, робоча, резервна, арбітражна та ін.

Представницька проба речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Проба речовини [матеріалу], яка за хімічним складом, і / або властивостями, і / або структурі приймається ідентичною об'єкту аналітичного контролю, від якого вона відібрана.

Відбір проби речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю) (Пробовідбір): Відділення частини речовини [матеріалу] об'єкта аналітичного контролю з метою формування проби для подальшого визначення її складу, структури і / або властивостей.

Похибка відбору проби речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Відхилення значення величини, що характеризує склад, структуру, властивості проби речовини [матеріалу], від значення цієї ж величини, що характеризує склад, структуру, властивості об'єкта аналітичного контролю в цілому.

Похибка відбору проб речовини або матеріалу включає: похибку, яка обумовлена неоднорідністю речовини або матеріалу; похибку результатів супутніх вимірювань; похибку, яка обумовлена зміною складу, і / або структури, і / або властивостей проби в процесі процедури відбору проби та ін.

Невизначеність відбору проби речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Складова сумарної невизначеності, обумовлена

процедурою відбору проби речовини [матеріалу] об'єкта аналітичного контролю.

Підготовка проби речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю) (Пробопідготовка): Сукупність процедур, що проводяться з метою підготовки проби речовини [матеріалу] об'єкта аналітичного контролю до визначення її складу, і / або структури, і / або властивостей. Процедура підготовки проби речовини або матеріалу може включати дві стадії - попередню і остаточну.

Аналітична навіска: Частина проби речовини або матеріалу встановленої маси, цілком використовувана при виконанні одиничного визначення. В окремих випадках в якості аналітичної навіски використовують всю пробу речовини або матеріалу.

Аліквота: Певний об'єм рідкої, газоподібної або сипучої гомогенної речовини, що є частиною цілого.

АНАЛІЗ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ

Кількісний аналіз речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Експериментальне визначення вмісту одного або декількох аналітів в речовині [матеріалі] об'єкта аналітичного контролю. Кількісний аналіз речовин або матеріалів розглядають як специфічний вид вимірювань.

Якісний аналіз речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Експериментальне встановлення факту присутності або відсутності аналіту в пробі речовини [матеріалу] об'єкта аналітичного контролю при заданому пороговому значенні його вмісту або експериментальне встановлення факту прояву властивості речовини [матеріалу] на заданому рівні.

Хімічний аналіз речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Визначення компонентів хімічного складу речовини [матеріалу] об'єкта аналітичного контролю. За природою визначених компонентів розрізняють елементний аналіз, речовинний аналіз, ізотопний аналіз, структурно-груповий, в т.ч. функціональний аналіз, молекулярний аналіз, фазовий аналіз та ін. За природою об'єкта аналізу розрізняють аналіз неорганічних і органічних речовин [матеріалів].

Принцип аналізу речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Фізичне явище або ефект, покладені в основу методу аналізу речовини [матеріалу] об'єкта аналітичного контролю.

Хімічний склад речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Сукупність компонентів, з яких складається речовина [матеріал] об'єкта аналітичного контролю. Під компонентом розуміють хімічний елемент, хімічну сполуку, радикал, ізотоп, функціональну групу, групу, клас речовин, що володіють різними властивостями і т.д.

Аналіт: Компонент, шуканий або визначаємий в пробі речовини або матеріалу об'єкта аналітичного контролю.

Якісна властивість речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Властивість речовини [матеріалу] об'єкта аналітичного контролю,

яка не може бути виміряна. Прикладами якісних властивостей є послідовність амінокислот в поліпептиди, запах води, структура білка та ін.

Метод аналізу речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Спосіб отримання інформації про хімічний склад речовини [матеріалу] об'єкта аналітичного контролю на основі одного або кількох принципів аналізу речовини [матеріалу]. Приклади методів аналізу речовин і матеріалів: фотометричний, титриметричний, гравіметричний, мас-спектрометричний, потенціометричний, вольтамперометричний, кулонометричний, хроматографічний, атомно-абсорбційний, атомно-емісійний, рентгенофлуоресцентний, рентгенофазовий, рентгеноструктурний, активаційний, імунно-ферментний, ізотопного розбавлення та ін.

Методика аналізу речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Документована сукупність операцій і правил, виконання яких забезпечує отримання результату аналізу речовини [матеріалу] об'єкта аналітичного контролю з встановленими характеристиками точності (характеристиками похибки або показниками невизначеності), а для методик визначення якісних властивостей - зі встановленою вірогідністю. Розрізняють методики кількісного аналізу речовин [матеріалів] об'єктів аналітичного контролю, методики якісного аналізу речовин [матеріалів] об'єктів аналітичного контролю.

Одиничне визначення: Одноразове проведення всієї послідовності операцій, передбаченої методикою аналізу речовини або матеріалу об'єкта аналітичного контролю.

Паралельні визначення: Серія поодиноких визначень, виконаних в умовах повторюваності.

Аналітичний сигнал: Сигнал, що містить кількісну інформацію про величину, функціонально пов'язану з вмістом аналіту і реєструється в ході аналізу речовини або матеріалу об'єкта аналітичного контролю.

Аналітичне обладнання: Обладнання, що використовується в ході аналізу речовини [матеріалу] об'єкта аналітичного контролю.

Градування в хімічному аналізі речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Експериментальне встановлення градуювальної характеристики в хімічному аналізі речовини [матеріалу] об'єкта аналітичного контролю.

Градувальна характеристика: Функціональна залежність аналітичного сигналу від вмісту аналіту, виражена у вигляді формули, графіка або таблиці. Залежно від виду вираження градуювальної характеристики використовують словосполучення: градувальна функція; градувальний графік; градувальна таблиця.

Градувальний зразок (Зразок для градування): Зразок порівняння або набір таких зразків, який використовується для градування в хімічному аналізі речовини або матеріалу об'єкта аналітичного контролю. Різновидами градувального зразка є градувальний розчин і градувальна суміш.

Зразок порівняння (Зразкова речовина): Матеріал або речовина об'єкта аналітичного контролю, досить однорідні відносно однієї або декількох надійно встановлених характеристик, щоб бути використаними при калібрування приладу, оцінці методу вимірювань або для приписування значень цих характеристик матеріалами або речовинами.

Холостий експеримент: Проведення процедури аналізу речовини або матеріалу об'єкта аналітичного контролю без аналітичної проби або з холостий пробой.

Холоста проба речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Проба речовини [матеріалу] об'єкта аналітичного контролю, аналогічна аналітичній пробі, але не містить аналіту.

Результат холостого експерименту: Вміст аналіту, отриманий при проведенні холостого експерименту, що використовується при обчисленні результату аналізу речовини або матеріалу об'єкта аналітичного контролю. Результат холостого експерименту в якості поправки може відніматися з невиправленого результату аналізу або використовуватися в якості поправочного множника.

Чутливість (в аналізі речовини і матеріалу): Значення першої похідної градуовальної характеристики при даному вмісті аналіту. Для лінійної градуовальної характеристики чутливість виражається значенням тангенса кута нахилу градуовальної прямої.

Межа виявлення (аналіту): Найменший вміст аналіту, при якому він може бути виявлений за даною методикою аналізу речовини або матеріалу об'єкта аналітичного контролю із заданою довірчою ймовірністю. Межею виявлення зазвичай вважають вміст аналіту, яка дорівнює загальній кількості результату холостого експерименту і його стандартного відхилення, помноженого на коефіцієнт, що відповідає заданій довірчій ймовірності.

Межа визначення (аналіту): Найменший вміст аналіту, який може бути кількісно визначено за допомогою даної методики аналізу речовини або матеріалу об'єкта аналітичного контролю з встановленими значеннями характеристик похибки або невизначеності.

Діапазон визначається вмісту (аналіту): Область значень вмісту аналіту в пробі речовини або матеріалу об'єкта аналітичного контролю, які можуть бути визначені за даною методикою аналізу речовини або матеріалу.

Верхня [нижня] межа діапазону визначаємого вмісту (аналіту): Максимальна [мінімальне] значення вмісту аналіту в пробі речовини або матеріалу об'єкта аналітичного контролю, яке може бути визначено за даною методикою аналізу речовини або матеріалу.

Аналітична ідентифікація: Віднесення об'єкта аналітичного контролю або його компонентів до конкретно речовини, матеріалу, класу речовин або матеріалів.

Матриця хімічного складу речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Компонент або сукупність компонентів, що

утворюють дану речовину або матеріал об'єкта аналітичного контролю і є його основою.

ПРЕДСТАВЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ АНАЛІЗУ

Результат аналізу проби речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Інформація про хімічний склад проби речовини або матеріалу об'єкта аналітичного контролю, отримана в ході аналізу речовини або матеріалу. Якщо результат аналізу речовини або матеріалу є кількісним, то він може бути представлений як результат одиничного визначення або середнього значення результатів паралельних визначень (середньоарифметичне значення, медіана). Якщо результат аналізу речовини або матеріалу не є кількісним, то він може бути виражений у вигляді висновку про наявність (відсутність) аналіту щодо якогось порогового значення або у вигляді словесного опису ("сліди", "позитивна реакція", "відсутність", "не виявлено" і т.д.).

Результат аналітичного контролю (об'єкта): Висновок про відповідність або невідповідність об'єкта аналітичного контролю встановленим вимогам до його хімічного складу, структурою, властивостями, представлене у вигляді документа. Як результат аналітичного контролю об'єкта може також розглядатися підтвердження хімічного складу (структури, властивостей) об'єкта. Прикладами документів, що містять результат аналітичного контролю об'єкта, є сертифікат відповідності, сертифікат хімічного складу, паспорт якості, протокол аналізу і т.д.

Промакх (в аналізі речовини або матеріалу): Результат аналізу проби речовини або матеріалу об'єкта аналітичного контролю, різко відрізняється від інших результатів аналізу цієї ж проби. Промакхом вважають теоретично неможливі або малоймовірні результати.

Протокол аналізу (звіт про випробування) речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Документ, що містить результат (и) аналізу речовини або матеріалу об'єкта аналітичного контролю і інформацію, необхідну для правильного і однозначного розуміння цих результатів. Протокол аналізу речовини або матеріалу може бути виконаний на будь-якому носії (паперовому, електронному, магнітному і т.д.).

Сертифікат хімічного складу [структури, властивостей] речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Документ, що засвідчує хімічний склад [структуру, властивості] речовини [матеріалу] об'єкта аналітичного контролю.

ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЯКОСТІ АНАЛІЗУ

Внутрішній контроль якості результатів аналізу речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю): Сукупність дій, що проводяться аналітичною лабораторією з метою підтвердження відповідності характеристик якості результатів аналізу речовини [матеріалу] об'єкта аналітичного контролю встановленим вимогам. До внутрішнього контролю якості результатів аналізу речовини або матеріалу відносять аналіз ідентичних

проб в регламентованих умовах; аналіз зразків порівняння; використання альтернативних методик; перевірку кореляції значень різних фізичних величин; використання прийомів розведення проби і внесення добавок; контроль стабільності результатів із застосуванням контрольних карт і т.д.

Валідація методики аналізу речовини [матеріалу] (об'єкта аналітичного контролю) (Оцінка придатності): Підтвердження на основі наданням об'єктивних доказів того, що методика аналізу речовини [матеріалу] об'єкта аналітичного контролю може бути застосована для конкретного об'єкта або групи об'єктів. Валідація методики аналізу речовини або матеріалу включає специфікацію вимог, визначення характеристик методики, перевірку того, що вимоги можуть бути задоволені при використанні даної методики, і оголошення про можливість застосування.

АНАЛІЗАТОРИ РІДИНИ. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ

Аналізатор рідини - Вимірювальний прилад або вимірювальна установка для аналізу складу і (або) властивостей рідини. У термінах видів аналізаторів рідини слово "рідина" може при необхідності замінятися її конкретним найменуванням

Автоматичний аналізатор рідини - Аналізатор рідини, в якому всі операції здійснюються автоматично, починаючи з відбору проби і закінчуючи видачею результатів вимірювань

Автоматизований аналізатор рідини - Аналізатор рідини, в якому частина операцій здійснюється оператором. Оператор здійснює подачу проби або додаткову обробку результатів вимірювань

Промисловий аналізатор рідини - Автоматичний аналізатор рідини, конструктивне виконання якого допускає використання його в умовах промислового виробництва

Аналізатор рідини безперервної дії - Промисловий аналізатор рідини, призначений для безперервного аналізу рідини

Аналізатор рідини циклічної дії - Аналізатор рідини безперервної дії, виконання якого передбачає зміну рідини в повному обсязі з певною циклічністю

Переносний аналізатор рідини - Аналізатор рідини, конструктивне виконання якого передбачає можливість перенесення приладу оператором

Пересувний аналізатор рідини - Аналізатор рідини, конструктивне виконання якого передбачає можливість переміщення за допомогою спеціальних засобів транспортування

Стаціонарний аналізатор рідини - Аналізатор рідини, конструктивне виконання якого передбачає його стаціонарну установку при експлуатації

Аналізатор рідини в блочно-модульному виконанні - Аналізатор рідини, конструктивно виконаний з блоків і модулів із забезпеченням їх взаємозамінності

Одноточковий аналізатор рідини - Аналізатор рідини, призначений для аналізу проби рідини в одній точці відбору

Багатоточковий аналізатор рідини - Аналізатор рідини, призначений для аналізу проб рідини в двох або більше точках відбору за заданою програмою в часі

ВИДИ АНАЛІЗАТОРА РІДИНИ ЗА ПРИНЦИПОМ ДІЇ

МЕХАНІЧНІ АНАЛІЗАТОРИ РІДИНИ

Механічний аналізатор рідини - Аналізатор рідини, в якому значення вихідного сигналу залежить від молекулярно-механічних властивостей аналізованої рідини або від молекулярно-механічних явищ, що протікають в ній

Гідростатичний аналізатор рідини - Механічний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні тиску стовпа однорідної аналізованої рідини певної висоти, пропорційного щільності аналізованої рідини

Поплавковий аналізатор рідини - Механічний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні ступеня занурення поплавка, що є функцією щільності аналізованої рідини

Ваговий аналізатор рідини - Механічний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні маси певного об'єму аналізованої рідини, що є функцією щільності аналізованого середовища

Кульковий аналізатор рідини - Механічний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні швидкості руху кульки певної маси і певного об'єму в аналізованій рідині, що є функцією її в'язкості

Ротаційний аналізатор рідини - Механічний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні крутного моменту, що передається аналізованою рідиною чутливого елемента, що є функцією її в'язкості

Капілярний аналізатор рідини - Механічний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні часу закінчення певного об'єму аналізованої рідини або перепаду тиску на капілярі при постійній витраті рідини через капіляр, що є функцією її в'язкості

Вібраційний аналізатор рідини - Механічний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні частоти або амплітуди вимушених коливань тіла певного об'єму і маси, пов'язаного з аналізованою рідиною, що є функцією в'язкості або густини аналізованої рідини

Об'ємний аналізатор рідини - Механічний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні зміни об'єму аналізованої рідини

Манометрический аналізатор рідини - Механічний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні гідростатичного тиску аналізованої рідини

Гідродинамічний аналізатор рідини - Механічний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні тиску стовпа однорідної аналізованої рідини певної висоти, пропорційного щільності аналізованої рідини, що знаходиться в динамічному режимі

Відцентровий аналізатор рідини - Механічний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні відцентрової сили, переданої аналізованою рідиною

ОПТИЧНІ АНАЛІЗАТОРИ РІДИНИ

Оптичний аналізатор рідини - Аналізатор рідини, принцип дії якого заснований на взаємозв'язку параметрів оптичного випромінювання зі складом або властивістю аналізованої рідини

Спектральний аналізатор рідини - Оптичний аналізатор рідини, заснований на визначенні складу і (або) властивостей аналізованої рідини в залежності від спектрального складу оптичного випромінювання

Абсорбційний аналізатор рідини. Абсорбціометр - Оптичний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні відносної зміни інтенсивності оптичного випромінювання, що пройшов через аналізовану рідину, в результаті поглинання його аналізованою рідиною

Спектрофотометрический аналізатор рідини - Спектральний аналізатор рідини, заснований на методах вимірювання поглинання оптичного випромінювання аналізованої рідиною

Турбидиметричний аналізатор рідини. Мутномір - Оптичний аналізатор рідини, заснований на методах вимірювання ослаблення оптичного випромінювання, що пройшов через аналізовану рідину, що містить зважені частинки

Нефелометричний аналізатор рідини. Нефелометр - Оптичний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні інтенсивності оптичного випромінювання, розсіяного аналізованою рідиною, що містить зважені частинки

Полум'яно-фотометричний аналізатор рідини. Полум'яний фотометр - Оптичний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні інтенсивності випромінювання елементів аналізованої рідини, введеної в полум'я

Рефрактометричний аналізатор рідини. Рефрактометр - Оптичний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні показника заломлення аналізованої рідини

Поляризаційний аналізатор рідини. Поляриметр - Оптичний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні кута обертання площини поляризації поляризованого світла, що проходить через аналізовану рідину

Спектро-поляриметричний аналізатор рідини. Спектро-поляриметр - Спектральний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні різниці кута обертання площини поляризації поляризованого світла для різних довжин хвиль.

Емісійний аналізатор рідини - Спектральний аналізатор рідини, заснований на визначенні складу аналізованої рідини по емісійним спектрами її атомів і молекул

Люмінесцентний аналізатор рідини - Оптичний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні інтенсивності її світіння, зумовлених впливом різних збудливих чинників

Флуоресцентний аналізатор рідини - Оптичний аналізатор рідини, заснований на методах вимірювання інтенсивності і часу життя флуоресценції аналізованої рідини або її компонентів

Атомно-абсорбційний аналізатор рідини - Оптичний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні оптичної щільності атомної пари, отриманої при атомізації аналізованої рідини

Атомно-флуоресцентний аналізатор рідини - Оптичний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні інтенсивності флуоресцентного випромінювання атомної парт, отриманої при атомізації аналізованої рідини

Магнітооптичний аналізатор рідини - Аналізатор рідини, заснований на залежності значення вихідного сигналу від оптичних властивостей аналізованої рідини, вміщеної в магнітне поле

Аналізатор рідини кругового дихроїзму - Магнітооптичний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні різниці коефіцієнтів поглинання ліво- і право-циркулюючого поляризованого світла аналізованої рідини, вміщеної в повздовжнє магнітне поле

Аналізатор рідини магнітооптичного двозаломлення - Магнітооптичний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні різниці показників заломлення звичайного і незвичайного променів ортогонального поляризованого світла аналізованої рідиною, вміщеної в поперечне магнітне поле

Аналізатор рідини магнітооптичного обертання - Магнітооптичний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні кута магнітного обертання площини поляризації лінійно поляризованого світла

Терромагнітний аналізатор рідини - Аналізатор рідини, заснований на вимірюванні магнітооптичного обертання при різних температурах

Дисперсійний аналізатор рідини магнітооптичного обертання - Аналізатор рідини магнітооптичного обертання, заснований на вимірюванні різниці кутів обертання площини поляризації для випромінювання з різними довжинами хвиль

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ АНАЛІЗАТОРИ РІДИНИ

Електрохімічний аналізатор рідини - Аналізатор рідини, в якому значення вихідного сигналу визначається електрохімічними явищами, що відбуваються в електродних системах, занурених в аналізовану рідину

Потенціометричний аналізатор рідини - Електрохімічний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні ЕРС електродної системи

Іонометричний аналізатор рідини. Іономір - Потенціометричний аналізатор рідини, заснований на селективній залежності вимірюваної ЕРС електродної системи від активності визначаємого іона

Редоксметричний аналізатор рідини. Редоксметр - Потенціометричний аналізатор рідини, заснований на залежності вимірюваної ЕРС електродної системи від співвідношення окисленої і відновленої форми речовини

Вольтамперометричний аналізатор рідини - Електрохімічний аналізатор рідини, заснований на залежності струму від потенціалу при відновленні речовини на вимірювальному електроді

Амперометричний аналізатор рідини - Електрохімічний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні струму, що протікає в ланцюзі електродів, занурених у аналізовану рідину

Поляррографічний аналізатор рідини. Поляррограф - Вольтамперометричний аналізатор рідини з ртутним вимірювальним електродом

Деполаризаційний аналізатор рідини - Електрохімічний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні кількості деполаризатора, необхідного для усунення ЕРС поляризації

Кулонометрический аналізатор рідини - Електрохімічний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні кількості електрики, витраченої при електролізі

Кондуктометричний аналізатор рідини. Кондуктометр - Електрохімічний аналізатор рідини, заснований на залежності електричної провідності від складу аналізованої рідини

Діелектрометричний аналізатор рідини. Діелектрометр - Аналізатор рідини, заснований на залежності діелектрометричної проникності від складу аналізованої рідини

РАДІОІЗОТОПНІ АНАЛІЗАТОРИ РІДИНИ

Радіоізотопний аналізатор рідини - Аналізатор рідини, в якому вихідний сигнал залежить від поглинання або випускання іонізуючого випромінювання радіоактивним ізотопом компонента аналізованої рідини. За принципом дії розрізняються радіоізотопні аналізатори рідини по проникненню випромінювання, з розсіювання випромінювання, з вторинним електромагнітним випромінюванням

Іонізаційний аналізатор рідини - Радіоізотопний аналізатор рідини, заснований на вимірюванні величини іонізаційного струму, що виникає за рахунок іонізації аналізованої рідини потоком α -частинок

Активаційний аналізатор рідини - Аналізатор рідини, заснований на визначенні періоду напіврозпаду або енергії випромінювання радіоактивних ізотопів, що утворилися в результаті опромінення аналізованої рідини ядерними частинками

ТЕПЛОВІ АНАЛІЗАТОРИ РІДИНИ

Тепловий аналізатор рідини - Аналізатор рідини, вихідний сигнал якого залежить від молекулярно-теплових властивостей аналізованої рідини або теплових явищ, що протікають в ній

Термохімічний аналізатор рідини - Тепловий аналізатор рідини, заснований на вимірюванні теплового ефекту хімічної реакції, одним з реагентів якої є компонент аналізованої рідини

Термогравіметричний аналізатор рідини - Тепловий аналізатор рідини, заснований на вимірюванні зміни маси проби аналізованої рідини при нагріванні її з постійною швидкістю

Термокондуктометрический аналізатор рідини. Термокондуктометр - Тепловий аналізатор рідини, заснований на визначенні теплопровідності аналізованої рідини

Дистиляційний аналізатор рідини - Тепловий аналізатор рідини, заснований на вимірюванні температури або ступеня дистиляції аналізованої рідини

РАДИОСПЕКТРОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗАТОР РІДИНИ

Радіоспектрометричний аналізатор рідини. Радіоспектрометр - Аналізатор рідини, вихідний сигнал якого залежить від резонансного поглинання або випромінювання радіохвиль аналізованою рідиною, вміщеною в постійне магнітне або високочастотне електромагнітне поле

Електронно-парамагнітний аналізатор рідини - Радіоспектрометричний аналізатор рідини, заснований на явищі електронного парамагнітного резонансу в обумовленому компоненті аналізованої рідини

Ядерно-магнітний резонансний аналізатор рідини - Радіоспектрометричний аналізатор рідини, заснований на явищі ядерного магнітного резонансу в обумовленому компоненті аналізованої рідини

Радіохвильовий аналізатор рідини - Аналізатор рідини, заснований на вимірюванні складу і властивостей аналізованої рідини в залежності від поширення в ній радіохвиль. За принципом дії розрізняються аналізатори рідини по вимірюванню фази, амплітуди, діелектричної проникності, спектра випромінювання

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗАТОР РІДИНИ

Мас-спектрометричний аналізатор рідини. Мас-спектрометр - Аналізатор рідини, призначений для визначення її якісного або кількісного складу, заснований на поділі іонів по їх масі в магнітних або електричних полях

ХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗАТОР РІДИНИ

Хроматографічний аналізатор рідини. Хроматограф - Аналізатор рідини, заснований на різній здатності вмістких до неї компонентів поглинатися сорбуючою речовиною. Залежно від типу детектора хроматографічні аналізатори рідини можуть бути тепловими, іонізаційними, оптичними, електрохімічними

ЗВУКОВИЙ (УЛЬТРАЗВУКОВИЙ) АНАЛІЗАТОР РІДИНИ

Звуковий (ультразвуковий) аналізатор рідини - Аналізатор рідини, вихідний сигнал якого залежить від швидкості поширення (поглинання) звуку (ультразвуку) в аналізованої рідини

МАГНІТНИЙ АНАЛІЗАТОР РІДИНИ

Магнітний аналізатор рідини - Аналізатор рідини, вихідний сигнал якого залежить від магнітних властивостей аналізованої рідини або магнітних явищ, що протікають в ній

ТИТРОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗАТОР РІДИНИ

Титрометричний аналізатор рідини. Титрометр - Аналізатор рідини, призначений для визначення складу аналізованої рідини за кількістю реагенту, необхідного для проведення титрування. Метод визначення кінцевої точки титрування може бути оптичним, електрохімічним і т.д.

ВСТУП

Прийоми розрахунку, що рекомендуються в посібнику, припускають наступне:

1. Пробовідбір зроблений правильно, аналізована проба досить представницька і належним чином усереднена.

2. Первинні дані аналізу підкоряються нормальному розподілу чи розподілу, що несуттєво відрізняється від нормального, тобто їхній розкид обумовлений дією багатьох випадкових факторів без переваги якого-небудь одного з них (відповідно до умов граничної теореми Ляпунова). У переважній більшості випадків дані аналізу підкоряються цій умові. Розподіл Пуассона, якому підкоряються в принципі результати радіометричних вимірів, звичайно також досить добре апроксимується нормальним законом розподілу. Тому немає основ вимагати в обов'язковому порядку перевірки виконання нормального закону розподілу у відношенні кожної сукупності даних, отриманих при виконанні аналізу. Однак при розробці аналітичної методики таку перевірку варто зробити.

3. Вихідні дані для розрахунку отримані за допомогою правильних аналітичних методик. Правильність методики, забезпечувана в процесі її розробки, розуміється як відсутність (чи точний облік) систематичних похибок, тобто систематичного відхилення результатів визначень від шуканої «дійсної» величини.

4. Дані, які містять грубі похибки, що є наслідком промахів у роботі, виключені з розрахунку.

При використанні правильної методики аналізу і після виключення грубих похибок розкид результатів рівнобіжних визначень обумовлюється лише дією випадкових факторів, і середнє арифметичне цих визначень $\bar{x}_n$ може служити оцінкою дійсної величини, тим більше точної, чим більше число виконаних визначень n і менше їхній розкид. Точність оцінки характеризується довірчими границями похибки результату аналізу, тобто інтервалом концентрацій $\bar{x}_n \pm \varepsilon$, у якому із заданою імовірністю (довірча імовірність, ступінь надійності) лежить дійсна шукана концентрація.

З метою скорочення для величини $(\pm \varepsilon)$ ужито термін «похибка аналізу». При даному числі рівнобіжних визначень n і прийнятого ступеня надійності похибка аналізу $(\pm \varepsilon)$ визначається відтворюваністю методу аналізу.

Відтворюваність аналітичного методу характеризується коефіцієнтом варіації v , що представляє собою відносне квадратичне відхилення, виражене у відсотках до обумовленої величини. Значення коефіцієнта варіації повинне бути зазначена в інструкції з виконання аналізу.

Для спрощення розрахунків умовно прийнято, що якщо число первинних даних, використаних при визначенні коефіцієнта варіації, $N \geq 20$, то при розрахунку застосовуються параметри, що відповідають $N = \infty$ (тобто генеральні параметри нормального розподілу); при $N < 20$ використовуються коефіцієнти Стюдента.

В основі цього допущення лежить той факт, що при $N \geq 20$ розподіл Стюдента (t -розподіл) практично збігається з нормальним розподілом, і вибіркова дисперсія є досить близькою оцінкою генеральної дисперсії.

Деякі спрощення прийняті також у рекомендаціях з відбраковування первинних даних, оскільки ці розрахунки складають велику і трудомістку частину обчислень, виконуваних у лабораторіях. У загальному випадку все зводиться до визначення аномальності члена вибірки, для якої відомий один з генеральних параметрів нормального розподілу — квадратичне відхилення (що задається у виді коефіцієнта варіації аналітичного методу).

У посібнику рекомендується вирішувати це питання без звертання до таблиць, шляхом зіставлення відхилення сумнівного члена вибірки від загального середніх з потроєним значенням квадратичного відхилення. Такий прийом значно спрощує техніку роботи, хоча і не зовсім строгий, що несуттєво при точності розрахунків, необхідної звичайно в контролі виробництва. Якщо ж коефіцієнт варіації аналітичного методу невідомий, то при відбраковуванні первинних даних рекомендується користатися критерієм, заснованим на розмаху, тому що при цьому усувається необхідність трудомісткого розрахунку квадратичного відхилення.

Ступінь надійності (довірча імовірність), прийнята в посібнику при обчисленні результату аналізу і його невизначеності, складає 0,95. У випадку потреби розрахунок може бути зроблений і при довірчій імовірності 0,99. Відповідні значення розрахункових коефіцієнтів дані в таблицях.

Під терміном «визначення» у посібнику розуміється однократне виконання всіх аналітичних операцій відповідно до інструкції аналізу аж до розрахунку шуканої концентрації обумовленого елемента. Тому в серії рівнобіжних визначень, по яких обчислюється результат аналізу, кожне визначення можна вважати незалежним від всіх інших.

Під терміном «вимір» розуміється власне вимірювальна операція аналізу. Вимір може виконуватися багаторазово для однієї і тієї ж проби після її загальної підготовки. У цьому випадку по серії вимірів виводиться їх середнє, звичайно в одиницях виміру, а з цього середнього обчислюється результат визначення в одиницях концентрації обумовленої речовини.

Унаслідок загальної операції підготовки проби для вимірів кожен вимір даної серії не може вважатися незалежним від всіх інших вимірів цієї серії. Прикладами вимірів, виконаних багаторазово для однієї і тієї ж проби, можуть бути рівнобіжні титрування порцій того самого розчину, багаторазові виміри на лічильнику активності однієї і тієї ж мішені, вимір і наступне усереднення почорнінь аналітичної лінії по трьох рівнобіжних спектрах для кожної проби (у спектральному аналізі).

ОСНОВНІ УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

x_i — значення окремого рівнобіжного визначення з номером i (i від 1 до n)

$\bar{x}_n$ — результат аналізу (середнє арифметичне з n визначень)

$\bar{x}_N$ — середнє арифметичне з N визначень (при обчисленні коефіцієнта варіації v)

$\bar{x}_{ij}$ — j -і рівнобіжне визначення в i -й лабораторії

$\bar{x}_1$ — 1-й результат аналізу (середнє арифметичне), де 1 — номер лабораторії, проби, методу, домішки

x_{max} — результат визначення, найбільш відхилений від середньо арифметичних у будь-яку сторону

$\bar{x}_{max}$ — результат аналізу, найбільш відхилений від середньо зваженого в будь-яку сторону

$\bar{X}$ — середнє зважене результатів декількох лабораторій

X_i — сума рівнобіжних визначень, виконаних у 1-й лабораторії

s — квадратичне відхилення окремого результату в серії визначень, обчислене не менш чим по 20 рівнобіжних визначеннях і виражене в тих же одиницях виміру, що і результат аналізу

s_N — те ж, обчислене по N визначенням, при $N < 20$

s_i — квадратичне відхилення в серії визначень 1-й лабораторії

$s_{\bar{x}}$ — квадратичне відхилення середнього зваженого

s_{δ} — квадратичне відхилення різниці двох середніх арифметичних результатів

s_B — внутрілабораторне квадратичне відхилення (обчислюється при дисперсійному аналізі)

s_M — міжлабораторне квадратичне відхилення (обчислюється при дисперсійному аналізі)

s_I — квадратичне відхилення рівнобіжних визначень по всіх пробах (обчислюється при перевірці однорідності аналізованого матеріалу)

s_{II} — величина, що характеризує розсіювання середніх результатів аналізу кожної проби щодо їх загального середніх (обчислюється при перевірці однорідності аналізованого матеріалу)

s_Y, s_Z, s_W -квадратичні відхилення вихідних величин Y, Z і W , з яких обчислений результат R

R — результат аналізу, отриманий розрахунком з даних Y, Z, W (див. гл. 8); відносна інтенсивність почорніння аналітичних ліній

s_R — квадратичне відхилення результату R , виражене у відсотках

s_s — квадратичне відхилення, виражене в одиницях щільності почорніння спектральних ліній

v — коефіцієнт варіації методу (виражене у відсотках відношення квадратичного відхилення окремого визначення до обумовленої величини), обчислений не менш чим по 20 рівнобіжним визначенням

v_N — той же коефіцієнт, обчислений по N визначенням, при $N < 20$

v_1 — приватні значення коефіцієнта варіації (для 1-й чи лабораторії для 1-ї проби)

ε — оцінка довірчих границь невизначеності, виражена в одиницях виміру, тобто найбільше з ймовірних значень невизначеності результату аналізу при прийнятому ступені надійності; у посібнику для скорочення іменується невизначеністю результату аналізу

ε_1 — максимальна невизначеність різниці двох середніх результатів аналізу

$\varepsilon_Y, \varepsilon_Z, \varepsilon_W$ — невизначеності вихідних величин Y, Z і W , з яких обчислений результат R

ε_R — невизначеність результату R , виражена в одиницях виміру

q — відносна невизначеність результату R , виражена у відсотках

E — 1) сумарна невизначеність аналізу у випадку нормування сумарного вмісту обумовлених елементів;

2) параметр, застосовуваний при перевірці виконання нормального закону розподілу

a_1 — абсолютна величина різниці між кожним рівнобіжною визначенням і їх середнім арифметичною ($a_i = \bar{x}_n - x_i$)

n — число рівнобіжних визначень, виконаних при аналізі

n_1 — число рівнобіжних визначень, виконаних у 1-й лабораторії

N — число рівнобіжних визначень, виконаних при перебуванні коефіцієнта варіації v

m — число лабораторій, що представляють дані для спільної обробки; кількість результатів аналізу, що зіставляються

P_1 — «вага» 1-го результату аналізу при спільній обробці нерівноточних даних

$t_{\alpha n}$ — коефіцієнт Стюдента для ступеня надійності α і числа визначень n

α — ступінь надійності (довірча імовірність), прийнята при розрахунках

d_1 — абсолютне значення різниці між результатами двох рівнобіжних визначень

$\Gamma_{\max}$ — критерій, використовуваний при оцінці придатності даних для спільної їхньої обробки

χ^2_m — параметр χ^2 - розподілу (використовується при перевірці за критерієм Бартлета рівноточності даних, підлягаючій спільній обробці)

B — критерій Бартлета, використовуваний при перевірці рівноточності даних, які підлягають спільній обробці

C — 1) концентрація обумовленого елемента в пробі;

2) допоміжний параметр, застосовуваний при перевірці рівноточності даних за критерієм Бартлета

F — критерій, використовуваний при перевірці рівноточності даних, підметів спільній обробці, а також для оцінки точності кінцевого результату при дисперсійному аналізі

f — параметр, використовуваний при оцінках по F-критерію

Q — критерій, використовуваний для оцінки придатності результатів рівнобіжних визначень при $n \leq 8$

1 ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ЯК МЕТРОЛОГІЧНА ПРОЦЕДУРА

З позицій метрології фізико-хімічний аналіз є вимір хімічного складу речовини. У фізико-хімічному аналізі вимірюваною величиною є число хімічних частинок (атомів, іонів, молекул) одного або декількох видів у досліджуваних зразках. У цьому його безсумнівна подібність із іншими метрологічними операціями - вимірами маси, довжини, сили струму, напруженості магнітного поля і т.д.

Специфіка фізико-хімічного аналізу як метрологічної процедури полягає в наступному:

1. Досить часто виміру підлягають одночасно не одне, а декілька кількостей - вмістів різнорідних компонентів. Саме тому фізико-хімічному аналізу на відміну від більшості інших вимірів повинна передувати або супроводжувати процедура ідентифікації, тобто встановлення якісної тотожності структурних одиниць аналізованого об'єкта еталонним одиницям. Такими еталонними одиницями слід вважати індивідуальні атоми, молекули або іони. Фактично еталонами якісного аналізу є прості (елементарні) речовини і їх сполуки. Еталонами в кількісному аналізі можуть служити чисті елементи ($> 99,9\%$) і чисті і стабільні хімічні сполуки, в яких вміст основної речовини практично дорівнює 100% [NaCl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KIO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2CO_3 (безводний) і т.д.].

2. Самий вимір носить не прямий, а непрямий характер, оскільки безпосередньо вимірюється не число частинок того або іншого виду, а їх сукупна маса - в гравіметрії, витрата реагенту - в титриметрії або інші фізичні параметри, пропорційні масі. Крім того, зазвичай фізико-хімічний аналіз багатостадійний і включає ряд попередніх операцій, що передують кінцевому визначенням.

3. Оскільки в ході фізико-хімічного аналізу часто вимірюється склад багатокomпонентних систем, вимірювання складу ускладнені ефектами взаємовпливу компонентів. Останнє виражається в частковому накладенні і перекриванні аналітичних сигналів декількох компонентів, а також в специфічному впливі матричної основи проби на інтенсивність аналітичного сигналу. Тому вимірювання фізико-хімічного складу обтяжені похибками, звичайно тим значнішими, ніж складніше склад аналізованого об'єкта. Звідси ж випливає принципова неможливість приготування єдиного стандартного зразка для фізико-хімічного аналізу на заданий компонент безвідносно до решти складу аналізованого зразка.

Як уже зазначалося, в фізико-хімічному аналізі традиційно розглядають два самостійних розділу: якісний і кількісний аналіз. Іноді особливо виділяють фазовий (речовинний) і компонентний аналіз, зіставляючи його з так званим елементним аналізом.

Приклад 1. Нехай перед нами стоїть завдання провести якісний аналіз зразка морської води. Очевидно, без особливих зусиль в такому зразку, крім

основного компонента - води, можна виявити іони Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Cl^- . Більш ретельний і кропіткий аналіз, крім вищеназваних іонів, дозволяє виявити в зразку іони Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Br^- , I^- .

Спеціальними високочутливими методами з застосуванням прийомів попереднього збагачення вдається виявити ще цілий ряд елементів - бор, фтор, цинк, літій, стронцій, барій, мідь, титан, олово і навіть сліди благородних металів (срібла і золота). Мабуть, не буде перебільшенням сказати, що в морській воді міститься велика частина елементів періодичної системи, але одні з них у великих, інші - в менших, а треті - в дуже малих кількостях. В силу цього постановка завдання якісного фізико-хімічного аналізу морської води в відриві від кількісних критеріїв втрачає сенс. Логічно більш правильна постановка іншої задачі: визначити, які елементи містяться в морській воді в кількостях, що не менших ніж 0,05%, або, скажімо, які елементи містяться в морській воді в кількостях, що перевищують 10^{-4} %.

Приклад 2. В ході кількісного визначення будь-якого компонента будемо послідовно зменшувати порцію аналізованої речовини в кілька разів. Рано чи пізно настане такий момент, коли ми не тільки не зможемо з достатньою надійністю оцінити хоча б приблизно кількість визначаємої речовини, а й втратимо можливість впевнено відрізнити видимий результат аналізу від результату, отриманого при аналізі «холостої» проби. Кількісна оцінка вмісту компонента стане двозначною, тобто якісною, оскільки перед аналітиком виникає питання: міститься чи ні шукана речовина в аналізованому зразку. Те ж відбувається, коли необхідно оцінити межу виявлення. І в цьому випадку якісна оцінка в двійковій шкалі «є - ні» вимагає введення кількісних критеріїв.

Наведені приклади свідчать про те, що розподіл фізико-хімічного аналізу на якісний і кількісний має умовний характер і виправдано відносною недосконалістю методів аналітичного приладобудування.

Що стосується протиставлення елементного і фазового (речового) аналізів, то і воно, мабуть, не має принципової основи. Оскільки всі матеріальні об'єкти мають специфічні структурні особливості на різних рівнях будови речовини (нуклеарний, атомарний, молекулярний, надмолекулярний), на кожному з них в якості частинок, що підлягають ідентифікації та обчислення, можуть виступати різні структурні елементи. Елементний фізико-хімічний аналіз призначений визначати число (загальну масу) атомів кожного елемента в складі аналізованого об'єкта. При аналізі водних розчинів і кристалічних іонних з'єднань правомочна постановка задачі про визначення іонного складу. Дані аналізу кисневмісних сполук (наприклад, силікатів і алюмосилікатів) зручно висловлювати в відносному вмісті різних оксидів.

Фазовий аналіз передбачає визначення складу і вмісту індивідуальних сполук, що утворюють самостійні фази в багатофазних об'єктах (сплави, гірські породи, порошкоподібні суміші). В ході фазового аналізу використовується цілий ряд специфічних методів: селективне розчинення, флотація, магнітна

сепарація, рентгенофазовий аналіз, оптична і електронна мікроскопія. Фазовий аналіз має виключно важливе значення для геохімії, рудної геології, петрографії, метеорології і планетології, оскільки фазовий (мінеральний) склад руд, порід, метеоритів і зразків космічного походження (місячний ґрунт, поверхневі породи Венери) дозволяє судити про час та умови утворення цих об'єктів.

2 ОСНОВНІ ЕТАПИ І ДЖЕРЕЛА ПОХИБОК (НЕВИЗНАЧЕНОСТЕЙ) В ФІЗИКО-ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ

Оскільки в подальшому основну увагу буде приділено методам виявлення та обліку похибок (невизначеностей) різного роду, супутніх аналізу, розглянемо окремі етапи в ході яких вноситься найбільший внесок в загальну похибку (невизначеність) фізико-хімічного аналізу.

1. Вибір представницької середньої проби. У разі твердих тіл неоднорідного складу вибір середньої проби скрутний. Йому повинні передувати ретельне подрібнення і багаторазове перемішування зразків. В іншому випадку вміст окремих компонентів в гетерогенній пробі може виявитися істотно відмінним від їх середнього вмісту у всій масі аналізованого зразка. За Баулі і Бенедетті-Піхлер для двокомпонентної суміші (два мінерали, руда і порода і т.д.) середня відносна похибка пробовідбору $\varepsilon_{np.}$ (у%) за першим компонентом (руда) дорівнює:

$$\varepsilon_{np.} = \frac{C \cdot \rho_1 \cdot \rho_2}{\rho_{np.}^2} \cdot \sqrt{\frac{a^3 \cdot (100 \cdot \rho_1 - x \rho_{np.})}{q \cdot x}},$$

де C - вміст визначаємого в руді компонента, %;

a - середня довжина ребра куба при подрібненні, см;

q - навіска, г;

x - вміст руди в породі, %;

$\rho_1, \rho_2, \rho_{np.}$ - щільність руди, порожньої породи і проби відповідно, г/см³.

Безсумнівно також, що аналіз в'язких рідин, емульсій, суспензій, піни, біологічних субстратів (крові, сечі, шлункового соку і т.д.) вимагає особливої підготовки, щоб уникнути відбору непередставницької проби.

2. Переведення проби в зручно аналізовану форму. До цього етапу відносяться операції попереднього збагачення (флотація, магнітна сепарація) і подальша хімічна обробка (сплавлення, розчинення, вилуговування, випал, хлорування і т.д.), кожна з яких повинна проводитися з урахуванням можливих втрат і додаткового привнесення обумовленого компонента в аналізовану пробу. У ряді методів, наприклад в рентгенофлуоресцентному аналізі, важливу

роль відіграє стан поверхні аналізованих зразків. Щоб уникнути великих похибок, пов'язаних з ефектами розсіювання і перевипромінювання на мікротріщинах і інших похибках поверхневих шарів, необхідно вдаватися до особливих прийомів (сплавлення, полірування, травлення), що забезпечує стандартизацію умов вимірювання.

3. Поділ компонентів проби на групи. У фізико-хімічному аналізі широко використовують численні методи розділення речовин: осадження, екстракція, іонообмінна і розподільна хроматографія, ректифікація, відгонка, електроліз і деякі спеціальні методи (електрофорез, метод молекулярних сит та ін.). Однак з огляду на те, що жоден із зазначених методів не забезпечує повного виділення і не гарантує абсолютної чистоти окремих фракцій по виділенням компонентів, операції поділу неминуче обтяжені похибками, які занижують або завищують кінцевий результат.

Багато фізико-хімічних методів аналізу - атомна і ядерна спектроскопія, активаційний аналіз і інші ядерно-фізичні методи дозволяють проводити кількісні визначення, минаючи стадію поділу. Однак при цьому зазвичай виникає інше, часом не менш складне, завдання - необхідність поділу аналітичних сигналів визначаємих і основних компонентів проби (основи), а також сигналів супутніх компонентів, сусідніх по положенню на шкалі розгортки аналітичних сигналів. Так, в рентгено-флуоресцентному методі інтенсивність флуоресценції визначаємого елемента може падати за рахунок часткового поглинання первинного (збудливого) випромінювання супутніми елементами і одночасно за рахунок поглинання ними власного випромінювання флуоресценції елемента. З іншого боку, при частковому накладенні полоси їх флуоресцентного випромінювання на полосу визначаємого елемента інтенсивність аналітичного сигналу визначаємого елемента буде рости.

4. Переведення визначаємого компонента в аналітично активну форму. Цей етап передуює кінцевому визначенню і, як правило, полягає в додаванні специфічних реагентів (осаджувачів, комплексантів, відновників, окислювачів і т.д.). Як і попередній, він обтяжений, з одного боку, похибками, що виникають внаслідок неповного утворення сполук, і з іншого - похибками за рахунок утворення схожих з'єднань інших компонентів (співосадження, співокислення і т.д.).

5. Кінцеве визначення. В ході кінцевого визначення вимірюється якась екстенсивна властивість аналітичної системи (маса осаду, окислювально-відновна ємність, оптична щільність, радіоактивність, потенціал, ємність і т.д.), зазвичай пропорційна числу атомів або іонів визначаємого компонента. Похибки цього етапу викликані недосконалістю вимірювальних систем (інструментальна похибка) і обумовлені перешкодами, що виникають в процесі формування, передачі і реєстрації сигналів.

6. Оцінка вмісту визначаємого компонента по градувальним графікам або калібрувальній залежності. Калібрувальна залежність - математична формула, що зв'язує визначаєму концентрацію (або абсолютний вміст) аналізованого компонента з аналітичним сигналом.

Наприклад, для прямих титриметричних методів:

$$q_x = f_{ек}(x) \cdot M_x \cdot C_T \cdot V_T,$$

де q_x - вміст визначаємого компонента, г (мг);

M_x і $f_{ек}(x)$ - його молекулярна маса і фактор еквівалентності;

C_T - концентрація титранту, моль/л;

V_T - об'єм титранту, л (мл).

У гравіметричному аналізі:

$$C_x = \frac{m_{ос}}{m_{пр}} \cdot f_{пр} \cdot 100,$$

де C_x - вміст визначаємого компонента, %;

$m_{ос}$ і $m_{пр}$ - маси осаду і вихідної проби;

$f_{пр}$ - фактор перерахунку.

Для потенціометричного методу з іон-селективним вимірювальним перетворювачем проточного типу рівняння Нерста:

$$\Delta U = U_{ВИМ} - U_{ПОР} = S \cdot \lg(C_{ВИМ}) - S \cdot \lg(C_{ПОР}) \pm \frac{I_0 \cdot R}{S_p},$$

де ΔU - різниця потенціалів між вимірювальним електродом і електродом порівняння, мВ;

$U_{ВИМ}$ і $U_{ПОР}$ - потенціал вимірювального електрода і електрода порівняння, відповідно, мВ;

R - універсальна газова постійна, Дж / (моль·К);

$S = 2.3 \frac{R \cdot T}{z \cdot F}$ - Нернстовський кутовий коефіцієнт, дорівнює при 25 °С

59,16 мВ для однозарядних; 29,58 мВ для двозарядних; 19,72 мВ для трьохзарядних іонів;

T - абсолютна температура, К;

z - заряд іона з урахуванням його знака, (+) для катіона і (-) для аніону;

F - постійна Фарадея, Кл / моль;

$C_{ВИМ}$ і $C_{ПОР}$ - концентрація потенціал-визначних іонів у вимірювальному і розчині порівняння (залежить від активності іонів в розчинах) відповідно, моль;

I_0 - стандартна щільність струму обміну для різних оборотних реакцій у водних розчинах, дорівнює від 40 до $5 \cdot 10^{-13}$, А/(см²);

R - опір іонометричного перетворювача, залежить від типу і технології виготовлення електродноактивного матеріалу електроду, сольового містка, конструкції і геометричних параметрів проточних іонометричних перетворювачів (іноді досягає до 1000 МОм), Ом;

S_p - площа контактуємої поверхні вимірювального електрода (залежить від геометрії проточного перетворювача), см².

Градуювальна залежність $y = f(x)$ або $y = f(C)$ - залежність аналітичного сигналу y від абсолютного вмісту x або концентрації C визначаємого компонента.

У більшості фізико-хімічних і фізичних методів коефіцієнт пропорційності $S_{y/x}$ між аналітичним сигналом y і вмістом компонента x :

$$y = S_{y/x} \cdot x,$$

не є строго постійним і залежить від конкретних умов проведення аналізу. В таких випадках результат аналізу знаходять за допомогою заздалегідь побудованого градуовального графіка, що має, як правило, лінійний характер в досить широкому діапазоні вмістів. Сама по собі процедура переходу від аналітичного сигналу до концентрації не сполучена з великими похибками, якщо градуовальний графік побудований в умовах, аналогічних умовам аналізу проби невідомого складу, включаючи всі етапи, які передують виміру сигналу. Однак завжди апіорна інформація про склад аналізованої проби зазвичай недостатня, і досить часто аналітики користуються методом абсолютного калібрування по чистим розчинам або чистим речовинам.

У таких випадках інтерполяція результатів аналізу по градуовальним графікам (рисунок 1) супроводжується різноманітними похибками, викликаними міжкомпонентним впливом, матричним ефектом і рядом інших перешкод всіх попередніх стадій аналізу.

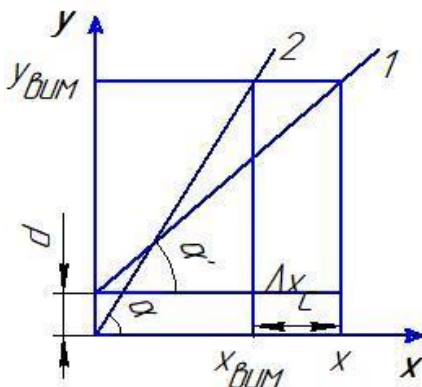


Рисунок 1 - Градуовальні графіки при реальному (1) і ідеальному (2) калібруванні

Прояв таких похибок на заключній стадії аналізу еквівалентно перенормуванню реального градуовального графіку:

$$y = d + S_{y/x}^* \cdot x$$

на графік «ідеального» градуовання:

$$y = S_{y/x} \cdot x,$$

де $S_{y/x}^*$ та $S_{y/x}$ - коефіцієнти інструментальної чутливості реального і «ідеального» градуовальних графіків:

$$S_{y/x}^* = \operatorname{tg} \alpha',$$

$$S_{y/x} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Неважко показати, що «похибка» перенормування Δx_C для такого випадку виражається простим співвідношенням:

$$x_{\text{ВІМ}} = \frac{d}{S_{y/x}} + \frac{S_{y/x}^*}{S_{y/x}} x = a + b \cdot x,$$

$$a = \frac{d}{S_{y/x}},$$

$$b = \frac{S_{y/x}^*}{S_{y/x}},$$

$$\Delta x_{\text{ВІМ}} = x_{\text{ВІМ}} - x = a + (b - 1) \cdot x.$$

Завдання аналітика на даному етапі аналізу складається або в побудові реального градуовального графіка, або у визначенні параметрів перенормування показників a і b .

7. Розрахунок і оцінка надійності результатів аналізу. Коректне рішення задачі фізико-хімічного аналізу, крім основного результату, повинне утримувати оцінку надійності отриманого результату за допомогою статистичного критерію - довірчого інтервалу (інтервалу можливих варіацій шуканої величини) при заданій надійності (довірчої ймовірності). Крім цього, необхідно вказувати кратність (повторність) визначень і характер оцінки

похибки (похибка в оцінці одиничного аналізу, похибка визначення середнього значення, похибка методу). І, нарешті, якщо є можливість об'єктивної оцінки систематичної похибки, необхідно оцінити правильність виконаного аналізу.

8. Аналіз (логічний і математичний) отриманих результатів і вироблення рекомендацій з метою оптимізації фізико-хімічного аналізу. Цей останній етап має на увазі зіставлення як самого результату, так і значень отриманих критеріїв надійності аналізу до вимог, сформульованими при постановці вихідного завдання: провести аналіз зразка на заданий компонент на відомому рівні точності з певною навіскою за певний час і т.д. Рекомендації аналітика можуть звестися до поетапного аналізу, пошуку та усунення окремих джерел систематичних похибок, до збільшення або зменшення числа паралельних проб, до підвищення або зниження класу точності використаних приладів або, нарешті, до зміни методики аналізу в цілому або окремих її частин.

Серед перерахованих етапів не всі є обов'язковими при проведенні кожного конкретного аналізу. При аналізі водних розчинів відпадає необхідність спеціальної підготовки до відбору середньої проби і попередніх операцій по переведенню зразків в зручну аналізовану форму. Доречно зазначити, що поділ компонентів на групи не є специфічним завданням фізико-хімічного аналізу (поділ і виділення речовин - одна з задач технологій аналітичного приладобудування), а методи поділу широко використовуються в аналітичній практиці лише через відсутність специфічних реагентів і способів кінцевого визначення.

З ПОНЯТТЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ

Поняття «невизначеність» (англ. «Uncertainty»), з'явилося більше 30 років тому. Невизначеність і пов'язані з нею величини (стандартна невизначеність, розширена невизначеність і т.д.), останнім часом широко використовуються при поданні результатів вимірювань, особливо в європейських країнах.

У цьому посібнику розглядаємо поняття «невизначеність» в застосуванні до опису результатів фізико-хімічних вимірювань, його місце в системі понять і величин (характеристик), що застосовуються при описі результатів вимірювань і їх похибок.

Як відомо, фундаментальним поняттям класичної теорії вимірювань є похибка - відхилення результату вимірювання від істинного значення вимірюваної величини. Похибка виникає через недосконалість процесу вимірювань. Хоча похибка не може бути точно відома (через невідомість істинного значення), це поняття зручно використовувати для статистичного опису процесу вимірювань. Розподіл похибки збігається з розподілом результатів вимірювань з точністю до початку координат (рисунок 2).

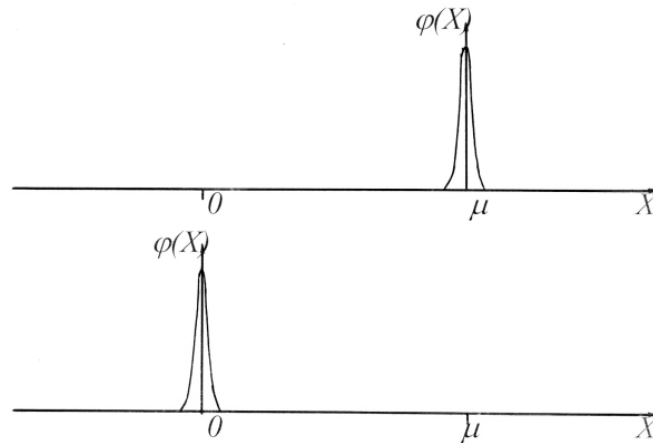


Рисунок 2 - Розподіл вимірюваної величини (1, а) і похибки вимірювань (1, б), $\varphi(X)$ - щільність розподілу.

Розглянемо тепер, як визначається невизначеність - це «параметр, пов'язаний з результатом вимірювання і характеризує розкид значень, які з достатньою підставою можуть бути приписані вимірюваній величині. Цим параметром може бути, наприклад, стандартне відхилення (або кратно йому число) або ширина довірчого інтервалу».

Невизначеність як «параметр центрованої випадкової величини, що представляє собою різницю між істинним значенням вимірюваної величини і результатом вимірювань, тобто величини, що збігається за модулем з похибкою вимірювань, але протилежної їй за знаком». Іншими словами, це параметр розподілу величини. Такий розподіл дзеркально по відношенню до розподілу похибки вимірювань (рисунок 3а) і, отже, вони збігаються один з одним при симетричній функції розподілу (рисунок 3б).

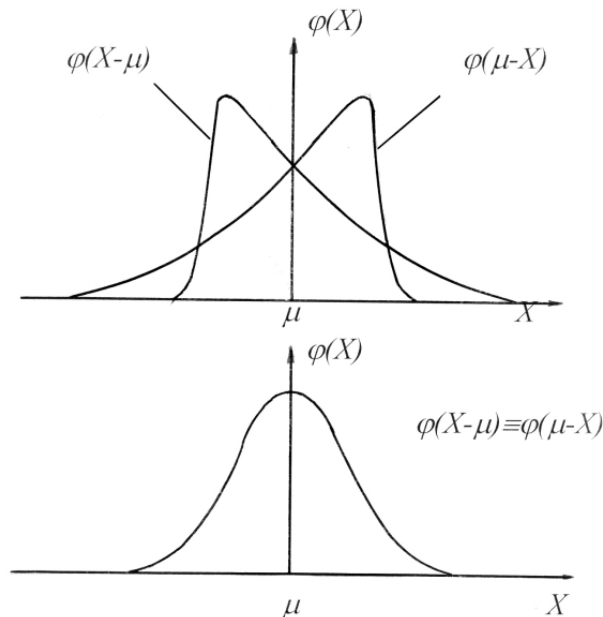


Рисунок 3 - Розподілу похибки результату вимірів і величини . 3а - несиметричне розподіл вимірюваної величини, 3б - симетричне.

Розглядаючи докладніше наявні літературні дані можна сказати, що у всіх випадках в зв'язку з невизначеністю розглядаються симетричні розподілу результатів вимірювань (результати вимірювань розглядаються як вибірка з нормально розподіленої генеральної сукупності), а в якості параметра, згаданого в визначенні невизначеності, завжди розглядаються стандартні відхилення, що характеризують випадкові і приховані (невиявлені) похибки вимірювань, оцінені різними способами (стандартна невизначеність, сумарна стандартна невизначеність), або кратні їм величини (розширена невизначеність). Фактично передбачається нормальний розподіл результатів вимірювань.

Звідси очевидно, що між описом результатів вимірювань з використанням похибки і з використанням невизначеності є точна відповідність (таблиця 1).

Як видно, що відповідають один одному величини, використовувані при описі результатів вимірювань з використанням похибки і невизначеності, практично збігаються - формули для їх розрахунку фактично одні й ті ж.

Таблиця 1

характеристика	Опис результатів вимірювань з використанням	
	похибки	невизначеності
Результат вимірювання (точкова оцінка)	Середнє значення $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}$	Середнє значення $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}$
Розкид результатів вимірювань	Стандартне відхилення результатів вимірювань $s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$	Стандартна невизначеність $u(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$
Розкид, що характеризує всі види похибок разом	Стандартне відхилення повної (сумарної) похибки $s_{\text{сумм}} = \sqrt{s_r^2 + \frac{\Delta^2}{3}}$	Сумарна стандартна Невизначеність $u_c(X) = \sqrt{u^2(X) + u^2(\delta) + \sum_{j=1}^J c_j^2 u^2(z_j)}$
Інтервал, в якому лежить яка вимірюється величина, при одиничному вимірі	Довірчий інтервал $\{\bar{X} \pm ks_{\text{сумм}}\}$	Середнє значення $\pm$ розширена невизначеність $\{\bar{X} \pm U\} = \{\bar{X} \pm ku_c(X)\}$

Основні причини, за якими вводиться поняття «невизначеність», такі.

1. Відлік довірчого інтервалу за відсутності систематичних похибок ведеться від - середнього значення результатів вимірювань. Використання поняття «невизначеність» з цієї точки зору більш логічно - у визначеннях всіх розраховуваних параметрів фігурують тільки спостережувані величини.

2. Способи оцінки інтервалу, в якому лежить справжня величина, різноманітніші. Зокрема, враховуються реально маючи місце приховані, або невиявлені, систематичні похибки.

3. Використання «невизначеності» дозволяє наочно вирішувати питання про відповідність (невідповідність) вимірної характеристики якості встановленим нормам. Якщо значення норми не перекривається розширеною невизначеністю результату вимірювання, то, ґрунтуючись на цьому результаті можна робити надійний висновок про відповідність (невідповідність) об'єкта випробування з цією нормою. Правда, те ж саме відноситься до коректно розрахованого довірчого інтервалу.

Подання відомостей про невизначеності результату є вимогою зарубіжних партнерів. Але і для багатьох інших вітчизняних лабораторій використання поняття «невизначеність» поступово стає фактично обов'язковою. Це справедливо, перш за все, для акредитованих лабораторій. В даний час практично всі системи акредитації ґрунтуються на вимогах ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій (ISO/IEC 17025:2005, IDT), в якому встановлено, що «випробувальні лабораторії повинні мати і застосовувати процедури оцінювання невизначеності вимірювання».

Лабораторія не зобов'язана приводити в протоколах випробувань відомості про невизначеності, якщо замовник вимірювань, наприклад, відмовився від отримання цієї інформації. Також не потрібно в обов'язковому порядку подавати відомості про невизначеності у випадках, коли лабораторія отримує результати по широко відомою стандартною методикою, яка містить значення оціненої невизначеності для цих результатів, і при цьому застосування методики конкретної лабораторією не змінює цю оцінену невизначеність. Слід зазначити, однак, що приведення в протоколах результатів вимірювань відомостей про розширену невизначеності є ознака хорошого тону.

Однак в ряді випадків вимога про подання оціненої невизначеності є обов'язковим для лабораторії. До таких випадків можуть бути віднесені:

- вимоги замовника;
- можливість неправильної інтерпретації результату через відсутність відомостей про невизначеності;
- збільшення невизначеності в порівнянні з розрахованою за даними, наведеними в методиці. Це відбувається у випадках, коли лабораторія виявляє для своїх об'єктів впливаючі фактори (наприклад, матричні ефекти), не зазначені в методиці.

Невизначеність розраховується як сума невизначеностей всіх етапів виконання вимірювання. Іншими словами, необхідно теоретично або експериментально оцінити всі складові невизначеності та підсумувати їх за певними правилами. Такий підхід, будучи чи не єдиною можливим при оцінці невизначеності еталонів вищих розрядів, мало придатний для рутинних вимірювань, для яких зазвичай метрологічні характеристики оцінюються в ході атестації методики. Іншими словами, оскільки ми дуже часто не знаємо всіх

основних джерел невизначеності, розрахувати зазначеним способом загальну невизначеність для скільки-небудь складних вимірювань не вдається.

Нижче наведено приклади розрахунку невизначеності і коректного представлення результатів вимірювань і наближені до реальної практики.

Приклад 1. Лабораторія проводить визначення рН молока. У тексті зазначено, що «межа можливих значень похибки вимірювань $\pm 0,04$ рН для прийнятої ймовірності $P = 0,95$. Як впливає з вищесказаного, ця величина і є невизначеність. Ніяких додаткових досліджень і оцінок проводити не потрібно.

Припустимо, виміряне значення рН = 6,94. Тоді результат може бути записаний або як 6,94, або як $6,94 \pm 0,04$.

Приклад 2. Лабораторія проводить визначення кінематичної в'язкості мазуту. У тексті зазначено, що «відтворюваність» для мазутів становить 7,4 %. Немає підстав вважати, що в процесі міжлабораторного експерименту не були враховані будь-які додаткові джерела невизначеності, тому для розрахунку невизначеності результатів досить використовувати тільки відомості про відтворюваності.

При ознайомленні наведено відомості про межі відтворюваності R . Для переходу від межі відтворюваності до відповідного стандартного відхилення можна скористатися відомим співвідношенням:

$$R = 2.77 \cdot \sigma_R.$$

Отримуємо відносне стандартне відхилення відтворюваності (воно ж - відносна стандартна невизначеність):

$$\sigma_R = \frac{7.4}{2.77} \approx 2.67.$$

Відповідно розширена невизначеність при коефіцієнті охоплення дорівнює 2:

$$U = 2,67 \times 2 = 5,34 \%,$$

або:

$$U = 0,0534 X.$$

При поданні результату допускається використання як стандартної невизначеності, так і розширеної невизначеності. У першому випадку результат визначення кінематичної в'язкості при знайденому значенні $263 \text{ мм}^2/\text{с}$ може бути виражений наступним чином:

Кінематична в'язкість: 263 мм²/с при стандартній невизначеності 7 мм²/с (одне стандартне відхилення).

У другому випадку:

Кінематична в'язкість 263 ± 14 мм²/с (при коефіцієнті охоплення 2)

Кращим - більш наочним - є другий варіант.

Приклад 3. Лабораторія проводить визначення об'ємної частки бензолу в бензині для широкого кола замовників. У тексті відсутні відомості про невизначеності результатів, але є деякі вихідні дані, за якими можна провести її оцінку:

- остаточно приведений результат є результат одиничного вимірювання;
- діапазон визначення об'ємної частки бензолу від 0.1 до 5.0%;
- межа повторюваності (максимально допустима розбіжність між двома паралельними визначеннями, отриманими в умовах повторюваності) $r = 0.08\%$;
- межа відтворюваності (максимально допустима розбіжність між результатами, отриманими в двох лабораторіях) $R = 0.18\%$;
- «важкі ароматичні сполуки» надають заважаючого впливу на результат визначення бензолу;
- потрібні спеціальні заходи, щоб забезпечити стабільність зразка в процесі зберігання і аналізу;
- правильність результатів в міжлабораторному експерименті не оцінювалася.

Відомості про межі повторюваності і відтворюваності наведені в абсолютних величинах. Для обчислення невизначеності необхідно перейти від меж повторюваності і відтворюваності до відповідних стандартних відхилень. Це легко зробити, користуючись відомими співвідношеннями:

$$R = 2.77 \sigma_R \approx 2.8 \sigma_R;$$

$$r = 2.77 \sigma_r \approx 2.8 \sigma_r.$$

Отримуємо:

$$\text{стандартне відхилення повторюваності } \sigma_r = \frac{0.08\%}{2.8} \approx 0.029\%;$$

$$\text{стандартне відхилення відтворюваності } \sigma_R = \frac{0.18\%}{2.8} \approx 0.064\%.$$

Здавалося б, поставлена задача вирішена (як це було зроблено в попередньому прикладі). Якби відтворюваність охоплювала б усі можливі джерела невизначеності, то її значення було б власне невизначеністю і можна було б відразу переходити до обчислення розширеної невизначеності U .

Тоді ми б отримали наступні значення невизначеності в крайніх точках діапазону визначаємої величини.

Вміст бензолу	$u = \sigma_R$	$U = 2u$	Запис результату
0.1%	0.064	0.128	0.1 ± 0.1
5.0%	0.064	0.128	5.0 ± 0.1

Зауважимо тут, що якби при цьому лабораторія розраховувала результат як середнє з двох паралельних визначень, то невизначеність була б трохи нижче.

Вміст бензолу	$u = \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 (1 - 1/n)}$	$U = 2u$	Запис результату
0.1%	0.061	0.122	0.1 ± 0.1
5.0%	0.061	0.122	5.0 ± 0.1

Однак це зниження дуже мале і не впливає на кінцевий результат. Це ілюстрація того, що в даному випадку (як і в більшості інших) збільшення числа паралельних визначень не призводить до скільки-небудь помітного зниження невизначеності, а паралельних визначення проводяться для зменшення ймовірності грубих промахів.

Згідно з методикою наявність заважаючих впливів можна частково компенсувати внесенням поправки, якщо мати в своєму розпорядженні суміш вуглеводів ідентичну аналізованій пробі, але без бензолу. Однак це неможливо, якщо лабораторія досліджує проби різного (і, як правило, невідомого) складу.

Зауважимо, що в даному випадку при міжлабораторному експерименті, проведеному в ході атестації методики, вплив варіації матриці проби на результати вимірів не враховувалося. Це пов'язано з тим, що в такому експерименті різні лабораторії досліджують спеціально підготовлені однорідні проби одного складу. Ясно, що вплив матриці проби на невизначеність результатів має бути оцінений лабораторією самостійно. В основі такої оцінки повинні лежати знання фахівця про об'єкт дослідження (такі, як можлива варіація складу досліджуваних в лабораторії проб, літературні дані про вплив матриці і т.д.).

Оскільки приклад 3 не прив'язаний до конкретної ситуації, точної оцінки впливу матриці ми дати не можемо. Припустимо, проте, що проведена оцінка дала значення 0,1 від знайденої концентрації.

Друге «але» стосується нестабільності проби, яка також не вносила свій внесок в оцінку відтворюваності. У реальній роботі лабораторії відбір і зберігання проби з об'єкта до надходження її в лабораторію буде вносити додаткову невизначеність. Оцінимо її як 0,02 від знайденої концентрації.

Для введення знайдених оцінок додаткової невизначеності в розрахунок користуються наступним прийомом. У рівняння вимірювання вводять додаткові коефіцієнти (множники або складові) значення яких не змінює

результату вимірювання (для множника «1», для доданка «0»). Але кожен додатковий коефіцієнт має власну невизначеність, яка було оцінено раніше. Тим самим з'являється можливість розрахувати сумарну невизначеність.

Грунтуючись на прийнятих припущеннях можна отримати наступні значення невизначеності результатів аналізу.

Вміст бензолу	u_R	$u_{матр.}$	$u_{проб.}$	$u_{сумм.}$	$U = 2u_{сумм.}$	Запис результату
0.1%	0.064	0.01	0.002	0.065	0.130	0.1 ± 0.1
5.0%	0.064	0.5	0.1	0.514	1.028	5.0 ± 1.0

Для проміжних значень концентрації невизначеність можна розрахувати за формулою $U = 0.018X + 0,128$.

З прикладу 3 видно, що при низьких концентраціях бензолу додаткові (невраховані в процесі атестації методики) фактори практично не впливають на невизначеність результату. При високих концентраціях бензолу їх внесок в невизначеність результату різко зростає. Таким чином, ігнорування додаткових факторів може призвести до переоцінки якості результатів, і, як наслідок, до помилкового висновку про якість бензину.

Як видно з тексту і наведених прикладів, використовувати поняття невизначеності в практичній діяльності лабораторій технічно не складно. Правда, як це завжди буває при введенні нових понять, перехід до використання невизначеності і пов'язаним з нею величинам вимагає звикання.

Невизначеність (помилка, похибка) - неодмінний супутник будь-яких вимірів. Незважаючи на гадану простоту і буденність самого поняття «невизначеність» («похибка»), воно відноситься до розряду явищ, вельми складних для теоретичного осмислення і виключно важливих з точки зору практичних цілей будь-якого вимірювання. Існує кілька різних підходів до класифікації невизначеностей, що частково перекривають один одного, кожен з яких заснований на розгляді окремих аспектів поняття «невизначеність».

За способом вираження (обчислення) невизначеності прийнято ділити на абсолютні (наприклад, стандартне відхилення) і відносні (наприклад, відносне стандартне відхилення, процентна невизначеність).

Залежно від того, завищують або занижують невизначеності результат вимірювання в порівнянні з істинним або середнім значенням, їх можна поділити на позитивні і негативні.

За типом зв'язку між невизначеністю і вимірюваною величиною розрізняють постійні, значення яких не залежить від самої вимірюваної величини, і пропорційні невизначеності, значення яких пропорційно вимірюваній величині. (Очевидно, що пропорційні невизначеності стають постійними при оцінці їх у відносній шкалі).

Залежно від характеру причин, які їх викликають, розрізняють випадкові, систематичні невизначеності і промахи. Для оцінки випадкових

невизначеностей використовують різні заходи - наприклад, середньоарифметична або середньоквадратична невизначеності, яким відповідають дещо відмінні значення ширини інтервалу варіації при відповідній довірчій ймовірності.

Невизначеність може бути оцінена щодо одиничного вимірювання, середнього з декількох паралельних визначень (невизначеність одиничного вимірювання, невизначеність середнього значення), серії однотипних вимірювань (серійна або «генералізована» невизначеність) або методу аналізу в цілому (невизначеність методу).

За джерелами походження невизначеності фізико-хімічного аналізу поділяють на інструментальні, реактивні, методичні, невизначеності пробовідбору і т.д. Часто в назві містяться ще більш конкретні вказівки на природу (джерело) похибок - індикаторна невизначеність, невизначеність співосадження, невизначеність натікання, крапельна невизначеність.

Залежно від того, чи проводиться оцінка безпосередньо вимірюваної величини або величини, розрахунок якої опосередкований через ряд інших експериментальних величин за допомогою певної математичної залежності, розрізняють невизначеності прямих і непрямих визначень (вимірювань).

Поряд з поняттями «невизначеність» і «похибка» в роботах по фізико-хімічному аналізу часто використовується поняття «поміха». В цьому понятті об'єднані різні джерела невизначеностей фізичної або хімічної природи, властиві конкретним методам аналізу, вимірювальним схемами і приладам. У методах аналізу, заснованих на фотоелектричній і електрометричній реєстрації поряд з поняттям «поміха» використовують поняття «шум», яке тісно перекликається з поняттям «фоновий сигнал» і в кінцевому рахунку визначає межу виявлення методу.

4 АБСОЛЮТНІ І ВІДНОСНІ ПОХИБКИ (НЕВИЗНАЧЕНОСТІ)

Нехай якась вимірюєма величина має істинне значення x_{ict} . Природно, окремі знайдені в процесі вимірювання значення цієї величини $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-1}, x_n$ свідомо не зовсім точні, тобто не збігаються з x_{ict} . Величина $\delta x_i = x_i - x_{ict}$ називається абсолютною похибкою і є мірою абсолютної точності i -того виміру. Оскільки істинне значення величини x_{ict} , як правило, невідомо, реальну оцінку похибки проводять, використовуючи замість x_{ict} середнє арифметичне $\bar{x}$:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n}.$$

Величина $d_i = x_i - \bar{x}$ називається абсолютним відхиленням і є мірою відтворюваності, тобто характеризує відхилення i -го вимірювання від середнього значення $\bar{x}$.

Величини $\varepsilon_{xi} = \frac{\delta_{xi}}{x_{icm}}$ та $E_{xi} = \frac{d_i}{\bar{x}}$ - відповідні відносні похибки i -го

вимірювання (виражені в частках абсолютної похибки і абсолютного відхилення від вимірюваної величини або її середнього значення).

Цілком очевидно, що основне завдання будь-якого вимірювання - знизити похибки ε_{xi} та E_{xi} . Принципово можливі два шляхи, що ведуть до цієї мети: або зменшити значення абсолютної похибки δ_{xi} та d_i або при збереженні сталості x_{icm} чи $\bar{x}$, або збільшити вимірювану величину при незмінному значенні абсолютної похибки. У фізико-хімічному аналізі перший шлях рівносильний підвищенню класу точності приладів і чутливості методів аналізу, що є не доступно з міркувань трудомісткості і економічності аналізу. Другий шлях формально еквівалентний збільшенню маси аналізованої проби і часто видається легко доступним. Однак, щоб успішно йти цим шляхом, потрібно бути впевненим, що значення абсолютних похибок не зростають при збільшенні маси аналізованої проби, тобто необхідно з'ясувати ступінь кореляції між δ_x та x . У зв'язку з цим розглянемо два крайніх випадки аналізу.

1. Відсутність кореляції між визначальною величиною і абсолютною похибкою її визначення:

$$\delta_x \neq f(x)$$

тобто $\delta_x = \text{const} = a \cdot x_0 = a$

2. Повна кореляція абсолютної похибки з обумовленою величиною:

$$\delta_x = b \cdot x$$

чи $\delta_x = c + d \cdot x$

У наведених виразах a , b , c , d - постійні. Показник ступеня при величині x , рівній 0 в першому і 1 у другому випадку, можна умовно назвати ступенем кореляції.

Першому випадку відповідає безсумнівно ідеалізований приклад прямого об'ємного визначення компонента бездоганим аналітиком при використанні ідеально точного мірного посуду, розчину титранту з ідеально точно встановленої концентрацією C_m ($\Delta C_m = 0$), ідеального індикатора. Це випадок, коли вся похибка визначення зводиться до похибки фіксування об'єму титранту ΔV_m . При $\Delta V_m = \text{const}$ відносна похибка аналізу обернено пропорційна вихідній масі (аліквотні об'єму V_x) аналізованої проби:

$$E_{Cx} = \frac{\Delta V_T}{V_T} = \frac{\Delta V_T}{K \cdot V_x} = \frac{\text{const}}{V_x}$$

оскільки $\Delta C_m = \Delta M_x = \Delta f_{екв} = 0$.

Другого випадку відповідає також ідеалізований приклад - пряме об'ємне визначення з ідеально точною фіксацією еквівалентного об'єму титранту, коли вся похибка обумовлена неточністю у встановленні концентрації робочого розчину титранту ($E_{Cm} = \text{const}$). Враховуючи що:

$$\Delta V_m = \Delta f_{екв}(x) = \Delta M_x = 0$$

маємо:

$$E_{qx} = \Delta C_m / C_m = E_{cm} = \text{const}.$$

У цьому прикладі відносна похибка визначення не залежить від маси аналізованої проби.

У практиці фізико-хімічного аналізу виявляються риси обох випадків і має місце не повна, але часткова кореляція між обумовленою величиною і її абсолютною похибкою:

$$\delta_x = k + l \cdot x^a,$$

де a - «ступінь кореляції», $0 \leq a \leq 1$;

k та l - константи.

Розглянуті залежності проілюстровані на рисунку 4, де криві 1, 2 і 3 відповідають розібраним випадкам.

Наведені на рисунку 5 «криві похибок» реальних методів фізико-хімічного аналізу свідчать про зниження відносної похибки фотометричного й атомно-абсорбційного визначень мікрокілкоостей металів зі збільшенням їх вмісту в пробі. Однак питання про доцільність збільшення маси аналізованої проби заради зменшення похибки фізико-хімічного аналізу вимагає в кожному конкретному випадку спеціального розгляду.

Приклад. З мікронавіски речовини (приблизно 2 мг), що містить 30 – 70 % SiO_2 , потрібно визначити діоксид кремнію з відносною похибкою не більше 1,5 %.

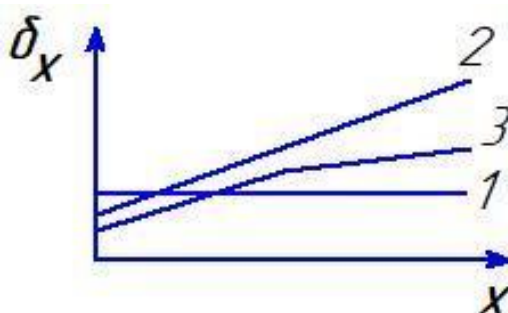


Рисунок 4 - Різні типи зв'язку між вимірюваною величиною x та абсолютною похибкою вимірювання δ_x

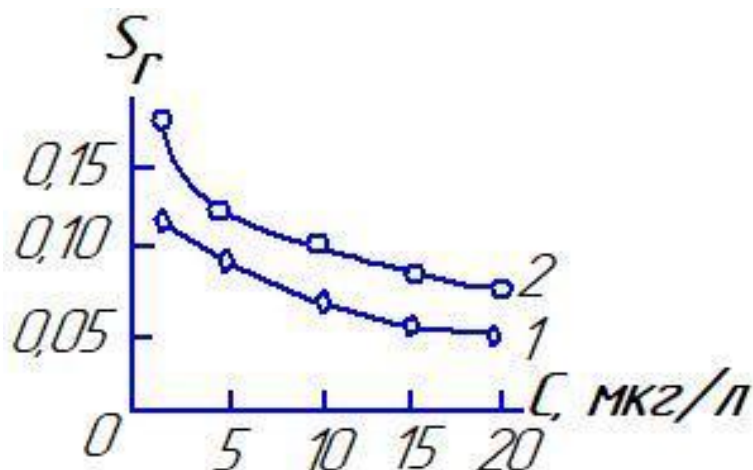
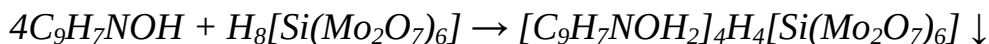


Рисунок 5 Відносні стандартні відхилення S_r ($S_r = S / \bar{x}$) фотометричного визначення міді з піридилазонафтолом (1) і атомно-абсорбційного визначення свинцю (2) в морській воді

Специфіка цього завдання полягає в тому, що матеріал проби обмежений малою навіскою, але потрібна висока точність визначення. Класичний метод гравіметричного визначення SiO_2 не підходить перш за все через помітну розчинність кремнієвої кислоти у водних розчинах. З іншого боку, для кремнію немає надійних методів об'ємного визначення, а фотоколориметричні методи і методи емісійного спектрального аналізу, хоча і чутливі, не забезпечують необхідної надійності результатів аналізу. Можна припустити такий шлях аналізу: не збільшуючи аналізованої навіски, осадити кремній у вигляді малорозчинного з'єднання з високою молекулярною масою. Якщо попередні операції переведення SiO_2 в розчин та подальшого осадження, фільтрування, промивання і висушування осаду забезпечують кількісне виділення стехіометрично чистого з'єднання кремнію, загальна похибка аналізу буде визначатися в основному похибками зважування при відборі проби і кінцевому визначенні. Використовуючи для осадження і зважування кремнію оксіхінолінову сіль кремнемолібденової кислоти, отримуємо з'єднання з молекулярною масою 2440:



Фактор перерахунку на SiO_2 :

$$f_{np} = M_{соль} / M_{SiO_2} = 2440 / 60 = 40,7.$$

Це означає, що 1 мг SiO_2 в пробі відповідає більше 40 мг осаду кремнемолібденової солі, що забезпечує відносну похибку (E_1) зважування 1 мг не вище 0,5 %, якщо прийняти абсолютну похибку зважування на аналітичних вагах приблизно 0,2 мг.

Очевидно, що для забезпечення надійності результатів всього аналізу на високому рівні (~ 1 %) підвищені вимоги повинні бути пред'явлені до першого

етапу аналізу, тобто до відбору вихідної навіски. Навіску близько 2 мг слід зважувати на мікровагах з абсолютною похибкою, що не перевищує 0,01 мг. Тоді, якщо проміжні операції не обтяжені помітними похибками, загальна відносна похибка E_{SiO_2} (у %) визначення SiO_2 не перевищить 1 %:

$$E_{SiO_2} = |E_1| + |E_2| = (0,2 / 40,7 + 0,01 / 2) \cdot 100 \approx 1 \, \%.$$

Своєрідність наведеного прикладу полягає в тому, що він демонструє можливість підвищення точності аналізу не за рахунок збільшення маси аналізованої проби, а в результаті підвищення маси зважуемого осаду.

5 ГРАДУЮВАЛЬНІ ГРАФІКИ, КОЕФІЦІЄНТ ІНСТРУМЕНТАЛЬНОЇ ЧУТЛИВОСТІ ТА ЙОГО ЗВ'ЯЗОК З ТОЧНІСТЮ АНАЛІЗУ

Нами було відмічено два принципових підходи до підвищення надійності результатів вимірювань в фізико-хімічному аналізі: зниження абсолютної похибки вимірювань і збільшення представницької маси проби при аналізі. Розглянемо ще один практично важливий шлях вирішення цього завдання. Нехай $y = S_{y/x} \cdot x$ - рівняння градуювального графіка. Природно, що воно справедливо лише в певному діапазоні змін x . У загальному випадку величина $S_{y/x}$ не є постійною у всьому діапазоні вимірювань $\left[S_{y/x} = \frac{dy}{dx} = f(x) \right]$ і характеризує швидкість зміни аналітичного сигналу зі зміною концентрації. Однак в аналітичній практиці намагаються використовувати такі залежності, де значення $S_{y/x}$ - коефіцієнта інструментальної чутливості - постійно в досить широкому діапазоні концентрацій $C(x)$. У ряді випадків з цією метою залежність аналітичного сигналу від концентрації перетворюють, переходячи за логарифмічною шкалою. Наприклад, в атомно-абсорбційному аналізі аналітичний сигнал H (висота піку, показання цифрового вольтметра, світлопоглинання) не пропорційний концентрації елементу. Перерахунок H на оптичну щільність $A = \lg[100 / (100 - H)]$ призводить до лінійного калібрування: $A = k \cdot C$.

В емісійному спектральному аналізі з фотографічною реєстрацією градуювальні графіки зазвичай лінійні, якщо їх будують в координатах:

$$S = f(\lg C) \text{ чи } \Delta S = f(\lg C),$$

де S та ΔS - відповідно почорніння і різниця почорніння аналітичної лінії визначаємого елемента і лінії порівняння (або фону).

Таким чином, в більшості випадків реальні градуювальні графіки лінійні. Звідси впливає просте співвідношення між абсолютними похибками δ , вимірювання аналітичного сигналу y і вмістом визначається компонента x :

$$x = \frac{y}{S_{y/x}} \text{ чи } \delta_x = \frac{\delta_y}{S_{y/x}}.$$

Для двох методик аналізу, в яких використовують один і той же принцип визначення і ті ж засоби вимірювання, ставлення абсолютних і відносних похибок обернено пропорційно відношенню коефіцієнтів інструментальної чутливості:

$$\frac{\delta_x'}{\delta_x''} = \frac{\varepsilon_x'}{\varepsilon_x''} = \frac{S_{y/x}'}{S_{y/x}''}.$$

Рисунок 6 в схематичній формі демонструє цей принцип. Очевидно, висловлене положення справедливо, якщо абсолютна похибка вимірювання аналітичного сигналу δ_y залишається незмінною в використовуваному діапазоні вимірювань сигналу. Це правило в першому наближенні дотримується в більшості методів аналізу, виключаючи область, близьку до межі виявлення.

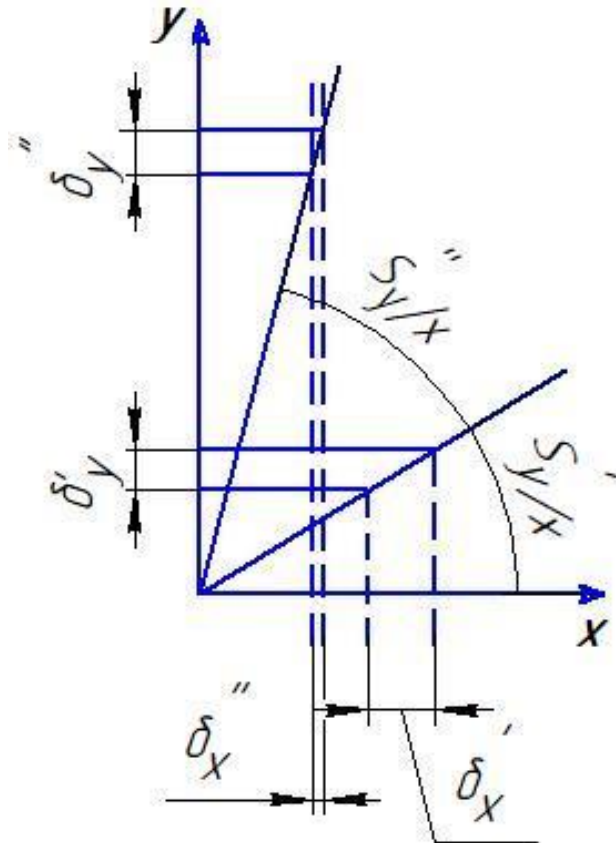
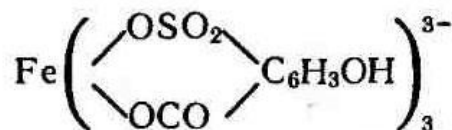


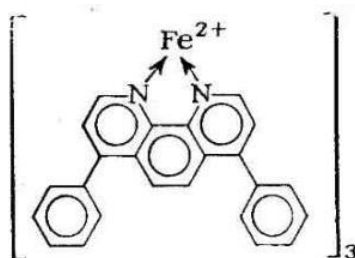
Рисунок 6 - Зв'язок коефіцієнта інструментальної чутливості $S_{y/x}$ з абсолютною похибкою вимірювання δ_x

Проілюструємо принцип підвищення точності визначення шляхом збільшення коефіцієнта інструментальної чутливості на двох прикладах.

Приклад 2. Фотометричне визначення заліза з сульфосаліциловою кислотою і з батофенантроліном. Визначення Fe (III) з сульфосаліциловою кислотою проводять зазвичай при рН 8-10 в формі трис-комплексу:



з молярним коефіцієнтом погашення $\varepsilon_{\max} = 5,8 \cdot 10^3$ при 425 нм. З батофенантроліном при рН 4-7 трис-комплекс складає:



утворює іон Fe^{2+} . Максимум поглинання лежить при 533 нм, $\varepsilon_{\max} = 2,24 \cdot 10^4$. На рисунку 7 наведені калібрувальні графіки для визначення заліза обома методами (в кюветах з товщиною поглинаючого шару $l = 1$ см). Якщо відволіктися від специфічних похибок, властивих кожному методу, і прийняти, що основний внесок в похибку аналізу вносить кінцевий вимір, можна вважати:

$$\frac{\delta_c^{(1)}}{\delta_c^{(2)}} = \frac{\delta_A^{(1)} \cdot S_{y/c}^{(2)}}{\delta_A^{(2)} \cdot S_{y/c}^{(1)}} = \frac{S_{y/c}^{(2)}}{S_{y/c}^{(1)}} = \frac{\varepsilon_{\max}^{(2)}}{\varepsilon_{\max}^{(1)}} \approx 4.$$

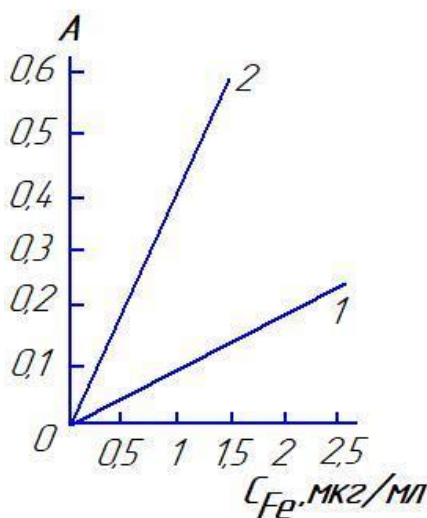


Рисунок 7 – Градувальні графіки фотометричного визначення заліза з сульфосаліциловою кислотою (1) ($\lambda_{\max} = 425$ нм) та батофенантроліном (2) ($\lambda_{\max} = 533$ нм)

Іншими словами, похибка визначення обернено пропорційна молярному коефіцієнту погашення аналізованого з'єднання.

Природно, що при фотометричному визначенні як коефіцієнт інструментальної чутливості $S_{y/c} = \frac{\partial A}{\partial C} = \varepsilon \cdot l$, так і точність вимірювання можна підвищити за рахунок збільшення товщини поглинаючого шару l . Підвищення коефіцієнта інструментальної чутливості, що приводить до зростання вимірюваних значень оптичної щільності, виправдано лише в інтервалі оптичної щільності 0,3-0,7 в фотоколориметрії і 0,15-2 - в спектрофотометрії.

Приклад 3. При кріоскопічному визначенні концентрації або молекулярної маси речовини використовують співвідношення:

$$\Delta t = K_{кр} \cdot q_x \cdot \frac{1000}{M_x \cdot P_s} = K_{кр} \cdot m_x,$$

де Δt - зниження температури замерзання розчину щодо чистого розчинника;

$K_{кр}$ - кріоскопічна константа, характерна для кожного розчинника;

q_x , M_x , m_x - навіски (г), молекулярна маса і моляльна концентрація досліджуваної речовини;

P_s - навіска розчинника, г.

Якщо вважати величину Δt , вимірювану спеціальним термометром, аналітичним сигналом, роль коефіцієнта інструментальної чутливості буде грати кріоскопічна константа $S_{y/c} = \frac{\partial(\Delta t)}{\partial m_x} = K_{кр}$, і похибка у визначенні

моляльної концентрації буде зменшуватися обернено пропорційно цієї величини:

$$\delta_{m_x} = \frac{\delta_{\Delta t}}{K_{кр}};$$

$$\varepsilon_{m_x} = \frac{\delta_{m_x}}{m_x} = \frac{\delta_{\Delta t}}{K_{кр} \cdot m_x}.$$

Аналогічним чином, відносна похибка в оцінці молекулярної маси:

$$M_x = K_{кр} \cdot q_x \cdot \frac{1000}{P_s \cdot \Delta t}$$

відповідно до закону складання граничних похибок аддитивна щодо відносних похибок вимірювання величин q_x , P_s , і Δt , константа $K_{кр}$ і в цьому випадку в значній мірі лімітує похибку визначення. Наведені нижче дані дають уявлення про інтервал значень $K_{кр}$ в різних розчинниках і характеризують можливу відносну похибку $\varepsilon_{m_x} = \delta_{m_x} / m_x$ у вимірі m_x при умові постійних абсолютної похибки вимірювання різниці температур $(\delta_{\Delta t}) = 0,03$ °С.

	вода	бензол	циклогектан	камфора
$K_{кр}$	1,86	5,1	20,2	48,2
$\varepsilon_{m_x} = 0,1 \%$	16	6	1,5	0,6
$\varepsilon_{m_x} = 0,01 \%$	Вимірювання неможливі		15	6

В ряді методів відносна похибка у вимірі аналітичного сигналу залежить від рівня вимірюваного сигналу. У таких методах важливо вибрати інтервал вимірюваних значень сигналу, відповідальних мінімальною похибкою вимірювань, який відповідає і мінімальній похибці визначення аналізованого компонента. На рисунку 8 приведена крива відносних похибок вимірювання оптичної щільності A в полум'яному варіанті атомно-абсорбційного методу при імпульсному введенні проби в повітряно-ацетиленове полум'я (визначаємий елемент - мідь, $\lambda_{резонанс} = 327,4$ нм).

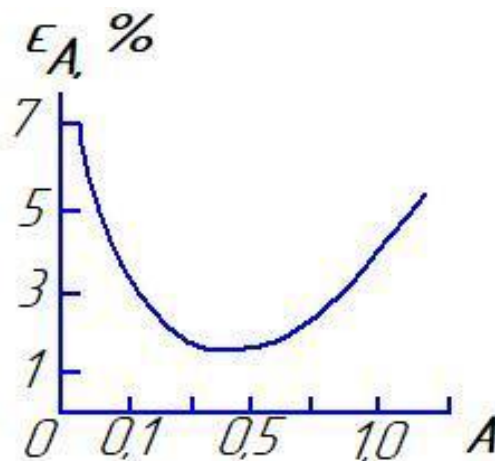


Рисунок 8 - Відносна похибка ε_A у вимірі оптичної щільності при атомно-абсорбційному визначенні в залежності від оптичної щільності A

Подібну форму мають криві похибок для інших фотометричних і абсорбційних методів, в яких мінімальні похибки при вимірюванні оптичної щільності відповідають діапазону 0,4 - 0,7.

В електрохімічних методах аналізу, коли проводяться вимірювання на реохордах або з використанням містка Уїтсона, результати найбільш точні за умови, якщо рухливий контакт знаходиться поблизу середнього положення. У загальному випадку, якщо є можливість варіювати діапазон вимірювань, бажано проводити їх не на початку і не в кінці вимірювальної шкали приладу, де точність відліку зазвичай нижче, ніж в середині шкали.

6 СИСТЕМАТИЧНІ ПОХИБКИ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Систематичні і випадкові похибки, промахи

Розподіл похибок по виду викликаючий їх причин представляє найбільш принциповий тип їх класифікації. Плідність такого підходу полягає в тому, що він дозволяє виокремити загальну стратегію зменшення похибок шляхом послідовного виявлення, обліку або усунення спочатку систематичних похибок, а потім оцінки і зниження випадкових похибок.

Систематичні похибки - це похибки, викликані відомими причинами, або причини яких можна встановити при детальному розгляді процедури фізико-хімічного аналізу. Іншими словами, причини систематичних похибок значимі для аналітика. Кожна з систематичних похибок аналізу однозначна і постійна за значенням (при повторних аналізах). Однак, оскільки систематичні похибки, як правило, не поодинокі, результат аналізу може включати як позитивну, так і негативну сумарну систематичну похибку, причому значення її може бути більшим.

Випадкові похибки на відміну від систематичних не мають видимої причини. Точніше кажучи, причини їх настільки численні і кожна з них настільки незначно впливає на загальний результат аналізу, що їх індивідуальний розгляд не має сенсу. Загальна випадкова похибка не постійна ні за абсолютним значенням, ні за знаком, але поява істотної випадкової похибки тим менш імовірно для кожного аналізу, чим більше її абсолютне значення. Оцінка випадкових похибок проводиться на основі теорії математичної статистики.

Промахи - явні огріхи аналізу, допущені через недбалість або явної некомпетентності аналітика. Типовий приклад промаху - помилковий відбір аліквотної проби в об'ємному аналізі, коли піпетка, градуйована в двох перетинах - (нагорі і внизу) (рисунк 9,а), використовується як піпетка, градуйована на повне витікання (рисунк 9,б). Промах різко спотворює результат аналізу і зазвичай легко виявляється.

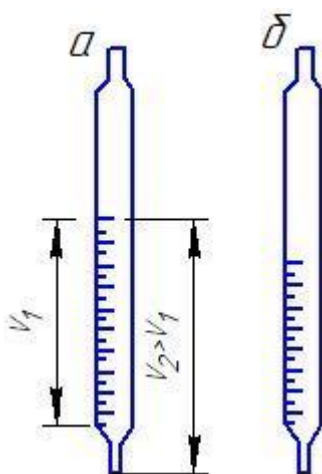


Рисунок 9 - Два способи градуювання піпеток

Порівняємо похибки різної природи з основними метрологічними характеристиками: відтворюваністю і правильністю результатів аналізу. Відсутність в фізико-хіміч

ному аналізі систематичних похибок забезпечує його правильність. «Кучність» окремих результатів, ступінь їх близькості до середнього значення характеризує відтворюваність аналізу. Відтворюваність - характеристика випадкових похибок фізико-хімічного аналізу. Її чисельною мірою є абсолютне S або відносне S_r стандартне відхилення, що обчислюється з результатів декількох паралельних визначень. Кількісною оцінкою систематичної похибки аналізу або правильності служить різниця між середнім арифметичним результатом багаторазових аналізів і істинним значенням визначаємої величини:

$$\Delta x_c = \bar{x} - x_{icm}.$$

Чисельна оцінка величини Δx_c може бути проведена лише з залученням додаткових експериментів і з похибкою, обмежувальною випадковими похибками аналізу. Крім того, систематична похибка аналізу не може бути оцінена точно ще і тому, що справжній вміст компонента x_{icm} в пробі ніколи не відомо. З іншого боку, оцінка відтворюваності не представляє принципових труднощів.

На рисунку 10 показані різні приклади аналізу в залежності від наявності в них похибок тієї чи іншої природи. По осі абсцис відкладений порядковий номер паралельного аналізу з числа багаторазових визначень, по осі ординат - знайдені в аналізі значення вмісту елемента x_i . Для наочності точки, відповідні результатами окремих серій аналізу, з'єднані ламаними або прямими лініями.

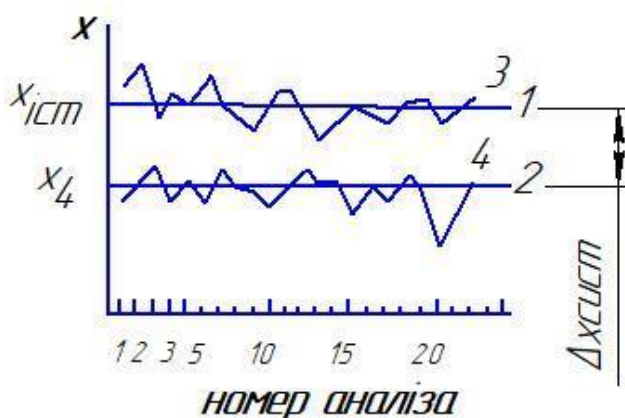


Рисунок 10 - Випадкові і систематичні похибки при багаторазовому аналізі

Пряма лінія 1 відповідає бездоганному аналізу, коли у всіх багаторазових визначеннях відсутні як систематичні, так і випадкові похибки, так само як і промахи. Цей приклад безсумнівно ідеалізовано. Ідеалізованими є і приклади, яким відповідають пряма лінія 2 (відсутність випадкових похибок, всі результати аналізу обтяжені постійною негативною систематичною похибкою:

$$\Delta x_c^{(2)} = \bar{x}^{(2)} - x_{icm}$$

і ламана лінія 3 (відсутність систематичної похибки, середнє значення визначаємої величини збігається з істинним $\bar{x}^{(3)} = x_{icm}$). Реальним випадкам фізико-хімічного аналізу відповідає ламана ліній 4 (всі окремі результати аналізу обтяжені постійною систематичною похибкою $\Delta x_c^{(4)}$ і випадковою похибкою змінної величини $\Delta x_{i_{вин}}^{(4)}$):

$$\Delta x_c^{(4)} = \Delta x_c^{(2)} = \bar{x}^{(4)} - x_{icm};$$

$$\Delta x_{i_{вин}}^{(4)} = x_i^{(4)} - \bar{x}^{(4)}.$$

Результат аналізу № 20 в четвертій серії представляється підозрілим, так як він сильно відрізняється від середнього $\bar{x}^{(4)}$. Не виключено, що в ході виконання цього аналізу допущений промах. Однак немає підстав відкидати цей результат і не приймати його до уваги при обчисленні середнього значення $\bar{x}^{(4)}$ без попереднього статистичного аналізу.

Наочний приклад співвідношення між відтворюваністю і правильністю при комплексонометричному визначенні вісмуту з різними індикаторами наведено на рисунку 11.

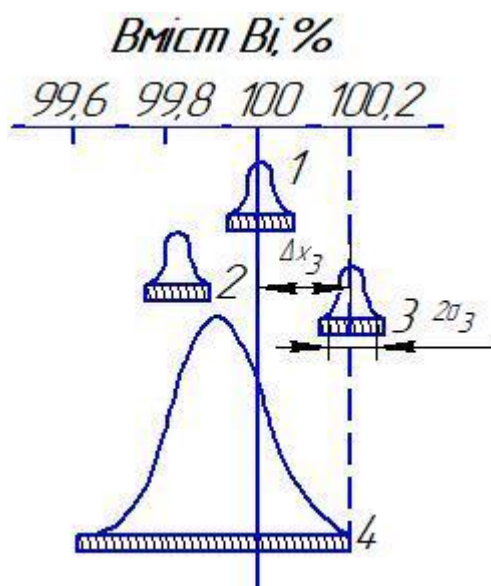


Рисунок 11 - Співвідношення між відтворюваністю і правильністю аналізу на прикладі комплексонометричного визначення вісмуту з різними індикаторами (Δx_3 та σ_3 - систематична і випадкова похибка відповідно): 1 - піріділазорезорцин (ПАР); 2 - гематоксилин (ГМТ); 3-ксиленоловий помаранчевий (КО); 4 - піріділазонафтол (ПАН)

Довжина заштрихованих ліній, що лежать в основі колоколоподібних кривих - наочний образ відтворюваності - розсіювання результатів біля середнього значення. Самі криві відображають ймовірність отримання окремих результатів на всьому інтервалі можливих значень. Відстань від центру розсіювання до істинного значення визначаємої величини (прийнято за 100 %) - зримий образ систематичної похибки, а його чисельне вираження може служити мірою правильності. Таким чином, в порядку поліпшення відтворюваності при титруванні вісмуту індикатори можна розташувати в ряд:

←
Поліпшення відтворюваності
ПАР > ГМТ > КО > ПАН
Зростання випадкових похибок
→

У порядку підвищення правильності ряд індикаторів дещо змінюється:

←
Підвищення правильності
ПАР > ПАН > ГМТ > КО
Зростання систематичних похибок
→

Постійна і пропорційна систематична похибка

Незважаючи на різноманіття і різнохарактерність систематичних похибок і їх специфічні особливості, обумовлені природою окремих методів аналізу, існують, мабуть, методологічні підстави для їх угруповання в межах двох класів - постійних і пропорційних похибок. Такий підрозділ є логічним наслідком припущення про те, що абсолютне значення одних похибок і викликаних їх перешкод не залежить від маси визначаємого компонента, тобто ніяк не корелюється з рівнем визначених вмістів, а для інших похибок і викликаних їх перешкод - прямо пропорційно масі визначаємого компонента, тобто має місце повна кореляція між значенням похибки і визначаємою величиною. Так, мабуть, з деяким наближенням до постійних можна віднести реактивну похибку, похибку, пов'язану зі зміщенням нульового відліку, крапельну похибку в титриметричних методах. До пропорційних слід віднести похибку, яка обумовлена внеском домішок в аналітичний сигнал визначаємого компонента, похибка калібрування при побудові градуєвальних графіків, яка визвана неспівпаданням складу основи аналізованої проби і стандартних зразків, похибка обумовлена неповнотою виділення визначаємого компонента при використанні хроматографічних та екстракційних методів.

Елементи постійних і пропорційних похибок в тій чи іншій формі можна виділити майже в будь-якому методі і на кожному окремому етапі фізико-хімічного аналізу. Так, в кислотно-основному індикаторному титруванні при визначенні концентрації сильних кислот або основ спостерігається «протонна» ΔC_H^+ або «гідроксильна» ΔC_{OH^-} похибка, абсолютне значення якої не залежить

від вихідної концентрації кислоти або основи, а визначається тільки показником титрування індикатора pT :

$$|\Delta C_{H^+}| = 10^{-pT} \text{ або } |\Delta C_{OH^-}| = 10^{-pT-14}.$$

З іншого боку, при індикаторному титруванні слабких кислот (НА) або основ (ВОН) (константи дисоціації K_a і K_b відповідно) має місце «кислотна» ΔC_a або «основна» ΔC_b похибка, яка за своєю природою належить до пропорційних, оскільки її значення пропорційно вихідній концентрації слабого електроліту:

$$|\Delta C_a| \approx C_a \cdot 10^{p(K_a-T)};$$

$$|\Delta C_b| \approx C_b \cdot 10^{pK_b+pT-14}.$$

Ще один приклад, який демонструє можливість прояву систематичних похибок обох типів при використанні одного методу аналізу: якщо при кріоскопічних вимірах використовується розчинник, що містить деяку кількість домішки (a_y - масова частка домішки у), і для вимірювання відбирається постійна маса розчинника P_s , температура замерзання розчину t_x в порівнянні з температурою замерзання чистого розчинника t_0 буде знижуватися за рахунок як аналізованої речовини, так і домішки:

$$t_x = t_0 - \left(K_{кр} \frac{q_x \cdot 1000}{M_x \cdot P_s} + K_{кр} \frac{a_y \cdot 1000}{M_y} \right) = t_0 - (K_{кр} \cdot m_x + \delta_{t,y}),$$

де $\delta_{t,y}$ - однаковий за величиною доданок, що не залежить від маси аналізованої речовини q_x , його молекулярної маси M_x і молярної концентрації m_x - постійна «домішкова» похибка.

Цілковито очевидно, що якщо при вимірюванні зниження температури замерзання користуватися не довідковим значенням t_0 , яке приводиться для завідомо чистого розчинника, а вимірювати його одночасно з t_x для використаного в досліді розчинника, величина $\Delta t = t_0 - t_x = K_{кр} \cdot m_x$ буде скоригована щодо «домішкового» сигналу. Такого роду коригування - один з основних способів усунення постійної систематичної похибки.

Якщо при кріоскопічних вимірах домішка міститься в уже аналізованій речовині (a_z - масова частка домішки), вимірювання містить пропорційну похибку:

$$\Delta t = \frac{K_{кр} \cdot q_x \cdot 1000}{P_s} \left[\frac{1-a_z}{M_x} + \frac{a_z}{M_z} \right];$$

$$\varepsilon_{\Delta_t} = \frac{a_z \cdot (M_x - M_z)}{M_z};$$

$$\delta_{\Delta_t} = \frac{K_{кр} \cdot m_x \cdot a_z \cdot (M_x - M_z)}{M_z} = \chi \cdot m_x,$$

де $\chi = \text{const}$ при $a_z = \text{const}$.

За абсолютним значенням похибка δ_{Δ_t} пропорційна молярній концентрації (або навісці), її відносне значення ε_{Δ_t} не залежить від концентрації або маси проби.

Мабуть, є підстави вважати, що реальні випадки фізико-хімічного аналізу обтяжені різнорідними систематичними похибками, які мають риси обох граничних різновидів - корельованих і некорельованих похибок. Це дозволяє вважати, що в сумарній систематичній похибці аналізу окремі складові групуються за двома головними складовими. Виходячи з цього, можна припустити, що між сумарною систематичною похибкою Δx_c і істинним вмістом x_{icm} , а також між середнім результатом багаторазового (з n паралельних) аналізу $\bar{x}$ і істинним вмістом x_{icm} мають місце лінійні залежності:

$$\Delta x_c = a + (b - 1) x_{icm};$$

$$\bar{x} = a + b x_{icm},$$

де a і $(b - 1)$ - постійна і пропорційна похибки.

Безперечна цінність подібного поділу полягає в можливості оцінки окремих складових систематичних похибок шляхом постановки спеціальних серій дослідів з використанням методу добавок і «схеми подвоєння». Природно, що оцінки, отримані в результаті таких дослідів, будуть носити статистичний характер. Тому для отримання надійних даних випадкова похибка визначення параметрів a і b повинна бути знижена до відповідного рівня за рахунок збільшення числа паралельних визначень, покладених в основу їх розрахунку.

Для оцінки постійної похибки a проводять багаторазове n_1 визначення вмісту $\bar{x}_1$ в пробі певного розміру (об'єму) і паралельне багаторазове n_2 визначення в пробі подвійної розміру $\bar{x}_2$. При цьому основні умови визначення повинні по можливості залишатися ідентичними. Простий розрахунок дає для середнього значення постійної похибки:

$$\begin{cases} \bar{x}_1 = a + b \cdot x_{icm} \\ \bar{x}_2 = a + 2b \cdot x_{icm} \end{cases}$$

$$a = 2\bar{x}_1 - \bar{x}_2.$$

Для оцінки пропорційної похибки проводять серію паралельних вимірювань n_3 проби, що містить добавку визначаємого компонента c , і порівнюють середній результат $\bar{x}_3$ зі середнім результатом, отриманим в першій або другій серії аналізів для проби, яка не містить добавки $\bar{x}_1$ (або $\bar{x}_2$):

$$\begin{cases} \bar{x}_1 = a + b \cdot x_{icm} \\ \bar{x}_2 = a + b(x_{icm} + c) \end{cases}$$

$$b = \frac{\bar{x}_3 - \bar{x}_1}{c}.$$

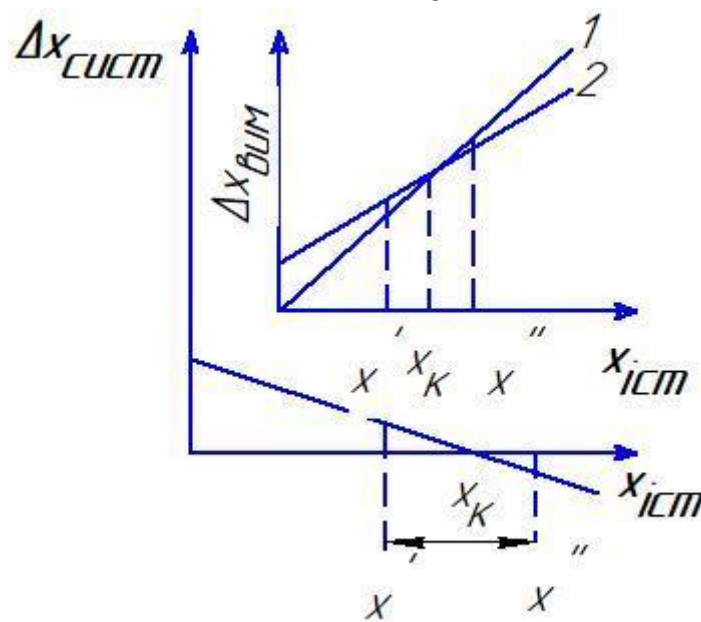


Рисунок 12 - Залежність систематичної похибки $\Delta x_{сист}$ від вмісту визначаємого компонента в пробі x_{icm} ($x'x''$ - область приблизної компенсації постійної і пропорційної похибок): 1 - $x_{вум} = x_{icm}$;

$$2 - x_{вум} = a + bx_{icm}, a > 0, b < 1$$

Знайдені значення a і $(b - 1)$ можна розглядати як наближені значення постійної і пропорційної похибок. Наближений характер оцінки впливає з того безперечного факту, що ці величини визначені на тлі випадкових похибок і можуть відрізнятися від нуля лише в силу закономірного розсіювання випадкових похибок при нульовому значенні.

Загальноприйнятий прийом оцінки правильності шляхом багаторазового аналізу стандартного зразка і подальшого порівняння знайденого вмісту $\bar{x}$ з істинним (паспортним) вмістом компонента x_{cm} :

$$\Delta x_c = \bar{x} - x_{cm}$$

може привести до неправильного висновку про відсутність систематичної похибки в тих випадках, коли вона насправді є. Дійсно, якщо постійна a й пропорційна $(b-1)$ похибки мають різний знак, залежність:

$$\Delta x_c = a + (b-1) x_{icm}$$

проходить через нуль в області значень (рисунок 12) $x' - x''$ поблизу точки $x_k = a / (1 - b)$. Це область приблизної компенсації похибок обох типів. Якщо вміст компонента в стандартному зразку лежить в цій області, методика помилково може бути атестована як правильна. Повноцінна атестація аналітичної методики на правильність повинна проводитися для декількох різних вмістів визначаємого компонента, тобто щонайменше для двох стандартних зразків з меншим і більшим вмістом компонента в порівнянні з аналізованими зразками. Аналогічним чином оцінку пропорційної похибки слід проводити мінімум для двох рівнів добавок.

Визначення параметрів a і b , як уже згадувалося, еквівалентно перенормуванню градуйованого графіка, тобто дозволяє знайти параметри d і $S_{y/x}^*$ реальної градуйовальної залежності:

$$d = a S_{y/x}) \text{ та } S_{y/x}^* = b S_{y/x}$$

де $S_{y/x}$ - коефіцієнт інструментальної чутливості ідеальної градуйовальної залежності $y = S_{y/x} \cdot x_{icm}$.

Фактично при проведенні аналізів достатньо скористатися простим алгебраїчним перерахунком $x_{icm} = (\bar{x} - a) / b$, справедливим для всього інтервалу, де проведена оцінка параметрів a і b .

Типи систематичних похибок

З метою послідовного усунення систематичних похибок фізико-хімічного аналізу зручно розглянути їх в рамках наступної класифікації:

- систематичні похибки відомої природи, значення яких можуть бути розраховані аргіорі і враховані шляхом введення відповідної поправки;
- систематичні похибки відомої природи, значення яких невідомі, але можуть бути оцінені в ході фізико-хімічного аналізу або при постановці спеціального експерименту;
- систематичні похибки нез'ясованої природи, значення яких невідомі.

Для стислості будемо надалі називати їх систематичними похибками I, II і III типів, або невизначеності I, II і III типів.

Систематичні похибки I типу

Систематичні похибки I типу виникають в тих випадках, коли хімік-аналітик випускає з уваги наявність деяких неяскраво виражених залежностей або закономірностей, які лише в окремих випадках помітно впливають на кінцевий результат. Однак завжди є можливість внести відповідну поправку.

Так, якщо не враховувати залежність щільності і питомого об'єму води від температури, можна допустити похибки у встановленні концентрації розчинів, які приготовлені в одних, а використані в інших температурних умовах.

Приклад 1. Для підтвердження цього факту наведемо питомий об'єм води в мл / 100 г при різних температурах:

$t_0, ^\circ\text{C}$	0	4	10	15	20	25
V_{num}	100,013	100,00	100,027	100,087	100,177	100,294

З цих даних випливає, що при переході від 20 °С до 25 °С питомий об'єм розбавлених водних розчинів зростає, а щільність і концентрація падають приблизно на 0,12 %. При переході від 15 °С до 25 °С концентрація зменшується вже на 0,2 %:

$$C = n / V,$$

де n - число молей в об'ємі V , $n = \text{const}$;

C - молярна концентрація.

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{C_{15} - C_{25}}{C_{25}} = \frac{V_{25} - V_{15}}{V_{15}} = \frac{0.207}{100.087} \cdot 100 = 0.2\%.$$

Слід зазначити, що саме об'ємні - молярні і нормальні концентрації залежать від температури; масові концентрації, наприклад відсоткові або молекулярні, так само як і виражені в мольних частках або атомних відсотках, не залежать від температури.

Приклад 2. Нехай зважується деяке тіло масою m (приблизно 10 г) на аналітичних вагах. Щільність тіла близька до щільності води, тобто дорівнює приблизно 1 г/см³. При зважуванні використовуються мідні гирі. Оскільки зважування проводиться в повітряному середовищі, при врівноважених чашках ваг власні ваги предмета і гирь не рівні, бо на них діє різна виштовхувальна (Архімедова) сила. Розрахуємо значення необхідної поправки до обумовленої маси $\Delta_{\text{арх}}$:

$$V_{\text{тіло}} = m / \rho_{\text{тіло}} = 10 \text{ см}^3;$$

$$V_{\text{гиря}} = m / \rho_{\text{Cu}} = 10/8.9 = 1.12 \text{ см}^3;$$

$$\Delta_{\text{арх, тіло}} = (10 \cdot 29/22,4) \cdot (293/273) = 12,1 \text{ мг};$$

$$\Delta_{\text{арх, гиря}} = (1,12 \cdot 29/22,4) \cdot (293/273) = 1,35 \text{ мг}.$$

де 29 - середня молекулярна маса повітря;
29 мг - маса 22,4 мл повітря при нормальних умовах;
множник 293/273 введений для перерахунку об'єму від 0 до 20 °С;
 $\rho_{\text{тіло}}$ і ρ_{Cu} - щільності предмета і міді.

$$\Delta \rho_{\text{арх}} = 1,35 - 12,1 = - 10,75 \text{ мг.}$$

Реальна маса тіла при неврахуванні виштовхувальних сил занижена в порівнянні з показниками ваги приблизно на 11 мг або приблизно на 0,11 %.

Приклад 3. «Капілярна» поправка при вимірюванні тиску за допомогою ртутного манометра. Оскільки меніск ртуті в капілярі завжди опуклий, стовпчик ртуті за рахунок сили поверхневого натягу опущений нижче значення, що визначається зовнішнім тиском. Поправка визначається висотою меніска і діаметром трубки.

Аналогічним чином при точному вимірюванні температури вводять поправки на похибку нагрівання окремих «шарів» ртуті в термометрі або на нелінійність зміни коефіцієнтів лінійного розширення з температурою.

При точних вимірах потенціалу вводять поправки на дифузний потенціал і інші специфічні відносно невеликі за значенням складові, що входять в ЕРС гальванічного елемента.

До похибок розглянутого типу певною мірою можна віднести індикаторні похибки в титриметричних методах, оскільки у багатьох випадках їх можна розрахувати попередньо.

Систематичні похибки II типу

До систематичних похибок II типу відносяться: інструментальна, реактивна, методична, еталонна і деякі інші похибки (похибки).

Інструментальна похибка

Кожен прилад, який використовується для вимірювання, вносить в результати вимірювання похибки, частина з яких має характер випадкових, а частина - систематичних. Оскільки випадкові похибки розглядаються і враховуються в сукупності, має сенс спробувати вичленувати систематичну складову інструментальної похибки фізико-хімічного аналізу. Систематичний характер носять похибки градування (калібрування) приладів. Наприклад, істинний об'єм мірного посуду (бюреток, піпеток, мірних колб) в точності не відповідає номіналу, зазначеного на заводському клеймі або в паспорті. Різниця між істинним значенням і номіналом тим менше, чим вище клас точності вимірювального приладу і зазвичай не перевищує ціни найменшого ділення на вимірювальній шкалі. Зокрема, кожен конкретний екземпляр мірного посуду містить свою «персональну» систематичну похибку ΔV_C , яка завищує або занижує вимірюваний об'єм в порівнянні з номіналом ($V_{\text{ном}}$). Для того щоб

оцінити цю похибку, слід провести калібрування посуду - знайти досить точну масу $m_{кл}$ каліброваного об'єму чистої рідини (наприклад, дистильованої води) $V_{кл}$, а потім обчислити цей об'єм, використовуючи точне довідкове значення щільності рідини при заданій температурі ρ_t :

$$V_{кл} = m_{кл} / \rho_t$$

$$\Delta V_C = m_{кл} / \rho_t - V_{ном.}$$

Точність калібрування визначається точністю зважування і ретельністю операцій відбору заданих об'ємів і, в принципі, дозволяє оцінити систематичні похибки мірного посуду цілком надійно.

Систематичні похибки гирь можуть бути оцінені шляхом їх звірки з еталонами більш високого класу точності. Звірка за зразком - найбільш надійний спосіб оцінки систематичних похибок вимірювальних приладів. Періодична повірка різних приладів (вагів, спектрофотометрів, фотоколориметрів, рН-метрів, іономірів, радіометрів та т.д.) - необхідна умова успішної роботи аналітичних лабораторій. В ході таких перевірок аналітичні прилади калібрують або градууються за шкалою інтенсивності аналітичного сигналу (оптична щільність, інтенсивність випромінювання, сила електричного струму і т.д.), використовуючи з цією метою спеціальні стандартні зразки. Крім того, у багатьох випадках градуують і шкалу розгортки інтенсивного параметра, наприклад шкалу довжин хвиль або частот випромінювання в спектроскопічних методах.

Релятивізація і рандомізація похибок фізико-хімічного аналізу

Хіміка-аналітика часто цікавить не сама по собі оцінка систематичної похибки, а в більшій мірі - методи її усунення і зменшення. Існує кілька способів для досягнення цієї мети; з деякими з них ми коротко ознайомимося на прикладі інструментальних похибок вагового (гравіметричного) та об'ємного (титриметричного) аналізів.

Релятивізація (від англ. relative - відносний) - прийом, при якому аналітичне визначення проводять щодо деякого іншого об'єкта, а результат аналізу визначають по різниці, так що систематичні похибки вимірювання взаємно віднімаються. Так, у ваговому аналізі масу осаду знаходять по різниці мас тигля з осадом і порожнього тигля. Якщо при обох зважуваннях використовувати одні і ті ж гирі, їх систематичні похибки будуть виключені. При використанні інших гирь тих же номіналів систематичні похибки всіх використаних гирь можуть скластися. Аналогічним чином, якщо для об'ємного або фотометричного визначення якогось компонента використаний стандартний зразок, відбір аліквотних порцій стандартного і досліджуваного розчинів слід проводити за допомогою одного і того ж набору мірного посуду. В цьому випадку систематичні похибки мірного посуду будуть релятивізовані.

Нехай з якої-небудь причини зрушена шкала вимірювального термометра, і це призводить до абсолютної похибки δ'_t ; нехай, крім того, за рахунок присутності домішки в розчиннику має місце «домішкова» похибка δ''_t . Тоді, вимірюючи різницю температур замерзання розчинника t_s і розчину досліджуваного з'єднання t_x , отримаємо:

$$t_s = t_0 + \delta'_t + \delta''_t;$$

$$t_x = t_0 + \delta'_t + \delta''_t - K_{кр} \cdot m_x;$$

$$\Delta t = t_s - t_x = K_{кр} \cdot m_x.$$

Це означає, що принцип релятивізації, або різницевого вимірювання, дозволяє виключити в кріоскопії як систематичну похибку градування, так і систематичну реактивну (домішкову) похибку. Принцип вирахування аналітичного сигналу холостої проби або фону використовується у всіх інструментальних методах. Така корекція фону виключно важлива при прямому аналізі багатокомпонентних сумішей (без попереднього поділу), особливо при роботі поблизу межі виявлення, де сигнали фону і визначаємого компонента сумірні. Корекцію фону проводять або безпосередньо в ході вимірювання сигналу аналізованого компонента, реєструючи інтенсивність фонового сигналу поруч з основним, як це робиться, наприклад, в емісійному спектральному аналізі. Так, при фотографічній реєстрації вимірюють різницю почорніння:

$$\Delta S = S_l - S_f \text{ чи } \Delta S' = S_l - S_{вн.ст.}$$

де ΔS і $\Delta S'$ - різниці, S_l , S_f і $S_{вн.ст.}$ - почорніння аналітичної лінії, фону поблизу лінії і внутрішнього стандарту.

Інший спосіб корекції фону - по чергове або одночасне вимірювання інтенсивності сигналу і фону поблизу аналітичного сигналу з подальшим автоматичним (приладовим) або графічним відніманням.

Рандомізація (від англ. random - випадково, навмання) - прийом, що переводить систематичні похибки в розряд випадкових. Можливість рандомізації заснована на тому, що систематична похибка одиничного явища (приладу, процесу, методу, виконавця аналізу) при розгляді її в більш широкому класі однотипних явищ (серія приладів, група процесів або методів, колектив аналітиків) стає величиною змінною, тобто набуває рис випадкової похибки. Наприклад, кожна одинична бюретка одного класу точності характеризується своєю систематичною позитивною або негативною похибкою. Однак, якщо проводити об'ємне визначення, використовуючи послідовно не одну, а кілька бюретонок, можна очікувати, що результат об'ємного аналізу,

усереднений за всіма визначеннями і для всіх бюретонок, буде обтяжений меншою похибкою, ніж при використанні однієї бюретки, за рахунок того, що при усередненні систематичні похибки різних бюретонок частково компенсують один одного. Аналогічним чином, якщо одночасно зі зміною бюретонок міняти піпетки для відбору аліквотних проб, то при усередненні можна розраховувати на додаткове зменшення похибки аналізу (двофакторна рандомізація). Перехід від серії аналізів, виконаних одним аналітиком, до серії однотипних аналізів, виконаних тим самим методом групою виконавців, дозволяє рандомізувати суб'єктивні похибки (похибки, пов'язані з деякими дефектами зору, а також зі специфікою індивідуальних експериментальних навичок аналітика).

Особливий інтерес представляє така постановка аналітичної задачі, при якій один і той же аналіз виконується різними методами, в різних лабораторіях, на різних приладах і різними аналітиками. Очевидно, середній результат, отриманий при такій багатофакторній рандомізації (при відповідній обробці і при наявності представницької вибірки) може служити найбільш об'єктивною оцінкою вмісту визначаемого компонента. Подібним чином проводять атестацію багатьох стандартних зразків.

Істотно підкреслити, що «стратегія рандомізації» аж ніяк не обов'язково пов'язана зі збільшенням об'єму аналітичної роботи, тобто числа необхідних аналізів. Швидше, навпаки, розумно спланований рандомізований план аналітичного експерименту дозволяє отримувати інформацію про вплив відразу ряду факторів (наприклад, значення рН, температури, іонної сили, порядку зливання розчинів і т.д.) на результат аналізу з невеликого числа експериментів.

На відміну від класичних методів аналізу - гравіметрії і титриметрії, де аналітичний сигнал являє собою масу хімічної сполуки або об'єм реагенту, тобто величину, безпосередньо пов'язану з вмістом аналізованого компонента, в інструментальних методах зв'язок між аналітичним сигналом і вмістом компонента носить далеко не такий явний характер. Тому приладові похибки в інструментальних методах аналізу, оснащених складною апаратурою (емісійний, атомно-абсорбційний спектральний аналіз, радіоактиваційний, газохроматографічний і інші методи), можуть досягати великих значень. Причина цього полягає в тому, що вимір числа частинок певного виду багаторазово опосередковано через ряд процесів: утворення, виділення, посилення і перетворення аналітичного сигналу.

Наприклад в ході кількісного емісійного спектрального визначення з кінцевою фотографічною реєстрацією спектра здійснюються такі основні процеси та операції:

- а) випаровування і перенесення проби з каналу вугільного електрода в плазму розряду;
- б) збудження атомів елементів в плазмі і випромінювання характеристичних спектральних ліній елементів;
- в) відбір певної частки світлового потоку із загального потоку, випромінюваного плазмою, за допомогою дозуючої щілини спектрографа;

г) просторове розкладання поліхроматичного випромінювання на відповідні характеристичні частоти (розгортка спектру) за допомогою призми або дифракційних ґрат;

д) фотохімічна взаємодія світлочутливого матеріалу з квантами електромагнітного випромінювання (утворення прихованого зображення спектра на фотопластинці або фотоплівці);

е) хімічні реакції відновлення іонів срібла до металу і розчинення галогенідів срібла в комплексі агентів (прояв і фіксування);

ж) поглинання світла спектральними лініями на фотографічній пластинці при вимірюванні щільності почорніння спектральних ліній визначаємого елемента і фону за допомогою мікрофотометра;

з) порівняння отриманих значень інтенсивностей спектральних ліній з інтенсивністю відповідних ліній еталонів або стандартів і інтерполяція шуканого вмісту елемента в пробі по градуувальному графіку.

Перераховані процеси є як би своєрідними етапами емісійно-спектрального аналізу, частина з яких протікає нероздільно в просторовому або часовому відношенні. При цьому на кожному етапі елементарний акт (мікропроцес) протікає не з кожною частинкою або квантом, підлягає перерахунку, а лише з деякою часткою від їх загального числа. Іншими словами, для кожної частинки, починаючи з вихідних атомів проби, є лише певна ймовірність $0 < P < 1$ залучення у фізичний процес або хімічну реакцію. Ця ймовірність і є не що інше, як коефіцієнт пропорційності між числом частинок або квантів, які переходять з етапу на етап.

Успішне здійснення аналізу передбачає не тільки лінійний характер всіх «поетапних» залежностей, а й збереження сталості кожного з коефіцієнтів пропорційності в ході всього аналізу, включаючи аналіз зразків і еталонів. Тільки за цієї умови значення фізичної властивості, вимірюваної в ході кінцевого визначення (оптична щільність), буде прямо пропорційно вихідному числу частинок або концентрації елемента. Фактично ж при емісійному аналізі вже початкові етапи - випаровування і збудження атомів проби - не можуть здійснюватися в стаціонарному режимі, оскільки параметри плазми (температура, електрична провідність, щільність струму) змінюються в часі по ряду причин, та насамперед через зміни міжелектродного проміжку при вигорянні електродів. Ефективність кінцевих етапів емісійного аналізу в великій мірі залежить не тільки від ступеня однорідності світлочутливих шарів, хімічних особливостей фотографічних реагентів і способів обробки фотографічних матеріалів, але і від принципових деталей структури спектра, яка визначається як хімічним складом проби, так і якістю спектральної апаратури. Шлях від аналізованої проби до «метрологічного образу» - фотографічному зображенню спектра - складний і тернистий, тому сумарна похибка емісійно-спектрального визначення може досягати великих значень.

Реактивна похибка

Реактивна похибка фізико-хімічного аналізу обумовлена тим, що всі застосовувані реактиви не є абсолютно чистими, а містять деяку кількість домішок, нерідко включаючи і домішки визначених компонентів. За ступенем чистоти реактиви підрозділяються на марки в порядку зростання ступеня чистоти.

Вимоги до якості хімічних реактивів, що використовуються в Україні, визначаються - ГОСТ 13867-68 - Продукти хімічні. Позначення чистоти.

Класифікація реактиву	Використання	Символ	Вміст основної речовини, %	Вміст окремих домішок, %	Колір смужки на етикетці
Технічний	при проведенні допоміжних робіт в лабораторії	тех.	від 70 до 95		світло-коричневий
Чистий		ч.	не менше 98	0,01	зелений
Чистий для аналізу	при проведенні високоточних аналітичних тестів	ч.д.а.	не менше 99	до 0,1	червоний
Хімічно чистий		х.ч.	вище 99	10^{-3} - 10^{-5}	темно-червоний
Особливо чистий		ос.ч.	близько 100	10^{-5} - 10^{-10}	жовтий

Кожному особливо чистому речовині присвоюється відповідна марка в залежності від природи і числа так званих лімітуючих (= контрольованих) в ньому домішок, а також їх вмісту:

Для особливо чистих речовин, в яких лімітуються тільки неорганічні домішки, марка позначається буквами «ос.ч» (особливо чистий) і наступними за ними двома (через тире) числами: перше показує кількість лімітуючих неорганічних домішок, друге - негативний показник ступеня суми вмісту цих домішок (домішки, лімітуючі за тією ж нормою в однойменному хімічному реактиві, не враховуються). Наприклад, марка особливо чистої речовини, в якому лімітуються 11 неорганічних домішок і сума їх становить $2,5 \times 10^{-4}\%$ (мас.), Позначається «ос.ч 11-4».

Для особливо чистих речовин, в яких лімітуються тільки органічні домішки, марка позначається буквами «оп» (органічні домішки), потім (через тире) числом, відповідному негативному показнику ступеня суми їх вмісту, і буквами «ос.ч». Так, марка особливо чистої речовини при сумі вмісту органічних домішок $10^{-3}\%$ (мас.) позначається «оп-3 ос.ч».

Для особливо чистих речовин, в яких лімітуються як органічні, так і неорганічні домішки, при встановленні марки враховується вміст тих і інших

домішок. Наприклад, марка особливо чистої речовини, що має суму органічних домішок $2 \times 10^{-40}\%$ (мас.) і суму восьми неорганічних домішок $3 \times 10^{-50}\%$ (мас.), позначається «оп-4 ос.ч 8-5».

Особливо чисті речовини отримують шляхом так званої глибокого (найбільш ретельного) очищення речовин, для якої широко використовують різні фізико-хімічні методи (як правило, в поєднанні) - осадження, ректифікація, дистиляція, екстракція, сорбція, іонний обмін і т. д. Поділ може бути заснований і на відмінності в хімічних властивостях компонентів досліджуваної системи, що дозволяє використовувати для отримання особливо чистих речовин також комплексоутворення, виборче окислення або відновлення і т.д. При очищенні речовин слід враховувати можливе надходження забруднюючих домішок з повітря, реактивів, води, а також з матеріалу апаратури.

Для речовин, які застосовуються у спеціальних цілях, існують інші характеристики чистоти. Наприклад, у фармації використовується класифікація “для фармацевтичних цілей”, або скорочено “фарм”. Властивості речовин значною мірою залежать від наявності в них домішок. Ідентифікацію речовин проводять за визначенням їх фізичних властивостей, а саме: густини, температури кипіння та замерзання, температури топлення, показника заломлення та ін.

Для спеціальних робіт застосовують високочисті препарати: спектрально чисті (сп.ч.), вищої очистки, (в.оч.).

Зазвичай на етикетках вітчизняних та імпортованих реактивних розфасовок вказана марка реактиву, а часто наведені і додаткові дані - вміст основного компонента і вміст окремих домішок. У ряді випадків ці дані дозволяють оцінити кількість того чи іншого компонента, що вводиться в пробу разом з реактивами в ході аналізу.

Різні області застосування хімічних реактивів накладають особливі обмеження на вміст домішок, в зв'язку з чим є спеціальні види кваліфікацій, наприклад:

- Спектрально чистий;
- Оптично чистий;
- Хіральний чистий;
- Ядерно чистий;
- також для:
- кріоскопії;
- термохімії;
- мікроскопії;
- хроматографії.

Більшість хімічних реактивів контролюють по двом-трьом характеристикам. Однак багато кислот, основ і солей, а також реактивів, застосовуваних в біологічних дослідженнях, контролюють по більш ніж 20 показниками. При цьому важливо також враховувати наявність зважених часток, так як навіть розбавлений розчин зважених часток з лінійними

розмірами менше 1 мкм може внести помітний внесок у сумарну концентрацію домішок.

У лабораторіях допускається використання тільки тих реагентів, які мають спеціальні позначення зверху:

Назва реактиву з його формулою;

Маса речовини;

Класифікація в залежності від ступеня очищення;

Дата виробництва, термін придатності;

Порядковий номер випускаючої партії.

За зберігання та порядок використання хімічних реагентів відповідає керівник підрозділу.

Класифікація хімічних реагентів, прийнята в інших країнах.

позначення	вміст основного хімічного речовини, %	характеристика
extra pure (особливо чистий)	не менше ніж 99%	Кваліфікація extra pure проходить контроль за великою кількістю параметрів. і ця кваліфікація відрізняється особливою чистотою
for synthesis (для синтезу)	до 99%	Кваліфікація for synthesis (відносно невелика кількість контрольованих показників) має більш доступну вартість.
GR for analysis (для аналізу)	менше 99%	Кваліфікація GR for analysis виготовляється для здійснення хіміко-аналітичного контролю. Ці речовини особливо чисті, вони проходять контроль за найбільшою кількістю параметрів.

Reagent A.C.S. - реагент високої якості для лабораторного використання, відповідно до вимог Американського хімічного товариства.

USP (Фармакопея США) - речовини, виготовлені у відповідності до діючих правил виробництва та відповідають вимогам Фармакопеї США.

BP (Фармакопея Британська) - речовини, виготовлені у відповідності до діючих правил виробництва та відповідають вимогам Фармакопеї Британської.

DAB (Фармакопея Німеччини) - речовини, виготовлені у відповідності до діючих правил виробництва та відповідають вимогам Фармакопеї Німеччини.

Ph. Eur (Фармакопея Європейська) - речовини, виготовлені у відповідності до діючих правил виробництва та відповідають вимогам Фармакопеї Європейської.

НAB (Фармакопея Німецька Гомеопатична) - речовини, виготовлені у відповідності до діючих правил виробництва та відповідають вимогам Фармакопеї Німецької.

Guaranteed Reagent (Гарантований реагент) - реагент для використання в аналітичній хімії, який відповідає вимогам Американського хімічного товариства або перевершує їх.

AR (Аналітичний реагент) - стандартна класифікація аналітичних реагентів Маллінкродта, придатних для лабораторного і загального використання. Якщо реагент також відповідає вимогам Комісії Американського хімічного товариства по аналітичним реагентів, він буде відзначений як реагент AR.

Первинний стандарт (Primary Standard) - аналітичний реагент винятковою частоти, виготовлений спеціально для стандартизованих волюметричних розчинів і приготування еталонних зразків.

Reagent (Реагент) - найвищу якість, комерційно доступне для цієї хімічної речовини. Американське хімічне товариство офіційно не встановлювало специфікацій для даного матеріалу.

OR (Органічні реагенти) - органічні реагенти, які підходять для проведення досліджень.

Purified (Очищене речовина) - хімічна речовина високої якості, в ситуації, коли офіційних стандартів немає. Ця класифікація зазвичай застосовується тільки до неорганічних хімічних речовин.

Practical (Речовина, придатне для практичного використання) - хімічна речовина хорошої якості, в ситуації, коли офіційних стандартів немає. Придатне для використання в задачах загального призначення. Органічні речовини цього класу можуть містити невелику кількість ізомерів проміжних форм.

LabGrade (Лабораторне речовина) - розчинники, придатні для використання в гістології та загальному лабораторному використанні.

USP / GenAR - хімічні речовини, виготовлені відповідно до с GMP і задовольняють поставленим вимогам тисяча дев'яносто дев'яносто п'ять USP 23, Європейської Фармакопеї (Ph. Eur. EP) і Британської Фармакопеї (BP), а також пройшли ендотоксинів тестування (LAL) при необхідності.

NF - хімічні речовини, що відповідають вимогам Національного Фармакологічного Довідника.

FCC - продукти, що відповідають вимогам Кодексу харчових хімікатів.

Хімічно чиста речовина (CP) - речовини, чистота яких дозволяє використовувати їх в загальних ситуаціях.

Technical (Речовина, придатне для технічних цілей) - речовина, що підходить для загального промислового застосування.

Стандартні розчини.

Standardized Solintions (Стандартизовані розчини) - Розчини приготовлені з вихідних матеріалів, які відповідають вимогам Американського хімічного товариства або перевершують їх. У разі, якщо цих вимог не встановлено, використовуються хімічні компоненти найвищої очистки з інших можливих. Всі водні розчини готуються з використанням деіонізованої води високої очистки, що відповідає вимогам класифікації реагентів ASTM типу 1. Ці розчини стандартизовані відповідно до стандартів NIST або первинними стандартами. (Тільки з розчинів, виготовлених з компонентів класифікації «Реагент»).

StandARd - Розчини, приготовані з використанням титрації і стандартів атоміческіе абсорбції. Ці розчини придатні для використання в методах ACS, USP і NF і загального застосування в лабораторії.

Acculute - Стандартні Волюметричні концентрати розчинів, упаковані в ампули або запечатані пляшки.

Додатково до вищевказаних кваліфікацій хімічних реактивів за ступенем чистоти деякі виробники використовують індивідуальні позначення:

MP Biomedicals:

UP (Ultra-Pure) - дуже чистий, реальна чистота залежить від речовини.

C (Compendial) - відповідає фармакопейної статті.

PanReac Applichem:

BioChemica - реагенти для університетів і дослідженні і розробці в біохімії, молекулярної біології і біотехнологічної індустрії.

Chemicals - реагенти для якісного контролю в фармацевтичному та харчовому виробництві, екологічних лабораторій і хімічної промисловості в цілому.

Microbiology product - реагенти для екологічних аналізів води, повітря і поверхні, також для харчової, фармацевтичної та косметичної промисловості.

Excipients - сировина для фармацевтичної, харчової, біофармацевтичної, ветеринарної і косметичної промисловості.

Нижче наведено один з варіантів класифікації реактивів (США) в порядку убудування чистоти:

A.C.S. - реактиви максимальної чистоти, що задовольняють вимогам або перевищують вимоги по чистоті, встановлені Американським хімічним товариством (American Chemical Society, ACS).

Reagent (Препарат реактивної чистоти) - реагенти високої чистоти, як правило, відповідні по кваліфікації реактивів «A.C.S.»; придатні для використання в більшості лабораторних і аналітичних експериментів.

U.S.P. - реактиви, що задовольняють вимогам або перевищують вимоги по чистоті, встановлені Фармакопеею США (United States Pharmacopeia, USP).

N.F. - реактиви, що задовольняють вимогам або перевищують вимоги по чистоті, наведені в Американському національному формулярі (National Formulary, NF).

Lab (Лабораторний) - реактиви щодо високої чистоти, для яких невідома точна вміст домішок. Придатні для навчальних цілей, але не можуть бути використані в харчовій галузі, медицині і при виробництві ліків.

Purified (Очищений), також позначається як «Pure» (Чистий) або «Practical grade» (Практичний) - реактиви хорошої якості, для яких відсутні вимоги офіційних стандартів. Придатні для навчальних цілей, але не можуть бути використані в харчовій галузі, медицині і при виробництві ліків.

Technical (Технічний) - реактиви хорошої якості, призначені для продажу і використання в промисловості. Не можуть застосовуватися в харчовій галузі, медицині і при виробництві ліків.

В зарубіжних країнах прийнято позначати кваліфікацію хімічних реактивів на латинській мові, наприклад:

Purum (pur.) - аналог кваліфікації «чистий»

Pro Analysi (p.a.) - аналог кваліфікації «чистий для аналізу»

Purissimum (puriss.) - аналог кваліфікації «хімічно чистий»

Purissimum speciale (puriss. Spec.) - аналог кваліфікації «особливо чистий»

Правила застосування та зберігання реагентів в лабораторії

Реагенти для лабораторної діагностики зберігають в залежності від їх призначення. Упаковка реактивів в більшості випадків скляна, герметично закривається кришкою. Якщо спеціальна температура зберігання не вказана, тоді препарати зберігають в шафах, розташовуючи їх за алфавітним показником. Чутливі до сонячних променів реагенти потрібно тримати в місцях недоступних для сонячного світла. Отрути обов'язково замикають в сейфі. Вогнебезпечні хімікати зберігають в місцях недоступних для відкритого полум'я.

Робота з лабораторними реактивами передбачає дотримання запобіжних заходів:

Речовини, без етикетки на упаковці або з розмитими написами, з обігу вилучаються;

Препарати, в яких закінчився термін придатності, в обов'язковому порядку утилізуються згідно з правилами, зазначеними в інструкції;

Хімреагенти потрібно захищати від можливих забруднень і пилу;

Працювати з реактивами дозволено тільки в захисних рукавичках;

Запах реактивів визначають, тільки направляючи долонею до себе газ, що виділяється. Прямий контакт може призвести до опіків очей та слизових оболонок дихальних шляхів.

Природно, особливі вимоги пред'являються до чистоти найпоширенішого розчинника - води. Дистильована вода має ступінь чистоти, достатню для проведення більшості звичайних аналізів. У ряді прецизійних вимірювань (вимірювання електричної провідності розбавлених розчинів, рефрактометрія і т. д.) використовують бідистильовану воду і деіонізовану воду, очищену за допомогою іонітів. Слід враховувати, що при зберіганні дистильована вода поглинає двоокис вуглецю з повітря і в якійсь мірі вилуговує іони натрію і кремнієву кислоту зі скла. Тому для приготування особливо чистих розчинів необхідно використовувати свіжеперегнану дистильовану воду і зберігати її в поліетиленовому або фторопластовому посуді.

Один з найбільш простих і поширених способів обліку реактивної похибки фізико-хімічного аналізу полягає в паралельному визначенні шуканого компонента в аналізованій і «холостій» пробах. В принципі холоста проба повинна містити всі компоненти, крім визначаємого, і пройти через всі етапи аналізу, попередні кінцевому визначенням, в тих же умовах, що і визначаєма

проба. Віднімання результату аналізу холостої проби з результатів аналізу зразка дозволяє виключити реактивну похибку.

Правильна аналітична методика зазвичай автоматично включає в себе елемент релятивізації і тим самим «зводить нанівець» реактивну похибку. Так, при фотоколориметричному визначенні оптичну щільність пофарбованого з'єднання визначаємого компонента слід вимірювати щодо спеціально приготованого розчину порівняння, а не щодо чистого розчинника. Розчин порівняння - це по суті холоста проба, яка крім розчинника повинна містити всі компоненти і приблизно в тих же кількостях, що й аналізована проба, за винятком самого визначаємого компонента. Якщо ж в якості розчину порівняння використовувати чистий розчинник (наприклад, воду), то при наявності забруднень реактивів і розчинника шуканим компонентом градуйований графік, побудований в координатах оптична щільність A - концентрація визначаємого компонента C , хоча і буде мати лінійний характер, але не буде проходити через початок координат. Екстраполяція такої прямої (пряма 2 на рисунку 13) до нульової оптичної щільності дозволяє оцінити систематичну реактивну похибку:

$$C_1(0) - C_2(0) = 0 - C_2(0) = \Delta C_p.$$

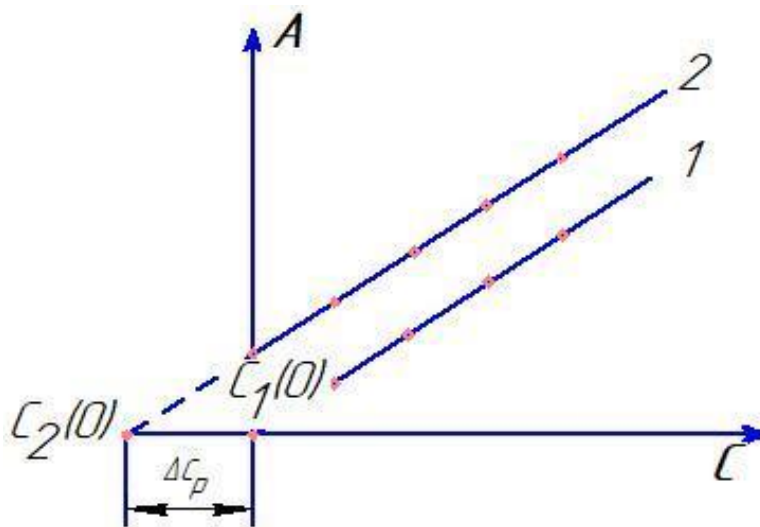


Рисунок 13 - Вид калібрувальних прямих оптична щільність - концентрація в залежності від вибору розчину порівняння

Цілком природно, що систематична реактивна похибка завжди позитивна.

При використанні прийому холостих проб слід мати на увазі, що в деяких методах аналізу він не виключає реактивної похибки. Це стосується в першу чергу до гравіметричного аналізу, де кількість привносимого в ході аналізу компонента може бути недостатнім для утворення самостійного осаду, однак цілком відчутним, щоб дати додатковий приріст при аналізі проби.

Разом з тим необхідно відзначити, що прийом холостих проб є не тільки одним з основних способів виключення реактивної похибки, але має більш широку область застосування та придатний для виключення інших

систематичних похибок. При цьому раціональний вибір складу холостої проби дозволяє послідовно виключати різні джерела систематичних похибок.

Пояснимо це на прикладі використання холостих проб - розчинів порівняння різного типу в фотометричному аналізі.

Холоста проба на розчинники містить всі розчинники, використані для приготування фотометрованих проб (вода, розчини кислот, органічні розчинники, і т. д.), але не містить визначаємий компонент і реагент, який обумовлює утворення світлопоглинального з'єднання. Вимірювання щодо такого холостого розчину усуває похибку, пов'язану з власним поглинанням розчинника (середовища).

Холоста проба на розчинники і реагенти містить всі реагенти, використані для утворення пофарбованого з'єднання в пробі, але не містить визначаємого компонента і компонентів матричної основи проби. Вимірювання щодо цього холостого розчину усуває, крім власного поглинання розчинника, реактивну похибку.

Холоста проба на власний склад зразка містить всі компоненти проби в тій же концентрації, що й фотометрований розчин, але без додавання аналітичного реагенту. До вимірюваннях відносно таких холостих розчинів вдаються при аналізі свідомо забарвлених або мутних розчинів (наприклад, при аналізі сироватки крові, болотної води).

Холоста проба на основу за складом повністю аналогічна аналізованій пробі і відрізняється від неї тільки відсутністю визначаємого компонента. Вимірювання щодо такого «істинного холостого» розчину дозволяє скорегувати аналітичний сигнал (оптична щільність, інтенсивність випромінювання) на всі постійні перешкоди, включаючи накладення сигналів всіх компонентів і основи проби. На жаль, створення таких істинних холостих проб можливо лише в рідкісних випадках. Наприклад, при екстракційно-фотометричному аналізі морської води на залізо і мідь нею може служити сама морська вода, з якої попередньо екстракцією кількісно і селективно видалені ці метали.

Методичні похибки хімічного аналізу

Методична похибка - одна з найбільш, яка важко піддається обліку систематичних похибок фізико-хімічного аналізу, яка складається з похибок окремих хімічних операцій. Ні процеси розкладання, ні процеси синтезу хімічних сполук, так само як і процеси поділу компонентів, які завжди пов'язані з утворенням нових фаз, ніколи не проходять до кінця. Прагнення будь-якої фізико-хімічної системи до максимуму ентропії і мінімуму енергії Гіббса завжди як би «протидіє» прагненню аналітика-експериментатора виділити повністю визначаємий компонент і залишку перетворити його в аналітично активне з'єднання. З тієї ж причини навіть умова практичної повноти утворення і виділення сполук визначаємого компонента ніколи не гарантує його чистоти від домішок інших компонентів.

З цього випливає, що абсолютна точність в фізико-хімічному аналізі недосяжна, і збільшення надійності результатів аналізу досягається тим більш дорогою ціною, чим вище рівень вимог до метрологічних характеристик аналізу.

Щоб уникнути методичних похибок при виробленні аналітичних методик слід прагнути до використання селективних реагентів, що утворюють з визначальним компонентом міцні з'єднання. Селективність реагенту - це його здатність до утворення міцних з'єднань з одним компонентом або вузькою групою компонентів, що забезпечує чистоту виділення визначаемого компонента. Селективність (вибірковість) методу - визначається можливістю проведення прямого аналізу речовини (іона) в присутності великої кількості (і кількостей) інших компонентів або домішок. Міцність аналітично активного з'єднання компонента з реагентом (високе значення константи утворення) забезпечує повноту виділення і визначення.

Крім того, з огляду на повільність настання рівноваги в багатьох процесах, при розробці методик аналізу слід віддавати перевагу більш швидким реакціям і процесам і створювати умови для достатньо точного повного наближення їх до стану рівноваги або стаціонарного стану. Так, в операціях осадження слід прагнути до отримання крупнокристалічних осадів, а при полярографічних визначеннях дотримуватися такий режим, щоб сила струму визначалася саме швидкістю дифузії іонів, яка пропорційна їх концентрації, а не швидкістю самого електродного процесу окислення або відновлення. У більшості методів емісійного спектрального аналізу режим електродного розряду повинен забезпечувати повне випаровування всіх компонентів проби, а в ряді випадків повинна бути забезпечена рівномірність подачі проби в розряд в часі.

Методичні похибки різних методів аналізу носять специфічний характер. Так, в гравіметричному аналізі і операціях осадження, використовуваних для поділу, основний вид похибок - похибки недоосадження (і часткового розчинення в ході промивання осаду) і соосадження. Істотну роль в гравіметричному аналізі може грати похибка, викликана відхиленням складу форми зважування від строго стехіометричного, наприклад, за рахунок її гігроскопічності.

У фотометричному аналізі істотну роль грають попереднє калібрування і побудова градуовальної прямої в координатах оптична щільність A - концентрація стандартних розчинів C . Якщо шуканий вміст компонента випадає з концентраційного інтервалу, в якому дотримується закон Бугера - Ламберта - Бера, і потрапляє на ділянку, де залежність A від C носить нелінійний характер (область 2 на рисунку 14), аліквотна порція розчину, що відбирається для кінцевого визначення, повинна бути зменшена з тим, щоб вимірювання були проведені в області лінійної залежності A від C (область 1). В іншому випадку результат може бути спотворений за рахунок специфічної методичної похибки. Однією з причин відхилення від лінійності залежності A

від C є полімеризація забарвлених частинок, якій сприяє підвищення концентрації обумовленого компонента.

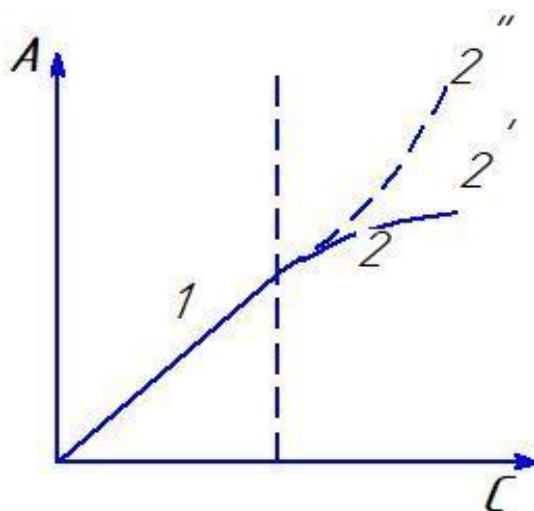


Рисунок 14 - Залежність оптичної щільності від концентрації:
1 - область дотримання закону Бугера - Ламберта - Бера; 2 - область відхилень від закону.

Розглянемо для прикладу специфічну похибка, викликану поліхроматичністю поглинального світла в фотоколориметричному методі аналізу. Якщо в фотоколориметрії використовуються широкосмугові світлофільтри (крива пропускання 1 на рисунку 15) із заданою шириною смуги пропускання $\lambda_1 - \lambda_2$, то розбавлений розчин (крива 3) поглинає практично у всьому інтервалі $\lambda_1 - \lambda_2$, а більш концентрований (крива 2) - в більш вузькому діапазоні довжин хвиль (за вирахуванням заштрихованих областей).

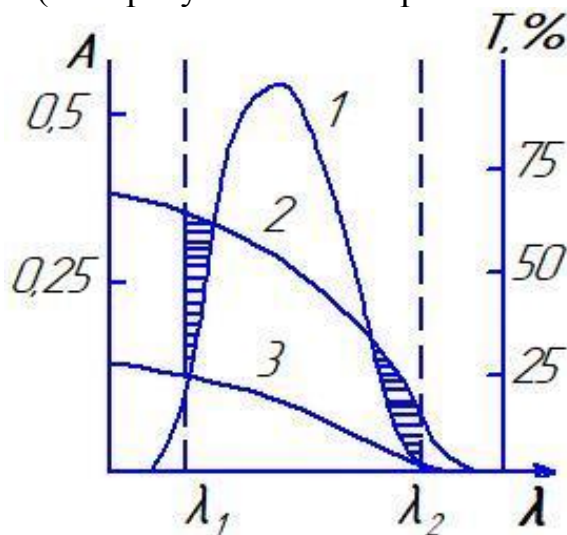


Рисунок 15 - Криві світлопоглинання A розведеного (3) і концентрованого (2) розчинів пофарбованого з'єднання при використанні широкосмугового світлофільтру і крива пропускання T світлофільтру (1).

Тому оптична щільність A виявляється не пропорційною концентрації, а зростає повільніше її, в результаті чого з'являються негативні відхилення від закону Бугера - Ламберта - Бера. При вимірюванні в області довжин хвиль максимального поглинання ця похибка зменшується, проте не зникає зовсім. Якщо вимірювання проводяться в немонохроматичності світлі, аналітичний сигнал – оптична щільність – представляє собою як би середнє арифметичне оптичних щільностей окремих вузьких, умовно монохроматичних інтервалів:

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n}.$$

Ця величина природно менше A_{max} - оптичної щільності в області довжини хвилі максимального поглинання. Різниця в величинах $\bar{A}$ та A_{max} тим більше, чим більше A_{max} , тобто чим вище концентрація пофарбованого з'єднання. Тому і при таких вимірах спостерігаються негативні відхилення від основного закону світлопоглинання. Перехід від фотоколориметричних методик до спектрофотометричних еквівалентний переходу до монохроматичних джерел випромінювання і істотного зниження систематичних похибок в фотометричних методах аналізу.

Відзначимо, що і при використанні завідомо монохроматичного резонансного випромінювання в методі атомно-абсорбційного аналізу калібрувальні графіки $A = f(C)$ часто лінійні лише в області низьких значень оптичної щільності. Якщо I_0 - інтенсивність резонансного випромінювання, I - інтенсивність випромінювання після поглинання його частини атомним паром, а I_{nn} - інтенсивність світла, що проходить через непоглиначу зону, то реєструється значення оптичної щільності:

$$A = \lg \frac{I_0 + I_{nn}}{I + I_{nn}}$$

у міру зменшення I не росте безмежно, а асимптотично наближається до межі $\lg \frac{I_0 + I_{nn}}{I_{nn}}$.

Інша, вже згадувана причина систематичних похибок в атомно-абсорбційному аналізі - так зване неселективне поглинання. Воно виникає внаслідок утворення в процесі термічної дисоціації важколетючих з'єднань типу карбідів, нітридів і моноціанідів. Ці сполуки в умовах атомізації визначаємого елемента утворюють суцільні молекулярні спектри, які накладаються на лінію поглинання визначаємого елемента; в результаті чого порушується пропорційність між аналітичним сигналом (оптичною щільністю) і концентрацією елемента. Тому в атомно-абсорбційному аналізі, особливо в

його електротермічному варіанті, вимірювання необхідно проводити в умовах сталості матричного складу (складу основи) проб з неодмінною корекцією фону,

При аналізі багатьох об'єктів істотну роль грає попередня хімічна обробка (сплав, розчинення і т. д.) зразків. В ході такої обробки можлива часткова і навіть повна втрата деяких компонентів, здатних в цих умовах переходити в летючі сполуки. Природно, що така можливість повинна бути передбачена в методиці аналізу. Взагалі кажучи, хороші аналітичні методики не повинні містити відчутних методичних похибок або принаймні обумовлювати спеціально найуразливіші, з точки зору методичних похибок, моменти аналізу з тим, щоб аналітик, який виконує аналіз, проводив їх особливо ретельно.

Індикаторна похибка

Своєрідним видом методичної похибки титриметричних методів аналізу є індикаторна похибка. Ця похибка виникає в зв'язку з тим, що індикатор вступає в реакцію взаємодії з титрантом або трохи раніше, або трохи пізніше точки еквівалентності. Оскільки взаємодія визначаємого компонента і індикатора з титрантом підпорядковується законам хімічної рівноваги, момент вступу індикатора в реакцію залежить як від міцності обох сполук, що утворюються (констант утворення), так і від співвідношення концентрацій шуканого компонента і індикатора. З усіх цих величин тільки концентрація індикатора може варіюватися в тих чи інших межах. Правильний вибір концентрації індикатора дозволяє зменшити індикаторну похибку.

Приклад. Питання про вплив концентрації індикатора K_2CrO_4 на результати прямого титриметричного визначення іонів Cl^- робочим розчином $AgNO_3$. Нехай вихідний розчин хлориду і робочий розчин солі срібла мають концентрації 0,04 моль/л. Які похибки будуть допущені за рахунок довільного вибору концентрацій індикатора 1 моль/л і 10^{-3} моль/л. Для стислості позначимо ці випадки індексами (1) і (2). Оскільки $PP_{AgCl} = 10^{-10}$, $PP_{Ag_2CrO_4} = 4 \cdot 10^{-12}$; концентрація іонів срібла, при якій почнеться випадання Ag_2CrO_4 , дорівнює для (1) і (2) відповідно:

$$[Ag]^{(1)} = (4 \cdot 10^{-12}) / (0.5)^{1/2} = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$[Ag]^{(2)} = (4 \cdot 10^{-12}) / (5 \cdot 10^{-4})^{1/2} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

де 0,5 та $5 \cdot 10^{-4}$ - концентрації CrO_4^{2-} з урахуванням розведення вдвічі вихідного розчину поблизу точки еквівалентності.

Знайденим концентрацій іонів Ag^+ відповідають такі концентрації іонів Cl^- :

$$[Cl]^{(1)} = 10^{-10} / 2.8 \cdot 10^{-6} = 3.6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$[C1]^{(2)} = 10^{-10} / 9 \cdot 10^{-5} = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Оскільки в точці еквівалентності $[Ag^+] = [C1^-] = 10^{-5}$ моль/л, неважко помітити, що в першому випадку індикатор «спрацює» до настання моменту еквівалентності, а в другому - після. У першому випадку концентрація «недотитрованих» іонів буде дорівнювати:

$$3.6 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-5} = 2.6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

що складе похибку:

$$(-2.6 \cdot 10^{-5}) / 2 \cdot 10^{-2} \cdot 100 = - 0.13\%.$$

Для другого випадку надмірна концентрація іонів срібла дорівнює:

$$(9 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-5}) = 8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

що складе похибку:

$$(8 \cdot 10^{-5} / 2 \cdot 10^{-2}) \cdot 100 = + 0.4 \, \%.$$

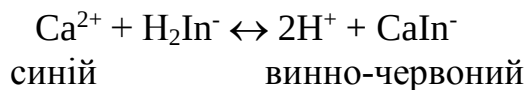
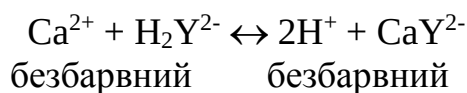
Правильно обрана вихідна концентрація індикатора для розглянутого прикладу (з урахуванням розведення в ході титрування) може бути оцінена наступним чином:

$$[CrO_4^{2-}] = (4 \cdot 10^{-12} / 10^{-10}) \cdot 2 = 0.08 \text{ моль/л.}$$

Однак для того щоб з упевненістю констатувати момент, коли індикатор вступив в реакцію, завжди потрібно невеликий надлишок титранту понад розрахункового, оскільки, по-перше, реакція утворення з'єднання з індикатором уповільнена на початковому етапі (низькі концентрації реагуючих речовин), і, по-друге, ні людське око, ні будь-який прилад, що реєструє не здатні вловити самий початковий момент вступу індикатора у взаємодію, який лежить за «порогом» чутливості реєструючого пристрою.

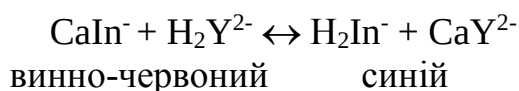
Часто на «об'єктивну» індикаторну похибку нашаровується «суб'єктивна» складова, обумовлена фізіологічними дефектами зору або недостатньою компетентністю аналітика, що виконує аналіз, в питаннях, що стосуються взаємодії визначаємого компонента і індикатора з титрантом. Похибка останнього типу може кваліфікуватися як промах, хоча за абсолютним значенням вона невелика.

Приклад. Розглянемо титриметрический метод визначення жорсткості води з допомогою комплексона ІІІ (трилона Б). Як індикатор при комплексонометричному визначенні жорсткості зазвичай використовують еріохром чорний Т (хромоген чорний ЕТ-00). Індикатор, подібно титранту, утворює комплексні сполуки з іонами Ca^{2+} і Mg^{2+} , які зумовлюють жорсткість води:



де H_2Y^{2-} і H_2In^- - аніони комплексона III і індикатора.

Однак міцність комплексів з комплексом III в умовах визначення набагато більше, ніж з індикатором. Тому навіть при малих концентраціях вільного комплексона III рівновага реакції:



практично без остачі зрушено вправо. Якщо сумарна вихідна концентрація іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} та концентрація комплексона III становлять 0,02 моль/л, а концентрація індикатора $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л ($\sim 0,002\%$), ширина інтервалу переходу забарвлення індикатора складе на шкалі об'ємів титранта величину, рівну 0,5 % від еквівалентного об'єму. У цьому інтервалі буде протікати обмінна реакція, а колір послідовно змінюватися від вихідного винно-червоного до чисто-синього через фіолетові і лілові тони. Правильний вибір моменту закінчення титрування - до останньої зміни забарвлення, тобто до тієї останньої краплі титранту, після якої колір вже перестає змінюватися. Неправильний вибір - до першої зміни кольору або до переходу забарвлення в «проміжний» фіолетовий колір. При малій витраті титранту весь перехід на шкалі об'ємів становить 2-3 краплі, при великій – може досягати 0,2 – 0,3 мл.

Індикаторні систематичні похибки титриметричного аналізу

При титриметричних визначеннях точка еквівалентності є теоретичною величиною, а кінцева точка титрування — експериментальним наближенням до неї, залежним від методу визначення. Відмінність між ними приводить до систематичної похибки титрування.

У титриметрії для фіксації кінця титрування застосовують візуальні або інструментальні методи. У першому випадку прийом індикації кінцевої точки титрування полягає у введенні в титриметричну систему кольорових індикаторів такої ж хімічної природи, як і досліджувана система. Якщо індикатор підібраний правильно, і його загальна концентрація невелика (порядку 10^{-3} - 10^{-4} від концентрації титрованої речовини), то в межах стрибка титрування відбувається різка зміна властивостей індикаторної системи, що сприймається як кінцева точка титрування. При цьому необхідна наявність певних співвідношень між константами рівноваг в індикаторній і титруючій системах. Інакше виникають систематичні похибки відомої природи — індикаторні похибки.

Похибка визначення кінцевої точки титрування з використанням індикатора складається з трьох частин: а) хімічної похибки унаслідок неспівпадання точки переходу індикатора (кінцевої точки титрування — КТТ) і точки еквівалентності;

б) візуальної дискримінаційної похибки, яка відповідає відхиленню (зазвичай $\pm 0,2$ од. рН) від рН переходу індикатора із-за недосконалості ока — випадкової погрішності, величина якої малозначима (при титруванні протолітів з $pK < 7$);

в) індикаторної похибки в результаті витрати деякої кількості титранту на реакцію з індикатором, яку можна назвати концентраційною, оскільки вона залежить від природи індикатора і його концентрації. Концентраційну похибку можна зменшити і зробити незначною в порівнянні з хімічною складовою, якщо використовувати такі високочутливі індикатори, молярні коефіцієнти, світлопоглинання яких ($\lg \epsilon \sim 4 - 5$) дозволяють застосовувати їх в концентраціях на 3 порядки менше, ніж концентрації титруючих з'єднань.

Індикаторні похибки кислотно-основного титрування. Титрування у водному середовищі

Для індикації кінцевої точки титрування протолітів використовуються слабкі органічні кислоти або основи, що мають обидві або одну забарвлену форму, рівновагу між якими (залежно від рН) можна представити рівнянням закону діючих мас:

$$pK_a = pH - \lg \frac{[In]}{[HIn]};$$

$$pH = pK_a \pm 1 \text{ (рН переходу забарвлення).}$$

Середина області переходу забарвлення індикатора $pH \cong pK_a$ називається показником індикатора (рТ) і практично ототожнюється з кінцевою точкою титрування ($pH_{КТТ} = pT$).

Титрування сильної одноосновної основи сильною одноосновною кислотою

У основі виразу для оцінки індикаторної похибки титрування лежать рівняння електронейтральності і матеріального балансу титруємої системи, які комбінуються з рівнянням закону діючих мас індикаторної системи:



$$\Delta = \frac{C_{HAn} - C_{KtOH}}{C_{KtOH}}.$$

Необхідно врахувати розбавлення розчину в кінці титрування:

$$C_{KtOH} = \frac{C_{вих}^{KtOH} \cdot V_{вих}^{KtOH}}{V_{заг}},$$

$$C_{HAn} = \frac{C_{вих}^{HAn} \cdot V_{вих}^{HAn}}{V_{заг}};$$

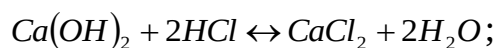
$$C_{HAn} = [An^{-}]; C_{KtOH} = [Kt^{+}];$$

$$[Kt^{+}] + [H^{+}] = [An^{-}] + [OH^{-}].$$

Вираз для розрахунку індикаторної похибки (2.2) приймає вигляд:

$$\Delta = \frac{[H^{+}] - [OH^{-}]}{C_{KtOH}} = \frac{10^{-pT} - 10^{pT-14}}{C_{KtOH}}.$$

Титрування сильної двохосновної основи сильною одноосновною кислотою (на прикладі титрування $Ca(OH)_2$ розчином HCl)



$$\Delta = \frac{C_{HCl} - 2C_{Ca(OH)_2}}{2C_{Ca(OH)_2}};$$

$$C_{HCl} = [Cl^{-}];$$

$$C_{Ca(OH)_2} = [Ca^{2+}];$$

$$2[Ca^{2+}] + [H^{+}] = [Cl^{-}] + [OH^{-}];$$

$$\Delta = \frac{[Cl^{-}] - 2[Ca^{2+}]}{2C_{Ca(OH)_2}} = \frac{[H^{+}] - [OH^{-}]}{2C_{Ca(OH)_2}} = \frac{10^{-pT} - 10^{pT-14}}{2C_{Ca(OH)_2}}.$$

Приклад. Розрахувати індикаторну похибку титрування 10,00 мл 0,1000 М $Ca(OH)_2$ 0,0500 М розчином HCl з а) метиловим оранжевим ($pT = 3,6$); б) фенолфталеїном ($pT = 9,0$).

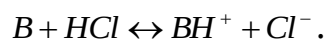
$$а) \Delta = \frac{10^{-3,6} - 10^{-10,4}}{0,0400} \cdot 100\% = +0,63\%;$$

$$\text{б) } \Delta = \frac{10^{-9,0} - 10^{-5,0}}{0,0400} \cdot 100\% = -0,025\%.$$

При титруванні з фенолфталеїном негативна систематична похибка, пов'язана з використанням індикатора, менше випадкової похибки вимірювання, величина якої для титриметричних методів порядку 0,1 – 0,3 %.

Титрування слабкої незарядженої основи сильною одноосновною кислотою

Взаємодія слабкої органічної основи В з сильною кислотою (HCl) можна представити рівнянням:



Оцінити індикаторну похибку при ацидіметричному визначенні основи можна по рівнянню:

$$\Delta = \frac{C_{HCl} - C_B}{C_B}.$$

Конкретний вираз для розрахунку похибки титрування може бути отриманий сумісним рішенням рівняння з рівняннями матеріального балансу по кислоті і основі, рівнянням електронейтральності і рівнянням закону діючих мас:

$$C_{HCl} = [Cl^-];$$

$$C_B = [B] + [BH^+];$$

$$[BH^+] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-];$$

$$K_a = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} \text{ чи } K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]};$$

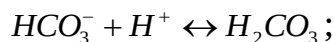
$$pK_a = pK_w - pK_b;$$

$$\Delta = \frac{[Cl^-] - [B] - [BH^+]}{C_B} = \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_B} - \frac{[B]}{C_B};$$

$$\Delta = \frac{10^{-pT} - 10^{pT-14}}{C_B} - \frac{1}{1 + 10^{pK_a - pT}}.$$

Титрування слабкої зв'язаної основи (на прикладі титрування NaHCO_3 розчином HCl)

Гідрокарбонат натрію титрує кількісно як одноосновна зв'язана основа розчином соляної кислоти:



$$\Delta = \frac{C_{\text{HCl}} - C_{\text{NaHCO}_3}}{C_{\text{NaHCO}_3}}.$$

Вираз для розрахунку індикаторної похибки титрування гідрокарбонат-іона може бути отримано з урахуванням рівнянь матеріального балансу:

$$C_{\text{NaHCO}_3} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

(при титруванні гідрокарбонату кислотою концентрацією карбонат-іона можна нехтувати); електронейтральності і закону діючих мас:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-];$$

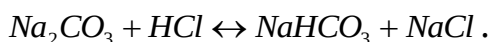
$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]};$$

$$\Delta = \frac{[\text{Cl}^-] - [\text{Na}^+]}{C_{\text{NaHCO}_3}} = \frac{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{C_{\text{NaHCO}_3}} - \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_{\text{NaHCO}_3}};$$

$$\Delta = \frac{10^{-pT} - 10^{pT-14}}{C_{\text{NaHCO}_3}} - \frac{1}{1 + 10^{pK_1 - pT}}.$$

Титрування слабкої двозарядної зв'язаної основи (на прикладі титрування Na_2CO_3 розчином HCl)

Карбонат натрію може бути кількісний відтитрований як двозарядна одноосновна основа до гідрокарбонату:



Вираз для розрахунку індикаторної похибки титрування карбонат-іона до гідрокарбонат-іона може бути отриманий сумісним рішенням рівнянь матеріального балансу по карбонату і закону діючих мас:

$$\Delta = \frac{C_{H_2CO_3} - C_{Na_2CO_3}}{C_{Na_2CO_3}} = \frac{[H_2CO_3] - [CO_3^{2-}]}{C_{Na_2CO_3}};$$

$$C_{карб.} = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3];$$

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]};$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]};$$

$$\Delta = \frac{[H_2CO_3]}{[H_2CO_3] \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right)} - \frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_3^{2-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \right)};$$

$$\Delta = \frac{1}{1 + 10^{pT - pK_1} + 10^{2pT - pK_1 - pK_2}} - \frac{1}{1 + 10^{pK_2 - pT} + 10^{pK_1 + pK_2 - 2pT}}.$$

Приклад. Карбонат натрію кількісно відтитрований розчином соляної кислоти до бікарбонату натрію. Розрахуйте індикаторну похибку титрування а) з тимоловим синім (pT = 8,9); б) з крезоловим пурпуровим (pT = 8,3).

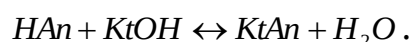
Який індикатор переважно використовувати? (Для вугільної кислоти pK₁ = 6,35; pK₂ = 10,32.)

$$\text{а) } \Delta = \frac{1}{1 + 10^{8,9 - 6,35} + 10^{17,8 - 6,35 - 10,32}} - \frac{1}{1 + 10^{10,32 - 8,9} + 10^{6,35 + 10,32 - 17,8}} = -0,034(-3,4\%);$$

$$\text{б) } \Delta = \frac{1}{1 + 10^{8,3 - 6,35} + 10^{16,6 - 6,35 - 10,32}} - \frac{1}{1 + 10^{10,32 - 8,3} + 10^{6,35 + 10,32 - 16,6}} = +0,0016(+0,16\%).$$

Переважно використовують індикатор крезоловий пурпуровий. Необхідно звернути увагу на вузький інтервал рН кінцевої точки титрування, в якому мала індикаторна похибка титрування.

Титрування сильної одноосновної кислоти сильною одноосновною основою



У основі рівняння для розрахунку індикаторної похибки титрування лежать рівняння матеріального балансу компонентів і електронейтральності розчину:

$$\Delta = \frac{C_{KtOH} - C_{HAn}}{C_{HAn}};$$

$$C_{HAn} = [An^-];$$

$$C_{KtOH} = [Kt^+];$$

$$[Kt^+] + [H^+] = [An^-] + [OH^-];$$

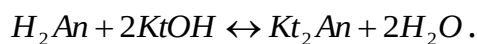
$$\Delta = \frac{[Kt^+] - [An^-]}{C_{HAn}} = \frac{[OH^-] - [H^+]}{C_{HAn}} = \frac{10^{pT-14} - 10^{-pT}}{C_{HAn}}.$$

З урахуванням розбавлення:

$$C_{HAn} = \frac{C_{\text{вух}}^{HAn} \cdot V_{\text{вух}}^{HAn}}{V_{\text{заг}}},$$

$$C_{KtOH} = \frac{C_{\text{вух}}^{KtOH} \cdot V_{\text{вух}}^{KtOH}}{V_{\text{заг}}}.$$

Титрування сильної двохосновної кислоти сильною одноосновною основою



У основі розрахунку індикаторної похибки лежать ті ж рівняння матеріального балансу і електронейтральності:

$$\Delta = \frac{C_{KtOH} - 2C_{H_2An}}{2C_{H_2An}};$$

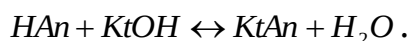
$$C_{H_2An} = [An^{2-}];$$

$$C_{KtOH} = [Kt^+];$$

$$[Kt^+] + [H^+] = 2[An^{2-}] + [OH^-];$$

$$\Delta = \frac{[Kt^+] - 2[An^{2-}]}{2C_{H_2An}} = \frac{[OH^-] - [H^+]}{2C_{H_2An}} = \frac{10^{pT-14} - 10^{-pT}}{2C_{H_2An}}.$$

Титрування слабкої одноосновної кислоти сильною одноосновною основою



У основі рівняння для розрахунку індикаторної похибки титрування лежать рівняння матеріального балансу компонентів реакції, рівняння електронейтральності розчину і рівняння закону діючих мас:

$$\Delta = \frac{C_{KtOH} - C_{HAn}}{C_{HAn}};$$

$$C_{HAn} = [HAn] + [An^-];$$

$$C_{KtOH} = [Kt^+];$$

$$[Kt^+] + [H^+] = [An^-] + [OH^-];$$

$$K_a = \frac{[H^+][An^-]}{[HAn]}.$$

Сумісне рішення цих рівнянь приводить до виразу:

$$\Delta = \frac{[OH^-] - [H^+]}{C_{HAn}} - \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} = \frac{10^{pT-14} - 10^{-pT}}{C_{HAn}} - \frac{1}{1 + 10^{pT-pK_a}}.$$

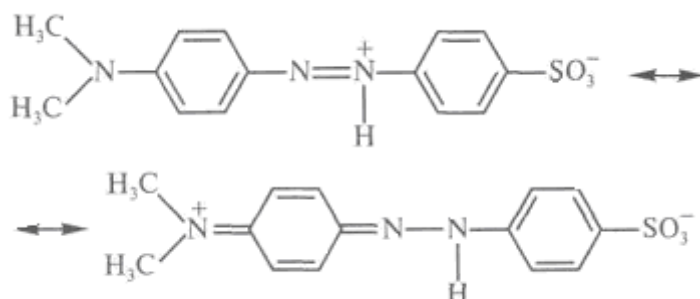
Формула для розрахунку індикаторної похибки при титруванні зв'язаних кислот аналогічна приведеній.

Індикатори кислотно-основного титрування

Найбільш широке застосування в кислотно-основному титруванні знайшли кислотно-основні індикатори на основі азобарвників: метиловий оранжевий, метиловий червоний; сульфоталейнів: бромкрезоловий зелений, хлорфеноловий червоний, бромтимоловий синій, феноловий червоний, крезоловий пурпуровий, тимоловий синій; фталейнів: фенолфталейн і тимолфталейн. У таблиці 2 представлені інтервали переходу забарвлення і рК цих індикаторів.

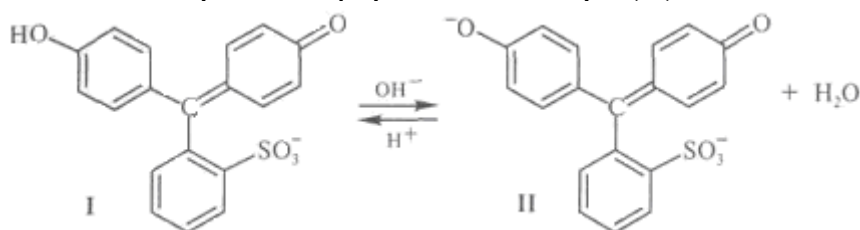
Зміна забарвлення індикаторів класу азобарвників при протонуванні можна розглянути на прикладі метилового оранжевого (м-о). У молекулі м-о, що має ланцюг сполучення і заступник з неподіленою електронною парою, спостерігається делокалізація π -електронів. У нейтральному і лужному середовищах молекула м-о може бути представлена резонансом молекулярної і біполярної структур, нерівноцінних по енергії. У кислому розчині протоновані граничні мезомірні структури, що описують реальну молекулу, більш

урівноважені, ближче по енергії, тому делокалізація електронів повніша. Із зростанням делокалізації електронів знижується енергія збудження молекули і колір індикатора стає глибшим і інтенсивнішим. Тому спостерігається зміна забарвлення індикатора від жовтого ($\lambda = 472$ нм) до червоної ($\lambda = 506$ нм). Протонована форма м-о може бути представлена резонансом двох найбільш вірогідних мезомірних структур:



Жовте забарвлення сульфоталеїнів в слабкокислих або нейтральних середовищах — наслідок несиметричної молекули (наприклад, фенолового червоного (I)) і нерівноцінності молекулярною і біполярною мезомірних структур, що описують її.

Втрата протона в лужному середовищі приводить до появи в розчині симетричної інтенсивно забарвленої форми індикатора (II):



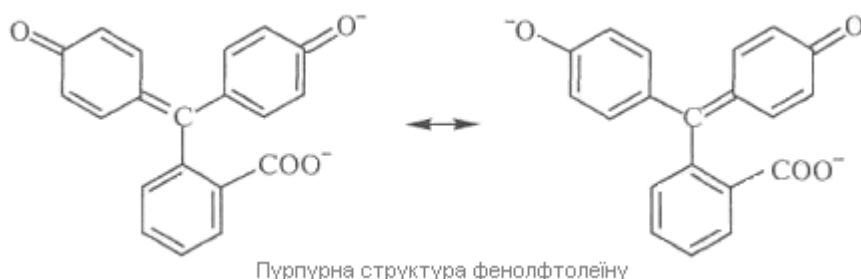
Фталеїни — одноколірні індикатори. У твердому стані і в кислому середовищі вони безбарвні і мають лактонну структуру.

Таблиця 2 Характеристика найбільш поширених кислотний-основних індикаторів

Торгівельна назва	Хімічна назва	Забарвлення кислій форми	Забарвлення основної форми	Інтервал рН переходу забарвлення	pK_{1n}
Метилловий оранжевий	N-Диметиламіно азобензолсульфо-кислота	Червоне	Оранжево-жовте	3,1-4,4	4,2
Бромкрезоловий зелений	Тетрабром-м-крезолсульфоталеїн	Жовте	Синє	3,8-5,4	4,7
Метилловий червоний	Диметиламіноазо-бензол-о-карбонова кислота	Червоне	Жовте	4,2-6,2	5,0
Хлорфеноловий червоний	Дихлорсульфоталеїн	Жовте	Червоне	4,8-6,4	6,0

Бромтимоловий синій	Дибромтимолсульфоталеїн	Жовте	Синє	6,0-7,6	7,1
Феноловий червоний	Фенолсульфоталеїн	Жовте	Червоне	6,4-8,0	7,4
Крезоловий пурпуровий	м-Крезолсульфоталеїн	Жовте	Пурпурне	7,4-9,0	8,3
Тимоловий синій	Тимолсульфоталеїн	Жовте	Синє	8,0-9,6	8,9
Фенолфталейн	Фенолфталейн	Прозоре	Червоно-фіолетове	8,0-9,8	9,7
Тимолфталейн	Тимолфталейн	Прозоре	Синє	9,3-10,5	9,9

Трата двох протонів і гетероліз зв'язку О–С в лактоні в лужному середовищі приводить до утворення двозарядної аніонної планарної структури, стабілізованої завдяки резонансу еквівалентних хіноїдних мезоформ:



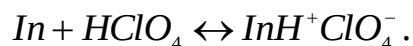
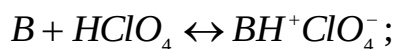
Індикаторні похибки кислотно-основного титрування

Неводне титрування (на прикладі титрування слабкої органічної основи В розчином хлорної кислоти в крижаній оцтовій кислоті)

Безперечний інтерес і особливу складність представляє розрахунок індикаторної похибки титрування в неводних середовищах. У водних розчинах і в розчинниках з високою діелектричною проникністю поведінка кислотно-основних індикаторів безпосередньо пов'язана із зміною рН розчину. У розчинниках з низькою діелектричною проникністю забарвлення індикатора залежить від ступеня утворення іонних пар і вільних іонів. Якщо у водному розчині відношення протонованої (кислої) і депротонованої (основної) форм індикатора пропорційне концентрації водневих іонів, то в крижаній оцтовій кислоті це відношення пропорційне загальній концентрації хлорної кислоти, що вводиться в розчин, як показали Кольгоф і Брукенштейн на прикладі індикатора п-нафтолбензеїна. Тоді як концентрація іонів ацилонія, яка характеризує кислотність середовища, залежить від квадратного кореня з концентрації хлорної кислоти:

$$[CH_3COOH_2^+] = \sqrt{K_{HClO_4} C_{HClO_4}}.$$

Тому при титруванні слабкої органічної основи В розчинном хлорній кислоті в крижаній оцтовій кислоті розглядають рівняння утворення перхлоратів основи В і індикатора In (структури деяких індикаторів, використовуваних в неводному титруванні, приведені в таблиці 2):



і відповідні константи утворення перхлоратів основи і індикатора:

$$K_{ум}^{HClO_4} = \frac{[BH^+ ClO_4^-]}{[B][HClO_4]},$$

$$K_{ум}^{In} = \frac{[InH^+ ClO_4^-]}{[In][HClO_4]}.$$

Об'єднуючи рівняння констант утворення, отримують вираз, що характеризує співвідношення забарвлених форм індикатора і частку невідтитрованої основи (X).

$$\frac{[InH^+ ClO_4^-]}{[In]} = \frac{K_{ум}^{InClO_4} [BH^+ ClO_4^-]}{K_{ум}^{BHClO_4} [B]} = \frac{K_{ум}^{InClO_4} [1 - X]}{K_{ум}^{BHClO_4} X}.$$

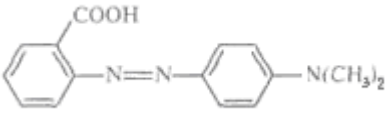
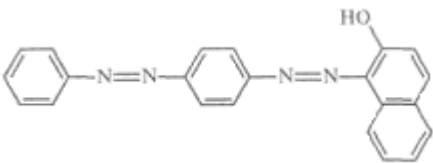
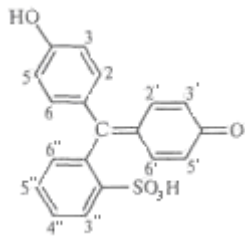
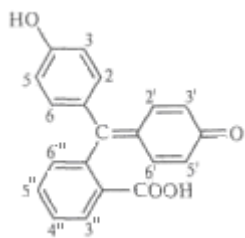
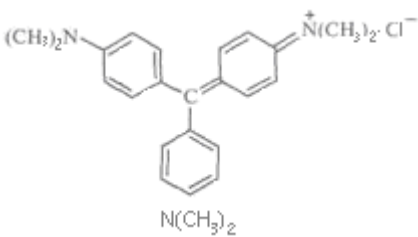
Але щоб скористатися виразом, необхідно знати не тільки константу утворення перхлорату використовуваного індикатора (ряд констант утворення перхлоратів індикаторів неводного титрування представлений в таблиці 2), але і константу утворення перхлорату титрованої основи. Величину останньої можна знайти з константи дисоціації солі $BHClO_4$ в крижаній оцтовій кислоті, загальної константи протолітичної рівноваги основи В і константи протолітичної рівноваги $HClO_4$ в тому ж розчиннику:

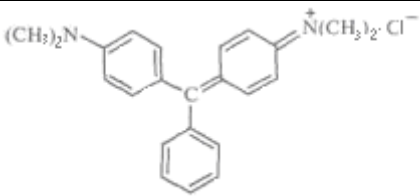
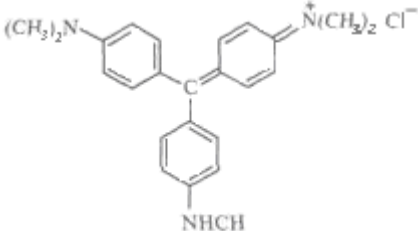
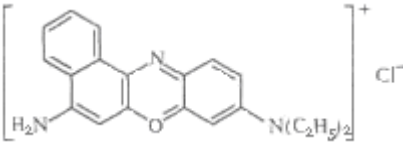
$$K_{BHClO_4} = \frac{[BH^+][ClO_4^-]}{[BH^+ ClO_4^-]};$$

$$K_B = \frac{[BH^+][CH_3COO^-]}{[B] + [BH^+ CH_3COO^-]};$$

$$K_{HClO_4} = \frac{[CH_3COOH_2^+][ClO_4^-]}{[HClO_4] + [CH_3COOH_2^+ ClO_4^-]}.$$

Сумісним рішенням рівнянь отримуємо вираз для константи утворення перхлората.

Клас з'єднань	Індикатор
Азоз'єднання	Метилловий оранжевий, метилловий червоний, тропеолін ОО, конго червоний, диметилловий жовтий, алізаринловий жовтий R, метилловий червоний (диметиламіноазобензол-о-карбонова кислота)  судан III (1-(азобензол-4-азо)нафтол-2) 
Сульфопфталейни	Крезоловий червоний (о-крезолсульфопфталейн), бромтимоловий синій (3,3'-дибромтимолсульфопфталейн), бромфеноловий синій (3,3', 5,5'-тетрабромфенолсульфопфталейн): 
Фталейни	Тимолфталейн – в положеннях 2,2' – CH₃, 5,5' – CH(CH₃)₂ 
Нітроз'єднання	о-нітроанілін
Похідні трифенілметана	Кристалічний фіолетовий (три-(п-диметиламіно фенол)карбон хлорид)  Малахітовий зелений (біс(диметиламіно)-фосфорил хлорид)

	 Метилловий фіолетовий (пентаметил-п-розанілін гідрохлорид) 
Оксазинові барвники	Нільський голубий А (3-диетиламіно-7-аміно-8,9-бензфеноксазиній хлорид) 

* Структура катіона барвника може бути представлена резонансом карбокатионної форми і 3-х еквівалентних хіноїдних форм, одна з яких приведена.

Таблиця 3 Константи утворення перхлоратів індикаторів

Індикатор	Константа утворення
Етиловий червоний	$4,0 \cdot 10^9$
Перхлорат кристалічного фіолетового:	
K_1	$6,0 \cdot 10^5$
K_2	$2,0 \cdot 10^5$
Малахітовий зелений	$2,0 \cdot 10^5$
Нільський голубий А	$4,0 \cdot 10^4$
Судан	$7,0 \cdot 10^2$

Основи В, в яку входить K_{SH} — константа автопротолізу крижаної оцтової кислоти:

$$K_{SH} = [CH_3COOH_2^+][CH_3COO^-];$$

$$K_{утв}^{BHClO_4} = \frac{K_B K_{HClO_4}}{K_{BHClO_4} K_{SH}}.$$

Для оцінки знаку індикаторної похибки («—» або «+») необхідно розрахувати співвідношення протонованої і непротонованої форм індикатора в точці еквівалентності. Якщо ця величина більше 10, це означає, що зміна забарвлення індикатора відбулася до точки еквівалентності, і похибка

негативна, якщо менше 10, то зміна забарвлення відбудеться після точки еквівалентності, і похибка позитивна. Формули для розрахунку позитивної і негативної похибок титрування істотно розрізнятимуться.

Спочатку виведемо рівняння для розрахунку співвідношення форм індикатора в точці еквівалентності, використовуючи вираз для константи утворення перхлорату основи В і вважаючи, що в точці еквівалентності

$$C_B = C_{HClO_4} \text{ і } C_{HClO_4}^2 = \frac{C_{BHClO_4}}{K_{ум6}^{BHClO_4}}.$$

Комбінуючи останній вираз з константою утворення перхлорату індикатора, отримаємо рівняння для розрахунку співвідношення форм індикатора в точці еквівалентності

$$\frac{[InH^+ClO_4^-]}{[In]} = K_{ум6}^{InHClO_4} \sqrt{C_{BHClO_4} / K_{ум6}^{BHClO_4}}.$$

Якщо розчин недотитований в кінцевій точці титрування, то вираз для розрахунку негативної похибки титрування Δ (долі невідтитрованої основи) виведемо, використовуючи рівність і вважаючи, що кінцева точка титрування фіксується при 10-кратному надлишку протонованої форми індикатора:

$$\Delta = - \frac{K_{ум6}^{InHClO_4}}{10K_{ум6}^{BHClO_4} + K_{ум6}^{InHClO_4}}$$

За точкою еквівалентності співвідношення протонованої і основної форм індикатора пропорційне концентрації надмірної хлорної кислоти, що виходить з рівності, а позитивна похибка титрування, тобто відношення надмірної концентрації кислоти до концентрації титруючої основи (при 10-кратному надлишку протонованої форми індикатора), може бути представлене виразом:

$$\Delta = + \frac{[InH^+ClO_4^-]}{[In]C_B K_{ум6}^{InHClO_4}} = + \frac{10}{K_{ум6}^{InHClO_4} C_B}$$

Величини констант утворення перхлоратів титруючої основи і індикатора дозволяють зробити висновок про можливість застосування того або іншого індикатора. Очевидно, що відповідний індикатор повинен мати константу утворення на два порядки нижче за константу утворення перхлорату титруючої основи (тобто бути менш основним).

Для вибору індикатора при титруванні в неводних середовищах доцільно проводити попереднє титрування потенціометра кожного типу визначуваних з'єднань у присутності індикатора для того, щоб вибрати забарвлення,

найближче відповідній дійсній точці еквівалентності. Критерієм правильності вибору служить хороший збіг кількісних результатів аналізу із вмістом визначуваної речовини.

Приклад. Титрується слабка основа В ($pK_B = 7,00$) хлорною кислотою ($pK_{HClO_4} = 4,87$) в крижаній оцтовій кислоті ($pK_{SH} = 14,45$). Розрахуйте індикаторну похибку титрування з кристалічним фіолетовим $K_{умв}^{InHClO_4} = 6,0 \cdot 10^5$ і з нільським блакитним А $K_{умв}^{InHClO_4} = 4,0 \cdot 10^4$. Концентрації основи і хлорної кислоти візьміть рівними 0,100М, а константу дисоціації солі, що утворюється, (pK_{BHClO_4}) рівної 5,00.

а) Титрування з кристалічним фіолетовим.

Спочатку розрахуємо константу утворення перхлорату основи по рівнянню:

$$K_{умв}^{BHClO_4} = \frac{10^{-7,00} \cdot 10^{-4,87}}{10^{-14,45} \cdot 10^{-5,00}} = 3,8 \cdot 10^7.$$

Щоб зрозуміти, чи змінюється забарвлення індикатора до точки еквівалентності (негативна похибка) або після (позитивна похибка), розрахуємо відношення протонованої і основної форм індикатора в точці еквівалентності:

$$\frac{[InH^+ClO_4^-]}{[In]} = K_{умв}^{InHClO_4} \sqrt{C_{BHClO_4} / K_{умв}^{BHClO_4}} = 6,0 \cdot 10^5 \sqrt{0,050 / 3,8 \cdot 10^7} = 22.$$

Оскільки це відношення більше 10, забарвлення індикатора змінилося до точки еквівалентності — негативна похибка. Розрахуємо індикаторну похибку титрування з кристалічним фіолетовим по формулі:

$$\Delta = -\frac{6,0 \cdot 10^5}{10 \cdot 3,8 \cdot 10^7 + 6,0 \cdot 10^5} = -0,0016 (-0,16\%).$$

б) Титрування з нільським голубим А.

Визначаючи знак похибки, розраховуємо відношення протонованої і основної форм індикатора в точці еквівалентності:

$$\frac{[InH^+ClO_4^-]}{[In]} = 4,0 \cdot 10^4 \sqrt{0,050 / 3,8 \cdot 10^7} = 1,5.$$

Зміни забарвлення не спостерігаються. Отже, зміна забарвлення нільського блакитного відбудеться після точки еквівалентності — позитивна індикаторна похибка, для її розрахунку використовуємо формулу

$$\Delta = + \frac{10}{4,0 \cdot 10^4 \cdot 0,050} = +0,0050(+0,50\%).$$

Індикаторні похибки окисно-відновного титрування

Для виявлення кінцевої точки окисно-відновного титрування зазвичай використовують: 1) зникнення або появу забарвлення титранту або титрованої речовини (іноді у присутності специфічного індикатора); 2) окисно-відновні індикатори; 3) інструментальні методи.

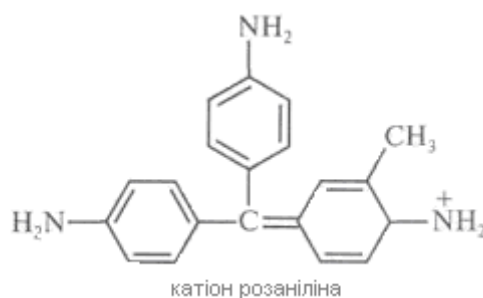
1) Величина похибки, пов'язана з використанням специфічних індикаторів (або з фіксацією кінця титрування по фарбуванню розчину надлишком титранту) визначається у багатьох випадках не окисно-відновною системою, а чутливістю специфічного реагенту.

Прикладом оборотної системи такого роду є виявлення вільного йоду за допомогою крохмалю (йодо- і йодиметрія).

Поява синього забарвлення залежить не від потенціалу системи, а від присутності йоду в концентрації, достатній для візуального виявлення забарвлення його комплексу з крохмалем — колоїдним адсорбуючим індикатором. Інтенсивність забарвлення залежить від концентрації трийодид-іона, тоді як потенціал залежить від відношення $[I_3^-]/[I^-]^3$ (концентрація йодид-іона певною мірою впливає на концентрацію трийодид-іона, оскільки вони зв'язані через $K_{I_3} = [I_3^-]/[I_2][I^-]$). Чим вище світлопоглинання забарвленої частинки (комплексу індикатора з титрантом або титрованою речовиною, або титранту в безіндикаторному методі), тим менше індикаторна похибка унаслідок витрати титранту на індикатор.

Прикладом необоротної системи даного типу може бути виявлення вільного бромиду при броматометричному визначенні органічних сполук за допомогою індикатора розаніліну. Механізм дії індикатора полягає в необоротному бромуванні його молекули (орто-положень до аміногруп), унаслідок чого забарвлення індикатора міняється від лимонно-жовтого до пурпурного. Чутливість індикатора на бром (S) пов'язана з потенціалом системи:

$$E = E_{Br_2/Br^-}^{0'} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{S}{[Br^-]^3}, \text{ де } S \text{ порядку } 10^{-6}M.$$

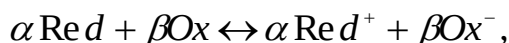


Використання індикаторів, що необоротно руйнуються, розглянуто не буде, оскільки в цьому випадку розрахунок інтервалу переходу забарвлення індикатора на підставі рівняння Нернста не має сенсу.

2) Похибка окисно-відновного титрування з редокс-індикатором обумовлена неспівпаданням потенціалу системи в точці еквівалентності ($E_{\text{те}}$) з формальним потенціалом використовуваного окисно-відновного індикатора, який практично ототожнюється з кінцевою точкою титрування ($E_{\text{ln}}^{0'} = E_{\text{ктт}}$).

Титрування відновника окислювачем

Окисно-відновний процес для реакції з однаковими коефіцієнтами у редокс-пари можна описати рівнянням



$$E_{\text{TE}} = \frac{\alpha E_{\text{Ox}}^{0'} + \beta E_{\text{Red}}^{0'}}{\alpha + \beta},$$

а похибку визначення представити рівнянням

$$\Delta = \frac{C_{\text{Ox}} - (\beta/\alpha)C_{\text{Red}}}{(\beta/\alpha)C_{\text{Red}}}.$$

З рівняння виходить, що

$$\alpha/\beta = [\text{Red}^+]/[\text{Ox}^-].$$

Сумісним рішенням рівнянь матеріального балансу по окислювачу і відновникові з рівняннями отримаємо вираз:

$$C_{\text{Ox}} = [\text{Ox}] + [\text{Ox}^-];$$

$$C_{\text{Red}} = [\text{Red}] + [\text{Red}^+];$$

$$\Delta = \frac{([\text{Ox}] + [\text{Ox}^-])[\text{Red}^+]}{([\text{Red}] + [\text{Red}^+])[\text{Ox}^-]} - 1.$$

Ввівши позначення $[\text{Ox}]/[\text{Ox}^-] = \text{Ox}$, використовуючи вираз для $E_{\text{ктт}}$

$$E_{\text{ктт}} = E_{\text{Ox}}^{0'} + \frac{0,059}{\alpha} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Ox}^-]}$$

$$[\text{Red}]/[\text{Red}^+] = r,$$

використовуючи

$$E_{\text{КТТ}} = E_{\text{Red}}^{0'} - (0,059/\beta) \cdot \lg[\text{Red}]/[\text{Red}^+],$$

отримаємо остаточний вираз для розрахунку індикаторної похибки титрування відновника окислювачем:

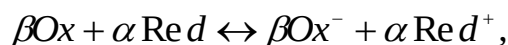
$$\Delta = \frac{Ox - r}{r + 1} \cdot 100\%,$$

$$\text{де } Ox = 10^{(E_{In}^{0'} - E_{Ox}^{0'})\alpha / 0,059};$$

$$r = 10^{(E_{Red}^{0'} - E_{In}^{0'})\beta / 0,059}.$$

Титрування окислювача відновником

Якщо окисно-відновний процес можна описати рівнянням:



то похибку титрування можна представити виразом:

$$\Delta = \frac{C_{\text{Red}} - (\alpha/\beta)C_{Ox}}{(\alpha/\beta)C_{Ox}}.$$

З рівняння виходить, що

$$\beta/\alpha = [Ox^-]/[Red^+].$$

Вирішуючи спільно рівняння з рівняннями матеріального балансу по окислювачу і відновникові, отримуємо вираз:

$$\Delta = \frac{([\text{Red}] + [\text{Red}^+])[Ox^-]}{([Ox] + [Ox^-])[Red^+]} - 1.$$

Ввівши ті ж позначення для Ox і r, отримаємо остаточний вираз для розрахунку індикаторної похибки титрування окислювача відновником:

$$\Delta = \frac{r - O\chi}{O\chi + 1} \cdot 100\%$$

$$\text{де } O\chi = 10^{(E_{In}^{0'} - E_{O\chi}^{0'})\alpha / 0,059};$$

$$r = 10^{(E_{Red}^{0'} - E_{In}^{0'})\beta / 0,059}.$$

Як відомо, забарвлення однієї форми індикатора (зазвичай окисленої) стає невиразним у присутності 10-кратної концентрації іншої форми, і індикатор повністю змінює своє забарвлення в області потенціалів:

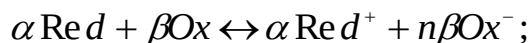
$$E_{КТТ} = E_{In}^{0'} \pm 2,3RT/nF.$$

Тому для точніших розрахунків при титруванні відновника окислювачем замість $E_{In}^{0'}$ можна використовувати потенціал $E_{КТТ} = E_{In}^{0'} + 2,3RT/nF$, а при титруванні окислювача відновником — $E_{КТТ} = E_{In}^{0'} - 2,3RT/nF$. Різниця в сотих долях вольт помітно не змінить результат.

При виведенні формул для розрахунку індикаторної погрішності окисно-відновного титрування допускалася постійність стехіометричних коефіцієнтів при різних формах окислювача (β) і відновника (α) і зневага оборотністю окисно-відновного процесу. Помітно оборотні окисно-відновні реакції, що характеризуються малим значенням константи рівноваги, не можуть служити основою кількісного редоксиметричного методу. Різниця умовних потенціалів компонентів окисно-відновної реакції повинна перевищувати 0,4 В для одно електронного переходу і 0,25 В для двох електронного.

У разі нерівності стехіометричних коефіцієнтів у компонентів редокс-пар, наприклад, при титруванні заліза (II) розчином дихромата калію, похибки окисно-відновного титрування простіше оцінити окремо: а) коли визначуваний компонент недотитрований (негативна похибка), б) коли визначуваний компонент перетитрований (позитивна похибка).

а) Індикатор міняє своє забарвлення до досягнення точки еквівалентності. Розглянемо титрування відновника Red окислювачем Oх по реакції:



$$E_{КТТ} = E_{In}^{0'} = E_{Red}^{0'} - \frac{0,059}{\beta} \lg \frac{[\text{Red}]}{[\text{Red}^+]},$$

тоді похибка титрування $\Delta = -[\text{Red}]/([\text{Red}] + [\text{Red}^+])$, але при малій концентрації [Red] можна нехтувати цією формою в знаменнику, тоді:

$$\Delta = -10^{(E_{Red}^{0'} - E_{In}^{0'})\beta / 0,059}.$$

б) Індикатор міняє своє забарвлення після досягнення точки еквівалентності:

$$E_{\text{ККТ}} = E_{\text{In}}^{0'} = E_{\text{Ox}}^{0'} + \frac{0,059}{\alpha} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Ox}^-]^n}.$$

Виразимо з останнього рівняння рівноважну (надмірну) концентрацію окислювача $[\text{Ox}]$:

$$[\text{Ox}] = [\text{Ox}^-]^n 10^{(E_{\text{In}}^{0'} - E_{\text{In}}^{0'})\alpha / 0,059};$$

$$\Delta = \frac{[\text{Ox}]}{C_{\text{Ox}}} \cong \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Ox}^-]/n} = n[\text{Ox}^-]^{(n-1)} \cdot 10^{(E_{\text{In}}^{0'} - E_{\text{Ox}}^{0'})\alpha / 0,059}.$$

Приклад. При дихроматометричному титруванні заліза (II) в солянокислому середовищі для зниження формального потенціалу системи Fe (III) — Fe (II) зазвичай додають фосфорну кислоту, в цьому випадку потенціал точки еквівалентності близький до потенціалу кінцевої точки титрування при використанні як індикатор дифеніламіну. Розрахуємо індикаторну похибку титрування заліза (II) дихроматом в одно молярному розчині HCl, що містить 0,25M H_3PO_4 ; $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0,50$ В, $E_{\text{In}}^{0'} = 0,76$ В – для дифеніламіну.

$$\Delta = -10^{(0,50-0,76)/0,059} \cdot 100\% = -0,004\%.$$

Головними чинниками при виборі відповідного індикатора є формальний потенціал редокс-пари індикатора і потенціал в точці еквівалентності, а також молярні коефіцієнти світлопоглинання обох форм індикатора. При високих значеннях молярних коефіцієнтів світлопоглинання (наприклад, $\epsilon = 10^4$ для похідних дифеніламіну або дифенілбензидіну) можна працювати з низькими концентраціями індикатора і отримувати дуже малу «концентраційну» складову індикаторної похибки. Забарвлення індикатора повинне повністю змінитися від додавання однієї краплі розчину титранту. Наприклад, якщо створити концентрацію індикатора $10^{-4} - 10^{-5}$ М в об'ємі 40 – 50 мл (забарвлення розчину буде добре помітне, якщо оптична щільність розчину $A = 10^4 \cdot 10^{-5} \cdot 10$ близька до 1), то на зміну забарвлення індикатора буде потрібно від 0,08 до 0,008 мл титранту концентрацією 0,05М.

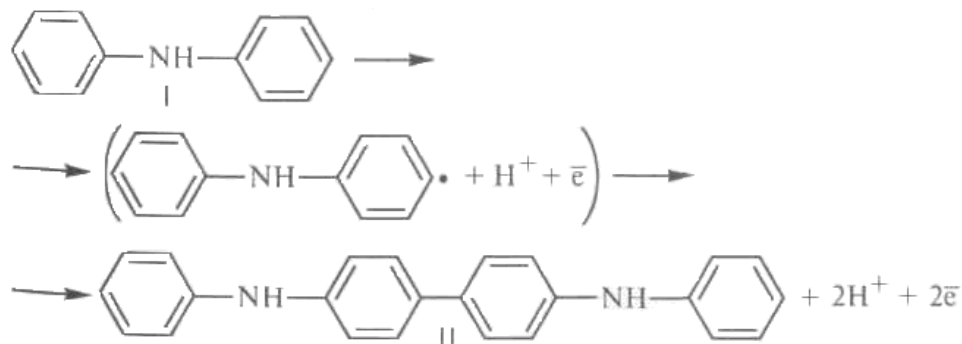
Окисно-відновна реакція індикатора повинна бути швидкою і повністю оборотною, на неї не повинні впливати побічні і індуковані реакції, а форми індикатора повинні бути хімічно і фотостійкі.

Індикатори окисно-відновного титрування

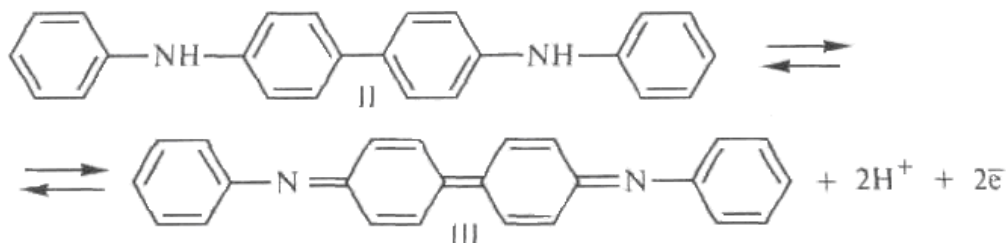
У аналітичній практиці як окисно-відновні індикатори використовуються:

а) ароматичні аміни — похідні дифеніламіну і дифенілбензидину; б) хелатні комплекси заліза (II) з α -діімінами (поліпіридинними з'єднаннями типу 1,10-фенантролін, 2,2'-дипіридил і їх похідні); в) трифенілметанові фарбники; г) фенотіазинові фарбники.

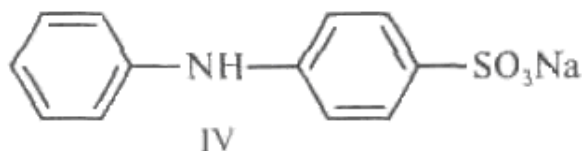
а) Відомо, що на першій стадії окислення дифеніламіну (I) до дифенілбензидину (II) відбувається необоротно і пов'язано з утворенням і димеризацією радикальної частинки — інтермедіату (представлено в дужках):



Друга стадія, що супроводжується утворенням фіолетової окисленої форми дифенілбензидину, — пара-дифенохінондиімінної (III), є оборотною:



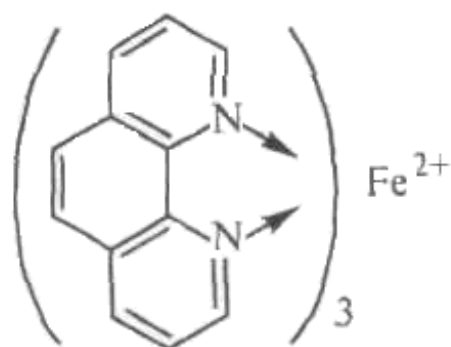
З сульфопохідних дифеніламіну як індикатор можна використовувати розчинну натрієву сіль дифеніламін-4-сульфо кислоти (IV), перехід забарвлення якої від безбарвної до темно-фіолетової виражений різкіше.



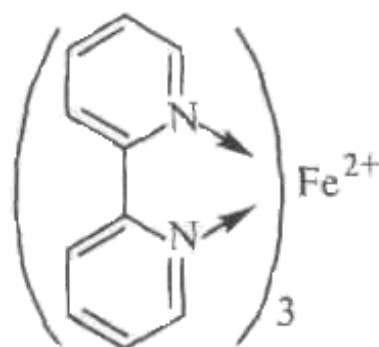
$$E^0 = 0,83 \text{ В (1M H}_2\text{SO}_4\text{)}$$

б) Загальною для індикаторів — хелатних комплексів заліза (II) з поліпіридинними з'єднаннями є α, α' -дііміногрупа, яка складає частину зв'язаної гетероароматичної системи. Представники цього класу з'єднань: 1,10-

фенантролін, 2,2'-дипіридил і їх похідні є бідентатні ліганди, створюючи стійкі трис-комплекси з іоном Fe (II) за рахунок донорно-акцепторної взаємодії.

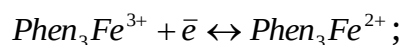


Комплекс Fe(II)
з 1,10-фенантроліном (фероїн)



Комплекс Fe(II)
з 2,2'-дипіридилом

Електронний обмін між оранжево-червоним фероїном і блідо-голубим комплексом заліза (III) можна представити рівнянням оборотної окисно-відновної реакції:

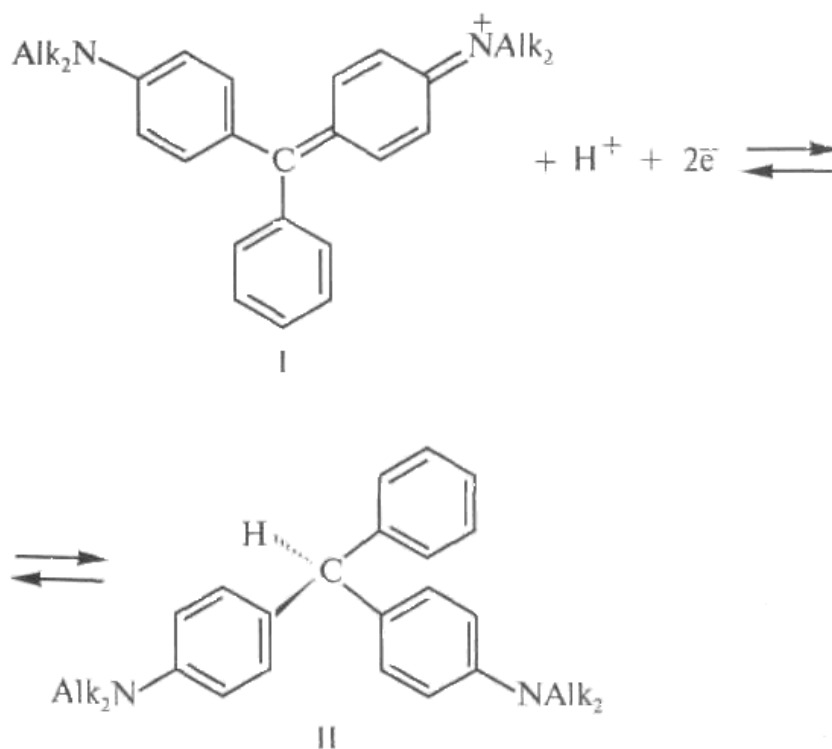


$$E^0 = 1,11 \text{ В (1M H}_2\text{SO}_4)$$

Забарвлення комплексу Fe (II) дуже інтенсивне ($\epsilon = 1,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), а комплексу Fe (III) слабка ($\epsilon = 6,0 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), тому слід враховувати, що перехід забарвлення індикатора спостерігається при вищому потенціалі, ніж формальний. Фероїн як індикатор частіше всього застосовують при титруванні церієм (IV), придатний він і при титруванні перманганатом. Дипіридильний комплекс заліза (II) поводить себе подібно фероїну, але має декілька нижчий формальний потенціал (1,03 В в 1М H₂SO₄), крім того, він менш стійкий в розчинах сильних кислот. Використовується як індикатор в цериметрії.

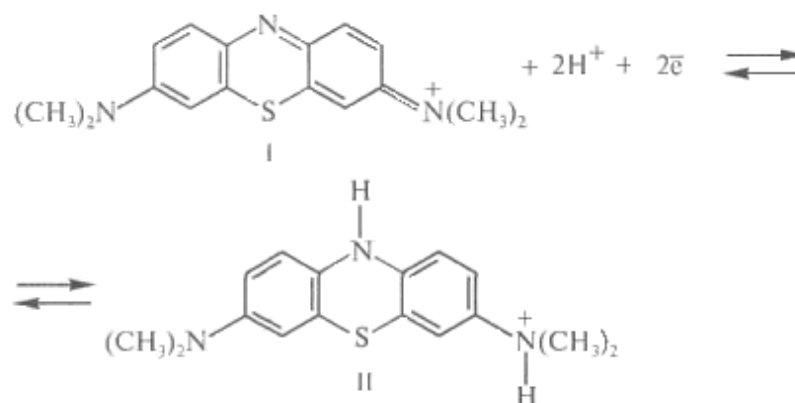
Формальний окисно-відновний потенціал замішених 1,10-фенантролінатів залози залежить від електронних властивостей заміників: підвищується при введенні електронно акцепторних заступників і знижується при введенні електронно донорних (E^0 5-нітропохідного 1,25 В; 4,7-диметилпохідного 0,87 В).

в) Трифенілметанові фарбники, використовувані як редокс-індикатори, містять дві аміногрупи в пара-положенні до центрального вуглецевого атома. Окисно-відновна рівновагу для таких індикаторів можна представити як обмін електронами (і протоном) між забарвленою хіноїдною формою (I) і безбарвним лейкоз'єднанням (II):



Низька вартість і чітка зміна забарвлення дозволяють використовувати деякі трифенілметанові фарбники як індикатори в периметрії, їх формальні окисно-відновні потенціали лежать в інтервалі 1,0—1,1 В.

г) Прикладом тіазинового фарбника, використовуваного як індикатор, може бути метиленовий голубий (I), реакція відновлення якого до безбарвної лейко-форми (II) має вигляд



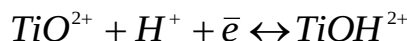
$$E^0 = 0,53 \text{ В (1М H}_2\text{SO}_4\text{)}$$

Метиленовий голубий використовують в титанометрії при визначенні заліза (III) і хрому (VI). Можна визначати титан (III) і залізо (II) послідовно в суміші перманганометрично, причому першу кінцеву точку титрування встановлювати за допомогою метиленового голубого.

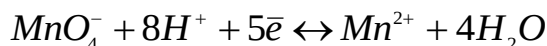
Приклад. Розрахувати індикаторну похибку титрування титану (III) у присутності рівної концентрації заліза (II) перманганатом калію з індикатором

метиленовим голубим в середовищі 1М сірчаної кислоти. Чи буде титрування виборчим? Який потенціал в першій точці еквівалентності?

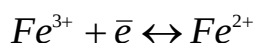
Представимо у вигляді рівнянь окисно-відновні процеси:



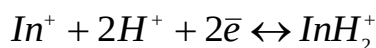
$$E^{0'} = 0,056 \text{ В};$$



$$E^{0'} = 1,51 \text{ В};$$



$$E^{0'} = 0,68 \text{ В};$$



$$E^{0'} = 0,53 \text{ В}.$$

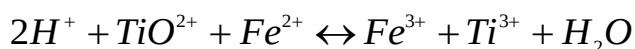
Розрахуємо індикаторну похибку титрування титану (III) по рівнянню, де

$$Ox = 10^{(0,53-1,51)5/0,059} = 8,9 \cdot 10^{-84};$$

$$r = 10^{(0,056-0,53)/0,059} = 9,0 \cdot 10^{-9};$$

$$\Delta = -9 \cdot 10^{-7} \% \cong -10^{-6} \%.$$

Нею можна знехтувати. Потенціал в першій точці еквівалентності (E) можна розрахувати, виходячи з редокс-рівноваги між компонентами розчину:



(очевидно, що $[Fe^{3+}] = [Ti^{3+}]$) і потенціалів окисно-відновних пар:

$$E = 0,056 + 0,059 \lg \frac{[TiO^{2+}][H^+]^2}{[Ti^{3+}]};$$

$$E = 0,68 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}.$$

При $[H^+] = 1,00$ моль/л і рівних початкових концентраціях титану (III) і заліза (II) і, враховуючи повноту перетворення титану (III) в титан (IV), тобто $[Fe^{2+}] = [TiO^{2+}]$, можна обчислити потенціал в першій точці еквівалентності:

$$E = 0,736 / 2 = 0,37 \text{ В.}$$

Для титрування заліза (II):

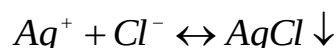
$$r = 10^{(0,68-0,53)/0,059} = 348,6;$$

$$\Delta = (8,9 \cdot 10^{-84} - 348,6) / (1 + 348,6) = -99,7\%.$$

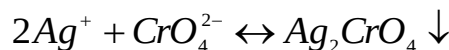
Отже, в першій точці еквівалентності (у момент фарбування метиленового голубого) відтитровується 0,3 % заліза (II), тобто титан (III) титрує вибірково.

Індикаторні похибки осадного титрування (на прикладі осадного титрування по методу Мору)

У основі аргентометричного титрування хлорид-іонів розчином азотнокислого срібла по методу Мору лежать реакції:



$$K_{S, \text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10};$$



$$K_{S, \text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

Оскільки розчинність Ag_2CrO_4 ($S = \sqrt[3]{K_{S, \text{Ag}_2\text{CrO}_4} / 4}$) вище чим розчинність AgCl ($S = \sqrt{K_{S, \text{AgCl}}}$) в 5 разів, то першим випадає осад AgCl , а момент випадання осаду Ag_2CrO_4 , за утворенням якого фіксується кінцева точка титрування хлоридів, залежить від концентрації індикатора — хромату калію. Практично використовується інтервал концентрацій індикатора 0,0008-0,05М. Індикаторну похибку при аргентометричному титруванні хлоридів можна представити рівнянням:

$$\Delta = \frac{C_{\text{Ag}} - C_{\text{Cl}}}{C_{\text{Cl}}},$$

$$\text{так як } C_{\text{Cl}} = [\text{Cl}^-], C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+],$$

$$\Delta = \frac{[Ag^+] - [Cl^-]}{C_{Cl}} = \frac{[Ag^+] - K_{S,AgCl} / [Ag^+]}{C_{Cl}} =$$

$$= \frac{\sqrt{K_{S,Ag_2CrO_4} / [CrO_4^{2-}]} - K_{S,AgCl} / \sqrt{K_{S,Ag_2CrO_4} / [CrO_4^{2-}]}}{C_{Cl}}.$$

Можна розрахувати систематичні похибки титрування, узявши для прикладу проміжне значення концентрації індикатора (0,001М) і крайнє (0,05М). При концентрації індикатора 0,001М утворення червоного осаду хромату срібла наступає після досягнення точки еквівалентності ($[Ag^+] = 1,35 \cdot 10^{-5}$ М в точці еквівалентності), а осад хромату срібла випадає при концентрації:

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{S,Ag_2CrO_4} / 0,001} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ М};$$

$$\Delta = \frac{\sqrt{1,1 \cdot 10^{-12} / 0,001} - 1,8 \cdot 10^{-10} / \sqrt{1,1 \cdot 10^{-12} / 0,001}}{C_{Cl}} = + \frac{2,77 \cdot 10^{-5}}{C_{Cl}}.$$

Відносна похибка титриметричного визначення залежить від концентрації хлорид-іонів при:

$$C_{Cl} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ М}, \Delta = +0,028\%;$$

$$C_{Cl} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}, \Delta = +0,28\%;$$

$$C_{Cl} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}, \Delta = +2,8\%.$$

При концентрації індикатора 0,05М утворення осаду хромату срібла спостерігається до досягнення точки еквівалентності (негативна похибка):

$$\Delta = \frac{4,7 \cdot 10^{-6} - 3,9 \cdot 10^{-5}}{C_{Cl}} = - \frac{3,4 \cdot 10^{-5}}{C_{Cl}}.$$

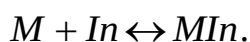
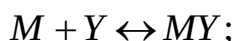
При підвищенні концентрації хлорид-іона в розчині від $1,0 \cdot 10^{-3}$ М до $1,0 \cdot 10^{-1}$ М негативна відносна похибка титрування зменшується від 3,4 % до 0,034 %.

Індикаторні похибки комплексометричного титрування

У комплексометрії для індикації кінцевої точки титрування використовують забарвлені або флуоресціюючі індикатори, які реагують на зміну концентрації іонів металів зміною забарвлення. У основі дії металохромних, флуоресцентних і так званих «безбарвних» (створюючих забарвлені комплекси перенесення заряду з іонами металів) індикаторів лежить реакція комплексотворення.

Металохромний індикатор, молекула якого містить хелатоутворююче угруповання, утворює з іоном металу забарвлений хелат, умовна константа стійкості якого повинна бути менше умовної константи стійкості комплексу відповідного металу з комплексоном (наприклад, з ЕДТА). У кінцевій точці титрування комплексон витісняє фарбник-індикатор з комплексу з металом. Це приводить до зміни забарвлення розчину, якщо металохелат і вільна форма індикатора мають різне забарвлення. Індикаторна похибка як систематична похибка комплексометричного титрування виникає із-за неспівпадання моменту зміни забарвлення індикатора (кінцева точка титрування) з точкою еквівалентності.

Реакції комплексотворення іона металу з комплексоном (Y) і індикатором (In), опускаючи заряди частинок, можна представити рівняннями:



Рівноваги реакцій комплексотворення металу з титрантом — комплексоном і індикатором характеризуються відповідними константами стійкості. Для оцінки реальної стійкості комплексів в умовах титрування використовують так звані умовні константи стійкості, що розраховуються з урахуванням рівноваг протонування комплексона і індикатора, а також скріплення металу в комплекс із сторонніми лігандами (R; L).

Поправка на утворення протонованого або змішанолігандного комплексоната металу зазвичай незначна, і ми її не розглядаємо.

$$\beta'_{MY} = \frac{[MY]}{[M'] [Y']};$$

$$\beta'_{MIn} = \frac{[MIn]}{[M'] [In']},$$

$$\text{де } [M'] = [M] \left(1 + \sum_{i=1}^m \beta_i [R]^i + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i \right), \left(\beta_i = \frac{[MX_i]}{[M] [X]^i}, X = R, L \right);$$

$$[Y'] = [Y] \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [H]^i \right) = [Y] \cdot \alpha_{Y(H)}, \quad \left(\beta_i = \frac{[H_i Y]}{[H]^i [Y]} \right);$$

$$[In'] = [In] \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [H]^i \right), \quad \left(\beta_i = \frac{[H_i In]}{[H]^i [In]} \right).$$

Представляючи рівняння для умовної константи стійкості комплексу металу з індикатором в логарифмічній формі і вважаючи без великої натяжки, що середину інтервалу переходу забарвлення індикатора можна ототожнити з кінцевою точкою титрування, виразимо pM' в кінцевій точці титрування:

$$pM' = \lg \beta'_{Min} \text{ (для кінця переходу фарби } pM' = \lg \beta'_{Min} + 1).$$

Таким чином, величина логарифма умовної константи стійкості комплексу металу з індикатором для конкретного комплексонометричного титрування повинна знаходитися усередині $\Delta pM'$ стрибка титрування.

У основі рівняння для розрахунку індикаторної похибки комплексонометричного титрування лежать рівняння матеріального балансу по компонентах реакції, а також рівняння закону діючих мас, для титруючи і індикаторної систем.

$$\Delta = \frac{C_Y - C_M}{C_M} = \frac{[Y'] - [M'']}{C_M};$$

$$C_Y = [Y'] + [MY];$$

$$C_M = [M'] + [MY].$$

Комбінуючи, отримуємо вираз для $[Y']$:

$$[Y'] = \frac{C_M - [M']}{[M'] \cdot \beta'_{MY}},$$

який підставляємо у формулу:

$$\Delta = \left(\frac{C_M - [M']}{[M'] \beta'_{MY} C_M} - \frac{[M']}{C_M} \right) 100\%,$$

оскільки поблизу точки еквівалентності $[M'] \ll C_M$, то $C_M - [M'] \approx C_M$, а $[M'] = 1/\beta'_{MIn}$ (чи $[M'] = 1/10\beta'_{MIn}$, якщо кінець зміни забарвлення прийняти за КТТ), вираз для похибки титрування можна записати у вигляді:

$$\Delta = \left(\frac{\beta'_{MIn}}{\beta'_{MY}} - \frac{1}{\beta'_{MIn} C_M} \right) 100\%.$$

Аналіз рівняння (2.58) дозволяє правильно вибрати індикатор і концентрацію титрованого металу: 1) умовна константа стійкості комплексу металу з індикатором повинна бути на два-три порядки менше умовної константи стійкості металу з комплексоном; 2) концентрація титрованого металу повинна перевищувати величину $10^2 / \beta'_{MIn}$, але бути не вище 0,1М (із-за збільшення краплинної похибки титрування).

Концентраційна складова індикаторної похибки при використанні малих (наприклад, 10^{-4} М) концентрацій інтенсивно забарвлених індикаторів невелика, оскільки пов'язана із зменшенням концентрації комплексу металу з індикатором з 10^{-4} М до 10^{-5} М, на що витрачається (при об'ємі розчину 40 мл і стандартній концентрації титранту 0,050М) 0,07 мл (одна крапля розчину титранту):

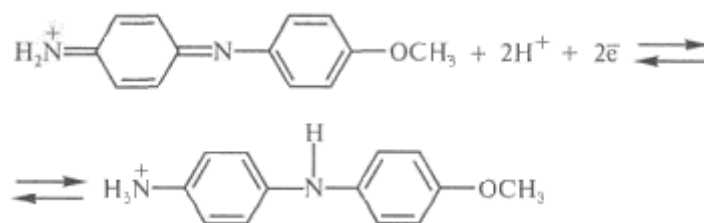
$$\Delta V = \frac{9 \cdot 10^{-5} \cdot 40}{0,050} = 0,07.$$

Кінцева точка титрування фіксується дуже чітко у разі застосування металохромних індикаторів. При використанні «безбарвних» індикаторів (типу тайрона або бензгідроксамової кислоти), комплекси яких з металом забарвлені слабо, необхідна велика їх концентрація (наприклад, 10^{-3} М) в титрованому розчині. Очевидно, що в цьому випадку об'єм титранту, що пішов на зміну забарвлення розчину, тобто на титрування забарвленого комплексу, буде в 10 разів більше — 0,7 мл, і зміна забарвлення індикатора буде нечіткою.

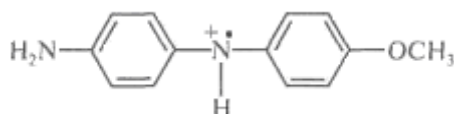
Органічні сполуки, що створюють комплекси з катіонами металу в розчині з появою (або гасінням) флуоресценції, також використовуються як індикатори в комплексонометричному титруванні. Вони діють подібно металохромним індикаторам, тобто в кінцевій точці титрування комплексоутворюючим реагентом відбувається гасіння (поява) флуоресценції, що викликається руйнуванням комплексу металу з індикатором. Метало флуоресцентні індикатори переважно використовувати при титруванні каламутних розчинів або при визначенні іонів металів (міді, кобальту), що створюють інтенсивні забарвлені комплекси з комплексонами. Індикаторна похибка при використанні метало флуоресцентних індикаторів оцінюється так само, як при титруванні з металохромними індикаторами.

Кінцеву точку комплексометричного титрування можна виявляти по зміні забарвлення редокс-індикатора, якщо в процесі титрування змінюється окисно-відновний потенціал системи. Це має місце, наприклад, у разі титрування заліза (III) у присутності заліза (II) розчином ЕДТА з індикатором варіаміновим синім (4-аміно-4'-метоксидифеніламіном). Оскільки константа стійкості комплексоната заліза (III) ($1,3 \cdot 10^{25}$) набагато вища за константу стійкості комплексоната заліза (II) ($2,5 \cdot 10^{14}$), іони заліза (III) вибірково і кількісно відтитровуються, потенціал редокс-пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ зменшується, що приводить до відновлення (обезбарвлення) варіамінового синього.

Відновлення синьо-фіолетової хінгідронної форми варіамінового синього до практично безбарвної можна представити рівнянням:

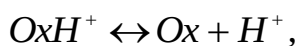


на одно електронній проміжній стадії утворюється катіон-радикал з структурою:

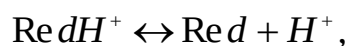


$$E_{\text{in}} = E^{\circ'} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{OxH}^+][\text{H}^+]^2}{[\text{RedH}^+]}$$

Забарвленою формою індикатора є його протонована окислена форма, тому індикатор можна застосовувати тільки в кислих розчинах. Розглянемо протолітичні рівноваги для окисленої і відновленої форм індикатора:



$$K_o = \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]}{[\text{OxH}^+]} = 2,5 \cdot 10^{-7};$$



$$K_r = \frac{[\text{Red}][\text{H}^+]}{[\text{RedH}^+]} = 1,3 \cdot 10^{-6}.$$

З урахуванням рівнянь матеріального балансу для обох форм індикатора і констант протолітичної рівноваги отримуємо вирази, що пов'язують аналітичні і рівноважні концентрації окисленої і відновленої форм індикатора:

$$C_{Ox} = [Ox] + [OxH^+] = [OxH^+] (1 + K_o / [H^+]);$$

$$C_{Red} = [Red] + [RedH^+] = [RedH^+] (1 + K_r / [H^+]).$$

Підставивши значення $[OxH^+]$ і $[RedH^+]$ в рівняння Нернста, отримуємо значення потенціалу редокс-пари індикатора:

$$E_{In} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2 (1 + K_r / [H^+])}{(1 + K_o / [H^+])}.$$

Визначимо інтервал рН титрування: $2 \div 4,6$; при $pH < 4,6$ індикатор практично повністю запроtonований, а при $pH < 2$ неможливе кількісне визначення заліза (III) титруванням розчином ЕДТА, сам індикатор руйнується при $pH < 1,5$.

Приклад. Розрахуйте індикаторну похибку титрування 0,050М розчину заліза (III) у присутності 0,050М розчину заліза (II) 0,050М розчином ЕДТА з індикатором варіаміновим синім при рН 3,0 (E^0 індикатора 0,71В).

Розрахуємо потенціал в КТТ, вважаючи, що перехід забарвлення індикатора помітний при співвідношенні окисленої і відновленої форм індикатора 1:9:

$$E_{КТТ} = 0,71 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{9} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{10^{-6} (1 + 1,3 \cdot 10^{-6} / 10^{-3})}{(1 + 2,5 \cdot 10^{-7} / 10^{-3})} = 0,505 \text{ В.}$$

Розрахуємо концентрацію невідтитрованого заліза (III) у момент зміни забарвлення індикатора:

$$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] \cdot 10^{(E_{КТТ} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0) / 0,059} = 8,06 \cdot 10^{-7} \text{ М}$$

($[Fe^{2+}] = 0,0250\text{М}$ з урахуванням розбавлення) і $[Fe^{3+}]'$, враховуючи утворення гідроксокомплексів заліза (III) в розчині:

$$[Fe^{3+}]' = [Fe^{3+}] (1 + \gamma_1 [OH^-] + \gamma_2 [OH^-]^2) = [Fe^{3+}] \cdot \alpha_{Fe(OH)} = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ М,}$$

де γ_1 і γ_2 — константи стійкості гідроксокомплексів заліза (III), рівні відповідно $1,0 \cdot 10^{11}$ і $5,0 \cdot 10^{21}$. Похибка титрування розраховуємо по формулі:

$$\Delta = \left(\frac{1}{[Fe^{3+}]' \beta'_{Fe\gamma^-}} - \frac{[Fe^{3+}]}{C_{Fe^{3+}}} \right) \cdot 100\%,$$

де $\beta'_{Fe\gamma^-}$ — умовна константа стійкості комплексоната заліза (III) при рН 3,0, розрахована з урахуванням протонування комплексона і утворень гідроксокомплексів металу:

$$\beta'_{Fe\gamma^-} = \beta_{Fe\gamma^-} / \alpha_{\gamma(H)} \alpha_{Fe(OH)}$$

(де $\alpha_{\gamma(H)}$ і $\alpha_{Fe(OH)}$ — поправки на протонування комплексонат-іона (2.51) і утворення іоном заліза (III) гідроксокомплексів).

$$\beta'_{Fe\gamma^-} = 1,3 \cdot 10^{25} / 6,2 \cdot 10^{10} \cdot 2,5 = 8,4 \cdot 10^{13};$$

$$\Delta = \left(\frac{1}{2,0 \cdot 10^{-6} \cdot 8,4 \cdot 10^{13}} - \frac{2,0 \cdot 10^{-6}}{0,025} \right) 100\% = -0,008\%.$$

Не заважає перевірити, чи дійсно титрування заліза (III) проходить селективно, тобто розрахувати рівноважну концентрацію комплексоната заліза (II) — (х) в кінці титрування. Об'єднаємо рівновагу дисоціації комплексонатів заліза (III) і заліза (II) через загальну для них концентрацію [Y']:

$$\frac{0,05}{8,4 \cdot 10^{13} \cdot 2,0 \cdot 10^{-6}} = \frac{x \cdot 6,2 \cdot 10^{10}}{(0,05 - x) \cdot 2,5 \cdot 10^{14}} \text{ при } x = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ М.}$$

Титрування селективне.

Приклад. Комплексонометричне визначення цинку виконують у присутності ацетатного буфера з рН 6,0 з індикатором ксиленоловим оранжевим, який в кінцевій точці титрування міняє своє забарвлення від червоного до жовтого. Розрахуйте індикаторну похибку титрування 0,050М розчину сульфату цинку 0,050М розчином динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти.

Розрахуємо значення умовної константи стійкості комплексоната цинку з урахуванням протонування ліганду:

$$\beta'_{Zn\gamma^-} = \beta_{Zn\gamma^-} / \alpha_{\gamma(H)} = 10^{16,5} / 5,99 \cdot 10^4 = 5,28 \cdot 10^{11},$$

ступінь протонування ліганду:

$$\alpha_{\gamma(H)} = 1 + 10^{10,34} \cdot 10^{-6} + 10^{16,58} \cdot 10^{-12} + 10^{19,33} \cdot 10^{-18} + 10^{21,4} \cdot 10^{-24} = 5,99 \cdot 10^4.$$

З індикатором іон цинку утворює єдиний дипротонований комплекс ZnH_2In^{2-} , термодинамічна константа стійкості якого $\beta_{ZnH_2In^{2-}}$ Рівна $10^{28,76}$:

$$\beta_{ZnH_2In^{2-}} = \frac{[ZnH_2In^{2-}]}{[Zn^{2+}][H^+]^2[In^{6-}]}.$$

Константу стійкості комплексу цинку з індикатором можна виразити по-іншому, використовуючи $\beta_{H_2In^{4-}}$ (константу протонування індикатора):

$$\beta_{H_2In^{4-}} = \frac{[H_2In^{4-}]}{[H^+]^2[In^{6-}]} = 10^{23,04}.$$

Позначимо відношення $\beta_{ZnH_2In^{2-}} / \beta_{H_2In^{4-}}$ через $K_{ZnH_2In^{2-}}$, тоді:

$$K_{ZnH_2In^{2-}} = \frac{[ZnH_2In^{2-}]}{[Zn^{2+}][H_2In^{4-}]} = \frac{10^{27,76}}{10^{23,04}} = 5,25 \cdot 10^5;$$

$$[H_2In]' = [In^{6-}] + [HIn^{5-}] + [H_2In^{4-}] + [H_3In^{3-}] + [H_4In^{2-}] + [H_5In^{-}] + [H_6In];$$

$$[H_2In]' = [H_2In^{4-}] \left(\frac{1}{\beta_2[H^+]^2} + \frac{\beta_1}{\beta_2[H^+]} + 1 + \frac{\beta_3[H^+]}{\beta_2} + \frac{\beta_4[H^+]^2}{\beta_2} + \frac{\beta_5[H^+]^3}{\beta_2} + \frac{\beta_6[H^+]^4}{\beta_2} \right);$$

$$\alpha_{H_2In^{4-}(H)} = \sum_{i=0}^6 \frac{\beta_i[H^+]^{(i-2)}}{\beta_2} = 3,51,$$

де i — число протонів в частинці.

Умовна константа стійкості цинку з ксиленоловим оранжевим:

$$K'_{ZnH_2In^{2-}} = \frac{K_{ZnH_2In^{2-}}}{\alpha_{H_2In^{4-}(H)}} = \frac{5,25 \cdot 10^5}{3,51} = 1,49 \cdot 10^5.$$

Тепер розраховуємо індикаторну похибку титрування:

$$\Delta = \left(-\frac{1}{0,025 \cdot 1,49 \cdot 10^5} + \frac{1,49 \cdot 10^5}{5,28 \cdot 10^{11}} \right) 100\% = -0,03\%.$$

Приклад. 0,050М розчину азотнокислої міді титрують 0,050М розчином комплексона ІІІ при рН 6,0 з індикатором мурексидом. Чи буде титрування селективним у присутності 0,050М розчину азотнокислого кальцію? Розрахуйте індикаторну похибку титрування міді. ($\lg \beta_{CuY^{2-}} = 18,8$; $\lg \beta_{CaY^{2-}} = 10,7$).

Розрахуємо значення умовної константи стійкості комплексонатів міді і кальцію з урахуванням протонування ліганду:

$$\alpha_{Y(H)} = 5,99 \cdot 10^4$$

$$\beta'_{CuY} = 10^{18,8} / 5,99 \cdot 10^4 = 1,05 \cdot 10^{14}, \quad \beta'_{CaY} = 10^{10,7} / 5,99 \cdot 10^4 = 8,37 \cdot 10^5.$$

Іон міді утворює з індикатором єдиний дипротонований комплекс CuH_2In^+ , термодинамічна константа стійкості якого $\beta_{CuH_2In^+} = 10^{25,1}$:

$$\beta_{CuH_2In^+} = \frac{[CuH_2In^+]}{[Cu^{2+}][H^+]^2[In^{3-}]}.$$

Використовуючи $\beta_{H_2In^-}$ (β_2), константу протонування індикатора:

$\beta_{H_2In^-} = \frac{[H_2In^-]}{[H^+]^2[In^{3-}]} = 10^{20,1}$, виразимо ступінчасту константу стійкості комплексу міді з мурексидом як відношення $K_{CuH_2In^+} = \beta_{CuH_2In^+} / \beta_{H_2In^-}$:

$$K_{CuH_2In^+} = \frac{[CuH_2In^+]}{[Cu^{2+}][H_2In^-]} = \frac{10^{25,1}}{10^{20,1}} = 1,00 \cdot 10^5.$$

Для оцінки умовної константи стійкості міді з мурексидом розрахуємо ступінь протонування індикатора $\alpha_{H_2In(H)}$ (β_1 , β_2 , і β_3 — константи протонування In^{3-}).

$$\begin{aligned} [H_2In]' &= [H_2In^-] \left(\frac{1}{\beta_2[H^+]^2} + \frac{\beta_1}{\beta_2[H^+]} + 1 + \frac{\beta_3[H^+]}{\beta_2} \right) = \\ &= [H_2In^-] \left(\frac{1}{10^{20,1} \cdot 10^{-12}} + \frac{10^{10,9}}{10^{20,1} \cdot 10^{-6}} + 1 + \frac{10^{20,1} \cdot 10^{-6}}{10^{20,1}} \right); \end{aligned}$$

$$\alpha_{H_2In(H)} = 1.$$

Умовна константа стійкості міді з мурексидом рівна $1,00 \cdot 10^5$. Розрахуємо індикаторну похибку титрування:

$$\Delta = \left(-\frac{1}{0,025 \cdot 1,00 \cdot 10^5} + \frac{1,00 \cdot 10^5}{1,05 \cdot 10^{14}} \right) 100\% = -0,04\%.$$

Тепер розглянемо чи буде селективним титрування міді.

$$[Y]' = \frac{[CuY]}{\beta'_{CuY}[Cu]'} = \frac{[CaY]}{\beta'_{CaY}[Ca]'} \quad (\text{з величини } \Delta \text{ слідує, що } \frac{[CuY]}{[Cu]'} = \frac{1,0 \cdot 10^4}{4,0}).$$

$$\frac{[CaY]}{[Ca]'} = \frac{1,0 \cdot 10^4 \cdot 8,37 \cdot 10^5}{4,0 \cdot 1,05 \cdot 10^{14}} = 2,0 \cdot 10^{-5}.$$

У кінцевій точці титрування міді кальцій практично не зв'язується з комплексом — титрування міді селективне.

Приклад. Розрахувати індикаторну похибку титрування 0,050М розчину CaCl_2 0,050М розчином комплексона III при рН 9,0 з індикатором мурексидом ($\lg \beta_{CaY^-} = 10,7$).

Розрахуємо умовну константу стійкості комплексоната кальцію з урахуванням ступеня протонування ліганду:

$$\alpha_{\gamma(H)} = 1 + 10^{10,34} \cdot 10^{-9} + 10^{16,58} \cdot 10^{-18} = 22,9;$$

$$\beta'_{CaY^{2-}} = 10^{10,7} / 22,9 = 2,19 \cdot 10^9.$$

З індикатором мурексидом кальцій утворює три типи комплексів: CaIn^- , CaHIn , CaH_2In^+ , логарифми констант стійкості яких рівні відповідно: 5,0; 14,5; 22,7.

Рівняння матеріального балансу по формах комплексів кальцію з мурексидом має вигляд:

$$\begin{aligned} [CaIn]' &= [CaIn^-] + [CaHIn] + [CaH_2In^+] = \\ &= [CaIn^-] \left(1 + \frac{\beta_{CaHIn}}{\beta_{CaIn}} [H^+] + \frac{\beta_{CaH_2In}}{\beta_{CaIn}} [H^+]^2 \right) = \\ &= [CaIn^-] \left(1 + \frac{10^{14,5}}{10^{5,0}} 10^{-9} + \frac{10^{22,7}}{10^{5,0}} 10^{-18} \right) = [CaIn^-] \cdot 4,66. \end{aligned}$$

Таким чином, поправка на утворення протонованих комплексів кальцію з мурексидом $\alpha_{CaIn(H)} = 4,66$. Розрахуємо поправку на утворення протонованих форм індикатора:

$$\alpha_{In(H)} = 1 + \beta_1[H^+] + \beta_2[H^+]^2 + \beta_3[H^+]^3 = \\ = 1 + 10^{10,9} \cdot 10^{-9} + 10^{20,1} \cdot 10^{-18} + 10^{20,1} \cdot 10^{-27} = 2,06 \cdot 10^2.$$

Тепер розрахуємо умовну константу стійкості депротонованого комплексу кальцію з мурексидом:

$$\beta'_{CaIn^-} = \frac{\beta_{CaIn^-} \cdot \alpha_{CaIn(H)}}{\alpha_{In(H)}} = \frac{1,0 \cdot 10^5 \cdot 4,66}{2,06 \cdot 10^2} = 2,26 \cdot 10^3,$$

а також індикаторну похибку титрування:

$$\Delta = \left(-\frac{1}{0,025 \cdot 2,26 \cdot 10^3} + \frac{2,66 \cdot 10^3}{2,19 \cdot 10^9} \right) 100\% = -1,8\%.$$

Відповідь: при рН 10,0 $\Delta = -0,31\%$ (покриває).

Похибки еталонів і стандартів

Визначення вмісту окремих компонентів у багатьох методах фізико-хімічного аналізу опосередковано через застосування різного роду стандартних зразків або еталонів. Такими є методи фотометричного, емісійного, спектрального, атомно-абсорбційного, газохроматографічного аналізів, полярографічні, амперометричні, кондуктометричні, потенціометричні, радіохімічні і багато інших методів. У титриметричних методах набули поширення фіксанали, які по суті справи є стандартами для приготування робочих розчинів.

Безсумнівно, що самі еталони та стандартні зразки готують з кінцевою точністю і вони не цілком відповідають своїм номінальним даними. Щоб проілюструвати це твердження, розглянемо деякі способи приготування стандартних зразків і проаналізуємо можливі джерела похибок, супутніх цьому процесу. Цілком природно, що в якості стандартних зразків елементарних речовин (металів, металоїдів, простих газів) виступають прості хімічні речовини, які пройшли ряд послідовних циклів очистки від інших, зазвичай супутніх їм елементів, що носять загальну назву домішок. При цьому як би досконалі за своєю природою не були застосовані методи очищення, вони ніколи не гарантують абсолютної чистоти еталонного компонента від домішок.

Наприклад, основний метод розділення і очищення елементарних газів (азоту і кисню) складається в дробній перегонки попередньо скрапленого повітря і подальшого виборчого поглинання домішкових газів на спеціальних поглиначих. Останнім часом з метою глибокого очищення газів широко застосовуються процеси, засновані на дифузії (струминне фракціонування, дифузія через напівпроникні мембрани, препаративна газова хроматографія, метод молекулярних сит). Однак до сих пір найвищий ступінь очищення

простих газів все ж не перевищує 99,99% і лише в окремих найбільш сприятливих випадках наближається до «п'яти дев'яток» (99,999%). Загальною перешкодою для отримання чистих газів є адсорбція вологи і сторонніх газів на стінках ємностей, що застосовуються в ході їх очищення. Видалити сторонні «прилипливі» гази зі стінок скляної або металевої апаратури можна лише шляхом тривалого відпалу в вакуумі. Разом з тим слід врахувати також можливість поглинання самих еталонних газів конструкційними матеріалами (азоту - титаном, танталом, цирконієм і їх сплавами; водню - платиною, осмієм, іридію; кисню - міддю, сріблом та іншими металами). Крім того, багато металів і сплави виявляються частково проникними для окремих газів (в першу чергу це відноситься до легких газів - водню і гелію), що призводить до їх просочуванню в судини з еталонними газами ззовні. Таким чином, проблема еталонування навіть «простих» газів виявляється далеко не легкою справою.

Приготування стандартних зразків чистих металів і металоїдів також ускладнене низкою перешкод принципового характеру. Серед них найважливішими є близькість фізико-хімічних властивостей еталонних речовин і домішок, здатність до утворення твердих розчинів і різних дефектів в кристалічних структурах, яка в кінцевому рахунку призводить до локальних мікронеоднорідностей хімічного складу. Як і в разі приготування еталонів газоподібних речовин, серйозні перешкоди виникають за рахунок труднощів у виборі абсолютно інертного матеріалу, який виключає хімічну взаємодію з еталонною речовиною в процесі його очищення і зберігання.

Разом з тим встановлення факту вмісту конкретних домішок *A, B, C* ... на тому чи іншому рівні завжди залишає відкритим питання про можливий вміст інших, не прийнятих до уваги домішок *X, Y, Z* ... Так, швидкий розвиток напівпровідникової техніки став можливим лише після того, як технологія очищення напівпровідникових речовин (і в першу чергу германію) змогла забезпечити чистоту порядку одного атома домішки на 10^8 - 10^9 атомів напівпровідникової речовини. Однак вміст кисню в таких зразках може бути на кілька порядків вище, оскільки він не робить істотного впливу на властивості напівпровідників цього класу. Таким чином, в цьому конкретному прикладі кисень як домішка виявляється як би поза увагою, і чистота, що виражається відношенням $1:10^9$, не відповідає чистоті класу «дев'ять дев'яток», а лише встановлює поріг вмісту шкідливих домішок.

Стандартні зразки простих хімічних речовин можуть служити основою для приготування двох (і більше) компонентних стандартів. Як правило, для приготування стандартних зразків такого типу (сплави, розчини, суміші) вдаються до змішування, сплавлення, розчинення точно відважених навісок чистих (еталонних) простих речовин. Цілком природно, що в ході приготування таких стандартних зразків слід чітко контролювати всі умови, щоб уникнути втрат того чи іншого компонента або не привнести сторонні речовини в результаті взаємодії з навколишнім середовищем і матеріалами апаратури, в якій проводиться синтез стандартної речовини. Крім того, в разі багатокомпонентних стандартних зразків виникає специфічне ускладнення,

пов'язане з необхідністю рівномірного розподілу всіх компонентів по всьому об'єму стандартного зразка. При уявній простоті завдання, пов'язане із забезпеченням однорідності складу зразка за об'ємом, часто виявляється досить складною. В першу чергу це відноситься до твердих кристалічних об'єктів типу сплавів і порошкоподібних сумішей, в яких під час їх приготування можуть протікати процеси диференціації (поділу) компонентів і продуктів їх взаємодії по щільності або дисперсності. Доречно нагадати, наприклад, що для багатьох сплавів концентрації легуючих компонентів у поверхні і об'єму зразка можуть не збігатися. в яких в ході їх приготування можуть протікати процеси диференціації (поділу) компонентів і продуктів їх взаємодії з щільності або дисперсності. Доречно нагадати, наприклад, що для багатьох сплавів концентрації легуючих компонентів у поверхні і об'єму зразка можуть не збігатися.

Для багатьох методів аналізу зразки готують самі аналітики, процес приготування еталонів є складовою частиною методики аналізу. Цілком природно, що будь-який метод аналізу, опосередкований через еталони, не може претендувати на точність, більшу, ніж та, яка супроводжує приготування еталона. У зв'язку з цим необхідно підкреслити особливу роль гравіметричного (вагового) методу як арбітражного, на якому по суті засновано приготування всіх еталонів і стандартних зразків для хімічного аналізу.

Однією з найбільш важких і невирішених в повній мірі завдань фізико-хімічного аналізу є приготування стандартних зразків складних за складом об'єктів природного та промислового походження. Найважливішими серед них є руди, горні породи, викопна сировина, продукти і напівпродукти хімічних і металургійних виробництв, різні види палива, ґрунту, сільськогосподарські, харчові та фармакологічні продукти і препарати і багато інших речовин. Багатокомпонентність, а часто і багатофазних таких об'єктів, з одного боку, і відсутність точних відомостей про їх внутрішню структуру, з іншого боку, виключають синтетичний шлях приготування еталонів в цих випадках.

Для об'єктів подібного роду в якості еталонів, як правило, використовують кілька стандартних зразків, попередньо підданих широкому і всебічному хіміко-аналітичного та метрологічного контролю. З цією метою деяка, достатньо представницьку кількість еталонної речовини ретельно перемішують і ділять на велике число порцій. Окремі порції розсилають в різні хіміко-аналітичні лабораторії, метрологічні центри, відділи еталонів і стандартів, в яких проводять багаторазові аналізи на один або кілька компонентів за допомогою різних найбільш точних і правильних методів, а також прецизійних приладів і реактивів кращих марок. Результати всіх аналізів критично узагальнюють, вибраковують і усереднюють в єдиному метрологічному центрі, після чого еталонний зразок заноситься до реєстру державних стандартів і отримує паспорт - атестат на утримання окремих компонентів. Тривала і ретельна процедура аналізу і сам стиль постановки хіміко-аналітичного визначення в цьому випадку забезпечує отримання результатів, рандомізованих щодо різноманітних експериментальних умов, що

забезпечує малу систематичну похибку. З іншого боку, наявність великої кількості паралельних аналізів, тобто представницького масиву статистичних даних, і вибракування, що передують усередненню, проведена на досить високому рівні надійності, забезпечують відсів явних промахів і невеликі значення випадкової похибки.

На жаль, далеко не для всіх об'єктів, що мають важливе практичне значення, можуть бути створені постійні, довготривало діючі стандартні зразки. Це стосується в першу чергу до нестійких в часі об'єктів, склад яких постійно змінюється внаслідок протікання біохімічних або мікробіологічних процесів. Такими об'єктами є, наприклад, харчові продукти і біосубстрати (кров, м'язова тканина та ін.). Оскільки еталонування їх неможливо, то правильність аналізу таких об'єктів оцінюють зазвичай шляхом порівняння результатів даного аналізу зі значеннями, отриманими на тих же зразках, але із застосуванням спеціально розроблених стандартних методик, які свідомо вважаються більш правильними, ніж застосовувана, і, таким чином, відіграють роль своєрідного еталону в фізико-хімічному аналізі.

Похибки хімічних еталонів і стандартних зразків криються не тільки в невідповідності істинного і номінального вмістів компонента, а й в неповній хімічній ідентичності стандартного і аналізованого зразків, яка обумовлена більшим чи меншим розходженням їх хімічного складу і структури. Розбіжність складів на різних етапах аналізу призводить до різниці умов виділення та визначення шуканого компонента і в кінцевому рахунку до систематичної еталонної похибки. Так, в методах емісійного спектрального аналізу розбіжність хімічного складу еталону і зразка призводить до різниці в умовах порушення компонента і різного ступеня «затінення» його аналітичної спектральної лінії на фотопластинці ближніми лініями супутніх елементів.

Вимога повної ідентичності аналізованих і стандартних зразків або еталонів природно неможливо, оскільки передбачає апіорне знання складу, що підлягає визначенню. Однак максимально доступна близькість складу - неодмінна вимога, яку слід дотримуватися для зменшення еталонної похибки. Широкий набір стандартних зразків і еталонів різноманітного складу - умова успішної роботи хіміко-аналітичної лабораторії. На закінчення відзначимо, що наявність стандартних зразків, які близько збігаються за складом з аналізованих зразком, відкриває можливість оцінки загальної та систематичної похибки аналізу, а отже, правильності аналізу в цілому.

Особливу роль відіграють стандартні зразки в газовій хроматографії. При аналізі сумішей складного складу часто виникає не тільки завдання кількісної оцінки вмісту компонентів відомої якісної природи, а й завдання співвіднесення піків на хроматограмах досліджуваного об'єкта і еталонів (стандартів) з метою якісної ідентифікації невідомих сполук.

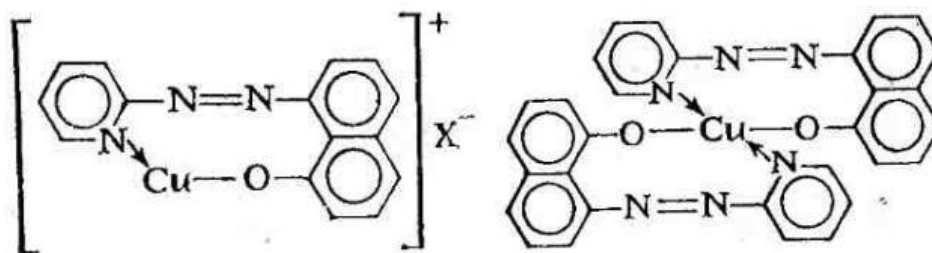
Найбільш поширеними стандартними зразками в газовій хроматографії служать чисті низькокиплячі однокомпонентні рідини, з яких безпосередньо перед вживанням готують суміші певного складу. Дво- і трикомпонентні нероздільнокиплячі азеотропні суміші виключно зручні в якості стандартів для

газової хроматографії, оскільки мають строго постійний склад, можуть бути легко отримані шляхом перегонки і здатні до тривалого зберігання. В якості стандартних зразків (еталонів) можна використовувати як дозовані порції рідких азеотроп, так і рівновісний з рідиною пар того ж складу.

Похибки інтерпретації

Похибки інтерпретації виникають через хибні уявлення про механізм взаємодій в досліджуваних системах. Так, при інтерпретації результатів фотометричних вимірювань в системах, де можливе утворення декількох забарвлених комплексів з близькими значеннями довжини хвилі максимального поглинання λ_{max} , але свідомо різними коефіцієнтами молярного погашення, можуть бути допущені похибки, пов'язані з неправильним віднесенням значення оптичної щільності до того чи іншого комплексу.

Приклад 1. Для визначення міді в природних водах використовується екстракційно-фотометричний метод із застосуванням піріділазонафтола (HPAN) в хлороформі. Залежно від умов мідь утворює або катіонний (1), або нейтральний (2) комплекс:



Обидва комплекси здатні екстрагуватися (X - однозарядний аніон Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , бензоат, пеларгонат) хлороформом, пофарбовані в однаковий бурочервоний колір ($\lambda_{max}^{(1)} = \lambda_{max}^{(2)} = 550$ нм), але їх коефіцієнти молярного погашення відрізняються приблизно в два рази: $\varepsilon_{max}^{(1)} = 2,3 \cdot 10^4$; $\varepsilon_{max}^{(2)} = 4,5 \cdot 10^4$. Графік залежності оптичної щільності екстракту міді в хлороформі, що містить 10^{-3} моль/л HPAN, від рН наведено на рисунку 16 ($C_{Cu} = 0,2$ мг/л; $C_{Cl} = 10^{-2}$ моль/л; $l = 5$ см). Перша висхідна ділянка відповідає поступового, а плато в області рН 2,5-3,5 - повного утворення екстрагуємого пофарбованого асоціата $[CuPAN]Cl$. Подальше збільшення оптичної щільності з ростом рН викликано утворенням біс-комплексу $Cu(PAN)_2$. Визначення міді в формі біс-комплексу характеризується більш високою чутливістю і може бути з успіхом здійснено при аналізі прісної води. Однак при аналізі морської води, що відрізняється високим ступенем мінералізації та містить приблизно 0,5 моль/л Cl^- , та ж методика призводить до переважного утворення монолігандного асоціата з хлорид-іоном $[CuPAN]Cl$ (крива 1 на рисунку 16). Неврахування зміни домінуючих форм екстрагуємого комплексу при переході від аналізу прісної до аналізу морської води може привести до великої похибки.

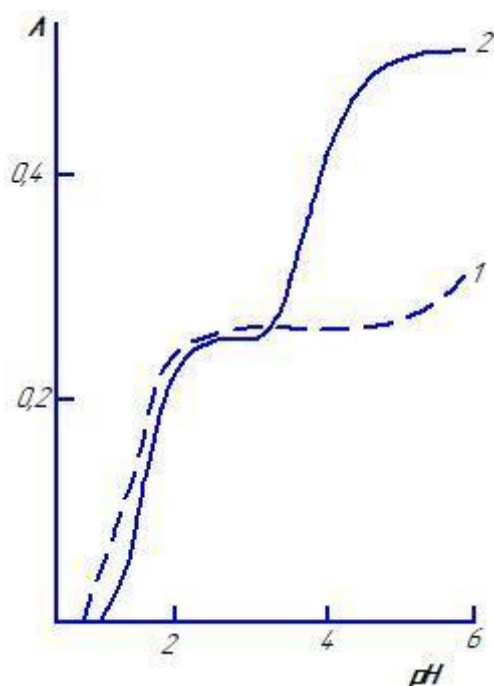


Рисунок 16 – Залежність оптичної щільності екстракту в системі Cu^{2+} -HPAN-NaX-хлороформ від рН при екстракції міді із морської (1) та прісної (2) води

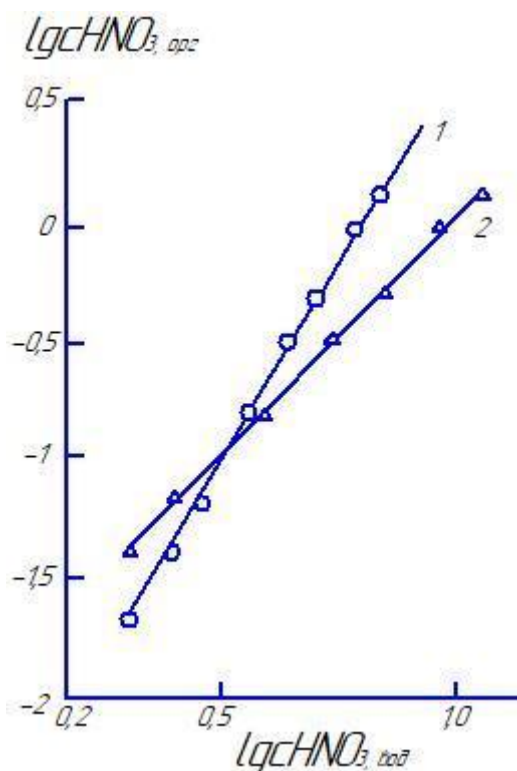


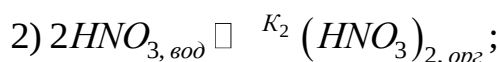
Рисунок 17 - Залежність $\lg C_{\text{HNO}_3, \text{org}}$ від $\lg C_{\text{HNO}_3, \text{aq}}$ (1) і від $\lg(\gamma_{\pm} C_{\text{HNO}_3, \text{aq}})$ (2) при екстракції азотної кислоти дибутиловим ефіром

Приклад 2. При дослідженні процесу екстракції азотної кислоти дибутиловим ефіром (ДБЕ) була отримана логарифмічна залежність (рисунок

17, 1) з кутовим коефіцієнтом $\frac{\partial \lg C_{HNO_3,org}}{\partial \lg C_{HNO_3,aq}} \approx 3.5$. Для її інтерпретації була прийнята наступна двостадійна схема екстракції (без урахування складу сольватів HNO_3 з ДБЕ):



$$C_{HNO_3,org} = K_1 [H^+]_{aq} [NO_3^-]_{aq} = K_1 C_{HNO_3,aq}^2.$$



$$C_{(HNO_3)_2,org} = K_2 C_{HNO_3,org}^2 = K_2 K_1^2 C_{HNO_3,aq}^4.$$

де K_1 - концентраційна константа рівноваги, відповідна реакції;

K_2 - константа димеризації азотної кислоти в органічній фазі. Загальна аналітична концентрація кислоти $C_{\Sigma,org}$ представляє суму двох членів, пов'язаних квадратичною залежністю і залежністю четвертого ступеня від рівноважної концентрації у водній фазі:

$$C_{\Sigma,org} = K_1 C_{HNO_3,aq}^2 + 2K_2 K_1^2 C_{HNO_3,aq}^4.$$

Ця залежність якісно пояснює значення кутового коефіцієнта 3,5 і його поступове збільшення з ростом $C_{HNO_3,aq}$. Однак така інтерпретація ізотерми екстракції помилкова, оскільки не прийнято до уваги сильну зміну коефіцієнта активності азотної кислоти у водній фазі при зміні її концентрації. Для рівняння з термодинамічної строгістю справедливо:

$$a_{HNO_3,org} = K_1^T a_{HNO_3,aq} = K_1^T a_{H^+,aq} a_{NO_3^-,aq}$$

де a - активності у відповідних фазах;

K_1^T - термодинамічна константа рівноваги.

Переходячи до коефіцієнтів активності γ , маємо:

$$C_{HNO_3,org} \gamma_{HNO_3,org} = K_1^T C_{HNO_3,aq}^2 \gamma_{\pm}^2,$$

$$\lg C_{HNO_3,org} = \lg K_1^T - \lg \gamma_{HNO_3,org} + 2 \lg (\gamma_{\pm} C_{HNO_3,aq}),$$

де $\gamma_{\pm}$ - середній коефіцієнт активності електроліту HNO_3 у водній фазі, значення якого можна знайти в довідниках.

Побудова залежності $\lg C_{\text{HNO}_3, \text{орг}}$ від $\lg(\gamma_{\pm} C_{\text{HNO}_3, \text{вод}})$ (рисунок 17, 2) дозволяє переконатися в тому, що кутовий коефіцієнт цієї залежності дорівнює 2 і вона лінійна в широкому інтервалі рівноважних концентрацій $C_{\text{HNO}_3, \text{вод}}$. Коефіцієнт активності азотної кислоти $\gamma_{\text{HNO}_3, \text{орг}}$ в органічній фазі, очевидно, в першому наближенні можна вважати постійним. Це свідчить про те, що відповідальними за нелінійність концентраційної ізотерми екстракції не є побічні процеси в органічній фазі, а електростатическіе- взаємодії у водному.

Відзначимо також, що прямі потенціометричні вимірювання з іоноселективними електродами дозволяють оцінити саме активності, але не концентрації іонів. Перехід до концентрацій пов'язаний з необхідністю точної оцінки коефіцієнтів активності, яка можлива лише для розчинів досить простого складу.

Систематичні похибки III типу

Систематичні похибки III типу - похибки, причини і значення яких не відомі експериментатору. Ці похибки найбільш важко виявити і виключити. Вони можуть бути виявлені лише після усунення інших систематичних похибок по помітному відхиленню від істинного або очікуваного значення.

Щоб знайти причину і джерело таких похибок, слід ретельно і прискіпливо, крок за кроком переглянути всі деталі і операції хімічного аналізу: реактиви, зразки, мірний посуд, ваги, способи відбору середньої проби, операції осадження, фільтрування і промивання осадів, відбору аліквотних проб і т.д. В ході такого перегляду окремі операції і деталі аналізу слід послідовно «переоснастити», замінюючи реактиви, посуд і т.д. Крім того, слід спробувати встановити зв'язок похибки з такими зовнішніми умовами, як час (час приготування розчинів, терміни зберігання реактивів), температура, склад атмосфери (в окремих заводських і лабораторних приміщеннях складу атмосфери може сильно відрізнятися від середнього), вологість і т.д. В результаті ретельного аналізу знаходять джерело, а слідом за цим і причину систематичної похибки, яка може бути усунена або принаймні оцінена.

Приклад 1. Співробітником лабораторії була розроблена схема аналізу рідкісного мінерала уранініта з використанням комплексометричного методу кінцевого визначення основних компонентів мінералу: урану, свинцю, торію і суми рідкоземельних елементів. Схема, відпрацьована на штучних сумішах, враховувала можливість присутності в уранініті малих кількостей кальцію та магнію і включала етап їх спільного виділення і подальшого роздільного комплексометричного визначення. Дані попереднього емісійного спектрального аналізу природного зразка уранініта, представленого для апробування розробленої схеми, підтверджували наявність в його складі високих вмістів урану, свинцю, торію і рідкоземельних елементів, а також невеликих (0,3-0,8%) кількостей магнію, заліза і алюмінію. Кальцій методом

емісійного спектрального аналізу в зразку мінералу виявлений не був. Однак при неодноразових аналізах за розробленою схемою він впевнено виявлявся, хоча і в невеликих кількостях (0,2-0,4%). Оскільки чутливість методу емісійного спектрального визначення кальцію безсумнівно вище, ніж комплексонометричного, слід визнати, що розроблена схема містила систематичну похибку «привнесення» кальцію ззовні на будь-яких етапах аналізу.

Результати аналізу ряду навісок показали, що абсолютна кількість кальцію не залежить від маси вихідної проби і становить приблизно 0,3 мг. Послідовний розгляд всіх етапів аналізу дозволив встановити, що кальцій по ходу аналізу привноситься частково за рахунок вилуговування зі скла посуду при кип'ятінні навіски в склянці з азотною кислотою, а частково з матеріалу фільтрів в ході двократного осадження і промивання осаду оксіхінолінатів Ca і Mg на фільтрах. Заміна посуду, використовуваного для розкладання мінералу, на кварцовий і попередня промивка фільтрів теплою 2М соляною кислотою привели до виключення систематичної похибки привнесення кальцію по ходу аналізу.

Технічні та лабораторні сорти скла завжди містять великі кількості кальцію, натрію, кремнію і алюмінію (окремі сорти містять також калій, свинець, бор, фосфор, залізо та інші елементи). І хоча лабораторне скло багатьох марок володіє задовільною стійкістю щодо впливу більшості реагентів, сильні кислоти, а в еше більшою мірою концентровані розчини лугів розчиняють (особливо при нагріванні). Цілком ошутіміє кількості скла, збагачуючи розчин лужними і лужноземельними металами і кремнієвою кислотою. При цьому одноразова процедура розчинення зазвичай не призводить до видимих на око змін поверхні самого скла.

7 СТАТИЧНІ МЕТОДИ ОЦІНКИ ВИПАДКОВОЇ І СИСТЕМАТИЧНОЇ СКЛАДОВОЇ ПОХИБКИ ВИЗНАЧЕННЯ ВИМІРЮВАНОЇ ВЕЛИЧИНИ

При розробці методики аналізу може бути проведено виключення систематичної і випадкової складової похибки визначення. Для цього повинна бути проведена атестація методики, яка частіше за все здійснюється з використанням стандартних зразків, або зразків порівняння. Вони є спеціально заготовленими матеріалами з точно установленим вмістом (якісним і кількісним) компонентів. Проте при приготуванні розчинів стандартних зразків (атестованих розчинів) вноситься певна похибка. При розрахунку загальної похибки повинні бути враховані похибки, що вносяться на кожній стадії процедури приготування атестованого розчину.

Основними джерелами похибки атестованого значення розчину є: похибки заходів ємності (мірний посуд, дозатори і т.д.), похибки засобів вимірювання маси, похибки встановлення складу початкових реактивів і стандартних зразків, похибки встановлення складу допоміжних розчинів і т.д.

Наприклад, характеристика атестованого значення розчину, приготовленого по навішуванню реактиву, може бути розрахована по формулі:

$$\Delta_{am} = c \sqrt{\left(\frac{\Delta w}{w}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2},$$

де c - атестоване значення концентрації розчину;

w - масова частка основної речовини реактиву відповідної кваліфікації;

Δw - характеристика похибки визначення складу основної речовини в реактиві;

m - навіска реактиву;

Δm - характеристика похибки аналітичних терезів;

V - номінальний об'єм мірного посуду, що використовується;

ΔV - характеристика похибки мірного посуду.

Атестація методики передбачає отримання характеристик похибки, тобто показників якості методики аналізу, під якими мають на увазі точність, правильність і прецизійність аналізу.

Способи виразу показника точності вимірювань

Точність аналізу - ступінь близькості результату одиничного аналізу до істинного значення - характеристика похибки Δ , в межах якої знаходиться похибка будь-якого результату аналізу з прийнятою вірогідністю P .

Правильність аналізу - ступінь близькості середнього значення, отриманого на основі великої серії результатів одиничних аналізів, до істинного значення - характеризує систематичну складову похибки методики Θ .

Прецизійність аналізу - ступінь близькості один до одного результатів одиничних аналізів, отриманих в конкретних регламентованих умовах.

Повторюваність аналізу - є прецизійність аналізу в умовах, при яких результати одиничних аналізів одержують в однакових умовах і практично одночасно (результати паралельних визначень), - характеризує випадкову складову похибки σ .

Відтворення аналізу - є прецизійність аналізу в умовах, при яких результати одиничних аналізів одержують в різних умовах (аж до різних лабораторій), - характеризує випадкову складову похибку.

Ці показники можуть бути виражені як в одиницях вимірюваної величини (склад або концентрація), так і в відносних одиницях (частка або відсотки).

Кожний результат одиничного аналізу x може бути представлений у вигляді рівняння $x = c + \Delta$, де c - істинне значення; Δ - приписана характеристика похибки, що є сумою систематичної і випадкової складової похибки визначення.

Встановлення характеристики випадкової складової похибки (показник прецизійності)

Зупинимось на розгляді виключення похибок визначення в умовах внутрішньої лабораторної прецизійності.

Встановлення характеристики випадкової складової похибки за допомогою зразків порівняння

Вибираються зразки, які задовольняють наступним вимогам:

- склади зразків повинні відповідати області дії методики;
- вміст визначуваного компонента повинен охоплювати весь діапазон вимірювань;
- зразки не повинні містити компонентів, які можуть впливати на точність результатів вимірювань (їх вміст не повинен приводити до значних похибок вимірювань);
- число зразків повинно бути не менше 5 ($M \geq 5$);
- серед зразків повинно бути мінімум 50 % зразків із вмістом визначуваного компонента, близьким до його складу в реальному об'єкті;
- необхідно, щоб серед зразків були такі, в яких склад визначуваного компонента знаходиться в межах діапазону вимірювань;
- якщо значення ГДК компоненту потрапляє в діапазон вимірювань, то один із зразків повинен містити компонент на рівні ГДК.

Вміст компонента в кожному зразку вимірюють n раз ($n \geq 10$). Отримані експериментальні дані піддають заздалегідь аналізу з метою виключення грубих промахів по Q -критерію або τ -критерію.

Далі необхідно провести перевірку гіпотези про нормальний закон розподілу випадкової складової похибки по W -критерію для кожного зразка (m). Для цього результати розташовують в порядку зростання їх значень ($x_1 < x_2 < \dots < x_i \dots < x_n$) і обчислюють величини:

$$g^2 = (n-1)s^2 = \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2 ;$$

$$b^2 = \left(\sum_{i=1}^k a_{n+1-i} (x_{n+1-i} - x_i) \right)^2 ,$$

де x_i - результат i -го вимірювання вмісту компонента в зразку;

$\bar{x}$ - середнє значення вмісту визначуваного компонента в зразку;

s - стандартне відхилення;

$k = n/2$ для парних n або $k = (n-1)/2$ для непарних;

a_{n+1-i} - коефіцієнти (знаходять по Додатку посібника).

Потім знаходять відношення $W = b^2 / g^2$. Значення W порівнюють з табличним для числа ступенів свободи $f = n-1$ із заданою вірогідністю P (Додаток посібника). Якщо розраховане значення $W_m \geq W_{табл}$, то приймають гіпотезу про нормальний закон розподілу результатів вимірювання. В

протилежному випадку, або замінюють зразок, що не підкорявся нормальному закону, на інший, або використовують інші алгоритми розрахунку.

На основі отриманих вибірових дисперсій оцінюють середньоквадратичне відхилення, що характеризує повторюваність результатів одиничних аналізів, і говорять про те, що показник прецизійності $\sigma_m = s_m$.

Отриманий набір показників прецизійності для кожного зразка підлягає аналізу з метою встановлення єдиного показника якості методики для всієї області її дії. Для цього перевіряють гіпотезу про постійність показника прецизійності вимірювань (однорідність дисперсій) для всієї області дії методики, використовуючи критерій Фішера. У випадку однорідності вибірових дисперсій даного ряду випадкова складова похибки вимірювань не залежить від вмісту компоненту, що вимірюється, і для всього діапазону встановлюють одне значення показника прецизійності.

$$\sigma = \gamma(f) \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^M (n_m - 1) s_m^2}{\sum_{m=1}^M (n_m - 1)}},$$

де γ - коефіцієнт, що враховує обмеженість вибірки (Додаток посібника);

M - число зразків;

n_m - число вимірювань вмісту визначуваного компоненту в m -ному зразку;

s_m - стандартне відхилення результатів визначення в m -ному зразку. Якщо число паралельних визначень при аналізі кожного зразка більше 30, то $\gamma(f)$ можна прийняти рівним одиниці.

У випадку неоднорідності вибіркової дисперсії діапазон вмісту, що вимірюється, розбивають на піддіапазони, що підлягають критерію Фішера, і в межах кожного з них встановлюють своє значення показника прецизійності.

Якщо при розбитті на піддіапазони відбувається скачко подібна зміна показника прецизійності (більш ніж на 0,5 порядку), то встановлюють залежність значення цього показника від значень вмісту компоненту, що вимірюється.

Можливі два варіанти:

а) Залежність виду про $\sigma = ac + b$ c - атестований склад компоненту, а коефіцієнти a і b розраховують методом регресійного аналізу як:

$$b = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \sigma_m - a \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M c_m ;$$

$$a = \frac{\sum_{m=1}^M \left[\left(c_m - \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M c_m \right) \cdot \left(\sigma_m - \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \sigma_m \right) \right]}{\sum_{m=1}^M \left(c_m - \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M c_m \right)^2},$$

де $\sigma_m = \gamma(f)s_m$ - показник прецизійності вимірювань в m -ному зразку;

c_m - атестований вміст компоненту в m -ному зразку;

M - число зразків.

Адекватність експериментальних даних передбачуваної моделі перевіряють шляхом порівняння коефіцієнта кореляції:

$$r = \frac{\sqrt{\sum_{m=1}^M \left(c_m - \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M c_m \right)^2}}{\sqrt{\sum_{m=1}^M \left(\sigma_m - \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \sigma_m \right)^2}}$$

з табличним значенням (Додаток посібника) при числі ступенів свободи $f = M - 2$. Якщо $r > r_{табл}$, то експериментальні дані не суперечать пропонованій залежності.

б) Залежність вигляду $\sigma = \sigma_0 \cdot c^\alpha$ де $\sigma_0 = 10^\beta$, а коефіцієнти α і β розраховують як:

$$\beta = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \lg \sigma_m - \frac{\beta}{M} \sum_{m=1}^M \lg c_m ;$$

$$\alpha = \frac{\sum_{m=1}^M \left[\left(\lg c_m - \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \lg c_m \right) \cdot \left(\lg \sigma_m - \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \lg \sigma_m \right) \right]}{\sum_{m=1}^M \left(\lg c_m - \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \lg c_m \right)^2}.$$

Адекватність експериментальних даних вибраної моделі перевіряють шляхом порівняння коефіцієнта кореляції:

$$r = \frac{\sqrt{\sum_{m=1}^M \left(\lg c_m - \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \lg c_m \right)^2}}{\sqrt{\sum_{m=1}^M \left(\lg \sigma_m - \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \lg \sigma_m \right)^2}}.$$

Якщо $r > r_{табл}$ - експериментальні дані не суперечать залежності.

Приклад 1. Оцінити показник прецизійності за наслідками аналізу стандартних зразків з атестованими значеннями вмісту іонів міді, мг/л: 0,10; 0,20; 0,50; 0,70; 1,00. Для кожного із зразків було проведено по 20 вимірювань.

Результати впорядковані за збільшенням їх значення, середні значення і стандартні відхилення зведені в таблицю 1.

Для перевірки гіпотези про нормальний закон розподілу випадкової складової похибки по W-критерію обчислюємо для кожного зразка величини:

$$g^2 = 19s^2,$$

$$b^2 = [a_{20}(x_{20} - x_1) + a_{19}(x_{19} - x_2) + \dots + a_{11}(x_{11} - x_{10})]^2$$

$$W = b^2 / g^2.$$

Обчислені величини приведені в таблиці 2.

Після зіставлення отриманих значень W з $W_{\text{табл}} = 0,868$ для $n = 20$, можна зробити висновок про нормальний розподіл випадкової складової похибки вимірювань.

Для перевірки гіпотези про постійність показника прецизійності по всій області величин, що вимірюються, використовуємо критерій Фішера: $F = s_{\text{max}}^2 / s_{\text{min}}^2 = 2,86 \cdot 10^{-4} / 6,31 \cdot 10^{-5} = 4,53$. Отримане значення більше табличного (2,168), отже вибірккові дисперсії неоднорідні і даний показник залежить від вмісту компоненту, що вимірюється.

Для кожного зразка обчислюємо σ_m : $\sigma_1 = 0,0108$; $\sigma_2 = 0,0123$; $\sigma_3 = 0,0158$; $\sigma_4 = 0,0178$; $\sigma_5 = 0,0229$. Використовуючи залежність вигляду $\sigma = ac + b$, де c - атестований вміст компоненту в зразку. Потім розраховуємо коефіцієнти $a = 0,013$ (4.6), $b = 0,0094$ (4.5) і $r = 0,995$ (4.7). У зв'язку з тим, що коефіцієнт кореляції даної залежності більше табличного (0,433), залежність показника прецизійності вимірювань від складу величини, що вимірюється, можна вважати лінійною вигляду:

$$\sigma(c) = 0,013c + 0,0094 \text{ (мг/л)}.$$

Зокрема, при вмісті міді 1,00 мг/л показник прецизійності в умовах повторюваності складе 0,022 мг/л.

Якщо є можливість отримання результатів вимірювань компонента в одному зразку різними аналітиками, в різний час, з використанням різних засобів вимірювань і різних партій реактивів, то можливо визначення показника прецизійності в умовах відтворності.

Таблиця 1 – Результати вимірювань вмісту іонів міді в зразках для атестації

n	№ зразка				
	1	2	3	4	5
	Атестоване значення зразка, мг/л				
	0,10	0,20	0,50	0,70	1,00
1	0,085	0,180	0,487	0,683	0,970
2	0,090	0,183	0,489	0,684	0,970
3	0,091	0,187	0,490	0,688	0,972
4	0,093	0,188	0,490	0,690	0,982
5	0,095	0,188	0,494	0,690	0,986
6	0,097	0,190	0,494	0,695	0,991
7	0,097	0,191	0,497	0,699	0,994
8	0,098	0,191	0,497	0,700	0,998
9	0,099	0,192	0,498	0,701	0,998
10	0,101	0,192	0,499	0,702	0,001
11	0,101	0,193	0,500	0,704	0,001
12	0,102	0,193	0,500	0,704	1,006
13	0,103	0,193	0,503	0,706	1,010
14	0,104	0,199	0,503	0,707	1,011
15	0,104	0,201	0,504	0,709	1,015
16	0,105	0,201	0,510	0,711	1,016
17	0,106	0,206	0,517	0,711	1,017
18	0,107	0,207	0,520	0,720	1,017
19	0,112	0,207	0,522	0,720	1,021
20	0,120	0,216	0,528	0,736	1,021
$\bar{X}$	0,100	0,195	0,502	0,703	1,000
s^2	$6,31 \cdot 10^{-5}$	$8,19 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$2,86 \cdot 10^{-4}$

Таблиця 2 – Розраховані значення g^2 , b^2 і W

№ зразка	g^2	b^2	W
1	$0,120 \cdot 10^{-2}$	$0,111 \cdot 10^{-2}$	0,925
2	$0,156 \cdot 10^{-2}$	$0,147 \cdot 10^{-2}$	0,940
3	$0,258 \cdot 10^{-2}$	$0,235 \cdot 10^{-2}$	0,912
4	$0,327 \cdot 10^{-2}$	$0,308 \cdot 10^{-2}$	0,942
5	$0,543 \cdot 10^{-2}$	$0,497 \cdot 10^{-2}$	0,915

В цьому випадку показник якості методики складатиметься з вибіркової дисперсії, що характеризується повторюваністю результатів одиничних аналізів (s_m) і дисперсії, що характеризує розкид середніх арифметичних результатів аналізу (s_l), отриманих в умовах відтворності:

$$\sigma_m = s_{m,l} = \sqrt{s_m^2 + s_l^2}.$$

Встановлення характеристики випадкової складової похибки на основі результатів аналізу реальних об'єктів

Дана оцінка застосовна тільки в тому випадку, якщо в межах діапазону вмісту визначуваного компоненту зміною значень показника прецизійності від вмісту компоненту можна нехтувати.

Для цього одержують не менше 20 вимірювань вмісту компонента в цьому діапазоні і не менше 2 вимірювань для кожного зразка. Розрахунок показника якості методики проводять по формулі:

$$\sigma = \gamma(f) \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \left[\frac{1}{n_m - 1} \sum_{i=1}^n (x_{mi} - \bar{x}_m)^2 \right]},$$

де M - число зразків реальних об'єктів;

n_m - число вимірювань вмісту визначуваного компоненту в кожному зразку;

x_{mi} - результат i -го вимірювання вмісту компоненту в m -ому зразку;

$\bar{x}_m$ - середнє значення вмісту визначуваного компонента в m -ному зразку;

γ - коефіцієнт (Додаток посібника), що враховує обмеженість вибірки для числа ступенів свободи:

$$f = \sum_{m=1}^M (n_m - 1).$$

Приклад 2. Оцінити показник прецизійності вимірювань вмісту іонів свинцю в пробах реальної поверхневої води методом атомної абсорбції. На підставі критерію Фішера встановлено, що залежністю випадкової складової похибки вимірювань від вмісту іонів свинцю в досліджуваному діапазоні концентрацій можна нехтувати.

Результати вимірювань 20 зразків і необхідні розрахунки приведені в таблиці 3.

Таблиця 3 – Результати вимірювання вмісту іонів свинцю в пробах реальної води

m	x_1	x_2	$\bar{x}$	$(x_1 - \bar{x})^2$	$(x_2 - \bar{x})^2$	$\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$
1	2,75	2,71	2,730	0,000400	0,000400	0,000880
2	3,14	3,09	3,115	0,000625	0,000625	0,001250
3	3,55	3,42	3,485	0,004225	0,004225	0,008450
4	3,35	3,22	3,285	0,004225	0,004225	0,008450
5	2,15	2,06	2,105	0,002025	0,002025	0,004050
6	2,35	2,40	2,375	0,000625	0,000625	0,001250
7	3,55	3,51	3,530	0,000400	0,000400	0,000800
8	2,15	2,12	2,135	0,000225	0,000225	0,000450
9	2,95	2,95	2,950	0,000000	0,000000	0,000000
10	2,75	2,73	2,740	0,000100	0,000100	0,000200
11	2,35	2,42	2,385	0,001225	0,001225	0,002450

12	2,95	2,90	2,985	0,000625	0,000625	0,01250
13	2,75	2,84	2,795	0,002025	0,002025	0,04050
14	2,95	2,98	2,965	0,000225	0,000225	0,000450
15	3,15	3,19	3,170	0,000400	0,000400	0,000800
16	2,35	2,51	2,430	0,006400	0,006400	0,012800
17	2,15	2,17	2,160	0,000100	0,000100	0,00020
18	3,55	3,38	3,465	0,007225	0,007225	0,014450
19	2,15	2,31	2,230	0,06400	0,06400	0,012500
20	2,95	3,05	3,000	0,0250	0,0250	0,05000

Використовуючи дані таблиці, розраховуємо показник відтворення:

$$\sigma = 1,05 \sqrt{\frac{1}{20} \cdot 0,07923} = 0,066 \text{ мкг/л.}$$

Оцінка характеристик систематичної складової похибки вимірювань (показник правильності)

Систематична складова залежить від наявності або відсутності в зразку компонентів (впливаючі чинники проби), які роблять вплив на результати і похибку визначення вмісту шуканого компоненту.

Оцінка показника правильності при відсутності впливаючих чинників проби

Відсутність впливаючих чинників проби дозволяє використовувати результати вимірювань вмісту компоненту в зразках, отримані при оцінці показника прецизійності в умовах повторення (або в умовах відтворення). В цьому випадку оцінюють систематичну складову похибки для кожного із зразків по формулі:

$$\Theta_m = |\bar{x}_m - c_m|,$$

де $\bar{x}_m$ - середнє значення вмісту визначуваного компоненту в m -ному зразку;

c_m - атестований вміст компоненту в m -ному зразку.

Для оцінки значущості систематичної складової на фоні випадкового розкиду проводять розрахунок коефіцієнта t_m по формулі:

$$t_m = \frac{\Theta}{\sqrt{\frac{s_m^2}{n_m} + \frac{\Delta_{am}^2}{3}}},$$

де s_m - стандартне відхилення результатів визначення в m -ному зразку;

n_m - число вимірювань вмісту визначуваного компонента в кожному зразку;

Δ_{am} - похибка атестованого значення.

Отримане значення t_m порівнюють з $t_{табл}$ при числі ступенів свободи $f = n - 1$ для довірчої вірогідності $P = 0,95$ (Додаток посібника):

- якщо $t_m \leq t_{табл}$, то систематична складова похибка незначна на фоні випадкового розкиду і можна прийняти її рівною нулю;

- якщо $t_m > t_{табл}$, то систематична складова похибка значна на фоні випадкового розкиду і для ухвалення рішення про прийнятність методики аналізу вводять доповнення: оцінка систематичної складової похибки визначення Θ_m повинна бути менше показника прецизійності методики σ_m з урахуванням деякого коефіцієнта ξ , який може приймати значення від 0,5 до 1 залежно від тих, що використовуються в методиці методу, умов, засобів вимірювань і т.д.: $\Theta_m \leq \xi \sigma_m$. В цьому випадку в результат аналізу вноситься поправка на величину Θ_m . Якщо вищезгадана умова не виконується, то методика повинна бути відправлена на доробку.

У випадку незначності Θ_m або при прийнятому для методики аналізу рішенні про введення в результат поправки показник правильності $\Delta'_{c,m}$ (як діапазон меж, в яких не виключена систематична похибка) розраховують по формулі:

$$\Delta'_{c,m} = 1,96 \sqrt{\frac{s_m^2}{n_m} + \frac{\Delta_{am}^2}{3}}.$$

Якщо при переході від одного зразка до іншого спостерігається зміна показника правильності, то діапазон вмісту, що вимірюється, розбивають на піддіапазони в межах кожного з яких допустимо встановити одне значення показника правильності Δ_c , яке приймається рівним максимальному значенню із всіх, відповідних даному піддіапазону.

Якщо розбиття приводить до різких скачок, то підбирають залежність $\Delta_c = f(c)$ лінійного або нелінійного характеру.

Приклад 3. Розрахувати показник правильності вимірювань вмісту іонів натрію, якщо встановлено, що в діапазоні концентрацій 0,0001-0,1 моль/л похибка визначення не залежить від вмісту в пробі інших компонентів.

Результати вимірювань вмісту іонів натрію в стандартних зразках (похибкою атестованого значення можна нехтувати), середні значення і стандартні відхилення приведені в таблиці 4.

При оцінюванні випадкової складової похибки вимірювань була встановлена наступна залежність показника прецизійності від вмісту іонів натрію: $\sigma(c) = 0,0538c^{0,93}$ моль/л.

По формулі (4.13) розраховуємо значення t_m : $t_1 = 0,895$, $t_2 = 0,585$, $t_3 = 0,529$ і $t_4 = 0,533$. На підставі порівняння отриманих значень з $t_{табл} = 2,04$ робимо

висновок про те, що систематична складова похибки незначна на фоні випадкового розкиду.

По формулі розрахуємо значення характеристики систематичної складової Δ_m . Отримані значення зведені в таблицю 5.

Аналіз даних таблиці дозволяє припустити що залежність показника правильності вимірювань від вмісту, що виміряється, матиме вигляд $\Delta = ac + b$, де c - атестований вміст компоненту в зразку; розраховуємо коефіцієнти $a = 0,0022$, $b = 1,77 \cdot 10^{-5}$ і $r = 0,998$. В зв'язку з тим, що коефіцієнт кореляції даної залежності більше табличного, можна вважати, що дані не суперечать вибраній моделі, тобто $\Delta_c = 0,0022c + 1,77 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Із даних таблиці 5 видно, що для всього діапазону вимірювань систематичної складової похибки незначна на фоні випадкової складової.

Таблиця 4 – Результати вимірювань іонів натрію в зразках для атестації

n	№ зразка			
	1	2	3	4
	Атестоване значення зразка, мг/л			
	0,1	0,01	0,001	0,0001
1	0,090	0,0088	0,00086	0,000085
2	0,091	0,0088	0,00086	0,000086
3	0,091	0,0090	0,00086	0,000086
4	0,093	0,0090	0,00087	0,000087
5	0,094	0,0090	0,00088	0,000088
6	0,094	0,0093	0,00091	0,000089
7	0,096	0,0095	0,00091	0,000089
8	0,097	0,0097	0,00092	0,000090
9	0,098	0,0098	0,00095	0,000091
10	0,098	0,0098	0,00096	0,000093
11	0,099	0,0099	0,00097	0,000094
12	0,099	0,0099	0,00098	0,000097
13	0,099	0,0099	0,00100	0,000098
14	0,100	0,0100	0,00103	0,000101
15	0,100	0,0101	0,00104	0,000104
16	0,102	0,0101	0,00104	0,000104
17	0,102	0,0101	0,00105	0,000106
18	0,103	0,0102	0,00105	0,000107
19	0,103	0,0102	0,00106	0,000107
20	0,104	0,0103	0,00106	0,000109
21	0,104	0,0103	0,00108	0,000109
22	0,104	0,0103	0,00108	0,000110
23	0,105	0,0106	0,00109	0,000110
24	0,106	0,0107	0,00109	0,000110
25	0,107	0,0111	0,00109	0,000112
26	0,108	0,0111	0,00109	0,000112
27	0,109	0,0112	0,00111	0,000113
28	0,112	0,0112	0,00111	0,000114

29	0,112	0,0112	0,0113	0,000114
30	0,112	0,0113	0,0113	0,000114
$\bar{X}$	0,10103	0,010080	0,0010087	0,0001010
s^2	$3,969 \cdot 10^{-5}$	$5,616 \cdot 10^{-7}$	$8,115 \cdot 10^{-9}$	$1,057 \cdot 10^{-10}$

Таблиця 5 - Характеристики систематичної і випадкової складових похибки

№ зразка	c	n	σ	Δ_m
1	0,1	30	0,00631	0,00225
2	0,01	30	0,000741	0,000268
3	0,001	30	0,0000871	0,0000322
4	0,0001	30	0,00001023	0,00000368

Оцінка показника правильності на основі порівняння з раніше атестованою методикою

Даний спосіб оцінки можливий за умов, що:

- область дії раніше атестованої методики (методики порівняння) співпадає з областю дії атестованої методики або перекриває її;
- проба не містить речовин, що спотворюють результати визначення вмісту аналізованого компоненту як для атестованої, так і для методики порівняння;
- показник прецизійності атестованої методики не перевищує показника прецизійності (відтворення) методики порівняння ($\sigma_{am} < \sigma_{cp}$).

Для оцінки показника правильності проводять не менше 20 вимірювань вмісту компоненту в реальному об'єкті, використовуючи як атестовану, так і методику раніше атестовану, і розраховують розбіжності в результатах визначення $d_i = x_i - x_i^{cp}$ і стандартне відхилення, що характеризує розкид розбіжностей:

$$i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n-1}}, \text{ де } \bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}.$$

По t -критерію перевіряють значимість розбіжностей d між результатами вимірювань вмісту компоненту по атестованій методиці і методиці порівняння. Якщо робиться висновок про не значимість розбіжностей то показник правильності атестованої методики прирівнюють до показника правильності методики порівняння (для відповідного піддіапазону). Якщо робиться висновок про значність розбіжностей результатів аналізу то показник правильності розраховують по формулі:

$$\Delta_c = |\bar{d}| + \frac{2\sigma^{cp} / \sqrt{n} + \Delta_c^{cp}}{\sigma^{cp} / \sqrt{n} + \Delta_c^{cp} / 1,9} \sqrt{\frac{(\sigma_c^{cp})^2}{n} + \frac{(\Delta_c^{cp})^2}{3,6}},$$

де σ^{cp} і Δ_c^{cp} - показники відтворності і правильності методики порівняння.

Приклад 4. Оцінити показник правильності визначення вмісту іонів свинцю методом інверсійної вольтамперометрії шляхом порівняння з атестованою атомно-абсорбційною методикою.

Таблиця 6 – Результати вимірювання вмісту свинцю в пробах природних вод

№ проби	Метод вольтамперометрії X , мкг/л	Метод атомної абсорбції X^{cp} , мкг/л	$d = X - X^{cp}$
1	2,160	2,75	-0,590
2	2,645	3,14	-0,495
3	3,075	3,55	-0,475
4	1,430	3,35	-1,920
5	3,685	2,15	+1,535
6	2,915	2,35	+0,565
7	3,630	3,55	+0,080
8	2,415	2,15	+0,265
9	5,000	2,95	+2,050
10	2,615	2,75	-0,135
11	2,470	2,35	+0,120
12	2,525	2,95	-0,425
13	2,840	2,75	+0,090
14	4,405	2,95	+1,455
15	2,915	3,15	-0,23
16	2,630	2,35	+0,280
17	4,095	2,15	+1,945
18	4,700	3,55	+1,150
19	3,170	2,15	+1,020
20	3,125	2,95	+0,175
			$\bar{d} = 0,323$
			$s = 0,974$

Встановлено, що в діапазоні концентрацій свинцю 2,00-5,00 мкг/л обидві методики відповідає необхідним приведеним вимогам і показник правильності стандартної методики рівний 0,25 мкг/л.

Результати вимірювань вмісту свинцю в 20 пробах природних вод, отримані двома методами, зведені в таблицю 6.

За даними таблиці розраховують стандартне відхилення s по формулі, що характеризує розкид результатів, отриманих по обох методиках. Перевіряють значимість розбіжностей між результатами по t -критерію:

$$t = \frac{0,323\sqrt{20}}{0,974} = 1,483.$$

Оскільки розраховане значення менше табличного (1,729), різницю між результатами вважають незначною, отже, показник правильності першої методики приймається рівним показнику правильності методики порівняння, тобто $\Delta = \Delta^p = 0,25$ мкг/л.

Оцінка показника правильності методом розбавлення спільно з методом добавок

Даний спосіб оцінки застосовується, коли діапазон величин, що вимірюються, можна розбити на піддіапазони, в межах кожного з яких виконуються наступні умови:

- залежність систематичної складової похибки від вмісту компоненту, що вимірюється, лінійна;
- відношення верхньої межі піддіапазону до нижньої не менше 2 і не більше 2,5;
- розбавлення не вносить значного внеску в похибку вимірювань;
- в піддіапазоні спостерігається постійність показника відтворення.

Беруть пробу зразка із вмістом аналізованого компонента, близьким до верхньої межі піддіапазону, і ділять її на дві рівні частини. Одну частину розбавляють водою в 2 рази і отриманий розчин ділять на дві рівні частини. До першої з них додають певну кількість розчину з відомим вмістом компоненту, що вимірюється, з таким розрахунком, щоб сумарний вміст визначуваного компонента був менше верхньої межі піддіапазону. Одержують три розчини із вмістом визначуваного компонента c_1 , $c_2 = c_1 / 2$ і $c_3 = (c_2 V_2 + c_{доб} V_{доб}) / (V_2 + V_{доб})$ та проводять вимірювання вмісту визначуваного компонента в кожному з отриманих розчинів не менше 10 разів. За наслідками аналізу знаходять середнє значення і стандартне відхилення зміряного значення для кожного розчину.

Розраховують коефіцієнти $\hat{a}$ і $\hat{b}$ залежність систематичної складової похибки від вмісту визначуваного компонента і стандартні відхилення даних коефіцієнтів по формулах:

$$\hat{a} = |2\bar{x}_2 - \bar{x}_1|,$$

$$s_a = \sqrt{\frac{4s_2^2 + s_1^2}{n}};$$

$$\hat{b} = \frac{V_2}{c_{доб} V_{доб}} (\bar{x}_2 - \bar{x}_1) + \frac{\bar{x}_3 - 2\bar{x}_2 + x_1}{c_{доб}} - 1,$$

$$s_b = \frac{1}{c_{доб}} \sqrt{\frac{\frac{V_2}{V_{доб}^2} (s_3^2 + s_2^2) + s_3^2 + 4s_2^2 + s_1^2}{n}}.$$

Показник правильності вимірювань в даному піддіапазоні розраховується по формулі:

$$\Delta_c(c) = \hat{a} + \hat{b}c + 2\sqrt{s_a^2 + c^2 s_b^2}.$$

Використовуючи t -критерій, оцінюють значність відмінності отриманих коефіцієнтів від нуля. Якщо відношення $\hat{a}/s_a < t$ ($f = 2n - 2$) і $\hat{b}/s_b < t$ ($f = 3n - 3$), то коефіцієнти $\hat{a}$ і $\hat{b}$ незначно відрізняються від нуля і можуть бути виключені з розрахунку показника правильності і формула (4.21) спрощується:

$$\Delta_c(c) = 2\sqrt{s_a^2 + c^2 s_b^2}.$$

Приклад 5. Методом інверсійної вольтамперометрії встановлено, що вміст іонів свинцю в пробі природної води знаходиться в діапазоні 2-4 мкг/л. Розрахувати показник правильності методики.

Для оцінки показника правильності вимірювань використовували пробу води із вмістом іонів свинцю, близьким до 4 мкг/л. Провели 10 паралельних вимірювань, використовуючи розбавлення і стандартний розчин з $c_{доб} = 6$ мкг/л. Отримані результати зведені в таблицю 7.

Розраховуємо коефіцієнти $\hat{a}$ і $\hat{b}$ та їх середньоквадратичне відхилення:

$$\hat{a} = 0,001, s_a = 0,0408, \hat{b} = 0,0198, s_b = 0,0087.$$

Проводимо перевірку значності отриманих коефіцієнтів:

$$\hat{a}/s_a = 0,024 < t(18) = 2,10;$$

$$\hat{b}/s_b = 2,8 < t(27) = 2,05.$$

Таблиця 7 – Результати вимірювання вмісту іонів свинцю

№ вимірювання	Проби		
	1	2	3
1	3,9655	1,9282	4,0038
2	4,0417	1,9732	4,0199
3	4,0602	2,0163	4,0482
4	4,0668	2,0289	4,0542
5	4,0735	2,0595	4,0650
6	4,0880	2,0706	4,0761
7	4,1346	2,0745	4,0792
8	4,1408	2,0879	4,1077
9	4,1439	2,0908	4,1804
10	4,1530	2,1092	4,1844
$\bar{x}_{cp}$	4,0868	2,0439	4,0819
s^2	$3,431 \cdot 10^{-3}$	$3,296 \cdot 10^{-3}$	$3,672 \cdot 10^{-3}$

Отже, коефіцієнт $\hat{a}$ незначно відрізняється від нуля і його можна не враховувати в розрахунках, а коефіцієнт $\hat{b}$ значно відрізняється від нуля. Отже, показник правильності розраховуватиметься по рівнянню:

$$\Delta_c(c) = 0,0198c + 2\sqrt{0,00166 + c^2 0,0000757}.$$

Для концентрації 4 мкг/л показник правильності склав 0,187 мкг/л.

Оцінка загального показника точності вимірювань визначуваної величини

Загальний показник точності оцінюється порівнянням значень показників прецизійності і правильності. Якщо відношення показника правильності до показника прецизійності менше 0,8, то можна вважати, що внесок систематичної складової похибки в загальну помилку вимірювання визначуваної величини незначний в порівнянні з внеском випадкової складової. Загальний показник точності вимірювань приймають рівним подвоєному показнику прецизійності, що відповідає величині довірчого інтервалу для довірчої вірогідності $P = 0,95$:

$$\Delta = 2\sigma.$$

Якщо відношення показника правильності до показника відтворення більше 8, то внесок випадкової складової похибки вимірювання незначний в порівнянні з внеском систематичної похибки, і показник точності приймають рівним показнику правильності:

$$\Delta = \Delta_c.$$

Таблиця 8 – Порівняння показників прецизійності $\sigma(c)$ і правильності $\Delta_c(c)$

Вміст загального заліза c , мг/л	$\sigma(c)$ мг/л	$\Delta_c(c)$ мг/л	$\frac{\Delta_c(c)}{\sigma(c)}$
0,10	0,0107	0,0055	0,514
0,20	0,0120	0,0061	0,508
0,30	0,0133	0,0064	0,481
0,40	0,0146	0,0069	0,473
0,50	0,0159	0,0074	0,465
0,60	0,0172	0,0078	0,453
0,70	0,0185	0,0083	0,449
0,80	0,0198	0,0087	0,439
0,90	0,0210	0,0091	0,433
1,00	0,0224	0,0094	0,420

Якщо ж значення відношення знаходиться в межах $0,8 \leq \Delta_c / \sigma \leq 8$, то необхідно враховувати внесок обох складових похибки. Розрахунок загального показника точності вимірювань проводять по формулі:

$$\Delta = \frac{\Delta_c + 2\sigma}{\Delta_c / 1,9 + \sigma} \sqrt{\frac{\Delta_c^2}{3,6} + \sigma^2}.$$

Приклад 6. Оцінити загальний показник точності визначення вмісту іонів міді в пробах природних вод фотометричним методом, використовуючи дані прикладу 1.

Результати розрахунків показників прецизійності і правильності приведені в таблиці 8.

Оскільки для всього діапазону вмісту іонів міді, що вимірюється, відношення показника правильності до показника прецизійності менше 0,8, то показник точності вимірювань прирівнюють до подвоєної величини цього показника по формулі:

$$\Delta = 2\sigma = 2(0,013c + 0,0094) = 0,026c + 0,0188.$$

8 ВИПАДКОВІ ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ ПОХИБКИ АНАЛІТИЧНИХ МЕТОДІВ

Випадкові похибки гравіметричного і титриметричного методів

Можливість застосування гравіметричного аналізу оснований на тому, що гравіметрична форма повинна бути з'єднанням певного складу, тобто мати певну молекулярну масу. Кількість визначуваного компонента можна знайти, використовуючи стехіометричну пропорцію і помножуючи масу гравіметричної форми на гравіметричний чинник F . Масову частку визначуваного компонента розраховують по формулі:

$$a = \frac{(M - M_0) \cdot F}{P - P_0} = \frac{m \cdot F}{p},$$

де M і M_0 - маси тигля з осадом і без нього, г;

P і P_0 - маси лодочки для зважування з навіскою і без неї, г.

Якщо нехтувати похибкою гравіметричного чинника, то вибіркові дисперсії випадкових похибок $s_m^2 = s_p^2 = 2s_e^2$ (згідно з правилом додавання випадкових похибок і враховуючи подвійне зважування: $s_m^2 = s_M^2 + s_{M_0}^2 = 2s_e^2$). Для аналітичних терезів 2-го класу точності похибка зважування $s_e = 0,0002$ г.

Дисперсію масової частки визначуваного компонента можна представити як суму дисперсій некорельованих змінних m і p :

$$s_a^2 = \left(\frac{da}{dm} \right)^2 s_m^2 + \left(\frac{da}{dp} \right)^2 s_p^2;$$

$$s_a^2 = \frac{F^2}{p^2} s_m^2 + \frac{F^2 \cdot m^2}{p^2} s_p^2 = 2s_e^2 \cdot F^2 \cdot \frac{p^2 + m^2}{p^4};$$

$$s_a = \frac{\sqrt{2} \cdot s_e \cdot F}{p^2} \sqrt{p^2 + m^2}.$$

Очевидно, що абсолютна похибка гравіметричного визначення s_a залежить від значення гравіметричного чинника: чим більше F , тим вище абсолютна похибка. Проте на величину відносної похибки визначення гравіметричний чинник впливає тільки побічно, оскільки у вираз для розрахунку відносної похибки не входить:

$$\frac{s_a}{a} = \sqrt{2} \cdot s_e \sqrt{\frac{p^2 + m^2}{m^2 \cdot p^2}} = \frac{\sqrt{2} \cdot s_e}{m \cdot p} \sqrt{p^2 + m^2}.$$

Той же результат виходить, якщо виходити з наступного виразу для відносної похибки визначення:

$$\frac{s_a}{a} = \sqrt{\left(\frac{s_m}{m} \right)^2 + \left(\frac{s_p}{p} \right)^2}.$$

Непрямий і не дуже значний вплив гравіметричного чинника полягає у визначенні оптимального початкового навіски, оскільки маса гравіметричної форми не повинна значно перевищувати 200 мг.

Непрямий вплив гравіметричного чинника на відносну похибку гравіметричного визначення можна спостерігати на прикладі визначення алюмінію (наприклад, при вмісті 5 %) в сплаві у вигляді: а) оксихінолінату алюмінію ($F = 0,05873$) в цьому випадку навіски сплаву повинно складати 0,2349 г, щоб маса гравіметричної форми склала 0,2000 г; б) полуторного оксиду алюмінію ($F = 0,5293$), навіски сплаву повинно складати 2,1172 г.

Відносна похибка гравіметричного визначення у випадку а) $\pm 0,0019$ (0,19 %) і б) $+0,0014$ (0,14 %).

Якщо треба виконати гравіметричне визначення при дефіциті аналізованої речовини, аналітик вимушений брати невелике навіски. В цьому випадку маса гравіметричної форми буде значно нижче оптимальної особливо при великому гравіметричному чиннику, що значно збільшить відносну похибку визначення.

Наприклад, є проба масою 0,2000 г, в якій треба гравіметричним методом визначити вміст алюмінію (припустимо, ті ж 5 %).

1) При визначенні металу у вигляді оксихінолітату алюмінію маса гравіметричної форми складе 0,1703 г, а відносна похибка визначення $s_a/a = 0,0022$ (0,22 %).

2) При визначенні металу у вигляді полуторного оксиду алюмінію маса гравіметричної форми складе 0,0189 г, а відносна похибка визначення $s_a/a = 0,0150$ (1,5%).

Очевидно, що оксихінолітатний спосіб гравіметричного визначення алюмінію в цій ситуації кращий.

Таким чином, при визначенні основних компонентів звичайними гравіметричними методами похибка визначення порядку 0,1 %. Якщо виконати декілька (звичайно 2-3) паралельних визначень, то випадкову похибку можна зменшити.

При електрогравіметричному визначенні металів в елементному вигляді у формулі для розрахунку s_a відсутній гравіметричний чинник, а формули для розрахунку відносної похибки співпадають. Цей різновид гравіметричного методу відрізняється високою селективністю і малою похибкою визначення 0,1-0,2 %.

В титриметричному аналізі кількість визначуваної речовини розраховують за об'ємом розчину реагенту відомої концентрації - титранту. За характеристику концентрації розчину титранту можна вибрати його молярність (нормальність), титр або титр по визначуваній речовині.

Титр по визначуваній речовині можна встановити методом окремих навішувань або піпетування. При використуванні методу окремих навішувань в прямому титруванні масову частку визначуваної речовини а в навішуванні р можна розрахувати по рівнянню:

$$a = \frac{T_{os} V_T}{p} = \frac{m}{p V_0} V_T,$$

де m - маса навіски визначуваної речовини (якщо вона ж може бути використана як первинний стандарт), на титрування якої витрачається об'єм титранту V_0 ;

V_1 - об'єм титранту при прямому титруванні речовини;

T_{os} - титр по визначуваній речовині.

Випадкова відносна похибка визначення у відповідності з правилом додавання похибок розраховується за рівнянням:

$$\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 = \left(\frac{s_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{s_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{s_{V_0}}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{s_{V_T}}{V_T}\right)^2,$$

де $s_m^2 = s_p^2 = 2s_e^2$ (подвійне зважування при взятті навішувань),

$s_e = 0,0002$ г,

$s_{V_0} = s_{V_T} = 0,03$ мл (якщо використовувати при титруванні визначуваної речовини і установки титру по визначуваній речовині бюретку місткістю 25

мл). Якщо взяти для прикладу певні значення $m = 0,1000$ г, $p = 1,0000$ г, $V_0 = V_m = 20,0$ мл, то відносна похибка визначення складе:

$$\frac{s_a}{a} = \sqrt{\frac{2 \cdot 0,0002^2}{0,1000^2} + \frac{2 \cdot 0,0002^2}{1,0000^2} + \frac{2 \cdot 0,03^2}{20,0^2}} =$$

$$= \sqrt{8,00 \cdot 10^{-6} + 8,00 \cdot 10^{-8} + 4,50 \cdot 10^{-6}} = \pm 0,0035.$$

Очевидно, що найбільший внесок у відносну похибку вносить використання бюретки (або піпетки в методі піпетування), а також маса навішувань, якщо вона мала. Звідси зрозуміла перспективність використання як первинні стандарти з'єднань з високою молярною масою еквівалента: при збільшенні в 2 рази маси навіски стандарту відносна похибка титриметричного визначення зменшиться до 0,25 %.

Концентрацію титранту можна встановити методом піпетування, титруючи первинний стандарт:

$$c_T = (c_{cm} \cdot V_{cm}) / V_m.$$

Розглянемо випадок, коли первинним стандартом є $0,1000M$ $1/2Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, хай його навіски $4,7675$ г розчиняють в мірній колбі на 250 мл, відбирають аліквотний об'єм $20,0$ мл і титрують робочим розчином соляної кислоти ($25,0$ мл) з індикатором метиловим оранжевим. Відносна похибка визначення концентрації кислоти складе:

$$\frac{s_c}{c} = \sqrt{2 \left(\frac{0,0002}{4,7675} \right)^2 + \left(\frac{0,11}{250} \right)^2 + \left(\frac{0,03}{25,0} \right)^2 + \left(\frac{0,02}{20,0} \right)^2} =$$

$$= \sqrt{3,52 \cdot 10^{-9} + 1,94 \cdot 10^{-7} + 1,44 \cdot 10^{-6} + 1,00 \cdot 10^{-6}} = 1,62 \cdot 10^{-3} \text{ (0,16 \%)}.$$

Найбільший внесок в похибку визначення концентрації титранту вносять похибки відмірювання об'єму аліквоти стандарту мірною піпеткою і об'єму титранту по бюретці.

Тепер припустимо, що кислотно-основним титруванням з індикатором метиловим оранжевим визначають масову частку карбонату натрію в навішуванні зразка p ($0,5000$ г):

$$a = (c_T \cdot V_T \cdot 52,99) / (p \cdot 1000),$$

де V_T - об'єм кислоти, що пішов на титрування ($25,0$ мл);

$52,99$ - молярна маса еквівалента карбонату натрію при титруванні у присутності метилового оранжевого. Нехтуючи похибкою в оцінці молярної маси еквівалента карбонату натрію розраховуємо випадкову відносну похибку визначення масової частки:

$$\frac{s_a}{a} = \sqrt{\left(1,62 \cdot 10^{-3}\right)^2 + \frac{0,03^2}{25,0^2} + 2 \frac{0,0002^2}{0,5000^2}} =$$

$$= \sqrt{2,62 \cdot 10^{-6} + 1,44 \cdot 10^{-6} + 3,20 \cdot 10^{-7}} = 2,09 \cdot 10^{-3} \text{ (0,21 \%)}.$$

На додаток до похибок вимірювань, що являються випадковими, при виконанні титриметричних визначень є джерелами систематичних (наприклад, індикаторних) похибок.

Зіставлення випадкових і систематичних (індикаторних) похибок в титриметричному аналізі

Всяка систематична індикаторна похибка проявляється на фоні випадкових похибок аналізу, пов'язаних з титриметричними операціями: вимірюванням об'ємів і зважуванням (внесок випадкової похибки операції зважування звичайно малозначущий). Співвідношення між систематичною і випадковою похибками може бути різним. При дуже малій індикаторній похибці нею можна нехтувати, як у разі титрування заліза (II) дихроматом (приклад 1). При титруванні карбонату натрію до гідрокарбонату соляною кислотою (наприклад, при сумісному визначенні NaOH і Na₂CO₃ або Na₂CO₃ і NaHCO₃) з фенолфталеїном індикаторна похибка (-4,3 %) на порядок вище за випадкову похибку титриметричного визначення і повинна бути усунена. Усунути систематичну індикаторну похибку титрування в даному випадку можна встановивши концентрацію робочого розчину HCl за первинним стандартом - карбонату натрію титруванням його до гідрокарбонату з тим же індикатором (приклад 2).

Приклад 1. Титрують розчин визначуваної речовини – залоза (II) розчином первинного стандарту (дихромату калію):

$$c_0 = \frac{c_T V_T}{V_0},$$

де c_0 , V_0 і c_m , V_m - відповідно концентрації і об'єми розчинів заліза (II) і дихромату калію.

У свою чергу, концентрація титранту з молярною масою еквівалента M_e , приготованого по точній навісці p (г), розчиненому в об'ємі V (л), може бути представлена формулою:

$$c_T = \frac{p}{M_e V}.$$

Об'єднуючи обидві рівності, одержуємо формулу для розрахунку концентрації заліза (II):

$$c_0 = \frac{pV_T}{M_e VV_0}.$$

Відносна випадкова похибка визначення концентрації титруючої речовини за законом додавання випадкових похибок може бути представлена виразом:

$$\frac{s_{c_0}}{c_0} = \sqrt{2\left(\frac{s_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{s_{M_e}}{M_e}\right)^2 + \left(\frac{s_{V_0}}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{s_{V_T}}{V_T}\right)^2 + \left(\frac{s_V}{V}\right)^2}.$$

Другий доданок дуже малий.

Якщо первинний стандарт 0,1000М ($f = 1/6$) приготований розчиненням навіски 4,9003 г дихромату калію, зваженого з точністю до 0,0002 г, в 1000 мл ($s = \pm 0,19$ мл), а об'єми титруючої речовини і титранту відміряні відповідно піпеткою і бюреткою, - 20,0 мл ($s = \pm 0,02$ мл) і 25,0 мл ($s = \pm 0,03$ мл), то конкретний вираз для розрахунку відносної випадкової похибки титрування має вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{s_{c_0}}{c_0} &= \sqrt{2\left(\frac{0,0002}{4,9003}\right)^2 + \left(\frac{0,19}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{25,0}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{20,0}\right)^2} = \\ &= \sqrt{8,3 \cdot 10^{-8} + 1,4 \cdot 10^{-6} + 1,0 \cdot 10^{-6} + 3,6 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ (0,16 \%)} \end{aligned}$$

Очевидно, що найзначніший внесок в похибку вносить відмірювання об'єму титранту по бюретці, особливо якщо об'єм титранту малий (наприклад, якщо $V_m=5$ мл, похибка зростає до $\pm 0,6$ %).

Випадкова похибка одиничного титрування ($\pm 0,2$ %) набагато вище, ніж систематична індикаторна похибка ($- 0,004$ %) при титруванні з дифеніламіном заліза (II) дихроматом калію в 1М НСl, в розчині, що містить 0,25М H_3PO_4 і саме вона характеризуватиме похибку визначення. Останню можна зменшити, виконавши декілька паралельних визначень.

Приклад 2. Титрують розчин карбонату натрію концентрацією c_0 і об'ємом V_0 розчином соляної кислоти концентрацією c_m і об'ємом V_m , стандартизованим по точному навішуванню первинного стандарту - Na_2CO_3 . Титрування в обох випадках проводять з індикатором фенолфталеїном до бікарбонату натрію.

Концентрація карбонату натрію розраховується по формулі:

$$c_0 = \frac{c_T V_T}{V_0}.$$

Можна окремо розрахувати відносну випадкову похибку визначення концентрації соляної кислоти, пов'язану із стандартизацією її розчину по карбонату натрію:

$$c_T = \frac{pV_c}{M_e V_T V},$$

де p - навіски стандарту Na_2CO_3 для приготування розчину об'ємом V ;

V_c - об'єм аліквотної частини розчину стандарту;

V_m - об'єм титранту. Хай $p = 5,3000$ г, $V = 1,00$ л, $V_c = 20,00$ мл, $V_m = 20,00$

мл.

$$\begin{aligned} \left(\frac{s_{c_T}}{c_T} \right)^2 &= \sqrt{2 \left(\frac{s_p}{p} \right)^2 + \left(\frac{s_{M_e}}{M_e} \right)^2 + \left(\frac{s_{V_c}}{V_c} \right)^2 + \left(\frac{s_{V_T}}{V_T} \right)^2 + \left(\frac{s_V}{V} \right)^2} = \\ &= \sqrt{2 \left(\frac{0,0002}{5,3000} \right)^2 + \left(\frac{0,19}{1000} \right)^2 + \left(\frac{0,03}{20,0} \right)^2 + \left(\frac{0,02}{20,0} \right)^2} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ (0,18 \%)} \end{aligned}$$

Другим доданком $(s_{M_e} / M_e)^2$ нехтуємо.

Тепер розрахуємо відносну похибку визначення концентрації титруючої речовини - карбонату натрію:

$$\frac{s_{c_0}}{c_0} = \sqrt{2 \left(\frac{s_{cm}}{c_{cm}} \right)^2 + \left(\frac{s_{V_0}}{V_0} \right)^2 + \left(\frac{s_{V_T}}{V_T} \right)^2} = \sqrt{(1,81 \cdot 10^{-3})^2 + \left(\frac{0,02}{20,0} \right)^2 + \left(\frac{0,03}{20,0} \right)^2} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ (0,26 \%)}.$$

Залишається розрахувати індикаторну похибку титрування карбонату до бікарбонату з фенолфталеїном, і зіставити її з випадковою похибкою титриметричного визначення:

$$\Delta = \frac{1}{1 + 10^{(pT - pK_1)} + 10^{(2pT - pK_1 - pK_2)}} - \frac{1}{1 + 10^{(-pT + pK_2)} + 10^{(-2pT + pK_1 + pK_2)}};$$

$$\Delta = 0,00213 - 0,0456 = -0,043 \text{ (-4,3 \%)},$$

$$pK_1 = 6,35; \quad pK_2 = 10,32; \quad pT = 9,0.$$

Очевидно, що така велика індикаторна похибка повинна бути усунена вищезгаданим способом.

Випадкові інструментальні похибки деяких оптичних методів аналізу

Молекулярна спектроскопія. Спектрофотометрія

В спектрофотометрії величина, що вимірюється, - концентрація визначуваної речовини, аналітичний сигнал - оптична густина розчину. Перша - побічно визначувана величина, друга - результат прямого вимірювання. Зв'язок між ними встановлює основний закон світлопоглинання - з'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера: $A = \varepsilon \cdot c \cdot l$ (ε - молярний коефіцієнт світлопоглинання, $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; c - концентрація поглинаючої речовини, M ; l - товщина поглинаючого шару, cm). Оптична густина розчину $A = \lg(I_0 / I)$ (де I_0 і I - відповідно інтенсивності падаючого і пройшовшого через кювету світлового потоку) може бути виражена через пропускання розчину T : $A = -\lg T$. Диференціюючи цей вираз знаходимо абсолютну похибку вимірювання оптичної густини s_A :

$$\frac{dA}{dT} = -\frac{1}{T \ln 10},$$

$$s_A = \frac{0,434 s_T}{T},$$

де s_m - інструментальна похибка вимірювання пропускання. Використовуючи отриманий вираз, відносну похибку визначення концентрації речовини (коефіцієнт варіації) представляємо у вигляді:

$$\frac{s_A}{A} = \frac{s_c}{c} = \frac{0,434 s_T}{T \lg T} = \frac{0,434 s_T}{10^{-A} A}.$$

Відносна похибка спектрофотометричних вимірювань залежить від величини оптичної густини розчину, що вимірюється, і для різних областей оптичної густини буде різною. Область як найменшої відносної похибки вимірювання можна розрахувати, прирівнявши нулю похідну $(dA/A)'_A$,

$$\frac{0,434 s_T 10^A (A \ln 10 - 1)}{A^2} = 0 \Rightarrow A_{opt} = \frac{1}{2,30} = 0,434,$$

$$T_{opt} = 10^{-A_{opt}} = 0,368 \text{ (36,8 \%)}.$$

Відносна похибка вимірювання оптичної густини (або концентрації речовини) при A_{opt} :

$$\frac{s_A}{A} = \frac{s_c}{c} = \frac{0,434 s_T}{10^{-A} A} = \frac{0,434 \cdot 0,005}{0,434 \cdot 0,368} = 0,0136 \text{ (1,36 \%)}.$$

Розрахунок виконаний для інструментальної похибки вимірювання пропускання $s_m = 0,005$.

Оптимальна область вимірювання оптичної густини A ($0,434 \pm 0,200$) відповідає випадковій відносній похибці вимірювання від 1,59 % ($A = 0,234$) до 1,47 % ($A = 0,634$).

Діапазон значень A , при якому можливо визначення концентрації з похибкою, що не перевищує подвоєного значення мінімальної похибки (2,72 %), складає $0,100 \leq A \leq 1,16$. При цьому у всьому інтервалі оптичної густини повинен виконуватися основний закон світлопоглинання, тобто $s_A/A = s_c/c$, також повинна залишатися постійною похибка вимірювання пропускання s_m .

В спектрофотометрії для визначення концентрації речовини звичайно використовують метод градуювальної прямої:

$$y = a + bx.$$

Значення параметрів прямої a і b підбирають так, щоб сума квадратів відхилень Q була мінімальною:

$$Q = \sum [y - (a + bx)]^2.$$

При Q_{min} похідні dQ/da і dQ/db рівні нулю:

$$\begin{cases} \frac{dQ}{da} = -2 \sum y + 2ma + 2b \sum x = 0, \\ \frac{dQ}{db} = -2 \sum xy - 2a \sum x + 2b \sum x^2 = 0, \end{cases}$$

де m - число точок градуювальної залежності.

Введемо нові змінні $x' = x - \bar{x}$, $y' = y - \bar{y}$, де $\bar{x} = \sum x/m$, $\bar{y} = \sum y/m$ і виразимо рівняння градуювальної прямої у вигляді $y' = a' + b'x'$. Параметри цієї залежності також можна розглядати, вирішуючи систему, підставивши замість x і y відповідно x' і y' . Оскільки $\sum x' = \sum y' = 0$ та $a' = 0$. Крім того можна показати що:

$$b' = b = \frac{\sum x'y'}{\sum (x')^2} = \frac{m \sum xy - \sum x \sum y}{m \sum x^2 - (\sum x)^2}.$$

Рівняння градуювальної залежності можна записати як:

$$y = b(x - \bar{x}) + \bar{y}.$$

Для оцінки точності параметрів рівняння регресії зручно використовувати суму Q_{min} :

$$Q_{\min} = \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2 - b^2 \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2,$$

тоді дисперсія величини, що вимірюється, s_y :

$$s_y^2 = \frac{Q_{\min}}{m-2}.$$

З цієї рівності за законом розповсюдження похибок можна розрахувати дисперсію параметра b :

$$s_b^2 = \frac{s_y^2}{\sum (x - \bar{x})^2}.$$

Другим параметром рівняння є $\bar{y}$. Його дисперсія:

$$s_{\bar{y}}^2 = \frac{s_y^2}{m}.$$

Для оцінки дисперсії невідомої концентрації x , що обраховується з градуовальної залежності, перепишемо останню у вигляді:

$$x = \frac{y - \bar{y}}{b} + \bar{x}$$

і застосуємо до неї закон розповсюдження похибок.
Отримаємо:

$$s_x^2 = \frac{s_y^2}{b^2} + \frac{s_{\bar{y}}^2}{b^2} + \left[\frac{(y - \bar{y})}{b^2} \right]^2 s_b^2 = \frac{s_y^2}{b^2} + \frac{s_y^2}{mb^2} + \left[\frac{(y - \bar{y})}{b^2} \right]^2 s_b^2.$$

Якщо величина x знайдена як середнє з n паралельних вимірювань y , то в першому доданку замість s_y^2 треба використовувати s_y^2/n .

$$s_x^2 = \frac{1}{b^2} \left[\frac{s_y^2}{n} + \frac{s_y^2}{m} + \frac{(y - \bar{y})}{b^2} s_b^2 \right].$$

Конкретний вираз для дисперсії s_c^2 спектрофотометричних вимірювань можна представити рівнянням:

$$s_c^2 = \frac{1}{b^2} \left[\frac{0,434^2 s_T^2}{10^{-2A} n} + \frac{0,434^2 s_T^2}{10^{-2\bar{A}} m} + \frac{(A - \bar{A})^2}{b^2} \cdot s_b^2 \right],$$

де A - результат вимірювання;

$\bar{A}$ - середнє із змїряних (в ходї градуювання) значень оптичної густини;

s_T^2 - дисперсія вимірювання пропускання;

s_b^2 - дисперсія коефіцієнта лінійної регресії градуювального графіка.

Очевидно, що загальна похибка спектрофотометричного методу визначається випадковими похибками градуювання (другий доданок) і вимірювань оптичної густини конкретного зразка (перший доданок). Крім того на неї впливає як чутливість методу (коефіцієнт b), так і відносна величина його середньоквадратичної похибки $(s_b/b)^2$. Точний результат можливий, якщо величина s_m мала (використовування оптичних приладів високого класу), а чутливість b велика. Крім того, оптична густина зразка повинна знаходитися в середині інтервалу вимірювань.

Спектроскопія дифузного віддзеркалення

В методі спектроскопії дифузного віддзеркалення виміряють величину R (дифузне віддзеркалення), рівну відношенню інтенсивності відображеного твердим зразком світла (I) до інтенсивності падаючого на зразок світла (I_0):

$$R = \frac{I}{I_0}.$$

При деякому допущенні (для нескінченно товстого шару мілкодисперсних слабо поглинаючих частинок) ця величина пов'язана з концентрацією забарвленої речовини таким чином:

$$F = \frac{(1-R)^2}{2R} = 2,3 \frac{\varepsilon c}{s},$$

де ε - молярний коефіцієнт поглинання забарвленого речовини;

c - концентрація забарвленої речовини;

s - коефіцієнт розсіяння світла;

F - функція Кубелки-Мунка.

Функція Кубелки-Мунка лінійно пов'язана з концентрацією забарвленої речовини (твердження справедливе лише для товстого шару мілкодисперсних слабо поглинаючих зразків). Залежність функції F від довжини хвилі співпадає із спектром поглинання сорбату в розчині за умови, що s не залежить від довжини хвилі. На величину дифузного віддзеркалення впливає ряд чинників, таких як нормальне (дзеркальне) віддзеркалення, розмір частинок зразка і його вогкість. Із зменшенням розміру частинок зменшується коефіцієнт розсіяння

світла s і F збільшується. З цієї ж причини збільшується дифузне віддзеркалення сухих зразків в порівнянні з вологими.

Оскільки F лінійно пов'язана з концентрацією, то відносна похибка визначення концентрації рівна відносній похибці F :

$$\frac{dc}{c} = \frac{dF}{F}.$$

Величину dF/F можна отримати, продиференціювавши функцію F по незалежній змінній R :

$$\frac{dF}{dR} = \frac{d\left(\frac{1-2R+R^2}{2R}\right)}{dR} = \frac{R^2-1}{2R^2};$$

$$dF = \frac{R^2-1}{2R^2} dR,$$

$$\frac{dc}{c} = \frac{dF}{F} = \frac{(R+1)}{(1-R)R} dR.$$

Область як найменшої відносної похибки визначення концентрації методом дифузного віддзеркалення можна розрахувати, прирівнявши нулю величину $(dc/c)'_R$.

$$\frac{d\left(\frac{R+1}{(1-R)R}\right)}{dR} = 0 \Rightarrow R^2 + 2R - 1 = 0,$$

$$R = 0,414.$$

Діапазон значень R , при якому s_c/c не перевищує подвоєного значення мінімальної похибки (5,8 %), рівний 0,106-0,808. Якщо прийняти $s_R=0,01$ то мінімальна похибка одиничного визначення концентрації методом дифузного віддзеркалення складе:

$$2 \frac{s_c}{c} = 2 \frac{s_F}{F} = 2 \frac{R+1}{(1-R)R} s_R = 2 \frac{1,414}{0,586 \cdot 0,414} \cdot 0,01 = 0,11669 \text{ (11,7 \%)}.$$

Як і в спектрофотометрії, загальна похибка методу спектроскопії дифузного віддзеркалення включає як окрему похибку вимірювання дифузного віддзеркалення зразка, так і випадкові похибки даних градувальної прямої.

Атомно-емісійна спектроскопія (емісійний спектральний аналіз)

Основне рівняння кількісного спектрального аналізу з фотографічним методом реєстрації аналітичного сигналу – емісійного спектру - можна представити у вигляді:

$$\frac{\Delta S}{\gamma} = b \lg c + \lg a \quad \text{чи} \quad a \cdot c^b = 10^{\frac{\Delta S}{\gamma}},$$

де ΔS - різниця почорнінь гомологічних пар ліній;

c - концентрація елемента;

γ - чинник контрастності фотопластини;

b, a – параметри рівняння. Виразимо концентрацію елемента c як функцію від ΔS і γ :

$$c = \frac{10^{\frac{\Delta S}{\gamma b}}}{a^{\frac{1}{b}}} = f(\Delta S, \gamma).$$

Дисперсію розрахованого значення концентрації c можна представити як суму дисперсій некорельованих змінних різниці почорнінь ΔS і чинника контрастності γ :

$$S_c^2 = \left(\frac{df}{d\Delta S} \right)^2 S_{\Delta S}^2 + \left(\frac{df}{d\gamma} \right)^2 S_{\gamma}^2 = (\ln 10)^2 \left(\frac{1}{a^{\frac{1}{b}}} \right)^2 \frac{1}{\gamma^2 b^2} \left(10^{\frac{\Delta S}{\gamma b}} \right)^2 \left(S_{\Delta S}^2 + \frac{\Delta S^2}{\gamma^2} S_{\gamma}^2 \right).$$

Вираз для оцінки відносної похибки визначення концентрації елемента має вигляд:

$$\frac{S_c}{c} = \frac{2,3}{\gamma b} \sqrt{S_{\Delta S}^2 + \frac{\Delta S^2}{\gamma^2} S_{\gamma}^2}.$$

Для однієї фотопластини можна постулювати збереження постійності чинника контрастності ($\gamma = \text{const}$), тоді коефіцієнт варіації можна обчислити по рівнянню:

$$\frac{S_c}{c} = \frac{2,3}{\gamma \cdot b} \cdot S_{\Delta S} \cdot 100\%.$$

З виразу для відносного стандартного відхилення витікає, що його величина не залежить від концентрації визначального елемента.

Для підвищення точності результатів необхідно прагнути до збільшення чинника контрастності фотопластини (γ) і параметра b , а при виборі гомологічної пари ліній важливо, щоб вони були близькі як по енергіях ($\Delta\lambda$),

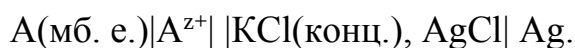
так і по інтенсивностях (ΔS). Загальна похибка методу емісійного спектрального аналізу включає ще випадкові похибки параметрів градувальної прямої.

Випадкові інструментальні похибки деяких електрохімічних методів аналізу

Методи прямої потенціометрії

Хімічні сенсори - це датчики, що дають пряму інформацію про хімічний склад оточуючого датчик середовища в неперервному режимі і з малим часом відгуку. Переважаюча частина (близько 90%) пристроїв, що відносяться до хімічних сенсорів - це електрохімічні сенсори, а серед них особливо іоноселективні електроди. Для аналітика безперечний інтерес представляє можливість безпосередньо визначати активність (концентрацію) іона в результаті вимірювання рівноважного електродного потенціалу відповідного іонселективного електроду. Такі вимірювання відносяться до області прямої потенціометрії.

Іонселективний мембранний електрод А (мб. е.), оборотний по відношенню до катіона A^{z+} , є частиною гальванічного елемента:



ЕДС гальванічного елемента з електродом, селективним до іона А із зарядом z_A , рівна:

$$E = E_{i.e.} - E_{e.c.} + E_{\partial} = \text{const} + \frac{RT}{z_A F} \ln a_A,$$

де $E_{i.e.}$, $E_{e.c.}$, E_{∂} - відповідно потенціали індикаторного електроду, електроду порівняння і рідинного з'єднання (дифузійний);

постійна const включає $E_{e.c.}$, E_{∂} і характеристику даного іонселективного електроду. Зважаючи на те що у величину const і, отже, E входить потенціал E_{∂} , постійність дифузійного потенціалу є важливою умовою отримання відтворених значень ЕДС.

На практиці перед логарифмічний коефіцієнт в рівнянні може відрізнитися від теоретичного. В загальному випадку залежність E від a можна записати як:

$$E = \text{const} + \frac{S'}{z} \ln a = \text{const} + \frac{S}{z} \lg a,$$

де $S = 2,303S'$.

Активність іона a :

$$a = 10^{\frac{(E - \text{const})z}{S}}.$$

Дисперсія цієї величини:

$$s_a^2 = \left(\frac{da}{dE} \right)^2 s_E^2,$$

Де

$$\frac{da}{dE} = \ln 10 \cdot 10^{\frac{(E - \text{const})z}{S}} \cdot \frac{z}{S},$$

а відносна похибка при оцінці активності потенціал-визначаючого іона може бути розрахований по формулі:

$$\frac{s_a}{a} = 2,3 \frac{z s_E}{S} = 39,03 z s_E \quad (\text{для } S = 0,059 \text{ В}).$$

Відносна похибка при оцінці активності іона залежить від його заряду і абсолютної похибки вимірювання потенціалу, яка в більшості випадків знаходиться в межах від $\pm 2,3$ до $\pm 5,0$ мВ. Це дає похибку у визначенні активності (концентрації) однозарядних іонів 10-20 %, при вимірюванні активності двох зарядних іонів похибка подвоюється. Проте для звичайних оцінних аналізів цього буває достатньо.

Аналіз відносних випадкових похибок в прямій потенціометрії при використуванні методу добавок (градування по двох точках з концентраціями розчинів, відмінними в 2 рази). При зміні величини абсолютної випадкової похибки вимірювання потенціалу (s_E) від $\pm 0,1$ до $\pm 2,0$ мВ величина відносної випадкової похибки вимірювання концентрації зростає від $\pm 1,6$ % до ± 32 % для однозарядних іонів і від ± 3 % до ± 63 % для двох зарядних.

Мінімальне значення відносної похибки при визначенні однозарядного іона $\pm 1,6$ % досягається тільки при використуванні високоточних прецизійних вимірювальних приладів, для яких інструментальна похибка вимірювання потенціалу $\pm 0,1$ мВ. Така точність може досягатися при застосуванні компенсаційних і цифрових вимірювальних приладів, що використовують електродні ланцюги без перенесення. рН-метри з аналоговою розтягнутою шкалою дають точність відліку $\pm 0,01$ рН або ± 1 мВ (відносна похибка ± 16 %). Ця точність спів вимірна з точністю, яку забезпечує сам вимірювальний ланцюг з перенесенням через вплив непостійності значення дифузійного потенціалу.

Таблиця 1 - Значення коефіцієнта K

C	$m=2$	$m=3$	$m=4$
1	1,10	1,12	1,12
2	1,05	1,09	1,10
3	1,02	1,05	1,06
4	1,00	1,02	1,05
5	0,98	1,00	1,01

Інструментальна (паспортна) похибка іономіра рН-121 $s_E = \pm 2,3$ мВ, похибка округлення результату при відліку по шкалі з ціною розподілу 5,0 мВ складає $\pm 2,5$ мВ. Загальна похибка приладу $s_E = K\sqrt{2,3^2 + 2,5^2} = \pm 3,4 K$ мВ.

Значення коефіцієнта K можна знайти по таблиці 1, величину K з числом складових похибок m , величин C , складових загальну інструментальну похибка приладу, і довірчу вірогідність P . Для даного випадку $K=1,10$ ($P=0,95$, $m=2$, $C=2,5/2,3=1$), $s_E = \pm 3,7$ мВ.

Для цього випадку відносна похибка вимірювання активності (концентрації) однозарядних іонів ± 14 %, двох зарядних ± 29 %.

Останні моделі вітчизняних іономірів рН-150 і рН-150М з цифровою індикацією потенціалу характеризуються інструментальною похибкою вимірювання $s_E = \pm 3$ мВ. Для цих приладів відносна похибка вимірювання активності (концентрації) однозарядних іонів ± 12 %, двох зарядних ± 23 %.

Методи кулонометричного титрування

Кулонометричні методи засновані на вимірюванні кількості електрики, необхідної для електрохімічної перетворення визначуваної речовини. Згідно закону Фарадея, кількість електрохімічний окисленої або відновленої речовини може бути розрахований по формулі:

$$m = \frac{Q \cdot M}{zF},$$

де m - маса електрохімічний перетвореної речовини, г;

M - молярна маса речовини, г/моль;

Q - кількість електрики, Кл (А·с);

z - число електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції;

F - число Фарадея, $9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль. Кулонометрія є унікальним аналітичним методом, не потребуючим в побудові градувальної залежності, тому що коефіцієнт пропорційності між сигналом (Q) і масою речовини, що вимірюється, виражений через відомі фізичні константи. Відносна величина випадкової похибки кулонометрії розраховується по рівнянню $s_m/m = s_Q/Q$, де s_Q - інструментальна похибка кулонометра. Для приладів другого класу точності $s_Q/Q = \pm 0,005$ ($\pm 0,5$ %).

Якщо нехтувати похибкою округлення результату при відліку величини струму по шкалі кулонометра, то очевидно, що відтворення кулонометричних методів висока, а випадкова відносна похибка вимірювання часто не перевищує

0,5 %, а при виконанні декількох паралельних визначень ще нижче. Можна виключити (звести до мінімуму) систематичні похибки в ході аналізу, створюючи необхідні умови кулонометричного визначення: електрохімічне перетворення повинне відбуватися в умовах, що забезпечують 100 %-ний вихід по струму; повинен існувати надійний спосіб встановлення кінця реакції (електрохімічної - в прямій кулонометрії і хімічної - при кулонометричному титруванні).

Метод класичної полярографії

Класична полярографія - один з вольтамперометричних методів, використовують електролітичний осередок з поляризуємим ртутним індикаторним електродом і неполяризованим електродом порівняння.

Рівняння, що зв'язує аналітичний сигнал, що вимірюється, - граничний дифузійний струм (i_d) і концентрацію деполяризатора в розчині (c), виведено Ільковичем:

$$i_d = 607zD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c,$$

де i_d - середній дифузійний струм, що протікає за час життя краплі, мкА;

z - число електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції;

D - коефіцієнт дифузії деполяризатора, см²/с;

m - швидкість витікання ртуті, мг/с;

t - період капання, с;

c - концентрація деполяризатора, ммоль/л.

В загальному вигляді рівняння Ільковича можна представити як лінійну залежність дифузійного струму від концентрації визначуваної речовини: $i_d = bc$, вважаючи постійними величини z , D , m , t . Найпростішими і зручними методами кількісного полярографічного аналізу є метод стандартів і метод градуювального графіка.

При використуванні методу градуювального графіка загальна похибка методу аналізу (s_c^2) визначається наступними похибками: градуювання (s_i^2/m) і аналізу (s_i^2/n). На неї здійснює вплив як чутливість методу (b) так і відносна величина її середньоквадратичної похибки (s_b^2/b)². Крім того, величина (сила струму, висота полярографічної хвилі), що вимірюється, повинна знаходитися в середині інтервалу вимірювань (тобто величина середнього результату аналізу $\bar{i}_A$ повинна бути близький до середини інтервалу вимірювань $\bar{i}$). Таким чином:

$$s_c^2 = \frac{1}{b^2} \left[\frac{s_i^2}{m} + \frac{s_i^2}{n} + \left(\frac{s_b}{b} \right)^2 (\bar{i}_A - \bar{i})^2 \right].$$

Точний результат можливий, якщо величина s_i (випадкова інструментальна похибка приладу) мала, а величина b велика. Величина

відносної похибка вимірювання струму для постійно струмової класичної полярографії $\pm 4\%$. При роботі в інверсійному режимі з попереднім накопиченням похибка складає $\pm 15\%$ для вітчизняних полярографів ПУ-1.

Якщо для градуувального графіка використовується не менше 10 зразків порівняння, то $1/m \ll 1/n$, а в рівнянні можна знехтувати першим доданком. Рівняння для розрахунку відносної похибки полярографічного визначення прикмет вигляд:

$$\left(\frac{s_c}{c}\right)^2 = \frac{s_i^2}{(\bar{i}_A)^2 n} + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 \frac{(\bar{i}_A - \bar{i})^2}{(\bar{i}_A)^2}.$$

9 ОЦІНКА ТОЧНОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТ ПРОТОЛІТИЧНОЇ РІВНОВАГИ І КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ (СКЛАДНИХ ФУНКЦІЙ, РЕЗУЛЬТАТІВ НЕПРЯМИХ ВИМІРЮВАНЬ)

Оцінка точності визначення констант протолітичної рівноваги потенціометром і спектрофотометричними методами

Протолітичні властивості є одними з найбільш фундаментальних властивостей електролітів. Знання констант протолітичної рівноваги необхідне як для вивчення складніших рівноважних систем (хелатоутворення, екстракції та ін.), так і в аналітичній хімії протолітів.

Найпоширенішими і зручними методами визначення констант протолітичної рівноваги є потенціометричний і спектрофотометричний. Вибір методу дослідження і планування умов експерименту, що дозволяє найбільш точно визначити величину pK_a , пов'язані з попередньою оцінкою впливу випадкової інструментальної похибки потенціометра (рН-метричного) і спектрофотометричного методів на величину константи протолітичної рівноваги. Аналіз ступеня впливу випадкової похибки дає можливість зробити висновок про достовірність експериментально знайдених значень pK_a і виявити обмеження методу.

а) Точність визначення pK_a методом потенціометра; можливості і обмеження методу.

Ступінь впливу абсолютних похибок прямих вимірювань рН розчинів на абсолютну похибку результату дотичних вимірювань залежить від виду аналітичної функції, що лежить в основі розрахунку pK_a . При титруванні потенціометра сильною основою слабкої одноосновної кислоти або заздалегідь протонованої основи розрахунок pK_a (з урахуванням рівнянь матеріального балансу частинок і електронейтральності розчину) проводять по формулі:

$$pK_a = pH + \lg \frac{(1-a)C_L - [H^+] + [OH^-]}{a \cdot C_L + [H^+] - [OH^-]},$$

де C_L - аналітична концентрація кислоти;
 a - ступінь відтитрованості.

Після диференціювання рівняння як функції pK_a від рН Гергелі і Надьпалом отриманий вираз для розрахунку абсолютного стандартного відхилення, характеризуючого похибку вимірювання pK_a :

$$s_{pK_a} = s_{pH} \left[1 + \frac{C_L ([H^+] + [OH^-])}{\{C_L(1-a) - [H^+] + [OH^-]\} \{aC_L + [H^+] - [OH^-]\}} \right],$$

де s_{pH} - стандартне відхилення, що характеризує похибку вимірювання рН.

Для планування експериментального дослідження зручно графічно представити залежність похибки вимірювання pK_a від рН розчину для різних концентрацій титрує протолітів, причому розрахунок зробити для точок напіввідтитрованості, де рН розчин або співпадає з pK_a (в інтервалі рН 5-9), або вони розрізняються не дуже значно за рахунок різниці в концентраціях водневих і гідроксильних іонів. Аналіз залежності $s_{pK_a} = f(pH)$ для різних концентрацій титруємого протоліта, дозволяє сформулювати ряд важливих висновків і рекомендацій:

1) Залежність s_{pK_a} від рН має екстремальний характер з мінімальними значеннями $s_{pK_a} = s_{pH}$ в області $4 < pK_a < 10$.

Для низько основних з'єднань ($pK_a < 2$) і слабих кислот ($pK_a > 12$) похибка визначення константи протонування велика.

3) При рН-метричному визначенні констант протолітичної рівноваги слід вибирати концентрацію протоліта в 5-10 разів більшу, ніж очікуване значення K_a для основи або K_w/K_a для кислоти (але не менше 0,001М). Якщо через погану розчинність ця умова не виконується, метод рН-метричного титрування не годиться для достовірної оцінки константи протолітичної рівноваги.

б) Точність визначення pK_a спектрофотометричним методом; можливості і обмеження методу.

При спектрофотометричному визначенні pK_a розраховують по формулі:

$$pK_a = pH + \lg \frac{A_2 - A_i}{A_i - A_1} = pH + \lg \frac{\lg T_i - \lg T_2}{\lg T_1 - \lg T_i},$$

де T_i , T_1 , T_2 - пропускання розчинів, що містять депротоновану (T_2), протоновану (T_1) форми і їх суміш (T_i).

Дисперсію розрахованого значення pK_a можна представити як суму декількох дисперсій некорельованих приватних змінних рН, T_i , T_1 , T_2 рівняння:

$$s_{pK_a}^2 = s_{pH}^2 + s_f^2 = s_{pH}^2 + s_T^2 \left\{ \left(\frac{df}{dT_2} \right)^2 + \left(\frac{df}{dT_1} \right)^2 + \left(\frac{df}{dT_i} \right)^2 \right\},$$

де s_{pH} і s_T - абсолютні інструментальні похибки визначення рН і пропускання розчинів;

символом f позначена величина:

$$f = \lg \frac{\lg T_i - \lg T_2}{\lg T_1 - \lg T_i}.$$

Після диференціювання, перетворень і заміни T на 10^{-A} одержуємо вираз для s_f^2 :

$$s_f^2 = \frac{s_T^2}{(\ln 10)^4} \left(\frac{10^{2A_1} (A_2 - A_i)^2 + 10^{2A_2} (A_2 - A_1)^2}{(A_2 - A_i)^2 (A_i - A_1)^2} \right).$$

Внесок в похибку визначення pKa похибки в значенні рН при використуванні буферних розчинів незначний. Якщо рН розчинів контролюють рН-метрично, то збільшується похибка визначення pKa за рахунок інструментальної похибки звичайно рівної, $\pm 0,04$ од. рН. Вплив останньої особливо позначається в області малих значень s_{pKa} . Проте при $(A_{max} - A_{min}) > 0,2$ як спектрофотометрична складова s_f , так і сумарне значення s_{pKa} не перевищують 0,1 незалежно від величини pKa , якщо проводити вимірювання A_i в оптимальному інтервалі значень.

10 РЕГРЕСІЙНИЙ АНАЛІЗ

Опис застосування статистичних методів в практиці хімічних досліджень був би неповним без достатньо детального розгляду такої задачі, що часто зустрічається, як визначення функціонального взаємозв'язку між експериментальними величинами. Як правило, представляє інтерес вивчення впливу, який надають деякі умови проведення експерименту (чинники, які позначимо через $x_1, x_2, \dots, x_k$) на результат вимірювання деякої фізичної величини (y). Відрекомендувавши його у вигляді функціональної залежності (рівняння регресії):

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

можна потім вирішувати різні поставлені перед дослідником конкретні задачі, наприклад, оцінювати значення y при заданому значенні чинників без проведення експериментів або, навпаки, оцінювати можливе значення чинників при заданому y , оцінювати відповідність вибраної залежності експериментальним даним, розраховувати значення фізичних констант і т.д.

Сформулюємо задачу регресійного аналізу в загальному вигляді. Хай є k незалежних змінних (чинників $x_1, x_2, \dots, x_k$, які складають умови проведення експерименту, і залежна змінна y (яку ще називають *функцією відгуку*, або *цільовою функцією*), значення якої є результатом проведення вимірювань в

заданих умовах. Умови і результати проведення N дослідів можна представити у вигляді таблиці 1.

Останній стовпчик є статистично опрацьовані вибіркові середні результатів проведення паралельних спостережень для кожного поєднання значень незалежних змінних у відповідному рядку таблиці.

Для довільної математичної моделі вигляду:

$$y^{poz} = f(x_1, x_2, \dots, x_k, b_0, b_1, \dots, b_l)$$

необхідно підібрати такі значення постійних числових параметрів (коефіцієнтів регресії) $b_0, b_1, \dots, b_l$, щоб експериментально зміряні і розраховані по рівнянню значення цільової функції для кожного рядка таблиці 1 відрізнялись в найменшій мірі.

Таблиця 1 – Експериментальні дані

№ досліду	x_1	x_2	...	x_k	$y^{експ}$
1	x_{11}	x_{21}	...	x_{k1}	y_1
2	x_{12}	x_{22}	...	x_{k2}	y_2
...	...	...	...	...	...
N	x_{1N}	x_{2N}	...	x_{kN}	y_N

Наприклад, при побудові калібрувальних графіків залежність аналітичного сигналу від концентрації має лінійний характер, тобто функція $y=f(x)$ описується лінійною математичною моделлю вигляду:

$$y = b_0 + b_1 x \text{ або } y = b_1 x,$$

де b_0 і b_1 - числові параметри математичної моделі, які необхідно визначити;

x - незалежна,

y - залежна змінна.

Одним з самих розроблених і часто використовуваних алгоритмів регресійного аналізу є метод найменших квадратів (МНК). В рамках цього підходу параметри математичної моделі $b_0, b_1, \dots, b_l$ обчислюються виходячи з вимоги мінімальності суми квадратів відхилень (незв'язаності) експериментально певного і розрахованого по математичній моделі значення функції:

$$Q = \sum_{i=1}^N (y_i^{експ} - y_i^{poz})^2 = \min ,$$

де підсумовування проводиться по всіх N експериментальних точках;

$y_i^{експ}$ - зміряні в i -му досліді значення залежної змінної;

y_i^{poz} - розраховане по математичній моделі при підстановці умов проведення i -го експерименту значення функції:

$$y_i^{poz} = f(x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ki}, b_0, b_1, \dots, b_l).$$

Регресійний аналіз за допомогою МНК можливий при виконанні наступних необхідних умов:

- 1) $y_i^{експ}$ є випадкові, нормально розподілені величини;
- 2) незалежні змінні є величини невинпадкові або, в крайньому випадку, дисперсія незалежних змінних значно мала в порівнянні з дисперсією залежної змінної;
- 3) дисперсії значень залежної змінної для різних умов повинні бути однорідними.

Якщо підставити вираз для математичної моделі в загальному вигляді у формулу, то отримаємо:

$$Q(b_0, b_1, \dots, b_l) = \sum_{i=1}^N (y_i^{експ} - f(x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ki}, b_0, b_1, \dots, b_l))^2 = \min.$$

Таким чином, Q є функція $(l + 1)$ змінних $b_0, b_1, \dots, b_l$, і умовою її екстремуму є рівність нулю частинних похідних по параметрах математичної моделі, тобто значення параметрів можна визначити з системи рівнянь вигляду:

$$\begin{cases} \frac{dQ}{db_0} = 0 \\ \frac{dQ}{db_1} = 0 \\ \dots \\ \frac{dQ}{db_l} = 0 \end{cases}$$

Всі можливі математичні моделі можна розбити на дві групи: лінійні по відношенню до визначуваних параметрів і нелінійні. Загальний вид математичних моделей, що приводяться до першого вигляду, наступний:

$$y = b_0 \cdot f_0 + b_1 \cdot f_1 + b_2 \cdot f_2 + \dots + b_l \cdot f_l = \sum_{j=0}^l b_j \cdot f_j,$$

де l - кількість визначуваних параметрів;

b_j - параметри математичної моделі;

f_j - довільні функції незалежних змінних, що не включають визначувані коефіцієнти (відмітимо, що при цьому залежність від чинників може і не бути лінійною):

$$f_j = f_j(x_1, x_2, \dots, x_k).$$

В якості ілюстрації можна привести такі моделі:

$y = a + bx$ - лінійна модель, де $b_0 = a$, $f_0 = 1$ і $b_1 = b$, $f_1 = x$;

$y = a + bx + cx^2$ - параболічна (залежність y від x в цьому випадку нелінійна), де $b_0 = a$, $f_0 = 1$; $b_1 = b$, $f_1 = x$; $b_2 = c$, $f_2 = x^2$;

$y = a + bx_1 + cx_2 + dx_1x_2$, де $b_0 = a$, $f_0 = 1$; $b_1 = b$, $f_1 = x$; $b_2 = c$, $f_2 = x_2$; $b_3 = d$, $f_3 = x_1x_2$ і багато інших.

Для моделей система рівнянь виявляється лінійною і може бути легко вирішеною.

Якщо ж модель ніякими перетвореннями не можна привести до лінійної форми, то система рівнянь для визначення параметрів моделі виявляється нелінійною і для її вирішення необхідно використовувати різні ітераційні процедури наприклад метод Гауса-Зейделя або Ньютона-Рафсона. В якості прикладу моделей, нелінійних по відношенню до параметрів, можна привести наступні:

$$y = A_1 \cdot e^{\sigma_1 \cdot x} + A_2 \cdot e^{\sigma_2 \cdot x}$$

$$y = a \cdot \ln(1 + b \cdot x)$$

і т.д.

Обговорення математичних алгоритмів нелінійного регресійного аналізу виходить за рамки даної книги.

Розглянемо більш детально математичні моделі, лінійні по відношенню до параметрів. Запишемо розраховане значення функції для i -го вимірювання:

$$y_i^{poz} = b_0 \cdot f_{0i} + b_1 \cdot f_{1i} + b_2 \cdot f_{2i} + \dots + b_{li} \cdot f_{li} = \sum_{j=0}^l b_j \cdot f_{ji},$$

де f_{ji} - значення j -ї функції при значеннях незалежних змінних в i -му експерименті. Після підстановки у вираз для суми квадратів незв'язності отримаємо:

$$Q = \sum_{i=1}^N \left(y_i^{ексн} - \sum_{j=0}^l b_j \cdot f_{ji} \right)^2 = \min .$$

Похідна Q по i -му числовому параметру b_u має вигляд:

$$\frac{dQ}{db_u} = \frac{d}{db_u} \left[\sum_{i=1}^N \left(y_i^{ексн} - \sum_{j=0}^l b_j \cdot f_{ji} \right)^2 \right] = \sum_{i=1}^N 2 \left(y_i^{ексн} - \sum_{j=0}^l b_j \cdot f_{ji} \right) \cdot (-f_{ui}) = 0 .$$

Після скорочення на (-2) і перегруповування одержуємо:

$$\sum_{i=1}^N y_i^{ексн} \cdot f_{ui} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^l b_j \cdot f_{ji} \cdot f_{ui} = 0$$

або

$$\sum_{j=0}^l b_j \cdot \sum_{i=1}^N f_{ji} \cdot f_{ui} = \sum_{i=1}^N y_i^{ексн} \cdot f_{ui}, u = 0, 1, \dots, l.$$

Отримані таким чином $(l + 1)$ рівняння утворюють систему лінійних рівнянь для знаходження параметрів математичної моделі. Як неважко помітити, в матричній формі вона записується у вигляді:

$$\begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 & \sum_{i=1}^N f_{1i} \cdot f_{0i} & \cdots & \sum_{i=1}^N f_{li} \cdot f_{0i} \\ \sum_{i=1}^N f_{0i} \cdot f_{1i} & \sum_{i=1}^N f_{1i}^2 & \cdots & \sum_{i=1}^N f_{li} \cdot f_{1i} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sum_{i=1}^N f_{0i} \cdot f_{li} & \cdots & \cdots & \sum_{i=1}^N f_{li}^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \cdots \\ b_l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N y_i^{ексн} \cdot f_{0i} \\ \sum_{i=1}^N y_i^{ексн} \cdot f_{1i} \\ \cdots \\ \sum_{i=1}^N y_i^{ексн} \cdot f_{li} \end{pmatrix}$$

Подальші міркування показують, що квадратну матрицю розмірності $(l + 1) \times (l + 1)$ в лівій частині рівняння, що називається *інформаційною матрицею* можна представити як добуток результату транспонування прямокутної матриці F розмірністю $N \times (l + 1)$ на себе:

$$F = \begin{pmatrix} f_{01} & f_{11} & \cdots & f_{l1} \\ f_{02} & f_{12} & \cdots & f_{l2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ f_{0N} & f_{1N} & \cdots & f_{lN} \end{pmatrix}$$

$$F^T = \begin{pmatrix} f_{01} & f_{02} & \cdots & f_{0N} \\ f_{11} & f_{12} & \cdots & f_{1N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ f_{l1} & f_{l2} & \cdots & f_{lN} \end{pmatrix}$$

Матриця F складена із значень функцій f_j при значеннях незалежних змінних, відповідних i -му експерименту.

Вектор-стовпець в правій частині рівняння є результат множення транспонованої матриці F^T на вектор-стовпець Y , складений з експериментально певних значень цільової функції:

$$\begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N y_i^{експ} \cdot f_{0i} \\ \sum_{i=1}^N y_i^{експ} \cdot f_{1i} \\ \cdots \\ \sum_{i=1}^N y_i^{експ} \cdot f_{li} \end{pmatrix} = F^T \cdot \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdots \\ y_N \end{pmatrix} = F^T \cdot Y.$$

Остаточно одержуємо матричну форму системи рівнянь у вигляді:

$$(F^T \cdot F) \cdot B = F^T \cdot Y.$$

Множачи зліва обидві частини рівності на матрицю, зворотну інформаційній, що називається матрицею дисперсій-коваріацій $(F^T \cdot F)^{-1}$, отримаємо рівняння для розрахунку вектор-стовпця параметрів математичної моделі:

$$B = (F^T \cdot F)^{-1} \cdot F^T \cdot Y.$$

Отримані загальні вирази можуть бути легко використані для виведення виразів розрахунку коефіцієнтів довільних математичних моделей, лінійних по відношенню до визначуваних параметрів.

Продемонструємо використання МНК для знаходження параметрів прямолінійної залежності. Її математична модель має вигляд:

$$y = b_0 + b_1 x.$$

Порівнюючи формули, одержуємо, що $f_0 = 1$, $f_1 = x$. Тоді для N проведених експериментів матриця F записується у вигляді:

$$F = \begin{pmatrix} 1 & x_1 \\ 1 & x_2 \\ \dots & \dots \\ 1 & x_N \end{pmatrix}$$

$$F^T = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ x_1 & x_2 & \dots & x_N \end{pmatrix}$$

$$F^T \cdot F = \begin{pmatrix} N & \sum_{i=1}^N x_i \\ \sum_{i=1}^N x_i & \sum_{i=1}^N (x_i)^2 \end{pmatrix}$$

$$F^T = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ x_1 & x_2 & \dots & x_N \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N y_i \\ \sum_{i=1}^N x_i y_i \end{pmatrix}$$

Вектор-стовпець визначуваних параметрів $B = \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \end{pmatrix}$. Матриця дисперсій-коваріацій виходить обігом інформаційної матриці:

$$(F^T \cdot F)^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2} & - \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2} \\ \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2} & \frac{N}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2} \end{pmatrix}$$

Підставимо отримані матриці в формулу і отримаємо вектор-стовпець визначуваних коефіцієнтів:

$$B = \begin{pmatrix} \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} - \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} \\ \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} \frac{N}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N y_i \\ \sum_{i=1}^N x_i y_i \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N y_i \cdot x_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} \\ \frac{N \cdot \sum_{i=1}^N y_i \cdot x_i - \sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} \end{pmatrix}$$

Верхній елемент вектор-стовпця B є вираз для b_0 , нижній – для b_1 .

Статистична обробка рівняння регресії

Для проведення статистичного аналізу розрахованого рівняння регресії необхідно мати статистичну оцінку властивостей визначуваного параметра y . Для цього необхідно проводити для кожного поєднання незалежних змінних (кожного рядка таблиці 1) паралельні вимірювання і піддавати їх статичній обробці, визначаючи вибіркові середні y , і вибіркові дисперсії s_i^2 .

Якщо ставилася однакова кількість з m паралельних дослідів, то перевірку гіпотези однорідності розрахованих дисперсій залежної змінної можна проводити по раніше описаному критерію Кохрена. Якщо гіпотеза про однорідність дисперсій приймається то розраховується узагальнена дисперсія залежностей змінної:

$$s^2(y) = \frac{\sum_{i=1}^N s_i^2}{N}.$$

Число ступенів свободи $f_y = N \cdot (m-1)$.

Якщо гіпотеза однорідності дисперсій відкидається, то використовувати рівняння для розрахунку параметрів математичної моделі неможливо. Необхідно використовувати «зважений метод» найменших квадратів, який буде описаний нижче.

Розраховані значення параметрів математичної моделі є випадковими величинами, що мають розподіл Стюдента з числом ступенів свободи, рівним, як і для дисперсії залежної змінної, $f = N \cdot (m - 1)$.

Дисперсії параметрів математичної моделі можуть бути знайдені як діагональні елементи матриці дисперсій-коваріацій $(F^T \cdot F)^{-1}$, помноженої на дисперсію залежної величини:

$$(F^T \cdot F)^{-1} \cdot s_y^2 = \begin{pmatrix} s^2(b_0) & \text{cov}(b_0 b_1) & \dots & \text{cov}(b_0 b_l) \\ \text{cov}(b_1 b_0) & s^2(b_1) & \dots & \text{cov}(b_1 b_l) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \text{cov}(b_l b_0) & \text{cov}(b_l b_1) & \dots & s^2(b_l) \end{pmatrix}$$

Недіагональні елементи цієї матриці - є кількісна міра взаємної залежності визначуваних коефіцієнтів регресії. Для лінійно незалежних параметрів коваріації рівні нулю.

Для розглянутої нами в якості прикладу лінійної залежності дисперсії параметрів приймають вигляд:

$$s^2(b_0) = \frac{s^2(y) \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2},$$

$$s^2(b_1) = \frac{s^2(y) \cdot N}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2},$$

число ступенів свободи співпадає з числом ступенів свободи дисперсії залежної змінної.

Інтервальна оцінка параметрів моделі може бути отримана множенням середньоквадратичного відхилення параметра на коефіцієнт Стюдента для вибраної довірчої вірогідності:

$$\Delta b_u = \pm t_{p,f} \cdot s(b_u), u = 0, 1, \dots, l.$$

Порівнюючи розрахований довірчий інтервал по модулю із значенням самого параметра, можна перевірити гіпотезу значимості коефіцієнта регресії. Якщо довірчий інтервал виявиться по модулю більше значення параметра то не можна статично надійно затверджувати, що даний параметр значно відрізняється від нуля.

Останньою стадією статистичної обробки розрахованого рівняння регресії є перевірка адекватності отриманого рівняння експериментальним даним. Для цього по критерію Фішера порівнюються дисперсія відтворності

залежної змінної $s^2(y)$ і дисперсія адекватності s_{ad}^2 , що розраховується як частка залишкової суми квадратів і числа ступенів свободи $f_R = N - l$ (де N - число експериментальних точок визначення залежної змінної, l - кількість значних коефіцієнтів регресії):

$$s_{ad}^2 = \frac{s_R^2}{f_R}, \text{ де } s_R^2 = \sum_{i=1}^N (y_i^{експ} - y_i^{poz})^2.$$

Якщо для вибраного рівня значності дисперсії однакові, то регресійне рівняння адекватно описує експериментальні дані.

Інтервальна оцінка для умовного математичного очікування

Розраховані коефіцієнти регресії математичної моделі є випадкові величини, тому обчислене по отриманому рівнянню значення залежної змінної:

$$y^{poz} = f(x_1, x_2, \dots, x_k, b_0, b_1, \dots, b_l)$$

також буде випадковою величиною, умовне математичне очікування якої буде рівне y^{poz} , а дисперсію можна визначити по наступному виразу:

$$s^2(y^{poz}) = X^T (F^T F)^{-1} \cdot X s^2(y),$$

$$\text{де } X = \begin{pmatrix} f_0(x) \\ f_1(x) \\ \dots \\ f_l(x) \end{pmatrix} - \text{вектор-стовпець значень функцій } f_j \text{ в математичній моделі}$$

в точці, для якої розраховується математичне очікування і дисперсія;

X^T - вектор-рядок, отриманий транспонуванням X ;

$(F^T \cdot F)^{-1}$ - матриця дисперсій;

$s^2(y)$ - дисперсія відтворності залежної змінної. Проведемо оцінку умовного математичного очікування і дисперсії випадкової величини для прямолінійної залежності в точці $x = x_0$. Математичне очікування обчислюється очевидним чином: $y^{poz} = b_0 + b_1 \cdot x_0$. Матриці необхідні для розрахунку дисперсії даної залежності, приймають наступний вигляд:

$$X = \begin{pmatrix} 1 \\ x_0 \end{pmatrix}, \quad X^T = (1 \quad x_0);$$

$$(F^T \cdot F)^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} & -\frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} \\ \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} & \frac{N}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} \end{pmatrix}$$

їх підстановка дає:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 1 & x_0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} & -\frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} \\ \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} & \frac{N}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ x_0 \end{pmatrix} \cdot s^2(y) = \\ &= \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 - 2x_0 \sum_{i=1}^N x_i + Nx_0^2}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 - 2x_0 \sum_{i=1}^N x_i + Nx_0^2 + N(\bar{x})^2 - N(\bar{x})^2}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} s^2(y). \end{aligned}$$

Додамо і віднімемо в чисельнику $N(\bar{x})^2$, де $\bar{x} = \sum_{i=1}^N x_i / N$ - середнє арифметичне значення незалежної змінної, і після заміни $\sum_{i=1}^N x_i = N \cdot \bar{x}$ і перегруповування отримаємо:

$$\begin{aligned} &\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 - N(\bar{x})^2 + Nx_0^2 + 2x_0\bar{x} + N(\bar{x})^2}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} s^2(y) = \\ &= \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 + N(x_0 - \bar{x})^2}{N \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \cdot s^2(y) = \left\{ \frac{1}{N} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \right\} \cdot s^2(y). \end{aligned}$$

В такій формі запису видно, що дисперсія розрахованого значення цільової функції приймає мінімальне значення в центрі області значень незалежної змінної ($x_0 = \bar{x}$, $s^2(y^{poz}) = s^2(y)/N$) і зростає до її меж.

Зважений метод найменших квадратів

Якщо область значень незалежної змінної при досліджуванні функціональної залежності достатньо велика, то статична надійність експериментально отриманих значень залежної змінної може виявитися неоднаковою. Для обліку цієї нерівноцінності експериментальних точок було запропоноване використовувати вагові коефіцієнти ω_i , при розрахунку суми квадратів відхилень розрахованих значень від експериментальних

Для менш «надійних значень» використовуються вагові коефіцієнти з меншим значенням:

$$Q = \sum_{i=1}^N (y_i^{експ} - y_i^{poz})^2 = \min .$$

В цьому випадку точки з великою вагою робитимуть більш сильний вплив на розраховані значення коефіцієнтів регресії, ніж точки з меншою вагою, графік функції, розрахований за допомогою МНК, ближче проходити через ті точки вага яких більше.

Цілком очевидним представляється як оцінка надійності значень залежної змінної використовувати величину, зворотну дисперсії відтворності:

$$\omega_i = \frac{1}{s_i^2},$$

оскільки точки, що характеризуються більшою дисперсією, мають більш широкий довірчий інтервал і графік функції може пройти далі від таких точок.

Очевидно, що абсолютне значення терезів не має визначеного фізичного сенсу, важливим є тільки їх відношення для різних точок. Тому вектор вагових коефіцієнтів можна множити (ділити) на довільну константу. Так само очевидно що при рівності всіх вагових коефіцієнтів між собою одержуємо стандартні вирази методу найменших квадратів, виведені раніше.

Подальші міркування в рамках методу МНК аналогічні розглянутим вище, приведемо тільки деякі опорні проміжні результати для лінійних по відношенню до параметрів математичних моделей.

Система лінійних рівнянь в матричному вигляді приймає наступний вигляд:

$$\begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N \omega_i \cdot f_{0i}^2 & \sum_{i=1}^N \omega_i f_{1i} \cdot f_{0i} & \cdots & \sum_{i=1}^N \omega_i f_{li} \cdot f_{0i} \\ \sum_{i=1}^N \omega_i f_{0i} \cdot f_{1i} & \sum_{i=1}^N \omega_i f_{1i}^2 & \cdots & \sum_{i=1}^N \omega_i f_{li} \cdot f_{1i} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sum_{i=1}^N \omega_i f_{0i} \cdot f_{li} & \cdots & \cdots & \sum_{i=1}^N \omega_i f_{li}^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \cdots \\ b_l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N \omega_i y_i^{експ} \cdot f_{0i} \\ \sum_{i=1}^N \omega_i y_i^{експ} \cdot f_{1i} \\ \cdots \\ \sum_{i=1}^N \omega_i y_i^{експ} \cdot f_{li} \end{pmatrix}$$

Матрична форма запису даної системи рівнянь буде аналогічна, але матриці F і Y необхідно перевизначити наступним чином:

$$F = \begin{pmatrix} \sqrt{\omega_1} f_{01} & \sqrt{\omega_1} f_{11} & \cdots & \sqrt{\omega_1} f_{l1} \\ \sqrt{\omega_2} f_{02} & \sqrt{\omega_2} f_{12} & \cdots & \sqrt{\omega_2} f_{l2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sqrt{\omega_N} f_{0N} & \sqrt{\omega_N} f_{1N} & \cdots & \sqrt{\omega_N} f_{lN} \end{pmatrix}$$

$$Y = \begin{pmatrix} \sqrt{\omega_1} y_1'^{експ} \\ \sqrt{\omega_2} y_2'^{експ} \\ \cdots \\ \sqrt{\omega_N} y_N'^{експ} \end{pmatrix}$$

Для лінійної залежності, враховуючи, що $f_0 = 1$, $f_1 = x$ одержуємо:

$$F = \begin{pmatrix} \sqrt{\omega_1} & \sqrt{\omega_1} x_1 \\ \sqrt{\omega_2} & \sqrt{\omega_2} x_2 \\ \cdots & \cdots \\ \sqrt{\omega_N} & \sqrt{\omega_N} x_N \end{pmatrix}$$

$$F^T = \begin{pmatrix} \sqrt{\omega_1} & \sqrt{\omega_2} & \cdots & \sqrt{\omega_N} \\ \sqrt{\omega_1} x_1 & \sqrt{\omega_2} x_2 & \cdots & \sqrt{\omega_N} x_N \end{pmatrix}$$

Тоді інформаційна матриця матиме вигляд:

$$F^T \cdot F = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N \omega_i & \sum_{i=1}^N \omega_i x_i \\ \sum_{i=1}^N \omega_i x_i & \sum_{i=1}^N \omega_i (x_i)^2 \end{pmatrix}$$

Вектор-стовпець вільних членів буде записаний таким чином:

$$F^T \cdot Y = \begin{pmatrix} \sqrt{\omega_1} & \sqrt{\omega_2} & \cdots & \sqrt{\omega_N} \\ \sqrt{\omega_1} x_1 & \sqrt{\omega_2} x_2 & \cdots & \sqrt{\omega_N} x_N \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sqrt{\omega_1} y_1'_{експ} \\ \sqrt{\omega_2} y_2'_{експ} \\ \cdots \\ \sqrt{\omega_N} y_N'_{експ} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N \omega_i y_i \\ \sum_{i=1}^N \omega_i x_i y_i \end{pmatrix}$$

Матриця дисперсій-коваріацій приймає вигляд:

$$(F^T \cdot F)^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i x_i^2}{\sum_{i=1}^N \omega_i \sum_{i=1}^N \omega_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N \omega_i x_i\right)^2} - \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i x_i}{\sum_{i=1}^N \omega_i \sum_{i=1}^N \omega_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N \omega_i x_i\right)^2} & \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i x_i}{\sum_{i=1}^N \omega_i \sum_{i=1}^N \omega_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N \omega_i x_i\right)^2} - \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i}{\sum_{i=1}^N \omega_i \sum_{i=1}^N \omega_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N \omega_i x_i\right)^2} \\ \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i x_i}{\sum_{i=1}^N \omega_i \sum_{i=1}^N \omega_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N \omega_i x_i\right)^2} & \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i}{\sum_{i=1}^N \omega_i \sum_{i=1}^N \omega_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N \omega_i x_i\right)^2} \end{pmatrix}$$

Підставимо отримані матриці і отримаємо вектор-стовпець визначуваних коефіцієнтів:

$$B = \begin{pmatrix} \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i x_i^2}{\sum_{i=1}^N \omega_i \sum_{i=1}^N \omega_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N \omega_i x_i\right)^2} - \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i x_i}{\sum_{i=1}^N \omega_i \sum_{i=1}^N \omega_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N \omega_i x_i\right)^2} & \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i x_i}{\sum_{i=1}^N \omega_i \sum_{i=1}^N \omega_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N \omega_i x_i\right)^2} - \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i}{\sum_{i=1}^N \omega_i \sum_{i=1}^N \omega_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N \omega_i x_i\right)^2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N \omega_i y_i \\ \sum_{i=1}^N \omega_i x_i y_i \end{pmatrix}$$

$$B = \begin{pmatrix} \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^N \omega_i y_i - \sum_{i=1}^N \omega_i x_i \cdot \sum_{i=1}^N \omega_i y_i \cdot x_i}{\sum_{i=1}^N \omega_i \sum_{i=1}^N \omega_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N \omega_i x_i\right)^2} \\ \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i \cdot \sum_{i=1}^N \omega_i y_i \cdot x_i - \sum_{i=1}^N \omega_i x_i \cdot \sum_{i=1}^N \omega_i y_i}{\sum_{i=1}^N \omega_i \sum_{i=1}^N \omega_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N \omega_i x_i\right)^2} \end{pmatrix}$$

Приклад. Розглянемо побудову калібрувальної залежності для спектрофотометричного визначення елемента ($\lambda = 265$ нм). Таблиця експериментальних даних по концентраційній залежності світлопоглинання приведена нижче.

$c \cdot 10^5, \text{ M}$	A	$\pm s_A \cdot 10^3$	s_A^2	$\frac{1}{s_i^2}$	$\omega_i = \frac{1}{10000s_i^2}$
0,98	0,14	3,0	0,000009	111111,11	11,11
2,95	0,36	5,0	0,000025	40000,00	4,00
3,93	0,48	7,0	0,000049	20408,16	2,04
4,42	0,54	8,0	0,000064	15625,00	1,56
4,91	0,60	9,0	0,000081	12345,68	1,23
5,89	0,72	11,0	0,000121	8264,46	0,826

З приведених даних видно, що середньоквадратичне відхилення (а отже, і довірчий інтервал величини поглинання) змінюється в 3 рази при переході від малих концентрацій до великих, що виправдовує застосування зваженого методу найменших квадратів. Для зручності обчислень як ваги беремо зменшені в 10000 разів величини, зворотні дисперсіям визначення A :

$$A = b_0 + b_1 c.$$

Без урахування вагових коефіцієнтів параметри моделі наступні:

$$b_0 = 1,827 \cdot 10^{-2}, \quad b_1 = 1,183 \cdot 10^5.$$

Облік вагових коефіцієнтів дає: $b_0 = 2,436 \cdot 10^{-2}, \quad b_1 = 1,164 \cdot 10^5$.

11 РОЗРАХУНКИ ПРОВЕДЕНІ ПРИ ВИКОНАННІ АНАЛІЗУ

Розрахунок результату аналізу і його похибки в загальному випадку

Аналіз роблять, виконуючи, як правило, не менш ніж два паралельних визначень.

Результат аналізу обчислюють як середнє арифметичне $\bar{x}_n$ додатних значень x_i рівнобіжних n визначень:

$$\bar{x}_n = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n}.$$

Розрахунок похибки результату аналізу

При обчисленні похибки результату аналізу використовують коефіцієнт варіації v , що характеризує відтворюваність аналітичного методу. Цей коефіцієнт повинний бути зазначений в інструкції з виконання аналізу. Коефіцієнт варіації v являє собою відносне квадратичне відхилення, обчислене не менш чим по 20 визначенням і виражене у відсотках до результату аналізу. Якщо коефіцієнт варіації обчислений менш чим по 20 визначенням, то він в

аналітичній інструкції позначається символом v_N , де N - число паралельних визначень, по яких обчислений v .

Як правило, значення v залежить від концентрації шуканого елемента. Тому до інструкції з виконання аналізу повинний бути присутній графік або таблиця, що показує характер залежності значень v від $\bar{x}_n$. Користаючись графіком або таблицею, за результатом аналізу $\bar{x}_n$ знаходять потрібне для розрахунок значення v . Якщо в інструкції зазначене тільки одне значення v , то це означає, що v не залежить істотно від концентрації обумовленого елемента.

Для розрахунок похибки результату аналізу спочатку знаходять квадратичне відхилення s (виражене в тих же одиницях виміру, що і результат аналізу):

$$s = \frac{v \cdot \bar{x}_n}{100}$$

Похибка ε результату аналізу $\bar{x}_n$ з надійністю $\alpha = 0,95$ обчислюють по формулі:

$$\varepsilon = \pm \frac{2s}{\sqrt{n}}$$

Результат розрахунок означає, що з надійністю 0,95 (тобто з імовірністю 95%) дійсне значення обумовленої величини лежить в інтервалі між значеннями $\bar{x}_n - \frac{2s}{\sqrt{n}}$ і $\bar{x}_n + \frac{2s}{\sqrt{n}}$

Чисельне вираження результату аналізу і його похибки

Чисельне значення результату аналізу $\bar{x}_n$ повинне містити останню значущу цифру в тому ж розряді, у якому стоїть остання значуща цифра чисельного значення похибки аналізу ε . Після визначення кількості значущих цифр у чисельному значенні результату аналізу останню значущу цифру округляють за загальним правилом.

Кількість знаків у чисельному значенні похибки аналізу ε визначають у такий спосіб: якщо перша значуща цифра похибки аналізу ε більше або дорівнює 3, то ε виражають числом з однією значущою цифрою; якщо ж перша значуща цифра ε менше 3, то ε виражають числом з двома значущими цифрами. Так, варто писати: $\varepsilon = \pm 0,07\%$; $\varepsilon = \pm 2,2\%$; $\varepsilon = \pm 14$ мг/л і т.д. Відповідно в першому випадку чисельне значення результату аналізу повинно мати останню значущу цифру в розряді сотих (наприклад, $\bar{x}_n = 34,28\%$), у другому — у розряді десятих (наприклад, $\bar{x}_n = 10,9\%$), у третьому — у розряді одиниць (наприклад, $\bar{x}_n = 786$ мг/л).

У тому випадку, однак, коли при визначенні вмісту домішок чисельне значення результату аналізу $\bar{x}_n$ виявляється менше 1%, похибку аналізу можна виражати числом з однією значущою цифрою незалежно від значення ε . Так,

при $\bar{x}_n = 0,3423...$, і $\varepsilon = \pm 0,0238...$ можна, писати $\varepsilon = \pm 0,02\%$ і відповідно $\bar{x}_n = 0,34\%$; при $\bar{x}_n = 0,00635...$ і $\varepsilon = \pm 0,00128...$ можна писати $\varepsilon = \pm 0,001\%$ і відповідно $\bar{x}_n = 0,006\%$ і т.д.

Коли потрібно вказати результат аналізу з невизначеністю, приведені вище дані записуються так: $10,9 \pm 2,2\%$; $34,28 \pm 0,07\%$; 786 ± 14 мг/л; $0,34 \pm 0,02\%$; $0,006 \pm 0,001 \%$.

Перевірка придатності результатів паралельних визначень при $n = 2$

У тому випадку, коли при аналізі було виконано два паралельних визначення, обчислюють їх середнє арифметичне $\bar{x}_2$ і квадратичне відхилення s . Потім знаходять абсолютну величину різниці $|x_1 - x_2|$ і зіставляють її з величиною $4s$. Якщо $|x_1 - x_2| \leq 4s$, то обидва результати рівнобіжних визначень вважають придатними і приймають як результат аналізу значення $\bar{x}_2$. Якщо $|x_1 - x_2| > 4s$, то виконують ще два визначення, обчислюють нове середнє арифметичне $\bar{x}_4$.

Якщо $N = 20$, то $\Delta\varepsilon \approx \frac{\varepsilon}{3}$. Тому, якщо перша значуща цифра ε менше 3, у значенні ε сумнівна друга цифра і ε варто виражати двома значущими цифрами; якщо перша значуща цифра ε більше або дорівнює 3, то досить однієї значущої цифри. Якщо ж $N \neq 20$, то замість 3 в якості критерію використовують величину $0.5\sqrt{2N-2}$.

Формально при $N < 20$ замість величини $0.5\sqrt{2N-2}$ варто було б використовувати величину $\frac{1}{t_{\alpha N}}\sqrt{2N-2}$. Наближене значення критерію рекомендується застосовувати з метою спрощення розрахунків через їхню малу точність при $N < 20$.

Перевірка придатності результатів паралельних визначень при $n > 2$

Коли при аналізі було виконано три чи більш визначень, обчислюють їх середнє арифметичне $\bar{x}_n$ і квадратичне відхилення s . Потім знаходять абсолютну величину різниці $a_i = |\bar{x}_n - x_i|$, тобто різницю між середнім арифметичним паралельних визначень $\bar{x}_n$ і кожним з x_i :

$$a_1 = |\bar{x}_n - x_1|; a_2 = |\bar{x}_n - x_2|; \dots; a_n = |\bar{x}_n - x_n|$$

Величини a_1 зіставляють з величиною $3s$. Якщо для кожного значення a_1 дотримується умова $a_1 \leq 3s$, то всі значення a_1 вважають придатними і приймають як результат аналізу значення $\bar{x}_n$. Якщо для одного зі значень a_1 буде мати місце нерівність $a_1 > 3s$, то відповідне значення x_i вважають неправильним і відкидають. Якщо нерівність $a_1 > 3s$ буде мати місце для декількох значень a_1 , то відкидають тільки те значення x_i , для якого a_1

виявилося найбільшим. Із значень x_i , що залишилися, обчислюють нові значення $\bar{x}_n$, s і a_i і повторюють перевірку придатності, як зазначено вище. Результат аналізу обчислюють як середнє арифметичне придатних визначень.

В результаті браку може бути виключено не більш однієї третини всіх визначень. Якщо виключенню підлягає більше число визначень, то всі отримані аналітичні дані вважаються незадовільними. Аналіз повторюють, ретельно перевіряючи умови його виконання. Якщо необхідно, перевіряють також однорідність аналізованого матеріалу.

Приклад обчислень по придатним первинним даним

Для даного методу $v = 8\%$ (відн.). Отримано при аналізі $x_1 = 0.32\%$;

$$x_2 = 0.36\% \quad ; \quad \bar{x}_2 = \frac{0.32 + 0.36}{2} = 0.34\%; \quad s = \frac{8 \cdot 0.34}{100} \approx 0.03\%; \quad 0.36 - 0.32 = 0.04\%;$$

$0.04 < 4 \cdot 0.03$, отже, обоє первинних результатів придатні для розрахунку.

Результат аналізу $\bar{x}_n = 0.34\%$; похибка результату аналізу $\varepsilon = \pm \frac{2 \cdot 0.03}{\sqrt{2}} = \pm 0.04\%$. Дійсне значення шуканої величини з імовірністю 95% лежить в інтервалі від $0.34 - 0.04 = 0.30\%$ до $0.34 + 0.04 = 0.38\%$.

Приклад обчислень з відбраковуванням первинних даних

Для даного методу $v = 8\%$ (відн.). Отримано при аналізі $x_1 = 0.32\%$;

$$x_2 = 0.48\%; \quad \bar{x}_2 = \frac{0.32 + 0.48}{2} = 0.40\%; \quad s = \frac{8 \cdot 0.40}{100} \approx 0.03\%; \quad 0.48 - 0.32 = 0.16\%;$$

$0.16 > 4 \cdot 0.03$, отже, необхідно зробити ще два визначення. При повторному

аналізі отримано $x_3 = 0.33\%$; $x_4 = 0.35\%$; $\bar{x}_4 = \frac{0.32 + 0.48 + 0.33 + 0.35}{4} = 0.37\%$;

$$a_1 = 0.37 - 0.32 = 0.05\%; \quad a_2 = 0.48 - 0.37 = 0.11\%; \quad a_3 = 0.37 - 0.33 = 0.04\%;$$

$$a_4 = 0.37 - 0.35 = 0.02\%; \quad s' = \frac{8 \cdot 0.37}{100} \approx 0.03\%. \text{ Зіставляючи величини } a_1 \text{ з величиною}$$

$$3s' = 3 \cdot 0.03 = 0.09, \text{ знаходимо: } a_1 = 0.05 < 0.09; \quad a_2 = 0.11 > 0.09; \quad a_3 = 0.04 < 0.09;$$

$$a_4 = 0.02 < 0.09. \text{ Отже, результат } x_2 = 0.48\% \text{ відкидається, як неправильний.}$$

Перевіряємо придатність значень, що залишилися:

$$\bar{x}_3 = \frac{0.32 + 0.33 + 0.35}{3} = 0.33\%; \quad a'_1 = 0.33 - 0.32 = 0.01\%; \quad a'_2 = 0.33 - 0.33 = 0\%;$$

$$a'_3 = 0.35 - 0.33 = 0.02\%; \quad s'' = \frac{8 \cdot 0.33}{100} \approx 0.03\%.$$

Всі значення $a'_i < 3s'' = 0.09$, отже, результат аналізу $\bar{x}_3 = 0.33\%$.

Похибка аналізу $\varepsilon = \pm \frac{2 \cdot 0.03}{\sqrt{3}} = \pm 0.03\%$. Дійсне значення шуканої величини з

імовірністю 95% лежить в інтервалі від $0.33 - 0.03 = 0.30\%$ до $0.33 + 0.03 = 0.36\%$.

Розрахунок результату аналізу і його похибки у випадку, коли коефіцієнт варіації методу знайдений по малому числу визначень ($N < 20$)

Якщо коефіцієнт варіації в інструкції, що викладає методику аналізу, позначений символом v_N , де $N < 20$, то це означає, що коефіцієнт варіації встановлений приблизно (по N визначеннях). Результат аналізу $\bar{x}_n$ і у цьому випадку обчислюють як середнє арифметичне n придатних результатів паралельних визначень. Розрахунок похибки результату аналізу виконують у такий спосіб.

Знаходять квадратичне відхилення, що у цьому випадку позначається символом s :

$$s_N = \frac{v_N \bar{x}_n}{100}$$

Похибка ε результату аналізу x_n з надійністю 0,95 складає

$$\varepsilon = \pm \frac{t_{\alpha N} \cdot s_N}{\sqrt{n}}$$

де $t_{\alpha N}$ — коефіцієнт, що знаходиться по Додатку для ступеня надійності $\alpha = 0,95$ і числа визначень N , виконаних при встановленні v_N ;

n — кількість придатних визначень, виконаних при аналізі (тобто при одержанні $\bar{x}_n$).

Результати розрахунок означають, що з імовірністю 95% дійсне значення обумовленої величини лежить в межах від $\bar{x}_n - \frac{t_{\alpha N} \cdot s_N}{\sqrt{n}}$ до $\bar{x}_n + \frac{t_{\alpha N} \cdot s_N}{\sqrt{n}}$.

Перевірку придатності результатів паралельних визначень і їхнє відбраковування роблять приймаючи замість s значення s_N .

Приклад

$v_{11} = 8\%$ (відн.). Отримано при аналізі $x_1 = 0.32\%$; $x_2 = 0.36\%$.
 $\bar{x}_2 = \frac{0.32 + 0.36}{2} = 0.34\%$; $s_{11} = \frac{8 \cdot 0.34}{100} \approx 0.03\%$; $0.36 - 0.32 = 0.04\%$; $0.04 < 4 \cdot 0.03$, отже, обидва первинних результати придатні для розрахунку. По табл. 1 для $\alpha = 0,95$ і $N = 11$ знаходимо $t_{\alpha N} = 2.23$; похибка аналізу $\varepsilon = \pm \frac{2.23 \cdot 0.03}{\sqrt{2}} = \pm 0.05\%$. Дійсне значення шуканої величини з імовірністю 95% лежить в інтервалі від $0.34 - 0.05 = 0.29\%$ до $0.34 + 0.05 = 0.39\%$.

Розрахунок результату аналізу і його похибки у випадку, коли коефіцієнт варіації методу невідомий

У тих випадках, коли в інструкції з виконання аналізу не зазначений коефіцієнт варіації методу v , результат аналізу обчислюють як середнє

арифметичне придатних результатів паралельних визначень, встановивши попередньо їхню придатність.

Похибка ε результату аналізу $\bar{x}_n$ з надійністю 0,95 складає:

$$\varepsilon = \pm \frac{t_{\alpha n} \cdot s_n}{\sqrt{n}}$$

Значення $t_{\alpha n}$ знаходять по Додатку для $\alpha = 0,95$ і числа придатних визначень n , виконаних при аналізі. Квадратичне відхилення s_n обчислюють за результатами цих n придатних визначень:

$$s_n = \sqrt{\frac{(\bar{x}_n - x_1)^2 + (\bar{x}_n - x_2)^2 + \dots + (\bar{x}_n - x_n)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x}_n - x_i)^2}{n-1}}$$

Результати обчислень означають, що з імовірністю 95% дійсне значення знаходжуваної величини лежить в межах від $\bar{x}_n - \frac{t_{\alpha n} \cdot s_n}{\sqrt{n}}$ до $\bar{x}_n + \frac{t_{\alpha n} \cdot s_n}{\sqrt{n}}$.

Перевірка придатності первинних даних

Якщо коефіцієнт варіації методу невідомий, перевірку придатності первинних даних роблять наступним способом.

Нехай маємо n паралельних визначень, розташованих нами в порядку зростання їхніх чисельних значень. Сумнів можуть викликати результати визначень з номерами 1 чи n . Обчислюють величину Q' — відношення різниці між сумнівним і сусіднім значеннями до різниці між крайніми значеннями, тобто $Q' = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$, якщо сумнів викликає перше визначення, і $Q' = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$, якщо сумнів викликає останнє визначення. Обчислену величину Q' зіставляють з табличним значенням Q (Додаток) для даного значення n і $\alpha = 0,99$. Якщо $Q' > Q$, то сумнівне значення варто виключити, якщо ж $Q' \leq Q$, те сумнівне значення варто взяти до уваги. Якщо сумнів викликає не одне, а кілька значень x_i , то спочатку роблять зазначені вище розрахунки тільки для одного з них (найбільш відхиленого). Після його виключення повторюють розрахунок для наступного сумнівного значення x_i .

Цей прийом застосовують при невеликому числі рівнобіжних визначень (3—8). При любій ($n \geq 3$) кількості паралельних визначень можна також застосовувати трохи більш складний прийом.

Приклад

При аналізі по методу, коефіцієнт варіації якого невідомий, отримані наступні шість результатів паралельних визначень (в %): 2.25; 2.19; 2.11; 3.21;

2.38; 2.32. Викликає сумнів придатності значення 3.21. Необхідно обчислити результат аналізу і його похибку.

Розташовуємо дані аналізу в порядку зростання їхніх значень: 2.11; 2.19; 2.25; 2.32; 2.38; 3.21.

Обчислюємо:

$$Q' = \frac{3.21 - 2.38}{3.21 - 2.11} = 0.75 .$$

По Додатку для $n = 6$ і $\alpha = 0,99$ знаходимо $Q = 0,70$. Отже, значення 3.21 виключається.

Розрахунок результату аналізу і його похибки:

$$\bar{x}_5 = \frac{2.11 + 2.19 + 2.25 + 2.32 + 2.38}{5} = 2.25$$

$$s_5 = \sqrt{\frac{2.11^2 + 2.19^2 + 2.25^2 + 2.32^2 + 2.38^2 - \frac{1}{5}(2.11 + 2.19 + 2.25 + 2.32 + 2.38)^2}{4}} \approx 0.11$$

По Додатку для $\alpha = 0,95$ і $n = 5$ знаходимо $t_{an} = 2.78$. Похибка результату аналізу:

$$\varepsilon = \pm \frac{2.78 \cdot 0.11}{\sqrt{5}} = 0.14 .$$

Дійсне значення шуканої величини з імовірністю 95% лежить в інтервалі від $2.25 - 0.14 = 2.11\%$ до $2.25 + 0.14 = 2.39\%$.

Розрахунок результату аналізу і його похибки у випадку нормування сумарного вмісту елементів

Якщо технічні умови передбачають контроль якості продукції по сумарному вмісті l елементів домішки, виданий результат аналізу є сумою результатів визначення кожної домішки $\bar{x}_i$:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^{i=l} \bar{x}_i .$$

Якщо яка-небудь домішка не виявлена (її вміст у пробі нижче чутливості методу аналізу), то в загальному результаті $\bar{x}$ підсумовують концентрацію, що відповідає чутливості методу для даної домішки, і результат аналізу видають зі знаком $<$ чи з позначкою «не більше»:

$$\bar{x} < \sum_{i=1}^{i=l} \bar{x}_i$$

Розрахунок похибки результату аналізу

Сумарну похибку E результату аналізу $\bar{x}$ обчислюють, підсумовуючи похибки визначення кожної домішки ε_i по формулі:

$$E = \pm \sqrt{\sum_{i=1}^{i=l} \varepsilon_i^2}$$

без обліку похибки визначення домішок, не виявлених при аналізі.

Приклад

Відповідно з ТУ якість продукту контролюється по сумі домішок Fe, Ni, Si, Mg і Al. Чутливість їхнього визначення застосовуваним методом аналізу складає $1 \cdot 10^{-3}\%$. Коефіцієнт варіації для Fe, Ni і Si – 8% (відн.), для Mg і Al – 10% (відн.). При аналізі отримані наступні результати (при трьох паралельних визначеннях):

Елемент	Fe	Ni	Si	Mg	Al
$\bar{x}, \%$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$< 1.0 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$< 1.0 \cdot 10^{-3}$
$s = \frac{\nu \cdot \bar{x}}{100}, \%$	$0.29 \cdot 10^{-3}$	—	$0.56 \cdot 10^{-3}$	$0.55 \cdot 10^{-3}$	—
$\varepsilon = \frac{2s}{\sqrt{3}}, \%$	$0.4 \cdot 10^{-3}$	—	$0.7 \cdot 10^{-3}$	$0.7 \cdot 10^{-3}$	—

Результат аналізу:

$$\begin{aligned} \bar{x} &< (3.6 + 1.0 + 7.0 + 5.5 + 1.0) \cdot 10^{-3}\%, \\ \bar{x} &< 1.8 \cdot 10^{-2}\% \end{aligned}$$

Похибка аналізу:

$$E = \pm \sqrt{(0.16 + 0.49 + 0.49) \cdot 10^{-6}} \approx 1 \cdot 10^{-3}\%.$$

Дійсне значення шуканої суми домішок з імовірністю 95% лежить в інтервалі від $1.8 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3} = 1.7 \cdot 10^{-2}\%$ до $1.8 \cdot 10^{-2} + 1 \cdot 10^{-3} = 1.9 \cdot 10^{-2}\%$.

Розрахунок результату аналізу і його похибки у випадку, коли кожне визначення є середнім декількох вимірів

У деяких методах аналізу (спектральний, мас-спектральний, радіометричний і ін.) кожне одиничне визначення є середнім арифметичної декількох вимірів. І в цьому випадку більш надійні результати аналізу виходять при видачі аналізу по декількох визначеннях. Однак, якщо попередня, загальна для усіх вимірів операція обробки проби (розчинення, зважування, нанесення на мішень і т.д.) істотно більш надійна і точна в порівнянні з всіма іншими операціями, то результат аналізу часто видається по одній серії вимірів із загальною підготовкою (тобто по одному визначенню). Це пояснюється тим, що при зазначених умовах похибка результату аналізу визначається в основному невизначеністю вимірів.

Якщо кожне одиничне визначення — середнє арифметичне декількох вимірів, то перевірку придатності цих вимірів для розрахунку результату визначення і їхнє відбраковування роблять заміняючи коефіцієнти варіації ν вираженням $\nu\sqrt{n}$, де n — число вимірів у кожній серії. Якщо результат аналізу видається по декількох визначеннях, то після відбраковування вимірів кожної серії виробляється відбраковування паралельних визначень, як зазначено в попередніх розділах.

У зв'язку зі специфікою аналітичних операцій у різних методах аналізу критерії оцінки придатності вимірів і прийоми розрахунку трохи розрізняються. Зокрема, при спектральному аналізі (у фотографічному варіанті) кожне одиничне визначення виконують, усереднюючи три виміри (фотографують і фотометрують по трьох паралельних спектрах). Оцінку придатності цих вимірів роблять за значенням різниці почорнінь $\Delta S = S_{ан} - S_{ср}$ чи відносної інтенсивності $\Phi = I_{ан}/I_{ср}$ аналітичної лінії ($S_{ан}$, $I_{ан}$) і лінії елемента — внутрішнього стандарту чи неперервного фону спектрограми ($S_{ср}$, $I_{ср}$). При роботі з ΔS внаслідок напівлогарифмічного масштабу градуйованого графіка як критерій придатності вимірів замість s використовують величину s_s :

$$s_s = \frac{K\nu\sqrt{n}}{2.3 \cdot 100} = 0.0075K\nu,$$

так як в спектральному аналізі звичайно $n = 3$. Тут K — тангенс кута нахилу градуйованого графіка в координатах $\Delta S — \lg C$ для обумовленої концентрації C . При роботі по Φ якості критерію придатності вимірів використовують величину[^]

$$s_s = \frac{K'\gamma \cdot \nu \cdot \sqrt{n}}{2.3 \cdot 100} = 0.0075K'\gamma \cdot \nu$$

де K' — тангенс кута нахилу градуйовального графіка в координатах $\lg \Phi — \lg C$ (чи $\Phi — C$);

γ — тангенс кута нахилу характеристичної кривої фотопластинки ($S = \lg \Phi$).

Аналогічні критерії придатності вимірів використовують і в інших методах аналізу, у яких шукану концентрацію знаходять по градуйованому графіку, що виражає лінійну залежність у координатах відліку — логарифм концентрації.

Приклад

При спектральному аналізі проби, отримані три фотопластинки, на кожен з яких сфотографовані по три спектра проби і спектри серії еталонних зразків зі вмістом обумовленого елемента $1 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ і $3 \cdot 10^{-2}\%$. Відповідно до інструкції коефіцієнт варіації $v = 9\%$ (відн.) для області концентрацій $1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}\%$.

За даними фотометрування аналітичної лінії і лінії внутрішнього стандарту отримані наступні результати:

Зразок (концентрація, %)	$\Delta S = S_{an} - S_{cp}$					
	Пластика 1-а		Пластика 2-а		Пластика 3-я	
	окремі виміри	середнє	окремі виміри	середнє	окремі виміри	середнє
Еталон №1 ($1 \cdot 10^{-3}\%$)	-0.05 -0.03 -0.07	-0.05	-0.09 -0.11 -0.08	-0.09	0 -0.05 -0.06	-0.04
Еталон №2 ($3 \cdot 10^{-3}\%$)	0.22 0.23 0.25	0.23	0.23 0.23 0.27	0.24	0.19 0.17 0.21	0.19
Еталон №3 ($1 \cdot 10^{-2}\%$)	0.56 0.64 0.53	0.58	0.60 0.62 0.65	0.62	0.57 0.75 0.55	0.56 (0.75- промах)
Еталон №4 ($3 \cdot 10^{-2}\%$)	0.97 0.92 0.92	0.94	0.93 0.90 0.88	0.90	0.85 0.82 0.88	0.85
Проба	0.35 0.35 0.30	0.33	0.43 0.43 0.40	0.42	0.42 0.35 0.34	0.37

Перевірка придатності вимірів. Найбільший розкид вимірів спостерігається в трьох випадках: а) пластинка 1-ша, еталон № 3; б) пластинка 3-я, еталон № 3 і в) пластинка 3-я, проба. Підставляючи у формулу (1. 10) значення $v = 9\%$ і $K = 0,66$ (знайдено з нахилу градуйованого графіка, постійного для всіх трьох пластинок), одержуємо: $s_s \approx 0.04$; $3s_s \approx 0.12$.

Послідовно перевіряємо придатність вимірів у кожному із трьох сумнівних випадків.

а. Середнє по трьох вимірах $\bar{\Delta S}_3 = 0.58$. Найбільше відхиляється від нього вимір $\Delta S = 0.64$; $0.64 - 0.58 = 0.06$, тобто менший за $3s_s$. Усі три виміри придатні для розрахунку.

б. Середнє по трьох вимірах $\bar{\Delta S}_3 = 0.62$. Найбільше відхиляється від нього вимір $\Delta S = 0.75$; $0.75 - 0.62 = 0.13$, тобто більший за $3s_s$. Вимір $\Delta S = 0.75$ є грубим промахом, і його не візьмемо до уваги.

в. Середнє по трьох вимірах $\bar{\Delta S}_3 = 0.37$. Найбільше відхиляється від нього вимір $\Delta S = 0.42$; $0.42 - 0.37 = 0.05$, тобто менший за $3s_s$. Усі три виміри придатні для розрахунку.

Перевірка придатності визначень. У результаті обробки вимірів отримані наступні визначення:

по 1-й пластинці: $x_1 = 3.8 \cdot 10^{-3}\%$

по 2-й пластинці: $x_2 = 5.5 \cdot 10^{-3}\%$

по 3-й пластинці: $x_3 = 5.3 \cdot 10^{-3}\%$

Середнє по трьох визначеннях:

$$\bar{x}_3 = 4.9 \cdot 10^{-3}\% ;$$

$$s = \frac{9 \cdot 4.9}{100} \cdot 10^{-3}\% \approx 0.4 \cdot 10^{-3}\% ; 3s \approx 1.2 \cdot 10^{-3}\% .$$

Найбільше відхиляється від середнього визначення x_1 ; $x_3 - x_1 = 4.9 \cdot 10^{-3} - 3.8 \cdot 10^{-3} = 1.1 \cdot 10^{-3}\%$, тобто менше за $3s$. Усі три визначення придатні для розрахунку.

Результат аналізу $\bar{x}_3 = 4.9 \cdot 10^{-3}\%$.

Похибка аналізу по формулі:

$$\varepsilon = \pm \frac{2 \cdot 0.4 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{3}} \approx \pm 0.5 \cdot 10^{-3}\% .$$

Дійсна присутність визначаємого елемента з імовірністю 95% лежить у межах від $(4.9 - 0.5) \cdot 10^{-3} = 4.4 \cdot 10^{-3}\%$ до $(4.9 + 0.5) \cdot 10^{-3} = 5.4 \cdot 10^{-3}\%$.

12 РОЗРАХУНКИ ПРОВЕДЕНІ ПРИ РОЗРОБЦІ АНАЛІТИЧНОГО МЕТОДУ

Загальні положення

Характеристика точності методу

Точність методу характеризується коефіцієнтом варіації v . Коефіцієнт варіації являє собою відносне квадратичне відхилення, тобто виражене у відсотках відношення квадратичного відхилення окремого визначення s до знаходжуваної величини $\bar{x}$:

$$\nu = \frac{s \cdot 100}{\bar{x}} \% \text{ (відн.)}.$$

Коефіцієнт варіації повинний бути визначений за результатами аналізів, виконаних у виробничих чи близьким до них умовах, причому всі операції, перераховані в інструкції, повинні виконуватися заново при кожному визначенні. Коефіцієнт варіації визначається при розробці методики аналізу. Його значення приводиться в інструкції з виконання аналізу у виді чи графіка таблиці для різних вмістів обумовленого елемента по всьому інтервалі обумовлених концентрацій.

Як зазначено у введенні, розрахунок коефіцієнта варіації виробляється в припущенні, що вихідні дані підкоряються нормальному чи розподілу, що не істотно відрізняється від нормального, що має місце у величезній більшості випадків. Найпростіша методика перевірки справедливості цієї пропозиції описана в наступному розділі. Якщо виявиться, що розподіл вихідних даних істотно відрізняється від нормального, то варто спробувати з'ясувати причини, що викликають це явище. Часто вони полягають у тому, що серед факторів, що обумовлюють розкид вихідних даних, маються домінуючі, котрі можуть бути виявлені й усунуті. Можливі, однак, і такі випадки, коли нездійсненність нормального розподілу викликана самою природою оброблюваних даних.

Зокрема, це відноситься до результатів радіометричних вимірів при малому рахунку ($n < 10$), що підпорядковується розподілу Пуассона, і до результатів, одержаних на межі чутливості методу, для яких справедливо, як правило, логарифмічно-нормальний розподіл.

Перевірка виконання нормального закону розподілу вихідних даних Обчислюють величини:

$$a_i = x_i - \bar{x}_n;$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} a_i^2}{n-1}};$$

$$A = \frac{1}{ns^3} \sum_{i=1}^{i=n} a_i^3;$$

$$E = \frac{1}{ns^4} \sum_{i=1}^{i=n} a_i^4 - 3;$$

$$D(A) = \frac{6(n-1)}{(n+1)(n+3)};$$

$$D(E) = \frac{24n(n-2)(n-3)}{(n+1)^2(n+3)(n+5)}.$$

Розподіл, що спостерігається, можна вважати нормальним, якщо задовольняються нерівності:

$$|A| \leq 3\sqrt{D(A)} ; |E| \leq 5\sqrt{D(E)}.$$

Приклад

При застосуванні даних маємо:

$$s = 0.257 ; A = -0.421 ; E = 0.012 ; D(A) = 0.236 ; D(E) = 0.579.$$

$$0.421 < 3\sqrt{0.236} = 1.457 ; 0.012 < 5\sqrt{0.579} = 3.897.$$

Отже, розглянута сукупність аналітичних даних підпорядковується нормальному розподілу.

Способи розрахунку коефіцієнта варіації

1. При розробці методу значення v обчислюють за результатами спеціально поставленої серії дослідів, що складає не менше ніж 20 паралельних визначень, виконаних для тієї ж самої речовини.

2. При необхідності характеризувати точність раніше розробленого методу, що застосовувався на практиці, значення v обчислюють за даними аналітичного архіву, тобто по раніше накопичених результатах лабораторного аналізу декількох проб, причому загальне число рівнобіжних визначень повинне бути не менш 20.

3. При необхідності характеризувати точність особливо важливого методу, що має між об'єктне значення, v обчислюють за даними аналізів, виконаних у декількох лабораторіях, причому загальне число рівнобіжних визначень повинне бути не менш 40.

4. При невеликому (менш 20) числі паралельних визначень (наприклад, у випадку недостатньої кількості продукту, що може бути використане при розробці методу) коефіцієнт варіації у виді виключення обчислюють з наступним уточненням його значення, наприклад, за матеріалами аналітичного архіву.

Розрахунок коефіцієнта варіації по серії визначень

Для знаходження значення v по серії визначень виконують N (не менш 20) паралельних визначень для однієї і тієї ж проби, після чого обчислюють значення v по формулі:

$$v = \frac{100}{\bar{x}_N} \sqrt{\frac{(\bar{x}_N - x_1)^2 + (\bar{x}_N - x_2)^2 + \dots + (\bar{x}_N - x_N)^2}{N-1}} =$$

$$= \frac{100}{\bar{x}_N} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} (\bar{x}_N - x_i)^2}{N-1}} \% .$$

Приклад

Розрахунок v по 20 паралельних визначеннях:

N	вимір	$\bar{x}_{20} - x_i$	$(\bar{x}_{20} - x_i)^2$	N	вимір	$\bar{x}_{20} - x_i$	$(\bar{x}_{20} - x_i)^2$
1	37.57	-0.03	0.0009	11	37.82	-0.28	0.0784
2	37.04	+0.50	0.2500	12	37.80	-0.26	0.0676
3	37.56	-0.02	0.0004	13	37.55	-0.01	0.0001
4	38.00	-0.46	0.2116	14	37.50	+0.04	0.0016
5	37.65	-0.11	0.0121	15	36.95	+0.59	0.3481
6	37.39	+0.15	0.0225	16	37.58	-0.04	0.0016
7	37.48	+0.06	0.0036	17	37.59	-0.05	0.0025
8	37.28	+0.26	0.0676	18	37.92	-0.38	0.1444
9	37.71	-0.17	0.0289	19	37.52	+0.02	0.0004
10	37.61	-0.07	0.0049	20	37.46	+0.08	0.0064

$$\bar{x}_{20} = 37.54;$$

$$\sum_{i=1}^{i=20} (\bar{x}_{20} - x_i)^2 = 1.254;$$

$$v = \frac{100}{37.54} \sqrt{\frac{1.254}{19}} \approx 0.7\% .$$

Розрахунок коефіцієнта варіації по раніше накопиченим аналітичним даним

Для визначення коефіцієнта варіації v за матеріалами аналітичного архіву використовують дані аналізу декількох (K) проб з таким розрахунком, щоб загальне число паралельних визначень, виконаних при аналізі всіх проб, було не менш 20. Склад знаходжуваної речовини у всіх пробах повинен бути приблизно однаковим.

Якщо при аналізі кожної з K проб зроблено по N визначень (де $N \geq 3$), то попередньо знаходять значення v_1 для кожної окремої проби, а потім обчислюють значення v по формулі:

$$v = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_K^2}{K}} = \sqrt{\frac{1}{K} \sum_{i=1}^{i=K} v_i^2}, \%$$

Якщо при аналізі кожної проби зроблено тільки по два паралельних визначення, то значення v обчислюють по формулі:

$$\nu = \sqrt{\frac{1}{2K} \left[\left(\frac{d_1}{x_1} \cdot 100 \right)^2 + \left(\frac{d_2}{x_2} \cdot 100 \right)^2 + \dots + \left(\frac{d_K}{x_K} \cdot 100 \right)^2 \right]} = \sqrt{\frac{1}{2K} \sum_{i=1}^{i=K} \left(\frac{d_i}{x_i} \cdot 100 \right)^2} \%,$$

де d_i — абсолютне значення різниці між результатами кожних двох паралельних визначень (в одиницях виміру).

Приклад розрахунок коефіцієнта варіації за результатами аналізів, кожний з яких отриманий по n паралельних визначеннях при $n > 2$

Розрахунок ν по п'яти значеннях ν_i , кожне з яких знайдене по дев'яти паралельних визначеннях:

N	ν_i	ν_i^2	N	ν_i	ν_i^2
1	2.7	7.29	4	2.9	8.41
2	2.2	4.84	5	2.3	5.29
3	2.5	6.25			

$$\sum_{i=1}^{i=5} \nu_i^2 = 32.08; \nu = \sqrt{\frac{32.08}{5}} \approx 2.5\%.$$

Приклад такого ж розрахунок при $n = 2$

Розрахунок ν за результатами 10 аналізів, кожний з яких виданий по двом паралельних визначеннях:

N	Вимір 1	Вимір 2	$d_i = x_1 - x_2 $	$\bar{x}_i = \frac{x_1 + x_2}{2}$	$\frac{d_i}{x_i} \cdot 100$	$\left(\frac{d_i}{x_i} \cdot 100 \right)^2$
1	37.57	37.04	0.53	37.31	1.42	2.016
2	37.56	38.39	0.83	37.98	2.19	4.796
3	37.65	37.39	0.26	37.52	0.69	0.476
4	37.48	37.28	0.20	37.38	0.54	0.292
5	37.71	37.61	0.10	37.66	0.27	0.073
6	37.82	37.80	0.02	37.81	0.05	0.003
7	37.55	37.50	0.05	37.53	0.13	0.017
8	37.75	38.58	0.83	38.17	2.17	4.709
9	37.59	37.92	0.33	37.76	0.87	0.757
10	37.54	37.46	0.08	37.50	0.21	0.044

$$\sum_{i=1}^{i=10} \left(\frac{d_i}{x_i} \cdot 100 \right)^2 = 13.183; \nu = \sqrt{\frac{13.183}{20}} \approx 0.8\%.$$

Розрахунок коефіцієнта варіації за даними декількох лабораторій

Визначення значення ν за даними різних лабораторій робиться за рішенням спеціальної комісії. Комісія встановлює, які лабораторії повинні

взяти участь у виконанні аналізів, який зразок речовини варто аналізувати і кому доручається зробити обробку отриманих даних. Аналізуються або той самий продукт, зразки якого повинні бути розіслані лабораторіям-виконавцям, або продукти, що маються в лабораторіях, за умови приблизно однакового складу в них знаходжуваної речовини.

Лабораторії-виконавці представляють для обробки наступні дані: характеристику аналізованого матеріалу, знайдене значення коефіцієнта варіації v_1 і загальне число паралельних визначень N_1 .

Значення v обчислюють по формулі:

$$v = \sqrt{\frac{(N_1 - 1)v_1^2 + (N_2 - 1)v_2^2 + \dots + (N_m - 1)v_m^2}{(N_1 + N_2 + \dots + N_m) - m}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (N_i - 1)v_i^2}{\sum_{i=1}^m N_i - m}}$$

де m — число лабораторій.

Приклад

Розрахунок v по п'яти значеннях v_1 , знайдених по різному числу паралельних визначень:

N	v_1	N_1	$(N_1 - 1)v_1^2$	N	v_1	N_1	$(N_1 - 1)v_1^2$
1	8.9	20	1505	4	8.3	22	1447
2	8.2	25	1614	5	8.6	20	1405
3	7.9	28	1685				

$$\sum_{i=1}^5 N_i = 115 ; \sum_{i=1}^5 (N_i - 1)v_i^2 = 7656 ; v = \sqrt{\frac{7656}{115 - 5}} = 8.3 \approx 8\%.$$

Розрахунок коефіцієнта варіації по малому ($n < 20$) числу визначень

У деяких випадках, коли немає можливості виконати 20 чи більше паралельних визначень, можна обчислити коефіцієнт варіації і по меншому числу паралельних визначень (але не менш, ніж по п'яти). Обчислений у такий спосіб коефіцієнт варіації повинний бути з першою нагодою уточнений. Коефіцієнт варіації, визначений при $N < 20$, позначають v_N і обчислюють, як і v , по формулі[^]

$$v_N = \frac{100}{x_N} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\bar{x}_N - x_i)^2}{N - 1}} \%$$

Очевидно, визначити значення v_N легше, ніж v . Однак варто мати на увазі, що чим менше число визначень N , зроблених при розробці методу для розрахунок v_N , тим більший інтервал концентрацій, у якому з заданою імовірністю (зокрема, 95%) лежить дійсне значення знаходжуваної цим

методом величини. Це пов'язано з тим, що якщо $N < 20$, то при обчисленні похибки аналізу приходится замість постійного і мінімальних для прийнятої надійності коефіцієнта (2 при надійності $\alpha = 0,95$) використовувати перемінний коефіцієнт $t_{\alpha N}$, значення якого швидко зростає зі зменшенням числа визначень N (Додаток). Крім цього варто мати на увазі, що рекомендований прийом використання коефіцієнта $t_{\alpha N}$ при $N < 20$ для оцінки довірчого інтервалу взагалі не є строгим.

Таким чином, трохи більша праця, витрачена при розробці методу, окупається при подальшому його використанні більшою точністю одержуваних результатів.

Перевірка придатності первинних даних при обчисленні коефіцієнта варіації

Якщо при наборі даних для розрахунків v (чи v_N) виникає сумнів, чи не є яке-небудь зі значень занадто великим чи занадто малим у порівнянні з іншими, то це значення необхідно перевірити, для того щоб установити, чи не варто виключити його з подальших розрахунків як результат грубого промаху. Цю перевірку роблять, як описано нижче.

Спочатку обчислюють середнє арифметичне з усіх N значень, включаючи сумнівне, тобто знаходять:

$$\bar{x}_N = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} x_i}{N}$$

Перевірці підлягає значення 10_1 , що максимально відхиляється від $\bar{x}_N$. По всіх N визначеннях знаходять середнє квадратичне відхилення s :

$$s_N = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} (\bar{x}_N - x_i)^2}{N-1}}.$$

Зі значень $\bar{x}_N$, s і 10_1 обчислюють фактор $r_{\max}$ (без врахування знаків):

$$r_{\max} = \frac{|x_{\max} - \bar{x}_N|}{s_N \sqrt{\frac{N-1}{N}}}.$$

Отримане значення $r_{\max}$ зіставляють з фактором $r_{\max}$, що знаходять по Додатку для $m = N$. Якщо $r_{\max} > r_{\max}$ то сумнівне значення (10_1) варто виключити; якщо ж $r_{\max} \leq r_{\max}$ то значення 10_1 варто взяти до уваги.

При $N \geq 20$ фактор $r_{\max} \approx 3$, і умова придатності має вид $|x_{\max} - \bar{x}_N| \leq 3s_N$, тому що при цьому $\sqrt{\frac{N-1}{N}} \approx 1$.

Якщо сумнів викликають не одне, а кілька значень 10_1 то спочатку роблять зазначені вище розрахунки тільки для одного з них (найбільш відхиленого). Після його виключення повторюють розрахунок для наступного сумнівного значення, обчислюючи заново $\bar{x}$ і s .

Приклад

Для розрахунок значення v отримано 20 паралельних визначень, приведених у прикладі. Варто установити, чи не є грубим $x_{15} = 36.95\%$ промахом значення, яке найбільш відрізняється від загального $\bar{x}_{20} = 37.54\%$ середньо арифметичних.

По формулі знаходимо:

$$s_{20} = \sqrt{\frac{1.254}{19}} = 0.27.$$

Так як $37.54 - 36.95 = 0.59 < 3 \cdot 0.27 = 0.81$, то значення $x_{15} = 36.95\%$ не є грубим промахом і повинне бути використане при обчисленні v .

Чисельне вираження коефіцієнта варіації

Якщо перша значуща цифра обчисленого значення коефіцієнта варіації чи більше дорівнює 3, то v виражають числом з однією значущою цифрою. Якщо ж перша значуща цифра менше 3, то v виражають числом із двома значущими цифрами. Після визначення кількості значущих цифр у чисельному значенні v останню значущу цифру округляють за загальним правилом.

Приклад

Число визначень N , по якому встановлено значення v	Значення v		Обґрунтування
	обчислене	прийняте	
20	2.275...	2.3	$2 < 3$
10	3.794...	4	$3 > 0.5\sqrt{2 \cdot 10 - 2} \approx 2$
20	4.358...	4	$4 > 3$
50	4.358...	4.4	$4 < 0.5\sqrt{2 \cdot 50 - 2} \approx 5$

Залежність коефіцієнта варіації від концентрації обумовленого елемента

Значення v , як правило, змінюється в залежності від концентрації знаходжуваного елемента. Тому при розробці методу варто установити значення v по всьому інтервалі концентрацій елемента. Для цього беруть кілька зразків з різним його вмістом і для кожної концентрації встановлюють v .

Отримані значення ν наносять на графік, по осі ординат якого відкладають значення ν , а по осі абсцис — відповідні значення концентрацій. Графік додається до інструкції з виконання аналізу. З його допомогою при практичному використанні методу знаходять по результаті аналізу $\bar{x}_n$ потрібне для обчислень значення ν . Масштаб графіка повинний бути таким, щоб значення ν можна було установити з належною точністю. Залежність ν від концентрації можна показати і за допомогою таблиці.

Якщо значення коефіцієнта варіації не залежить істотно від вмісту знаходжуваного елемента, то в інструкції з виконання аналізу вказують тільки одне значення ν .

Особливості розрахунку коефіцієнта варіації у випадку, коли кожне визначення є середнім декількох вимірів

Якщо специфіка аналітичного методу така, що кожне визначення, використане для розрахунків результату аналізу, є, у свою чергу, середнім арифметичної декількох паралельних вимірів, то під 10_1 розуміється значення цього середнього арифметичного. Це має місце практично у всіх інструментальних методах аналізу.

Порядок обчислень значення ν для спектральних методів

При обчисленні ν для спектральних методів з фотографічною реєстрацією спектрів на кожену фотопластинку фотографують по три паралельні спектри аналізованої проби і кожного еталонного зразка. Результат аналізу-проби, отриманий по одній пластинці, дає значення 10_1 , тобто розглядається як одне визначення. Число паралельних фотопластинок, тобто паралельних визначень (N), повинне бути не менш 20.

При фотоелектричній реєстрації спектрів результати, одержані по одному градуйованому графіку, також варто вважати вимірами, а їх середнє арифметичне — визначенням.

Порядок обчислень значення ν для мас-спектральних методів

При розробці мас-спектральних методів під 10_1 варто розуміти середнє арифметичне серії відрахунків (кадрів мас-спектрограми) для одного завантаження проби в іонне джерело (при абсолютному методі вимірів), а під N — число завантажень проби. Виміри варто проводити протягом декількох днів. Для обліку міжприладової похибки, що має, як правило, у мас-спектральному аналізі помітну величину, рекомендується визначати 10_1 , по можливості, на декількох приладах.

Порядок обчислень значення ν для радіометричних методів

При розробці радіоактиваційних методів під 10_1 , варто розуміти результат виміру активності опроміненої проби. В залежності від специфіки методу цей результат може являти собою або одиничний вимір активності опроміненої

проби, або середнє арифметичне серії вимірів. Під N варто розуміти кількість опроміненнь.

При розробці методів, зв'язаних з виміром активності нанесених на мішені радіоактивних речовин, під 10_1 варто розуміти середнє арифметичне серії вимірів (швидкості рахунку) для однієї мішені, а під N — число мішеней.

13 РОЗРАХУНКИ ПРОВЕДЕНІ З ВИДАЧЕЮ РЕЗУЛЬТАТУ АНАЛІЗУ, ЗА ДАНИМИ, ОТРИМАНИМИ У ДЕКІЛЬКОХ ЛАБОРАТОРІЯХ АБО РІЗНИМИ МЕТОДАМИ (ЗОКРЕМА, ПРИ ЕТАЛОНУВАННІ)

Загальні положення і схема обчислень

У тих випадках, коли потрібно можливо більш точне визначення вмісту елементів у пробі, наприклад при аналізі особливо відповідальних проб, при створенні еталонних і стандартних зразків, аналіз проводять у декількох лабораторіях, як правило, не менш чим у трьох. Для обробки даних і розрахунку кінцевого результату аналізу кожна лабораторія представляє в головну організацію результати всіх паралельних визначень. При виконанні особливо відповідальних аналізів, про які мова йде в дійсній главі, похибка результату аналізу обчислюють за даними, отриманим при проведенні аналізу, тому що це дозволяє надійніше характеризувати його точність. Для цього необхідно, щоб число паралельних визначень у кожній лабораторії було досить велике — принаймні не менш п'яти.

Насамперед варто обговорити надійність представлених кожною лабораторією результатів. Якщо виникають сумніви щодо якого-небудь з цих результатів, то варто вирішити питання можливості його використання при подальшій математичній обробці даних (на підставі ретельного вивчення методики виконання аналізу в цій лабораторії).

Спільна обробка представлених даних може бути проведена двома різними способами в залежності від порівняльної точності використаних методів. Якщо заздалегідь відомо, що аналізи виконувалися методами різної точності, то обробка виробляється, як «обробка нерівноточних даних». Якщо використовувався той самий метод аналізу або методи з рівною (близькою) точністю, то обробка здійснюється, як «обробка рівноточних даних». В обох випадках дані, які підлягають обробці, насамперед перевіряються на придатність для спільного обрахування, тобто на відсутність систематичних похибок, що істотно спотворюють дійсне значення знаходжуваної величини. Перевірка ведеться для даних, передбачуваних рівноточними, і для нерівноточних даних.

Якщо встановлено, що результат якої-небудь лабораторії має систематичну похибку, його виключають з розрахунку кінцевого результату. Подальша обробка нерівноточних даних зводиться до розрахунків кінцевого результату аналізу і його похибки. При цьому кінцевий результат аналізу обчислюється як середнє зважене результатів, отриманих в окремих

лабораторіях, а похибка кінцевого результату визначається розкидом середніх лабораторних результатів біля їх загального середньо зваженого.

У випадку даних, передбачуваних рівноточними, виробляється перевірка їх рівноточності після чого з розрахунку виключаються дані, які є нерівноточними. З перевірених у такий спосіб даних обчислюють кінцевий результат аналізу. Для визначення похибки кінцевого результату проводять дисперсійний аналіз. Він дозволяє кількісно оцінити внесок у загальну похибку кінцевого результату внутрілабораторної похибки, зв'язаної з відтворюваністю, і міжлабораторною невизначеністю, обумовленою іншими невраховуваними факторами. Якщо дисперсійний аналіз покаже, що міжлабораторна похибка несуттєва і загальна похибка результату визначається внутрілабораторною невизначеністю відтворюваності, то всю сукупність представлених даних (усі паралельні визначення по всіх лабораторіях) можна розглядати як єдиний ряд визначень. Тоді внаслідок використання великого статистичного матеріалу точність кінцевого результату аналізу буде відносно високою.

Якщо ж, як це звичайно буває, міжлабораторна похибка істотна, поєднувати усі визначення в одну сукупність не можна. Тому точність кінцевого результату буде відносно низькою, тому що вона визначиться розкидом середніх лабораторних даних біля їх середнього зваженого, як і при обчисленні похибки кінцевого результату нерівноточних аналізів. Відповідно похибка кінцевого результату в цьому випадку близька до тієї, котру можна одержати, якщо обробляти представлені дані як нерівноточні, без попереднього дисперсійного аналізу. Однак витрата часу на дисперсійний аналіз компенсується тим, що він виключає можливість заниження точності кінцевого результату у випадку, коли похибка цього результату визначається тільки внутрілабораторною невизначеністю.

Крім цього результати дисперсійного аналізу можуть бути корисними для виявлення й усунення основних джерел похибок у системі контролю.

Обробка рівноточних даних декількох лабораторій

Схема обробки даних, що викладається нижче, застосовується тільки до серій паралельних визначень, виконаних з рівною (чи близької) точністю, незалежно від того, отримані ці серії визначень одним чи декількома методами.

Обробку первинних даних, а також розрахунок кінцевого результату аналізу і його похибки проводять за наступною схемою.

Розташування матеріалу

Результати паралельних визначень, представлені кожній з m лабораторій, що беруть участь у роботі, розташовують у виді таблиці таким чином, щоб у кожному стовпці містилися дані однієї лабораторії. У цій же таблиці поміщають значення середніх арифметичних $\bar{x}_i$ і квадратичних відхилень s_i , обчислені для кожного стовбця (для кожної лабораторії) по формулах:

$$\bar{x}_i = \frac{x_{i1} + x_{i2} + \dots + x_{in_i}}{n_i};$$

$$s_i = \sqrt{\frac{(x_{i1} - \bar{x}_i)^2 + \dots + (x_{in_i} - \bar{x}_i)^2}{n_i - 1}}.$$

а також підсумки 10_1 по кожному стовбцю:

Номер визначення	Дані лабораторій			
	1-й	2-й	...	m-й
1	10_{11}	10_{21}	...	10_{m1}
2	10_{12}	10_{22}	...	10_{m2}
....			...	
....			...	
n_1	x_{1n_1}	x_{2n_2}	...	x_{mn_m}
Сума по стовпцям 10_1	10_1	10_2	...	10_m
Середнє арифметичне $\bar{x}_i$	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	...	$\bar{x}_m$
Квадратичне відхилення s_1	s_1	s_2	...	s_m

Оцінка придатності даних для спільної обробки

Перевіряють придатність усіх результатів аналізів $\bar{x}_i$ для спільної їхньої обробки. Для цього роблять наступні операції. Знаходять середнє зважене всіх значень $\bar{x}_i$:

$$\bar{\bar{X}} = \frac{n_1 \bar{x}_1 + n_2 \bar{x}_2 + \dots + n_m \bar{x}_m}{n_1 + n_2 + \dots + n_m} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_m}{n_1 + n_2 + \dots + n_m} = \frac{\sum_{i=1}^{i=m} X_i}{\sum_{i=1}^{i=m} n_i}.$$

Обчислюють квадратичне відхилення $s_{\bar{\bar{X}}}$, середнього зваженого $\bar{\bar{X}}$:

$$s_{\bar{\bar{X}}} = \sqrt{\frac{n_1 (\bar{\bar{X}} - \bar{x}_1)^2 + \dots + n_m (\bar{\bar{X}} - \bar{x}_m)^2}{(m-1)(n_1 + \dots + n_m)}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=m} n_i (\bar{\bar{X}} - \bar{x}_i)^2}{(m-1) \sum_{i=1}^{i=m} n_i}}.$$

Обчислюють значення величини:

$$r_{\text{макс}} = \frac{|\bar{x}_{\text{макс}} - \bar{X}|}{s_{\bar{X}} \sqrt{m-1}}.$$

де $\bar{x}_{\text{макс}}$ — результат аналізу, найбільш відхилений (у будь-яку сторону) від середньо зважених $\bar{X}$. Порівнюють значення $r_{\text{макс}}$ із табличним значенням $r_{\text{макс}}$ (Додаток) для даного значення m . Якщо знайдене значення $r_{\text{макс}}$ більше табличного, то результат аналізу $\bar{x}_{\text{макс}}$ відкидають. Повторюють цю ж операцію для наступного по величині відхилення результату аналізу, обчислюючи знову $\bar{X}$ і $s_{\bar{X}}$ без обліку відкинутого значення $\bar{x}_{\text{макс}}$. При цьому m відповідно також зменшується на одиницю. У подальших розрахунках використовують дані тих лабораторій, для яких значення $r_{\text{макс}}$ менше табличних чи рівні їм.

Наступну обробку результатів аналізів, визнаних придатними після перевірки, проводять тільки в тому випадку, якщо число забракованих значень 10_1 не перевищує однієї третини всіх результатів за умови, що придатними визнані не менше трьох лабораторних результатів $\bar{x}_i$.

Перевірка рівноточності даних

Рівноточність даних, представлених різними лабораторіями, перевіряють, користаючись критерієм Бартлета. Для цього обчислюють наступні величини:

$$\overline{s^2} = \frac{\sum_{i=1}^{i=m} (n_i - 1) s_i^2}{\sum_{i=1}^{i=m} (n_i - 1)};$$

$$B = 2.303 \left[\lg \overline{s^2} \sum_{i=1}^{i=m} (n_i - 1) - \sum_{i=1}^{i=m} (n_i - 1) \lg s_i^2 \right];$$

$$C = 1 + \frac{1}{3(m-1)} \left[\sum_{i=1}^{i=m} \frac{1}{n_i - 1} - \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=m} (n_i - 1)} \right].$$

По Додатку знаходять значення χ_m^2 для даного m і $\alpha = 0,95$. Якщо $\frac{B}{C} \leq \chi_m^2$, то серії визначень, представлені різними лабораторіями, рівноточні.

Формула відрізняється від звичайно використаної формули $r_{\text{макс}} = \frac{|\bar{x}_{\text{макс}} - \bar{X}|}{s_x \sqrt{\frac{m-1}{m}}}$

внаслідок того, що в даному випадку використовується квадратичне відхилення ($s_{\bar{X}}$) середньо зваженого $\bar{X}$.

Якщо $\frac{B}{C} > \chi^2_m$, то ці дані не можна вважати рівноточними. У цьому випадку, щоб з'ясувати результати якої лабораторії варто виключити з розрахунків, роблять перевірку рівноточності по приведеній вище схемі, виключаючи з розрахунку спочатку результати лабораторії з найбільшим значенням s_1 .

Якщо нове значення $\frac{B}{C}$ (тобто $\frac{B'}{C'}$) $\leq \chi^2_{m-1}$, то $(m - 1)$ результатів, що перевіряються, вважають рівноточними і використовують для подальших розрахунків. При $\frac{B'}{C'} > \chi^2_{m-1}$ виключають з усіх представлених даних результат з найменшим s_1 і перевіряють рівноточність результатів, що залишилися $(m - 1)$. Якщо нове значення $\frac{B}{C}$ (тобто $\frac{B''}{C''}$) $\leq \chi^2_{m-1}$, то результати, що перевіряються, вважають рівноточними і використовують для подальших розрахунків. Якщо ж $\frac{B''}{C''} > \chi^2_{m-1}$, виключають дані обох лабораторій (як з найбільшим, так і з найменшим значенням s_1) і повторюють перевірку даних лабораторій, що залишилися, за викладеною схемою. Дані, які виявилися придатними в результаті перевірки на рівноточність, повторно перевіряють на сумісність.

Якщо для виконання умови рівноточності приходить відкидати результати з найменшим s_1 (тобто найбільш відтворені), то це доцільно робити лише тоді, коли має місце «Випадок 1». Якщо ж виконується «Випадок 2», то краще обробляти всі представлені результати як нерівноточні (крім забракованого при першій перевірці сумісності). Так само необхідно робити і в тому випадку, коли після закінчення перевірки на рівноточність, забракованими виявляться більше третини всіх представлених серій визначень чи залишиться менше трьох серій.

Розрахунок кінцевого результату аналізу

Кінцевий результат аналізу обчислюють як середнє зважуване результатів аналізів $\bar{x}_i$, визнаних придатними після перевірки.

Розрахунок похибки кінцевого результату (дисперсійний аналіз)

Для оцінки точності кінцевого результату аналізу $\bar{X}$ проводять дисперсійний аналіз оброблюваних даних, що дозволяє вибрати в кожному випадку правильний спосіб розрахунку похибки і при необхідності оцінити відносний внесок внутрілабораторної похибки відтворюваності і міжлабораторної похибки, зв'язаної з іншими невраховуваними факторами, у загальну похибку результату. Аналізу піддаються тільки дані, визнані придатними після перевірки.

Аналіз проводять у такий спосіб. Обчислюють суму квадратів всіх результатів визначень у всіх лабораторіях:

$$S_1 = x_{11}^2 + x_{12}^2 + \dots + x_{1n_1}^2 + \dots + x_{m1}^2 + \dots + x_{mn_m}^2 = \sum_{i=1}^{i=m} \sum_{j=1}^{j=n_i} x_{ij}^2;$$

знаходять суму квадратів підсумків 10_1 по стовпцях, ділених на число паралельних визначень n_1 :

$$S_2 = \frac{X_1^2}{n_1} + \frac{X_2^2}{n_2} + \dots + \frac{X_m^2}{n_m} = \sum_{i=1}^{i=m} \frac{X_i^2}{n_i};$$

визначають квадрат суми всіх підсумків по стовпцях 10_1 ділений на загальне число всіх визначень:

$$S_3 = \frac{(X_1 + \dots + X_m)^2}{(n_1 + \dots + n_m)} = \frac{(\sum_{i=1}^{i=m} X_i)^2}{\sum_{i=1}^{i=m} n_i};$$

обчислюють величини:

$$D_1^2 = \frac{S_1 - S_2}{\sum_{i=1}^{i=m} n_i - m}$$

$$D_2^2 = \frac{S_2 - S_3}{m - 1};$$

знаходять відношення:

$$F' = \frac{D_2^2}{D_1^2}$$

і порівнюють його з табличним значенням F (Додаток) для значень $f_1 = m - 1$ і $f_2 = \sum_{i=1}^{i=m} n_i - m$. При такій оцінці можливі два випадки.

Випадок 1. $F' \leq F$. Це значить, що розкид лабораторних результатів аналізів відносно їх загального середнього $\bar{X}$ визначається тільки невизначеністю відтворюваності аналізу, тобто внутрілабораторним квадратичним відхиленням s . У цьому випадку всі визначення, виконані у всіх лабораторіях, результати яких визнані придатними після перевірки, поєднують в одну сукупність визначень, і розрахунок похибки аналізу роблять по формулах:

$$s = \sqrt{\frac{(m-1)D_2^2 \left(\sum_{i=1}^{i=m} n_i - m \right) D_1^2}{\sum_{i=1}^{i=m} n_i - 1}} = \sqrt{\frac{S_1 - S_3}{\sum_{i=1}^{i=m} n_i - 1}};$$

$$\varepsilon = \pm \frac{t_{an} s}{\sqrt{\sum_{i=1}^{i=m} n_i}}.$$

Коефіцієнт t_{an} беруть з Додатку для значення $n = \sum_{i=1}^{i=m} n_i$ і $\alpha = 0,95$. Якщо загальне число визначень $\sum_{i=1}^{i=m} n_i \geq 20$, то $t_{an} \approx 2$. Дійсне значення знаходжуваної величини з імовірністю 95% лежить в інтервалі між значеннями $\bar{X} + \varepsilon$ і $\bar{X} - \varepsilon$.

Випадок 2. $F' > F$. Це значить, що є невраховувані фактори, які визначають більший розкид міжлабораторних даних у порівнянні з внутрілабораторним розкидом. У цьому випадку для знаходження похибки аналізу використовують квадратичне відхилення $s_{\bar{X}}$ середньо зваженого $\bar{X}$, що обчислюється по формулі. Похибка аналізу:

$$\varepsilon = \pm t_{an} s_{\bar{X}}$$

Величину t_{an} знаходять по Додатку для значень $n = m$; $\alpha = 0,95$. Дійсне значення знаходжуваної величини з імовірністю 95% лежить в інтервалі між значеннями $\bar{X} + \varepsilon$ і $\bar{X} - \varepsilon$.

Відносний внесок внутрілабораторної похибки відтворюваності і міжлабораторної похибки в загальну похибку аналізу можна оцінити, зіставляючи відповідно перший і другий члени правої частини наближеної рівності:

$$ms_{\bar{X}}^2 \approx \frac{s_B^2}{n} + s_M^2,$$

$$\text{де: } n = \frac{\sum_{i=1}^{i=m} n_i}{m};$$

$$s_B^2 = D_1^2;$$

$$s_M^2 = \frac{(m-1) \sum_{i=1}^{i=m} n_i}{\left(\sum_{i=1}^{i=m} n_i \right)^2 - \sum_{i=1}^{i=m} n_i^2} (D_2^2 - D_1^2);$$

s_B — внутрілабораторне квадратичне відхилення;

s_M — квадратичне відхилення, що характеризує розкид лабораторних результатів $\bar{x}_i$ відносно їх загального середнього $\bar{X}$, зв'язаний з невраховуваними факторами (міжлабораторний розкид).

Наближена рівність стає точною при $n_1 = n = \text{const}$, тобто якщо у всіх лабораторіях виконане однакове число паралельних визначень.

Приклад

Та сама проба проаналізована стандартним методом у чотирьох лабораторіях ($m=4$). Відповідно матеріал розташовується в таблиці в такий спосіб (вага. %):

Номер визначення	Дані лабораторій			
	1-й	2-й	3-й	4-й
1	3.11	3.82	3.52	3.42
2	3.49	3.90	3.90	3.78
3	3.13	3.75	3.10	3.21
4	3.47	3.81	3.93	3.29
5	3.16	3.79	3.00	3.03
6	3.74	3.90	3.02	3.23
7	3.52	4.10	3.10	3.17
8	3.38	4.05	3.01	—
9	3.25	3.90	3.96	—
10	3.55	3.82	3.90	—
Сума по стовпцям $10\bar{x}_i$	33.80	38.84	34.44	23.13
Середнє арифметичне $\bar{x}_i$	3.38	3.88	3.44	3.30
Квадратичне відхилення s_1	0.21	0.11	0.44	0.24

Перевіряємо придатність даних для спільної обробки. Для цього знаходимо загальне середнє зважене $\bar{X}$ всіх значень $\bar{x}_i$:

$$\bar{X} = \frac{33.80 + 38.84 + 34.44 + 23.13}{37} = 3.52.$$

Потім знаходимо квадратичне відхилення середнього зваженого:

$$s_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{10(3.52 - 3.38)^2 + 10(3.52 - 3.88)^2 + 10(3.52 - 3.44)^2 + 7(3.52 - 3.30)^2}{3(10 + 10 + 10 + 7)}} = 0.14$$

Обчислюємо $r_{\text{макс}}$ для чого попередньо знаходимо $\bar{x}_{\text{макс}}$: $3.52 - 3.38 = 0.14$; $3.88 - 3.52 = 0.36$; $3.52 - 3.44 = 0.08$; $3.52 - 3.30 = 0.22$. Отже, $\bar{x}_{\text{макс}} = 3.88$. Обчислюємо:

$$r_{\text{макс}} = \frac{3.88 - 3.52}{0.14\sqrt{4-1}} = 1.49.$$

По Додатку знаходимо для $m = 4$ значення $r_{\max} = 1.72$. Обчислене значення $r_{\max}$ менше $r_{\max}$ табличного і, отже, немає підстав для виключення з розрахунку якого-небудь результату $\bar{x}_i$.

Перевіряємо рівноточність даних. Для цього складаємо наступну таблицю.

Номер лабораторії	s_1	$n_1 - 1$	s_1^2	$(n_1 - 1) s_1^2$	$\lg s_1^2$	$(n_1 - 1) \lg s_1^2$	$\frac{1}{n_1 - 1}$
1	0.21	9	0.0441	0.3969	-1.3556	-12.2004	0.1111
2	0.11	9	0.0121	0.1089	-1.9172	-17.2548	0.1111
3	0.44	9	0.1936	1.7424	-0.7131	-6.4179	0.1111
4	0.24	6	0.0576	0.3456	-1.2396	-7.4376	1.1667
Сума	—	33	—	2.5938	—	-43.3107	0,5000

Обчислюємо наступні величини:

$$\overline{s^2} = \frac{2.5938}{33} = 0.0786;$$

$$\lg \overline{s^2} = \lg 0.0786 = -1.1046;$$

$$\lg \overline{s^2} \sum_{i=1}^{i=m} (n_i - 1) = (-1.1046) \cdot 33 = -36.4518;$$

$$B = 2.303[-36.4518 - (-43.3107)] = 15.79.$$

По Додатку знаходимо для $m = 4$ значення $\chi^2_4 = 7.8$. Так як $B > \chi^2_4$, то знаходимо величини C і $\frac{B}{C}$:

$$\frac{1}{\sum_{i=1}^{i=m} (n_i - 1)} = \frac{1}{33} = 0.0303;$$

$$C = 1 + \frac{0.5000 - 0.0303}{3 \cdot 3} = 1.052; \quad \frac{B}{C} = \frac{15.79}{1.052} = 15.01.$$

Так як обчислене значення $\frac{B}{C}$ більше табличного значення χ^2_4 , то представлені результати чотирьох лабораторій не можна вважати рівноточними. Проведемо подальшу перевірку рівноточності, виключаючи з розрахунку спочатку результати лабораторії з найбільшим значенням s_1 .

Скориставшись даними лабораторій № 1, 2 і 4, після аналогічних розрахунків одержуємо:

$$B' = 2.303[-34.8005 - (-36.8928)] = 4.81.$$

По Додатку знаходимо для $m = 3$ значення $\chi^2_3 = 6.0$. Обчислене значення B' менше табличного значення χ^2_3 . Отже, результати, представлені лабораторіями № 1, 2 і 4, можна вважати рівноточними і використовувати для подальших розрахунків.

Ці дані вдруге перевіряємо на сумісність. Для цього обчислюємо нові значення $\bar{X}$ і $s_{\bar{X}}$:

$$\bar{X} = \frac{33.80 + 38.84 + 23.13}{27} = 3.55;$$

$$s_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{10(3.55 - 3.38)^2 + 10(3.55 - 3.88)^2 + 7(3.55 - 3.30)^2}{2(10 + 10 + 7)}} = 0.18.$$

По Додатку знаходимо для $m = 3$ значення $r_{\text{макс}} = 1.41$. Обчислене значення $r_{\text{макс}}$ менше $r_{\text{макс}}$ табличного, і, отже, дані лабораторій № 1, 2 і 4 можуть бути використані для наступних розрахунків.

Відповідно знайдене вище значення $\bar{X} = 3.55$ є кінцевим результатом аналізу.

Для оцінки точності кінцевого результату $\bar{X}$ проводимо дисперсійний аналіз. Для цього послідовно обчислюємо:

$$\begin{aligned} S_1 = & (3.11)^2 + (3.49)^2 + (3.13)^2 + (3.47)^2 + (3.16)^2 + (3.74)^2 + (3.52)^2 + \\ & + (3.38)^2 + (3.25)^2 + (3.55)^2 + (3.82)^2 + (3.90)^2 + (3.75)^2 + (3.81)^2 + (3.79)^2 + \\ & + (3.90)^2 + (3.82)^2 + (3.42)^2 + (3.78)^2 + (3.21)^2 + (3.29)^2 + (3.03)^2 + (3.23)^2 + \\ & + (3.17)^2 = 342.37 \end{aligned}$$

$$S_2 = \frac{(33.80)^2}{10} + \frac{(38.84)^2}{10} + \frac{(23.13)^2}{7} = 341.53;$$

$$S_3 = \frac{(33.80 + 38.84 + 23.13)^2}{27} = 339.70;$$

$$D_1^2 = \frac{342.37 - 341.53}{24} = 0.035;$$

$$D_2^2 = \frac{341.53 - 339.70}{2} = 0.915;$$

$$F' = \frac{0.915}{0.035} = 26.14.$$

По Додатку для $f_1 = 2$ і $f_2 = 24$ знаходимо значення $F = 3.4$. Очевидно, що $F' \geq F$. Отже, маємо випадок 2. Використовуючи вже отримане нами значення $s_{\bar{x}} = 0.18$ і коефіцієнт $t_{\alpha n} = 4.30$ ($n = 3$; $\alpha = 0.95$), одержуємо:

$$\varepsilon = \pm 4.30 \cdot 0.18 = \pm 0.77 \approx \pm 0.8\%.$$

Дійсне значення знаходжуваної величини з імовірністю 95% лежить в інтервалі:

$$\bar{X} \pm \varepsilon = 3.6 \pm 0.8\%.$$

Зіставляючи знайдені значення:

$$\frac{s_B^2}{n} = \frac{0.035}{9} \approx 0.004 \quad (n = \frac{27}{3} = 9)$$

і

$$s_M^2 = \frac{(0.915 - 0.035) \cdot 2 \cdot 27}{27^2 - (10^2 + 10^2 + 7^2)} \approx 0.099,$$

переконуємося, що внесок внутрілабораторної похибки відтворюваності в загальну похибку аналізу відносно малий у порівнянні з міжлабораторним розкидом результатів. Це дає підставу зробити висновок про істотну непогодженість даного виду аналізу на підприємствах, що брали участь у роботі.

Обробка нерівноточних даних декількох лабораторій

Описуваний у цьому розділі метод розрахунку застосовується в тих випадках, коли кінцевий результат обчислюється за даними декількох аналізів, виконаних свідомо нерівноточними методами, чи коли результати, отримані одним методом у декількох лабораторіях, визнані нерівноточними відповідно до оцінки.

Для розрахунку необхідні або результати всіх паралельних визначень, отриманих при проведенні аналізу в кожній лабораторії, або значення середніх арифметичних результатів аналізів $\bar{x}_i$, квадратичних відхилень у кожній серії визначень s_1 і число паралельних визначень у кожній серії n_1 .

Спільна обробка нерівноточних даних, так само як і рівноточних, можлива тільки в тому випадку, коли кожний з m оброблюваних результатів є оцінкою того самого дійсного значення знаходжуваної величини, тобто коли кожний з результатів аналізу вільний від систематичних похибок, що різко

зсувають його відносно дійсного значення. Відповідно до цього і при обробці нерівноточних даних обов'язкова перевірка сумісності даних по $r_{\max}$ -критерії. Розрахунок кінцевого результату аналізу й оцінку його точності роблять за наступною схемою.

Розташування матеріалу

Розташовують представлений для обробки матеріал у виді таблиці:

Номер лабораторії (методу) 1	Число визначень n_i	Середнє арифметичне $\bar{x}_i$	Квадратичне відхилення s_i	«Вага» результату аналізу P_i
1	n_1	$\bar{x}_1$	s_1	P_1
2	n_2	$\bar{x}_2$	s_2	P_2
....				
....				
m	n_m	$\bar{x}_m$	s_m	P_m

«Вага» P_i кожного результату аналізу $\bar{x}_i$ дорівнює:

$$P_i = \frac{n_i}{s_i^2}.$$

Якщо для обробки представлені результати всіх паралельних визначень у кожній лабораторії, то в таблиці додають відповідну графу, а дані для останніх трьох граф обчислюють, як описувалося раніше.

Оцінка придатності даних для спільної обробки

Перевіряють по $r_{\max}$ - критерію придатність всіх окремих результатів $\bar{x}_i$ для спільної їхньої обробки. При цьому використовують середні зважені значення $\bar{X}$ і $s_{\bar{X}}$, обчислені по наступним формулах:

$$\bar{X} = \frac{P_1 \bar{x}_1 + P_2 \bar{x}_2 + \dots + P_m \bar{x}_m}{P_1 + P_2 + \dots + P_m} = \frac{\sum_{i=1}^{i=m} P_i \bar{x}_i}{\sum_{i=1}^{i=m} P_i};$$

$$s_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{P_1 (\bar{X} - \bar{x}_1)^2 + \dots + P_m (\bar{X} - \bar{x}_m)^2}{(m-1)(P_1 + \dots + P_m)}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=m} P_i (\bar{X} - \bar{x}_i)^2}{(m-1) \sum_{i=1}^{i=m} P_i}}.$$

Розрахунок кінцевого результату аналізу і його похибки

Кінцевий результат аналізу $\bar{X}$ і його квадратичне відхилення $s_{\bar{X}}$ обчислюють, використовуючи тільки ті значення $\bar{x}_i$, що визнані придатними при перевірці за $r_{\max}$ критерієм. Похибка аналізу:

$$\varepsilon = \pm t_{\alpha n} s_{\bar{X}}.$$

Значення $t_{\alpha n}$ знаходять в Додатку для $n = m$ при $\alpha = 0.95$. Знаходжувана величина з імовірністю 95 % лежить в інтервалі між значеннями $\bar{X} + \varepsilon$ і $\bar{X} - \varepsilon$.

Приклад

Аналіз зразка п'ятьма різними методами дав наступні результати:

Номер методу 1	Число визначень n_1	Середнє арифметичне $\bar{x}_i$, %	Квадратичне відхилення s_i , %	«Вага» результату аналізу P_1
1	6	3.4	0.15	267
2	12	4.0	0.24	208
3	6	3.4	0.20	150
4	5	3.3	0.18	154
5	5	2.7	0.23	94

Знаходимо «вагу» P_1 кожного результату (остання графа). Обчислюємо зважені значення $\bar{X}$ і $s_{\bar{X}}$:

$$\bar{X} = \frac{3.4 \cdot 267 + 4.0 \cdot 208 + 3.4 \cdot 150 + 3.3 \cdot 154 + 2.7 \cdot 94}{267 + 208 + 150 + 154 + 94} = \frac{3012}{873} \approx 3.45\%;$$

$$s_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{267(3.45 - 3.4)^2 + 208(3.45 - 4.0)^2 + 150(3.45 - 3.4)^2 + 154(3.45 - 3.3)^2 + 94(3.45 - 2.7)^2}{(5 - 1) \cdot 873}} = \sqrt{0.034} \approx 0.18\%$$

Найбільше відхиляється від середнього зваженого $\bar{X}$ значення $\bar{x}_5 = 2.7$. Перевіряємо його придатність по $r_{\max}$ критерію:

$$r_{\max} = \frac{|3.45 - 2.7|}{0.18\sqrt{4}} \approx 2.08.$$

Табличне значення для $m = 5$ (Додаток) $r_{\max} = 1.96$. Таким чином, результат аналізу $\bar{x}_5 = 2.7$ необхідно відкинути як несумісний з іншими результатами.

Знаходимо нові значення $\bar{X}$ і $s_{\bar{X}}$ та перевіряємо придатність наступного по величині відкиду значення $\bar{x}_2 = 4.0$:

$$\bar{X} = \frac{3.4 \cdot 267 + 4.0 \cdot 208 + 3.4 \cdot 150 + 3.3 \cdot 154}{779} = \frac{2758}{779} \approx 3.54\%;$$

$$s_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{267(3.54 - 3.4)^2 + 208(3.54 - 4.0)^2 + 150(3.54 - 3.4)^2 + 154(3.54 - 3.3)^2}{3 \cdot 779}} = \\ = \sqrt{0.026} \approx 0.16\%;$$

$$r_{\text{макс}} = \frac{|4.0 - 3.54|}{0.16\sqrt{3}} \approx 1.64.$$

Це значення $r_{\text{макс}}$ менше табличного значення $r_{\text{макс}} = 1.72$ для $m = 4$, отже, всі чотири значення, що залишилися, можна обробляти спільно.

Кінцевий результат аналізу:

$$\bar{X} = 3.54 \approx 3.5\%.$$

Його похибка:

$$\varepsilon = \pm 3.18 \cdot 0.16 \approx \pm 0.51 \approx \pm 0.5\%.$$

(по Додатку $t_{\alpha n} = 3.18$ для $n = 4$ і $\alpha = 0.95$). Знаходжуванa величина з імовірністю 95% лежить в інтервалі між значеннями 4.0 і 3.0%.

14 РОЗРАХУНКИ ПРОВЕДЕНІ ПРИ ЗІСТАВЛЕННІ РЕЗУЛЬТАТІВ РІЗНИХ АНАЛІЗІВ ТОГО САМОГО МАТЕРІАЛУ

Загальні положення

В аналітичній практиці часто виникає необхідність у зіставленні результатів аналізів однієї і тієї ж речовини, виконаних різними людьми, різними лабораторіями або різними методами, з метою встановити, чи «законні» розбіжності між аналізами, як прийнято говорити, чи характеризує кожний з результатів, що зіставляються, ту саму шукану величину (тобто чи сумісні ці результати). Так, наприклад, приходиться зіставляти результати аналізів, які відносяться до одного і того ж продукту аналізів постачальника і споживача, щоб вирішити питання про необхідність арбітражу. Інший звичайний приклад зіставлення — оцінка роботи аналітика на підставі аналізів «зашифрованих» проб. Нарешті, зіставляючи результати аналізів декількох проб того самого матеріалу, можна перевірити його однорідність.

Загальні прийоми порівняння

Порівняння декількох (більш ніж двох) результатів аналізів

Рішення цієї задачі в загальному випадку дуже трудомістке, але якщо результати, які порівнюються, рівноточні, то вона розв'язується наступними простими прийомами.

Рівноточність результатів перевіряють за викладеною схемою. При порівнянні m результатів аналізу $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_m$, яким відповідають середнє зважене $\bar{X}$ і квадратичні відхилення $s_1, s_2, \dots, s_m$, обчислені по відомих $v_1, v_2, \dots, v_m$ знаходять величину $\bar{s}^2$ і величину:

$$s_{\bar{X}}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^{i=m} n_i (\bar{x}_i - \bar{X})^2.$$

Якщо відношення $F' = \frac{s_{\bar{X}}^2}{s^2} \leq F$, взятого з Додатку для значень $f_1 = m-1$ і

$f_2 = \sum_{i=1}^{i=m} n_i - m$, то порівнювані результати вважають сумісними, якщо ж $F' > F$ — несумісними.

Порівняння двох результатів аналізів

При порівнянні двох результатів аналізів однієї проби можливі два випадки:

а) порівнювані результати отримані методами, коефіцієнти варіації v_1 і v_2 яких відомі з інструкції. У цьому випадку надходять у такий спосіб.

Нехай порівнюються результати $\bar{x}_1$ і $\bar{x}_2$ отримані при n_1 і n_2 паралельних визначеннях. Знаходять квадратичні відхилення $s_1 = \frac{v_1 \cdot \bar{x}_1}{100}$ і $s_2 = \frac{v_2 \cdot \bar{x}_2}{100}$ та величину:

$$\varepsilon_1 = 3 \sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}.$$

Якщо виконується умова $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq \varepsilon_1$, то вважають, що $\bar{x}_1$ і $\bar{x}_2$ характеризують ту саму дійсну величину, тобто вони сумісні. Якщо ця умова не виконується, то розбіжність $\bar{x}_1$ і $\bar{x}_2$ не випадкова, ці результати несумісні, тому що один з них (а можливо, і обое) є грубо помилковими;

б) порівнювані результати $\bar{x}_1$ і $\bar{x}_2$ отримані при n_1 і n_2 паралельних визначеннях методами, коефіцієнти варіації яких невідомі і квадратичні відхилення s_1 і s_2 обчислюються за даними, отриманим при проведенні аналізів.

Якщо n_1 і $n_2 \geq 20$, то оцінка сумісності $\bar{x}_1$ і $\bar{x}_2$ проводиться як зазначено. Якщо ж, як це звичайно буває, n_1 і $n_2 < 20$, то точна оцінка сумісності

порівнюваних результатів може бути проведена за умови, що вони рівноточні. Для нерівноточних результатів така оцінка виконується лише приблизно. Рівноточність даних перевіряють по F -критерію. Знаходять значення $F' = \frac{s_1^2}{s_2^2}$ ($s_1 > s_2$) і зіставляють його з табличним значенням F при $f_1 = n_1 - 1$; $f_2 = n_2 - 1$ (Додаток). Якщо $F' \leq F$, то вважають оброблювані серії визначень рівноточними. У цьому випадку для оцінки сумісності $\bar{x}_1$ і $\bar{x}_2$ обчислюють квадратичне відхилення s_δ їхньої різниці $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ і максимальну похибку цієї різниці ε_1 :

$$s_\delta = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}};$$

$$\varepsilon_1 = t_{an} \cdot s_\delta;$$

t_{an} знаходять по Додатку для $n = n_1 + n_2 - 1$; $\alpha = 0.99$.

При $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq \varepsilon_1$ вважають, що $\bar{x}_1$ і $\bar{x}_2$ сумісні, тобто характеризують те саме дійсне значення знаходжуваної величини. Коли ця умова не виконується, то $\bar{x}_1$ і $\bar{x}_2$ несумісні, тому що якесь з цих двох середніх значень (а можливо, і обоє) є грубо помилковими.

Якщо при оцінці рівноточності $\bar{x}_1$ і $\bar{x}_2$ виявилось, що $F' > F$, для оцінки сумісності $\bar{x}_1$ і $\bar{x}_2$ застосовують наступний наближений критерій: визначають величину:

$$T = \frac{\frac{s_1^2}{n_1} t_{an_1} + \frac{s_2^2}{n_2} t_{an_2}}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}};$$

t_{an_1} і t_{an_2} знаходять по Додатку для $n = n_1$, $n = n_2$ і $\alpha = 0.99$.

Якщо виконується умова:

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq T,$$

вважають, що $\bar{x}_1$ і $\bar{x}_2$ сумісні. Якщо ця умова не виконується, то розбіжність $\bar{x}_1$ і $\bar{x}_2$ не випадкова, ці результати несумісні.

Приклад

При проведенні двох аналізів однієї і тієї ж проби двома методами з коефіцієнтами варіації 5 і 7% отримані наступні результати:

$\bar{x}_1 = 2.4\%$ ($n_1 = 3$) і $\bar{x}_2 = 2.7\%$ ($n_2 = 5$). Потрібно встановити, чи сумісні ці результати.

Обчислюємо:

$$s_1 = \frac{5 \cdot 2.4}{100} = 0.12\%;$$

$$s_2 = \frac{7 \cdot 2.7}{100} = 0.19\%.$$

$$\varepsilon_1 = 3 \sqrt{\frac{(0.12)^2}{3} + \frac{(0.19)^2}{5}} \approx 0.3; \quad |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = |2.4 - 2.7| = 0.3.$$

тобто $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = \varepsilon_1$ результати $\bar{x}_1$ і $\bar{x}_2$ сумісні.

Потрібно оцінити сумісність результатів аналізів однієї і тієї ж проби, отриманих у двох лабораторіях:

Номер лабораторії	Число визначень	Середнє арифметичне $\bar{x}_i, \%$	Квадратичне відхилення $s_1, \%$
1	6	21.3	0.40
2	5	20.8	0.28

Перевіряємо рівноточність:

$$F' = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{0.40^2}{0.28^2} \approx 2.0.$$

По Додатку для $f_1 = 6 - 1$ і $f_2 = 5 - 1$ знаходимо $F = 6.3$; $F' < F$, отже, аналізи рівноточні.

Перевіряємо сумісність:

$$s_\delta = \sqrt{\frac{(6-1)0.40^2 + (5-1)0.28^2}{6+5-2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{5}} \approx 0.2.$$

По Додатку для $n = 6 + 5 - 1 = 10$ і $\alpha = 0.99$, $t_{an} = 3.25$; $\varepsilon_1 = 3.25 \cdot 0.2 = 0.65$; $|21.3 - 20.8| = 0.5 < 0.65$, отже, результати двох аналізів сумісні.

Якщо в цьому прикладі покласти $s_2 = 0.12$, то значення $F' = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{0.40^2}{0.12^2} \approx 11.1$ виявиться більше табличного значення $F = 6.3$, і оцінку сумісності порівнюваних результатів варто проводити:

$$T = \frac{\frac{0.40^2}{6} \cdot 4.03 + \frac{0.12^2}{5} \cdot 4.60}{\sqrt{\frac{0.40^2}{6} + \frac{0.12^2}{5}}} \approx 0.7; \quad |21.3 - 20.8| = 0.5 < 0.7,$$

тобто результати $\bar{x}_1$ і $\bar{x}_2$ в цьому випадку сумісні.

Критерій необхідності арбітражного аналізу

Зіставлення двох результатів аналізу одного продукту, виконаних у двох лабораторіях (постачальника і споживача продукції), з метою з'ясувати їх сумісність або необхідність проведення арбітражного аналізу — специфічний окремий випадок задачі. Як правило, при цьому порівнюються результати двох аналізів, виконаних тим самим стандартним методом, коефіцієнт варіації якого відомий з інструкції.

Формула для розрахунків ε_1 має наступний вид:

$$\varepsilon_1 = \frac{3v}{100} \sqrt{\frac{x_1^2}{n_1} + \frac{x_2^2}{n_2}}.$$

Тому що звичайно $n_1 = n_2 = n$, то:

$$\varepsilon_1 = \frac{3v}{100} \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2}{n}} = \frac{3v}{100\sqrt{n}} \sqrt{x_1^2 + x_2^2}.$$

Якщо $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq \varepsilon_1$ то вважають, що результати $\bar{x}_1$ і $\bar{x}_2$ характеризують один і той саме дійсний вміст знаходжуваного елемента в пробі, їхнє розходження носить випадковий характер і немає основ звертатися до арбітражного аналізу. Якщо $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| > \varepsilon_1$, то розбіжність $\bar{x}_1$ і $\bar{x}_2$ не випадкова, і необхідний арбітражний аналіз¹.

Приклад

Потрібно установити, чи варто проводити арбітражний аналіз, якщо завод-виготовлювач і споживач продукції одержали при її аналізі тим самим методом при $v = 5\%$ такі результати:

$$\bar{x}_1 = 3.6\%; \quad \bar{x}_2 = 3.3\%; \quad n_1 = n_2 = n = 3;$$

$$\varepsilon_1 = \frac{3 \cdot 5}{100\sqrt{3}} \sqrt{(3.6)^2 + (3.3)^2} \approx 0.4\%; \quad |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = |3.6 - 3.3| = 0.3 < 0.4.$$

Арбітражний аналіз проводити не слід. Обидва результати аналізу з урахуванням їх похибок характеризують те саме значення знаходжуваної величини.

Оцінка результатів перевірочних аналізів «шифрованих» проб

Звичайно на підприємствах правильність роботи аналітичної лабораторії контролюється за результатами аналізу проб з відомим, точно встановленим складом, так званих шифрованих проб. При оцінці результатів таких перевірочних аналізів виходять з положень. При цьому враховують, що в розглянутому випадку точність, з якою встановлений склад шифрованої проби, завідомо набагато вище точності перевірочного аналізу, тобто для шифрованої проби із вмістом знаходжуваної речовини $\bar{x}_0$ величина квадратичного відхилення s_0 мала в порівнянні з квадратичним відхиленням s результату перевірочного аналізу $\bar{x}$. Тому вираження для розрахунок максимально припустимої розбіжності ε_1 приймає вид:

$$\varepsilon_1 = \frac{3v \cdot \bar{x}}{100\sqrt{n}} \text{ чи } \varepsilon_1 = \frac{3s}{\sqrt{n}}.$$

Аналіз вважається правильним, якщо $|\bar{x} - \bar{x}_0| \leq \varepsilon_1$. Якщо $|\bar{x} - \bar{x}_0| > \varepsilon_1$, то перевірочний аналіз вважається незадовільним¹.

Приклад

Вміст знаходжуваної речовини в шифрованій пробі складає $x_{i_0} = 4.58\%$. Перевірочний аналіз, виконаний при $n = 4$ і $s = 0.15\%$, показав результат $\bar{x} = 4.31\%$. Знаходимо: $\varepsilon_1 = \frac{3 \cdot 0.15}{\sqrt{4}} \approx 0.23$; $|4.31 - 4.58| = 0.27$; $0.27 > 0.23$. Аналіз вважається незадовільним.

Перевірка однорідності аналізованого матеріалу

Перевірку однорідності аналізованого матеріалу роблять, використовуючи дисперсійний аналіз. Відбирають трохи (m) проб і для кожної виконують n паралельних визначень. Для більш повного усунення неоднорідності кожну пробу, по можливості, піддають якій-небудь обробці, який усереднює її склад (розчинення, ретельне стирання і т.д.). За результатами всіх паралельних визначень (по всіх пробах) обчислюють квадратичне відхилення паралельних визначень s_1 . Для цього спочатку знаходять квадратичні відхилення s_1 за результатами аналізу кожної проби по формулі:

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{j=n} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n-1}},$$

де 1 — номер проби;

j — номер визначення при аналізі кожної проби;

10_{1j} — j -і паралельне визначення 1-тої проби. Потім обчислюють s , усереднюючи всі значення s_1 .

$$s_I = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=m} s_i^2}{m}}.$$

Обчислюють величину s_2 , що характеризує розсіювання середніх результатів аналізу кожної проби $\bar{x}_i$ відносно їх спільного середнього $\bar{X}$:

$$s_{II} = \sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^{i=m} (\bar{x}_i - \bar{X})^2}{m-1}}.$$

Знаходять значення величини:

$$F' = \frac{s_{II}^2}{s_I^2}$$

і порівнюють його з табличним значенням F (Додаток) для $f_1 = m-1$ і $f_2 = mn - m$. Якщо $F' > F$, то аналізований матеріал неоднорідний; якщо $F' \leq F$ — матеріал однорідний.

Приклад

Для перевірки рівномірності розподілу домішки заліза в деякому матеріалі відібрано сім проб і для кожної з них виконано по три паралельні визначення. Розташовуємо вихідні дані і деякі величини, що обчислюються, у виді наступної таблиці:

Номер проби 1	Результат визначення 10_{1j} , %			Середнє арифметичне $\bar{x}_i$, %	Квадратичне відхилення s_1 , %
	1	2	3		
1	0.25	0.25	0.27	0.257	0.012
2	0.27	0.29	0.30	0.287	0.015
3	0.28	0.25	0.24	0.257	0.021
4	0.19	0.22	0.23	0.213	0.021
5	0.20	0.20	0.23	0.210	0.017
6	0.26	0.22	0.23	0.237	0.021
7	0.25	0.27	0.24	0.253	0.012

Обчислюємо попередньо s_1 (значення поміщені в таблиці):

$$s_2 = \sqrt{\frac{(0.270 - 0.287)^2 + (0.290 - 0.287)^2 + (0.300 - 0.287)^2}{2}} = 0.015\% \text{ і т.д.}$$

Потім обчислюємо s_I :

$$s_I = \sqrt{\frac{0.012^2 + 0.015^2 + 0.021^2 + 0.021^2 + 0.017^2 + 0.021^2 + 0.021^2}{7}} = 0.017\%.$$

Обчислюємо s_{II} , для чого спочатку знаходимо $\bar{X}$, усереднюючи всі результати п'ятої графі:

$$\bar{X} = \frac{0.257 + 0.287 + 0.257 + 0.213 + 0.210 + 0.237 + 0.253}{7} = 0.245;$$

$$s_{II} = \sqrt{\frac{[(0.257 - 0.245)^2 + (0.287 - 0.245)^2 + (0.257 - 0.245)^2 + (0.213 - 0.245)^2 + (0.210 - 0.245)^2 + (0.237 - 0.245)^2 + (0.253 - 0.245)^2] \cdot 3}{6}} = 0.047\%$$

Знаходимо значення F' :

$$F' = \left(\frac{0.047}{0.017}\right)^2 = 7.6.$$

По Додатку знаходимо, що значенням $f_1 = 7 - 1 = 6$ і $f_2 = 7 \cdot 3 - 7 = 14$ відповідає $F = 2.9$. Так як $F' > F$, то немає підстав вважати аналізований продукт однорідним.

15 РОЗРАХУНКИ ПРОВЕДЕНІ З УСТАНОВЛЕННЯМ ДОВІРЧИХ ГРАНИЦЬ ПОХИБКИ ОБУМОВЛЕНОЇ ВЕЛИЧИНИ

Загальні положення

Як зазначено раніше, похибка результату аналізу $\bar{x}_n$, що є середнім арифметичним n паралельних визначень. Дійсне значення знаходжуваної величини з імовірністю 95% лежить в інтервалі $\bar{x}_n \pm \varepsilon$, який називається довірчими границями похибки результату аналізу.

У практиці аналітичної роботи часто буває необхідно установити довірчі границі похибки відповідно до вимог, обумовленими призначенням продукту. Для прийнятого ступеня надійності довірчі границі похибки залежать від точності методу і числа виконаних при аналізі визначень.

Далі показані шляхи розрахунків кількості паралельних визначень і точності аналітичного методу (тобто коефіцієнта варіації v), необхідних для одержання результату аналізу з невизначеністю не вище заданої, тобто для встановлення необхідних довірчих границь похибки результату аналізу.

Розрахунок кількості паралельних визначень, необхідного для одержання результату аналізу з невизначеністю не вище заданої

Число паралельних визначень n , які необхідно виконати при аналізі для одержання результату з невизначеністю, що не перевищує $\pm\varepsilon$, визначається по формулі:

$$n = \left(\frac{2s}{\varepsilon}\right)^2.$$

Результат розрахунок округляється завжди у більшу сторону.

Приклад

Коефіцієнт варіації методу $v = 5\%$ (відн.), приблизний склад знаходжуваної речовини 4 вага. %. Потрібно встановити, яке повинно бути число паралельних визначень при аналізі, щоб похибка результату ε не перевищувала ± 0.3 вагу. %.

Спочатку находимо s :

$$s = \frac{5 \cdot 4}{100} = 0.2 \text{ вага. \%}$$

Потім обчислюємо n :

$$n = \left(\frac{2 \cdot 0.2}{0.3}\right)^2 \approx 2,$$

тобто досить виконати два визначення. Однак для одержання результату з невизначеністю, що не перевищує ± 0.1 вагу. %, число паралельних визначень довелося б істотно збільшити:

$$n = \left(\frac{2 \cdot 0.2}{0.1}\right)^2 = 16.$$

Вибір методу аналізу, точність якого дозволяє одержати результат з похибкою не вище заданої

Для вибору з декількох методів з різними коефіцієнтами варіації v такого, котрий при заданій кількості паралельних визначень n дозволив би одержати результат з невизначеністю, що не перевищує $\pm\varepsilon$, спочатку обчислюють квадратичне відхилення, що характеризує потрібний метод, s :

$$s = \frac{\varepsilon \sqrt{n}}{2}.$$

Потім знаходять коефіцієнт варіації цього методу. Очевидно, що для рішення поставленої задачі придатний будь-який метод, коефіцієнт варіації якого менше обчисленого значення ν .

Приклад

Маємо кілька методів, коефіцієнти варіації яких обчислені по 20 паралельних визначеннях ($N = 20$). Аналіз виконується по двох паралельних визначеннях ($n = 2$). Ступінь надійності розрахунків α прийнята рівною 0,95. Передбачуваний склад знаходжуваної речовини складає 4 вага. %. Який повинний бути коефіцієнт варіації методу, щоб похибка одержуваних результатів аналізу ε не перевищувала ± 0.3 вагу. %.

Знаходимо:

$$s = \frac{0.3\sqrt{2}}{2} = 0.21 \text{ вага. \%}.$$

Одержуємо:

$$\nu = \frac{0.21 \cdot 100}{4} = 5\% \text{ (відн.)}.$$

Таким чином, коефіцієнт варіації потрібного методу не повинний перевищувати 5% (відн.).

16 РОЗРАХУНКИ ПРОВЕДЕНІ З НАКОПИЧЕННЯМ ПОХИБОК

Загальні положення

Результат аналізу, як правило, обчислюють по вимірах вихідних величин, таких, як об'єм розчину, витраченого на титрування, почорніння аналітичної лінії, оптична щільність і т.д. Похибка результату аналізу, обчислена по викладеним у дійсному посібнику рекомендаціям, містить в собі похибку виміру кожної з вихідних величин, які брали участь у розрахунку. Однак іноді виникає необхідність знайти загальну похибку кінцевого результату розрахунковим шляхом з невизначеністю виміру вихідних величин (відомих заздалегідь або визначених експериментально).

Нижче приведений загальний прийом розрахунку похибки результату по похибці виміру вихідних величин, а також викладені деякі спрощені частні правила для випадків, що найбільше часто зустрічаються в практиці.

Розрахунок похибки результату аналізу з похибок вихідних величин у загальному випадку

Якщо результат аналізу R є функція декількох незалежних один від одного вихідних величин ($Y, Z, \dots, W$), то його квадратичне відхилення s чи відповідно похибка ε_R обчислюють по наступним формулах:

$$s_R = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial Y}\right)^2 s_Y^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial Z}\right)^2 s_Z^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial W}\right)^2 s_W^2};$$

$$\varepsilon_R = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial Y}\right)^2 \varepsilon_Y^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial Z}\right)^2 \varepsilon_Z^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial W}\right)^2 \varepsilon_W^2},$$

де $\frac{\partial R}{\partial Y}, \frac{\partial R}{\partial Z}, \dots, \frac{\partial R}{\partial W}$ — частні похідні;

s_Y, s_Z, s_W — квадратичні відхилення вихідних величин з урахуванням числа паралельних визначень;

$\varepsilon_Y, \varepsilon_Z, \varepsilon_W$ — похибка тих же величин (при однаковому ступені надійності).

Приклад

Потрібно обчислити, з якою похибкою визначений вміст хлорид-іона в хлориді. Визначення робили по Фольгарду в такий спосіб: зваження хлориду, рівну 0.1457 г, розчинили у воді, додали 50.00 мл 0.1125 н. розчину AgNO_3 і після осадження AgCl надлишок AgNO_3 відтитрували 0.0981 н. розчином NH_4SCN ; на титрування пішло 26.46 мл розчину NH_4SCN ; вихідні величини вимірені з наступними похибками: об'єми ± 0.05 мл; нормальності ± 0.0006 н.; маса ± 0.0002 г.

Прийmemo наступні позначення:

m — зваження хлориду, г;

V_1 — об'єм розчину AgNO_3 , мл;

N_1 — нормальність розчину AgNO_3 , н.;

V_2 — об'єм розчину NH_4SCN , мл;

N_2 — нормальність розчину NH_4SCN , н.;

C — вміст хлорид-іона в хлориді, %.

Вміст хлорид-іона в хлориді обчислимо по формулі:

$$C = \frac{(V_1 N_1 \cdot 10^{-3} - V_2 N_2 \cdot 10^{-3}) \cdot 35.457 \cdot 100}{m} = 3.5457 \left(\frac{V_1 N_1}{m} - \frac{V_2 N_2}{m} \right) \%$$

Підставивши умови приклада, одержимо:

$$C = 3.5457 \left(\frac{50.00 \cdot 0.1125}{0.1457} - \frac{26.46 \cdot 0.0981}{0.1457} \right) = 73.72\%.$$

Для розрахунків похибки отриманого результату:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_C &= \pm \sqrt{\left(\frac{\partial C}{\partial V_1}\right)^2 \varepsilon_{V_1}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial N_1}\right)^2 \varepsilon_{N_1}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial V_2}\right)^2 \varepsilon_{V_2}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial N_2}\right)^2 \varepsilon_{N_2}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial m}\right)^2 \varepsilon_m^2} = \\
&= \pm 3.5457 \sqrt{\left(\frac{N_1}{m} \varepsilon_{V_1}\right)^2 + \left(\frac{V_1}{m} \varepsilon_{N_1}\right)^2 + \left(\frac{N_2}{m} \varepsilon_{V_2}\right)^2 + \left(\frac{V_2}{m} \varepsilon_{N_2}\right)^2 + \left(\frac{[V_2 N_2 - V_1 N_1]}{m^2} \varepsilon_m\right)^2} = \\
&= 3.5457 \sqrt{\left(\frac{0.1125 \cdot 0.0006}{0.1457}\right)^2 + \left(\frac{50 \cdot 0.0006}{0.1457}\right)^2 + \left(\frac{0.0981 \cdot 0.05}{0.1457}\right)^2 + \left(\frac{26.46 \cdot 0.0006}{0.1457}\right)^2 +} \\
&\quad + \left(\frac{[26.46 \cdot 0.0981 - 50 \cdot 0.1125] \cdot 0.0002}{[0.1457]^2}\right)^2} = \pm 0.61\%.
\end{aligned}$$

Таким чином, вміст хлорид-іона в хлориді складає $73.7 \pm 0.6\%$.

Розрахунок похибки результату аналізу, розрахованого з вихідних величин шляхом їхнього додавання або віднімання

Якщо результат обчислюється шляхом додавання або віднімання вихідних величин, то похибка результату (виражена в тих же одиницях виміру, що і результат) дорівнює кореню квадратному із суми квадратів абсолютних похибок вихідних величин.

Так, якщо $R = Y + Z - W$, то похибка ε_R результату R складає:

$$\varepsilon_R = \pm \sqrt{\varepsilon_Y^2 + \varepsilon_Z^2 + \varepsilon_W^2}.$$

Приклад

Аналізом встановлено, що в розчині міститься $5.7 \pm 0.7\%$ натрію і $6.4 \pm 0.9\%$ калію. Потрібно обчислити вміст у розчині суми цих елементів і похибку відповіді.

Спочатку знаходимо сумарний вміст калію і натрію:

$$R = 5.7 + 6.4 = 12.1\%.$$

Обчислюємо:

$$\varepsilon_R = \pm \sqrt{0.7^2 + 0.9^2} = \pm 1.1\%.$$

Отже, сумарний вміст калію і натрію в розчині складає $12.1 \pm 1.1\%$.

Розрахунок похибки результату аналізу, розрахованого з вихідних величин шляхом їхнього множення або ділення

Якщо результат обчислюється шляхом множення або ділення вихідних величин одна на одну, то відносна похибка результату (виражена у відсотках) дорівнює кореню квадратному із суми квадратів, відносних похибок вихідних величин.

Так, якщо $R = \frac{YZ}{W}$, то відносна похибка q результату R складає:

$$q_R = \pm \frac{\varepsilon_R \cdot 100}{R} = \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_Y \cdot 100}{Y}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_Z \cdot 100}{Z}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_W \cdot 100}{W}\right)^2} \% \text{ (відн.)}.$$

Відповідно абсолютна похибка (виражена в тих же одиницях виміру, що і результат R) складе:

$$\varepsilon_R = \pm \frac{Rq_R}{100}$$

Приклад

Маємо водяний розчин сульфату. Випарюванням, прожарюванням і зважуванням встановлено, що загальний вміст сульфату в розчині складає $10.26 \pm 0.15\%$. Осадженням за допомогою BaCl_2 встановлено, що іона SO_4^{2-} у розчині міститься $6.42 \pm 0.14\%$. Потрібно визначити вміст SO_4^{2-} у сульфаті і обчислити похибку відповіді.

Спочатку знаходимо R , тобто процентний вміст SO_4^{2-} у сульфаті:

$$R = \frac{100 \cdot 6.42}{10.26} = 62.57 \text{ вага. \%}.$$

Обчислюємо:

$$q_R = \pm \sqrt{\left(\frac{0.15 \cdot 100}{10.26}\right)^2 + \left(\frac{0.14 \cdot 100}{6.42}\right)^2} = \pm 2.62\% \text{ (відн.)}.$$

Одержуємо:

$$\varepsilon_R = \pm \frac{62.57 \cdot 2.62}{100} = \pm 1.64 \text{ вага. \%}.$$

Отже, вміст SO_4^{2-} у сульфаті складає 62.6 ± 1.6 вага. %.

ІНДИВІДУАЛЬНЕ ЗАВДАННЯ

Теоретичні питання до контрольної роботи (видається викладачем ЗВО три питання із запропонованого переліку питань)

Обов'язкова контрольна робота за визначеною тематикою:

1. Атомно-абсорбційна спектроскопія.
2. Атомно-емісійна спектроскопія.
3. Рентгенівська і електронна спектроскопія.
4. Інфрачервона спектроскопія і спектроскопія комбінаційного розсіювання світла.
5. Ультрафіолетова видима спектроскопія.
6. Флуоресцентна і фосфоресцентних спектроскопія.
7. Спектроскопія ядерного магнітного резонансу.
8. Мас-спектроскопія.
9. Нейтронно-активаційний аналіз.
10. Метод ізотопного розбавлення.
11. Кондуктометричний аналіз.
12. Потенціометричний аналіз.
13. Вольтамперометричний аналіз.
14. Полярографічний аналіз.
15. Кулонометричний аналіз.
16. Хемоетричний аналіз.
17. Газова хроматографія.
18. Високоєфективна хроматографія.
19. Іонна хроматографія.
20. Гель- хроматографія.
21. Тонкошарова хроматографія.
22. Надкритична хроматографія.
23. Електрофорез.
24. Ізотахофорез.
25. Афінна хроматографія.
26. Розподільна хроматографія.
27. Адсорбційна хроматографія.
28. Діелектрометричний аналіз.
29. Імпедансометрія.
30. Рефрактометричний аналіз.
31. Нефелометричний аналіз.
32. Турбідиметричний аналіз.
33. Гель-електрофорез.
34. Люмінесцентна фотометрія

Практичні завдання до контрольної роботи (видається викладачем ЗВО дві задачі із запропонованого переліку задач)

Задача № 1.1. Розрахувати індикаторну похибку титрування 10,00 мл 0,1000М $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,0500М розчином HCl з

а) метиловим оранжевим ($pT = 3,6$);

б) фенолфтолеїном ($pT = 9,0$).

Задача № 1.2. Карбонат натрію кількісно відтитрований розчином соляної кислоти до бікарбонату натрію. Розрахуйте індикаторну похибку титрування

а) з тимоловим синім ($pT = 8,9$);

б) з крезоловим пурпуровим ($pT = 8,3$).

Задача № 1.3. Титрується слабка основа В ($pK_b = 7,00$) хлорною кислотою ($pK_{\text{HClO}_4} = 4,87$) в крижаній оцтовій кислоті ($pK_{\text{SH}} = 14,45$). Розрахуйте індикаторну похибку титрування з кристалічним фіолетовим і з нільським блакитним А. Концентрації основи і хлорної кислоти візьміть рівними 0,100М, а константу дисоціації солі, що утворюється, (pK_{BHClO_4}) рівної 5,00.

Задача № 1.4. Розрахувати індикаторну похибку титрування титану (III) у присутності рівної концентрації заліза (II) перманганатом калію з індикатором метиловим голубим в середовищі 1М сірчаної кислоти. Чи буде титрування виборчим? Який потенціал в першій точці еквівалентності?

Задача № 1.5. Розрахуйте індикаторну похибку титрування 0,050М розчину заліза (III) у присутності 0,050М розчину заліза (II) 0,050М розчином ЕДТА з індикатором варіаміновим синім при $pH\ 3,0$ (E_0 індикатора 0,71В).

Задача № 1.6. Комплексонометричне визначення цинку виконують у присутності ацетатного буфера з $pH\ 6,0$ з індикатором ксиленоловим оранжевим, який в кінцевій точці титрування міняє своє забарвлення від червоного до жовтого. Розрахуйте індикаторну похибку титрування 0,050М розчину сульфату цинку 0,050М розчином динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти.

Задача № 1.7. 0,050М розчину азотнокислої міді титрують 0,050М розчином комплексона III при $pH\ 6,0$ з індикатором мурексидом. Чи буде титрування селективним у присутності 0,050М розчину азотнокислого кальцію? Розрахуйте індикаторну похибку титрування міді. ($\lg \beta_{\text{CuY}^{2-}} = 18,8$; $\lg \beta_{\text{CaY}^{2-}} = 10,7$).

Задача № 1.8. Розрахувати індикаторну похибку титрування 0,050М розчину CaCl_2 0,050М розчином комплексона III при $pH\ 9,0$ з індикатором мурексидом ($\lg \beta_{\text{CaY}^{2-}} = 10,7$).

Задача № 2.1. Хімічний реактор працює в оптимальному режимі, якщо вміст реагенту в суміші лежить в інтервалі 0,1 - 0,2 моль/л. Аналізом реакційної суміші визначена концентрація реагенту 0,14 моль/л (стандартне відхилення дорівнює 0,04 моль/л). Необхідно знайти вірогідність оптимальної роботи реактора.

Задача № 2.2. Розрахуємо метрологічні характеристики фотометричного визначення олова у вигляді тіосечовинного комплексу, якщо в чотирьох паралельних вимірюваннях були отримані результати %: 4,80; 4,64; 4,84; 4,61.

Задача № 2.3. Розрахувати число паралельних вимірювань, необхідних для зменшення довірчого інтервалу (з довірчою вірогідністю 95%) до 0,005 мл при калібруванні піпетки місткістю 10 мл, якщо $\sigma = 0,0065$ мл.

Задача № 2.4. Стандартне відхилення методу атомно-абсорбції визначення цинку в природній воді отримано на підставі 5 вимірювань і дорівнює 0,010 мкг/мл. Скільки паралельних вимірювань треба зробити щоб результат визначення потрапив в довірчий інтервал 0,020 мкг/мл ($P=95\%$).

Задача № 2.5. Масову частку (%) CuO в мінералі визначили методом йодометрії і методом комплексонометрії. Першим методом отримали результати: 38,20; 38,00; 37,66; другим методом - 37,70; 37,65; 37,55. Чи значно розрізняються результати порівнюваних методів? Чи можна об'єднати вибірки?

Задача № 2.6. Склад фарби, сліди якої знайдені на одязі потерпілого в автомобільній аварії, порівняли з складом фарби автомобіля, водія якого підозрюють як винуватця нещасного випадку. Чи говорять дані спектроскопічного аналізу визначення титана в фарбах про відмінність складів цих фарб? За попередніми даними стандартне відхилення методу використовуючого аналізу відоме і дорівнює 0,35%, тобто $s \rightarrow \sigma = 0,35\%$ Ti . У фарбі з одягу потерпілого знайдений вміст Ti %: 4,0; 4,6. У фарбі автомобіля - 4,5; 5,3; 5,5; 5,0; 4,9.

Задача № 2.7. При біхроматометричному визначенні заліза (II) в руді отримані результати титрування, мл: 6,60; 6,63; 6,61; 6,59; 6,64. Об'єм піпетки 9,95 ($\pm 0,01$) мл, нормальність розчину біхромату калію $0,04959 (\pm 9 \cdot 10^{-5}) \text{ M}$, об'єм колби 200,0 ($\pm 0,2$) мл навіски руди $0,6601 (\pm 4 \cdot 10^{-4}) \text{ г}$ (в дужках вказані стандартні відхилення). Знайти абсолютне значення стандартного відхилення результату визначення заліза в руді.

Задача № 2.8. Добуток розчинності (ПР) солі срібла AgX дорівнює $4,0(\pm 0,4) \cdot 10^{-8}$. Яка похибка обчислення розчинності солі (S_{AgX}) у воді?

Індивідуальне розрахункове завдання

По вихідним даним з таблиці (по варіантам виданим викладачем) необхідно визначити статичні параметри розподілу

	1	2	3		4	5	6	7	8	9	10
1	96.7	100.9	99.5		101.4	99.4	100.5	100.6	100.1	103.5	98.5
2	98.9	99.9	101.0		99.8	101.4	101.6	99.7	99.0	94.6	100.2
3	98.6	97.0	101.1		104.3	100.3	99.4	101.2	100.4	98.9	100.0
4	99.5	99.1	96.5		97.7	100.8	100.8	98.6	102.1	97.9	100.9
5	101.0	100.0	98.0		100.2	95.0	100.4	101.4	100.1	98.7	97.9
6	99.0	100.7	99.5		104.0	93.1	99.9	102.3	99.3	100.9	99.7
7	100.1	98.4	100.0		99.3	98.6	103.8	100.5	101.3	100.4	98.8
8	102.0	99.9	99.1		99.5	101.0	99.7	101.1	96.7	101.4	99.6
9	100.0	99.2	100.2		98.7	99.4	101.3	104.5	103.0	100.1	101.2
10	100.6	99.5	101.9		99.1	99.6	97.7	100.8	99.7	99.0	96.5

Приклад.

В результаті вимірювань було отримано 25 значень показів потенціометра (в мВ):

100	101,4	99,7	102	99,5
102,8	105,6	99,5	99,8	
106,3	101,3	99,8	101	
98,4	104,4	98,9	100	
99,5	97,8	100,5	101	
99,8	101,8	99,7	101	

З аналізу результатів встановлено, що найбільше значення дорівнює $X_{\max}=106,3$ мВ, а найменше $X_{\min}=97,8$.

Для визначення статичних параметрів розподілення на основі побудові гістограми, розподілений весь отриманий діапазон на r інтервалів.

$$R = X_{\max} - X_{\min} = 106,3 - 97,8 = 8,5 \text{ мВ},$$

на r інтервалів.

Число інтервалів:

$$r = \sqrt{n} = \sqrt{25} = 5.$$

Ширина інтервалу дорівнює:

$$\Delta X = \frac{R}{r} = \frac{8,5}{5} = 1,7 \text{ мВ}.$$

Результати підрахунку частот m_i , середнє значення інтервалів x_i і частоти P_i і емпіричної густини ймовірності p_i , а також межі інтервалів представлені в таблиці. Там же вказані межі інтервалів.

Таблиця

Номер інтервалу	Межі інтервалу		Частота m_i	Частість P_i	Середина інтервалу, X_i	
	Хін	Хів				
1	97,8	99,5	6	0,3	98,65	0,256
2	99,5	101,2	11	0,55	100,35	0,165
3	101,2	102,9	5	0,25	102,05	0,372
4	102,9	104,6	1	0,05	103,75	0,604
5	104,6	106,3	2	0,1	105,45	0,186

Гістограма розподілення результатів вимірювання зображена на рисунку. Вид гістограми дає основу вважати, що розподілення результатів відповідає нормальному закону. Для розрахунку оцінок параметрів розподілення і побудови геометричної функції густини розподілення складемо таблицю 3, де густину ймовірності знаходимо за формулою:

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}S_X} e^{-\frac{(x-\bar{X})^2}{2S_X^2}}, \quad \text{заміна} \quad t_i = \frac{(x-\bar{X})}{S_X}.$$

Розрахуємо оцінки параметрів розподілення:
Середнє арифметичне:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^r m_i x_i = 504,16 \text{ мВ.}$$

Емпірична дисперсія:

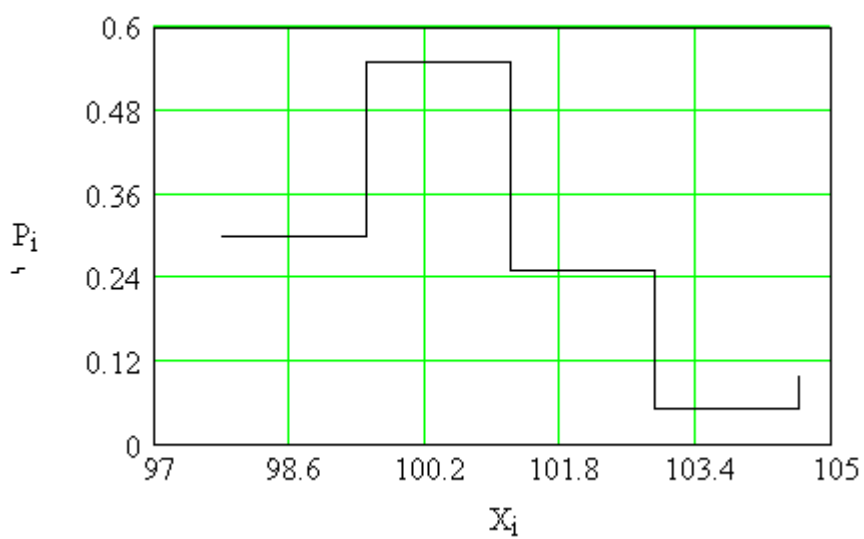
$$S_X^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^r m_i x_i^2 - \bar{X}^2 = 5,035 \times 10^4 \text{ мВ.}$$

Середнє квадратичне відхилення:

$$S_X = \sqrt{S_X^2} = 224,388 \text{ мВ.}$$

Таблиця

№ інтер валу	Границі інтервалів		Середина інтервалу, x_i мВ.	Часто та, m_i	$m_i \cdot x_i$	$m_i \cdot x_i^2$	t_i	$P(t_i)$
	більше	до						
1	97,8	99,5	98,65	6	591,9	58390	-1,811	0,04397
							-1,803	0,0438
2	99,5	101,2	100,35	11	1104	110800	-1,803	0,0438
							-1,796	0,04364
3	101,2	102,9	102,05	5	510,2	52070	-1,796	0,04364
							-1,788	0,04347
4	102,9	104,6	103,75	1	103,7	10760	-1,788	0,04347
							-1,781	0,04331
5	104,6	106,3	105,45	2	210,9	22240	-1,781	0,04331
							-1,773	0,04315
			Сума	25	25213	254300		



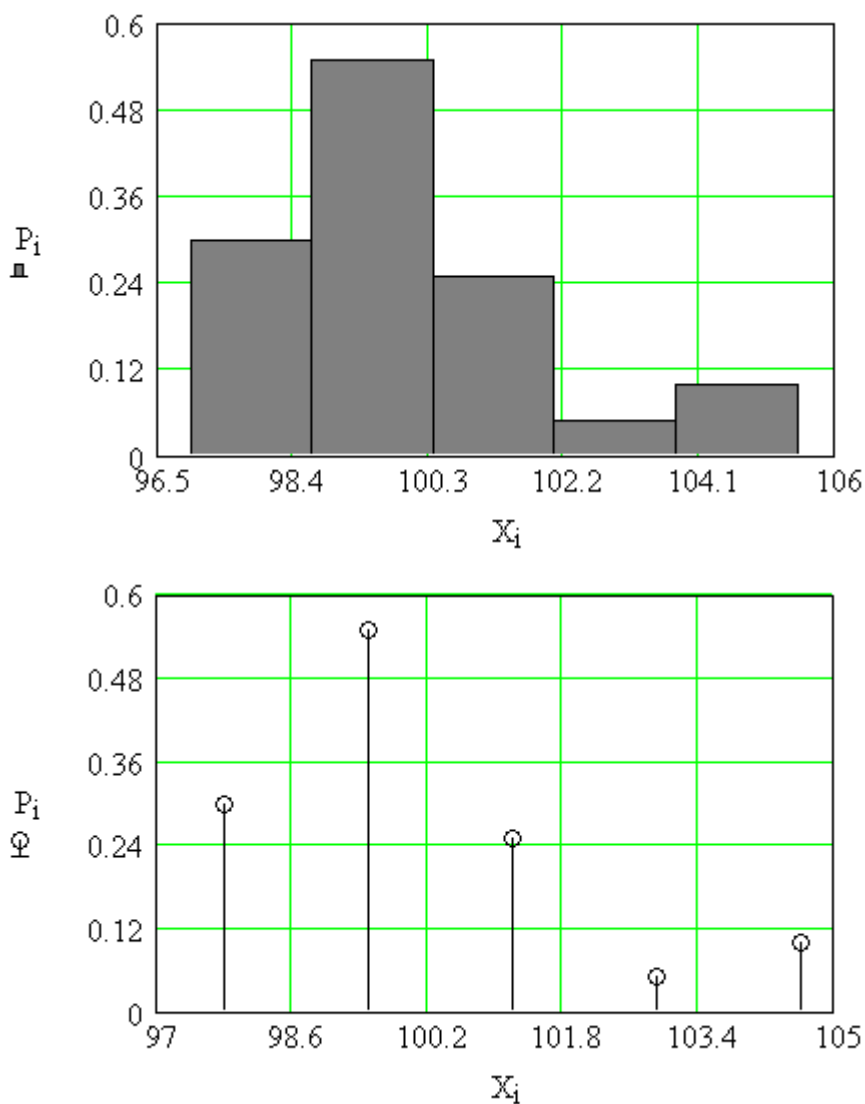


Рисунок – Порівняння теоретичного і емпіричного розподілу

Визначимо, чи не містить результат вимірювання $X_{\min}=97,8$ і $X_{\max}=106,3$ - грубі похибки. Для довіреної ймовірності $\alpha=0,95$ і числа спостережень $n=25$ з параметрами $\bar{X}=504,16$ і $S_X=224,388$ величина $v_{0.95}=2.717$.

Для сумнівного результату:

$$v = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{S_X} = \frac{504,16 - 97,8}{224,388} = 1,811;$$

результат $X=97,8$ не містить грубої похибки, бо $v=1,811 < v_{0.95}=2.717$.

Для іншого сумнівного результату:

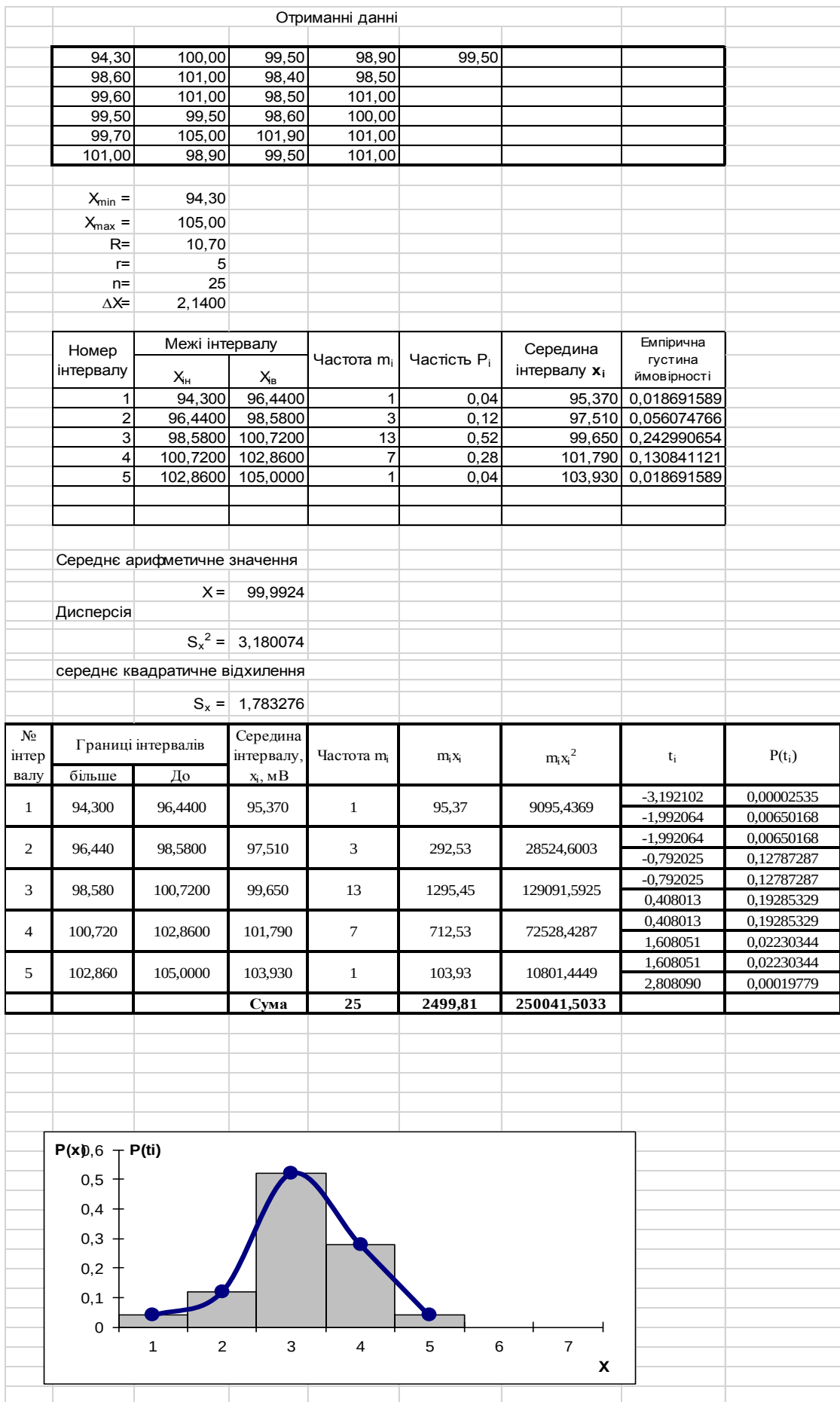
$$v = \frac{X_{\max} - \bar{X}}{S_X} = \frac{504.16 - 106.3}{224.388} = 1.773;$$

результат $X=106,3$ містить грубу похибку, бо $v=1.773 > v_{0.95} = 2.717$.

Результати спостереження можна записати:

$$\bar{X} = 504,16 \pm 1,811 \text{ мВ.}$$

$$P=0,95.$$



Додаток

Таблиця 1 - Значення функції Лапласа

U	Φ(U)	U	Φ(U)
0,01	0,0040	1,40	0,4192
0,03	0,0120	1,45	0,4265
0,05	0,0199	1,50	0,4332
0,07	0,0279	1,55	0,4394
0,10	0,0398	1,60	0,4452
0,15	0,0596	1,65	0,4505
0,20	0,0793	1,70	0,4554
0,25	0,0987	1,75	0,4599
0,30	0,1179	1,80	0,4641
0,35	0,1368	1,85	0,4678
0,40	0,1554	1,90	0,4713
0,45	0,1736	1,95	0,4744
0,50	0,1915	2,00	0,4772
0,55	0,2088	2,10	0,4821
0,60	0,2257	2,20	0,4861
0,65	0,2422	2,30	0,4893
0,70	0,2580	2,40	0,4918
0,75	0,2734	2,50	0,4938
0,80	0,2881	2,60	0,4953
0,85	0,3023	2,70	0,4965
0,90	0,3159	2,80	0,4974
0,95	0,3289	2,90	0,4981
1,00	0,3413	3,00	0,49865
1,05	0,3531	3,20	0,49931
1,10	0,3643	3,40	0,49966
1,15	0,3749	3,60	0,49984
1,20	0,3849	3,80	0,499928
1,25	0,3944	4,00	0,499968
1,30	0,4032	5,00	0,499997
1,35	0,4115		

Таблиця 2 - Значення коефіцієнтів Стюдента для різної довірчої вірогідності

Число степенів свободи f	Довірча вірогідність P			
	0,90	0,95	0,99	0,999
1	6,31	12,7	63,66	63,6
2	2,92	4,30	9,93	31,6
3	2,35	3,18	5,84	12,9
4	2,13	2,78	4,60	8,61
5	2,02	2,57	4,03	6,68
6	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,90	2,37	3,50	5,41
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	2,15	2,98	4,14
15	1,75	2,13	2,95	4,07
20	1,73	2,09	2,85	3,85
30	1,70	2,04	2,75	3,65
40	1,68	2,02	2,70	3,55
60	1,67	2,00	2,66	3,46
∞	1,66	1,96	2,58	3,29

Таблиця 3 - Чисельні значення Q-критерію

Число степенів свободи f	P		
	0,90	0,95	0,99
2	0,89	0,94	0,99
3	0,68	0,77	0,89
4	0,56	0,64	0,76
5	0,48	0,56	0,70
6	0,43	0,51	0,64
7	0,40	0,48	0,58
8	0,37	0,46	0,53
9	0,34	0,44	0,48

Таблиця 4 - Чисельні значення $t_{\text{крит}}$

n	P = 0,90	P = 0,95	P = 0,99
3	1,41	1,41	1,41
4	1,65	1,69	1,72
5	1,79	1,87	1,96
6	1,89	2,00	2,13
7	1,97	2,09	2,27
8	2,04	2,17	2,37
9	2,10	2,24	2,46
10	2,15	2,29	2,54
15	2,33	2,49	2,80
20	2,45	2,62	2,96
25	2,54	2,72	3,07

Таблиця 5 - F-критерій при вірогідності появи P = 0,95

f ₂	f ₁								
	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7

10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1
16	4,5	3,6	3,2	3,0	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0
17	4,5	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7	2,4	2,2	2,0
18	4,4	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7	2,3	2,1	1,9
19	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,9
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
22	4,3	3,4	3,1	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
26	4,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
28	4,2	3,3	3,0	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6
40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5
60	4,1	3,2	2,8	2,5	2,4	2,3	1,9	1,7	1,4
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0

Таблиця 6 - Коефіцієнти a , що використовуються при перевірці на нормальність за допомогою W- критерію

i	n						
	3	4	5	6	7	8	9
1	0,7071	0,6872	0,6646	0,6431	0,6233	0,6052	0,5888
2		0,1677	0,2413	0,2806	0,3031	0,3164	0,3244
3				0,875	0,1401	0,1743	0,1976
4						0,0561	0,0947
i	n						
	10	11	12	13	14	15	16
1	0,5739	0,5601	0,5475	0,5359	0,5251	0,1550	0,5056
2	0,3291	0,3315	0,3325	0,3325	0,3318	0,3306	0,3290
3	0,2141	0,2260	0,2347	0,2412	0,2460	0,2495	0,2521
4	0,1224	3,1429	0,1586	0,1707	0,1802	0,1878	0,1939
5	0,0399	0,0695	0,0922	0,1099	0,1240	0,1353	0,1447
6			0,0303	0,0539	0,0727	0,0880	0,1005
7					0,0240	0,0433	0,0593
8							0,0196
i	n						
	17	18	19	20	21	22	23
1	0,4968	0,4686	0,4808	0,4734	0,4643	0,4950	0,4542
2	0,3273	0,3253	0,3232	0,3211	0,3185	0,3156	0,3126
3	0,2540	0,2553	0,2561	0,2565	0,2578	0,2571	0,2563
4	0,1988	0,2027	0,2059	0,2085	0,2119	0,2131	0,2139
5	0,1524	0,1587	0,1641	0,1686	0,1736	0,1764	0,1787
6	0,1109	0,1197	0,1271	0,1334	0,1399	0,1443	0,1480
7	0,0725	0,0837	0,0932	0,1013	0,1092	0,1150	0,1201
8	0,0359	0,0496	0,0612	0,0711	0,0804	0,0878	0,0941

9		0,0063	0,0303	0,0422	0,0530	0,0618	0,0696
10				0,0140	0,0263	0,0368	0,0459
11						0,0122	0,0228
i	n						
	24	25	26	27	28	29	30
1	0,4493	0,4450	0,4407	0,4366	0,4328	0,4291	0,4254
2	0,3098	0,3069	0,3043	0,3018	0,2992	0,2968	0,2944
3	0,2554	0,2543	0,2533	0,2522	0,2510	0,2499	0,2487
4	0,2145	0,2148	0,2151	0,2152	0,2151	0,2150	0,2148
5	0,1807	0,1822	0,1836	0,1848	0,1857	0,1864	0,1870
6	0,1512	0,1539	0,1563	0,1584	0,1601	0,1616	0,1630
7	0,1245	0,1283	0,1316	0,1346	0,1352	0,1395	0,1415
8	0,0977	0,1046	0,1089	0,1128	0,1162	0,1192	0,1219
9	0,0764	0,0823	0,0876	0,0923	0,0965	0,1002	0,1036
10	0,0539	0,0610	0,0672	0,0728	0,0778	0,0822	0,0862
11	0,0321	0,0403	0,0476	0,0540	0,0598	0,0650	0,0697
12	0,0107	0,0200	0,0284	0,0358	0,0424	0,0485	0,0537
13			0,0094	0,0178	0,0253	0,0320	0,0381
14					0,0084	0,0159	0,0227
15							0,0076
i	n						
	31	32	33	34	35	36	37
1	0,4220	0,4188	0,4156	0,4127	0,4096	0,4068	0,4040
2	0,2921	0,2898	0,2976	0,2854	0,2834	0,2813	0,2794
3	0,2475	0,2463	0,2451	0,2439	0,2427	0,2415	0,2403
4	0,2145	0,2141	0,2137	0,2132	0,2127	0,2121	0,2116
5	0,1874	0,1878	0,1880	0,1882	0,1883	0,1883	0,1883
6	0,1641	0,1651	0,1660	0,1667	0,1673	0,1778	0,1683
7	0,1433	0,1449	0,1463	0,1475	0,1487	0,1496	0,1505
8	0,1243	0,1265	0,1284	0,1301	0,3117	0,1331	0,134
9	0,1066	0,1093	0,1118	0,1140	0,1160	0,1178	0,1196
10	0,0899	0,0931	0,0961	0,0938	0,1013	0,1036	0,1056
11	0,0739	0,0777	0,0812	0,0844	0,0873	0,0900	0,0924
12	0,0585	0,0629	0,0669	0,0706	0,0739	0,0770	0,798
13	0,0435	0,0485	0,0530	0,0572	0,0610	0,0645	0,0677
14	0,0289	0,0344	0,0395	0,0441	0,0484	0,0523	0,0559
15	0,0144	0,0206	0,0262	0,0314	0,0361	0,0404	0,0444
16		0,0068	0,0131	0,0187	0,0239	0,0287	0,0331
17				0,0062	0,0119	0,0172	0,0220
18						0,0057	0,0110
i	n						
	38	39	40	41	42	43	44
1	0,4015	0,3989	0,3964	0,3940	0,3917	0,3894	0,3972
2	0,2770	0,2755	0,2737	0,2719	0,2701	0,2884	0,2667
3	0,2391	0,2380	0,2368	0,2357	0,2345	0,2334	0,2323
4	0,2110	0,2104	0,2098	0,2091	0,2085	0,2078	0,2072
5	0,1881	0,1880	0,1878	0,1876	0,1874	0,1871	0,1868
6	0,1686	0,1689	0,1691	0,1693	0,1694	0,1695	0,1695
7	0,1513	0,1520	0,1526	0,1531	0,1535	0,1539	0,1542

8	0,1356	0,1366	0,1376	0,1384	0,1392	0,1398	0,1405
9	0,1211	0,1225	0,1237	0,1249	0,1259	0,1280	0,1278
10	0,1075	0,1092	0,1108	0,1123	0,1136	0,1149	0,1160
11	0,0947	0,0967	0,0986	0,1004	0,1020	0,1035	0,1049
12	0,0824	0,0848	0,0870	0,0891	0,0909	0,0927	0,0943
13	0,0706	0,0733	0,0759	0,0782	0,0804	0,0824	0,0842
14	0,0592	0,0622	0,0651	0,0677	0,0701	0,0724	0,0745
15	0,0481	0,0515	0,0546	0,0575	0,0602	0,0628	0,0651
16	0,0372	0,0409	0,0444	0,0476	0,0506	0,0534	0,0560
17	0,0264	0,0305	0,0343	0,0379	0,0411	0,0442	0,0471
18	0,0158	0,0203	0,0244	0,0283	0,0318	0,0352	0,0383
19	0,0053	0,0101	0,0146	0,0188	0,0227	0,0263	0,0296
20			0,0049	0,0094	0,0136	0,0175	0,0211
21					0,0045	0,0087	0,0126
22							0,0042
i	n						
	45	46	47	48	49	50	
1	0,3850	0,3830	0,3808	0,3789	0,3770	0,3750	
2	0,2651	0,2635	0,2620	0,2604	0,2589	0,2574	
3	0,2313	0,2302	0,2291	0,2281	0,2271	0,2260	
4	0,2065	0,2058	0,2052	0,2045	0,2038	0,2032	
5	0,1865	0,1862	0,1859	0,1859	0,1851	0,1847	
6	0,1695	0,1695	0,1695	0,1693	0,1692	0,1691	
7	0,1545	0,1548	0,1550	0,1551	0,1553	0,1554	
8	0,1410	0,1415	0,1420	0,1423	0,1427	0,1430	
9	0,1286	0,1293	0,1300	0,1306	0,1312	0,1317	
10	0,1170	0,1180	0,1189	0,1197	0,1205	0,1212	
11	0,1062	0,1073	0,1085	0,1095	0,1106	0,1112	
12	0,0959	0,0972	0,0986	0,0998	0,1010	0,1020	
13	0,0860	0,0876	0,0892	0,0906	0,0919	0,0932	
14	0,0765	0,0783	0,0801	0,0816	0,0832	0,0846	
15	0,0673	0,0694	0,0713	0,0731	0,0748	0,0764	
16	0,0584	0,0607	0,0628	0,0648	0,0667	0,0685	
17	0,0497	0,0522	0,0546	0,0568	0,0588	0,0608	
18	0,0412	0,0439	0,0465	0,0489	0,0511	0,0532	
19	0,0328	0,0357	0,0385	0,0411	0,0436	0,0459	
20	0,0245	0,0277	0,0307	0,0335	0,0361	0,0386	
21	0,0163	0,0197	0,0229	0,0259	0,0288	0,0314	
22	0,0081	0,0118	0,0153	0,0185	0,0215	0,0244	
23		0,0039	0,0076	0,0111	0,0143	0,0174	
24				0,0037	0,0071	0,0101	
25						0,0035	

Таблиця 7 - Граничні значення W-критерія

n	α		n	α	
	0,01	0,05		0,01	0,05
3	0,753	0,767	27	0,894	0,923
4	0,687	0,748	28	0,896	0,924
5	0,686	0,762	29	0,898	0,926

6	0,713	0,788	30	0,900	0,927
7	0,730	0,803	31	0,902	0,929
8	0,749	0,818	32	0,904	0,930
9	0,764	0,829	33	0,906	0,931
10	0,781	0,842	34	0,908	0,933
11	0,792	0,850	35	0,910	0,934
12	0,805	0,859	36	0,912	0,935
13	0,814	0,866	37	0,914	0,936
14	0,825	0,874	38	0,916	0,938
15	0,835	0,881	39	0,917	0,939
16	0,844	0,887	40	0,919	0,940
17	0,851	0,892	41	0,920	0,941
18	0,858	0,897	42	0,922	0,942
19	0,863	0,901	43	0,923	0,943
20	0,868	0,905	44	0,924	0,944
21	0,873	0,908	45	0,925	0,945
22	0,878	0,911	46	0,926	0,945
23	0,881	0,914	47	0,927	0,946
24	0,884	0,916	48	0,928	0,947
25	0,888	0,918	49	0,929	0,947
26	0,891	0,920	50	0,930	0,947

Таблиця 8 - Коефіцієнти $\gamma(f)$, що враховують обмеженість вибірки

f	γ	f	γ	f	γ
1	6,35	10	1,12	19	1,05
2	2,15	11	1,10	20	1,05
3	1,59	12	1,09	21-23	1,04
4	1,39	13	1,08	24-28	1,03
5	1,29	14	1,08	29-39	1,02
6	1,23	15	1,07	40	1,01
7	1,19	16	1,06	60	1,00
8	1,16	17	1,06	120	1,00
9	1,13	18	1,05	∞	1,00

Таблиця 9 - Значення коефіцієнтів кореляції для рівня значності $\alpha = 0,05$

f	r	f	r	f	r
1	0,997	10	0,576	19	0,433
2	0,950	11	0,533	20	0,423
3	0,878	12	0,532	25	0,381
4	0,811	13	0,514	30	0,349
5	0,754	14	0,497	35	0,325
6	0,707	15	0,482	40	0,304
7	0,666	16	0,468	45	0,287
8	0,632	17	0,456	50	0,273
9	0,602	18	0,444	60	0,250

Таблиця 10 - Значення критерію Кохрена для рівня значності 0,05

n	Число степенів свободи f								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	0,998	0,975	0,940	0,906	0,877	0,853	0,833	0,816	0,801
3	0,967	0,871	0,798	0,746	0,707	0,677	0,653	0,63	0,617
4	0,906	0,768	0,684	0,629	0,589	0,560	0,536	0,517	0,502
5	0,841	0,684	0,598	0,544	0,506	0,478	0,456	0,439	0,424
6	0,781	0,616	0,532	0,480	0,445	0,418	0,398	0,383	0,368
7	0,727	0,561	0,480	0,431	0,397	0,373	0,354	0,338	0,326
10	0,602	0,445	0,373	0,31	0,303	0,282	0,267	0,254	0,244
15	0,471	0,335	0,276	0,242	0,220	0,203	0,191	0,182	0,174
20	0,389	0,271	0,221	0,192	0,174	0,160	0,150	0,142	0,136

Таблиця 11 - Значення $t_{\alpha n}$ (чи $t_{\alpha N}$) для ступенів надійності $\alpha = 0.95$ і $\alpha = 0.99$ в залежності від числа визначень n (чи N)

n (чи N)	$\alpha = 0.95$	$\alpha = 0.99$	n (чи N)	$\alpha = 0.95$	$\alpha = 0.99$
2	12.71	63.66	12	2.20	3.11
3	4.30	9.93	13	2.18	3.06
4	3.18	5.84	14	2.16	3.01
5	2.78	4.60	15	2.15	2.98
6	2.57	4.03	16	2.13	2.95
7	2.45	3.71	17	2.12	2.92
8	2.37	3.50	18	2.11	2.90
9	2.31	3.36	19	2.10	2.88
10	2.26	3.25	20	2.09	2.86
11	2.23	3.17	21	2.09	2.85

Таблиця 12 - Значення Q (для виключення сумнівних даних) в залежності від ступеня надійності α і загального числа виконаних визначень n

n	$\alpha = 0.95$	$\alpha = 0.99$	n	$\alpha = 0.95$	$\alpha = 0.99$
3	0.94	0.99	6	0.56	0.70
4	0.77	0.89	7	0.51	0.64
5	0.64	0.76	8	0.48	0.58

Таблиця 13 - Значення $\Gamma_{\max}$ для ступеня надійності $\alpha = 0.99$ в залежності від кількості результатів m, що зіставляються

m	$\Gamma_{\max}$	m	$\Gamma_{\max}$	m	$\Gamma_{\max}$
3	1.41	9	2.46	15	2.80
4	1.72	10	2.54	16	2.84
5	1.96	11	2.61	17	2.87
6	2.13	12	2.66	18	2.90
7	2.27	13	2.71	19	2.93
8	2.37	14	2.76	20	2.96

Таблиця 14 - Значення χ^2_m для ступеня надійності $\alpha = 0.95$ в залежності від кількості результатів m , що зіставляються

m	χ^2_m	m	χ^2_m	m	χ^2_m
3	6.0	9	15.5	15	23.7
4	7.8	10	16.9	16	25.0
5	9.5	11	18.3	17	26.3
6	11.1	12	19.7	18	27.6
7	12.6	13	21.0	19	28.9
8	14.1	14	22.4	20	30.1

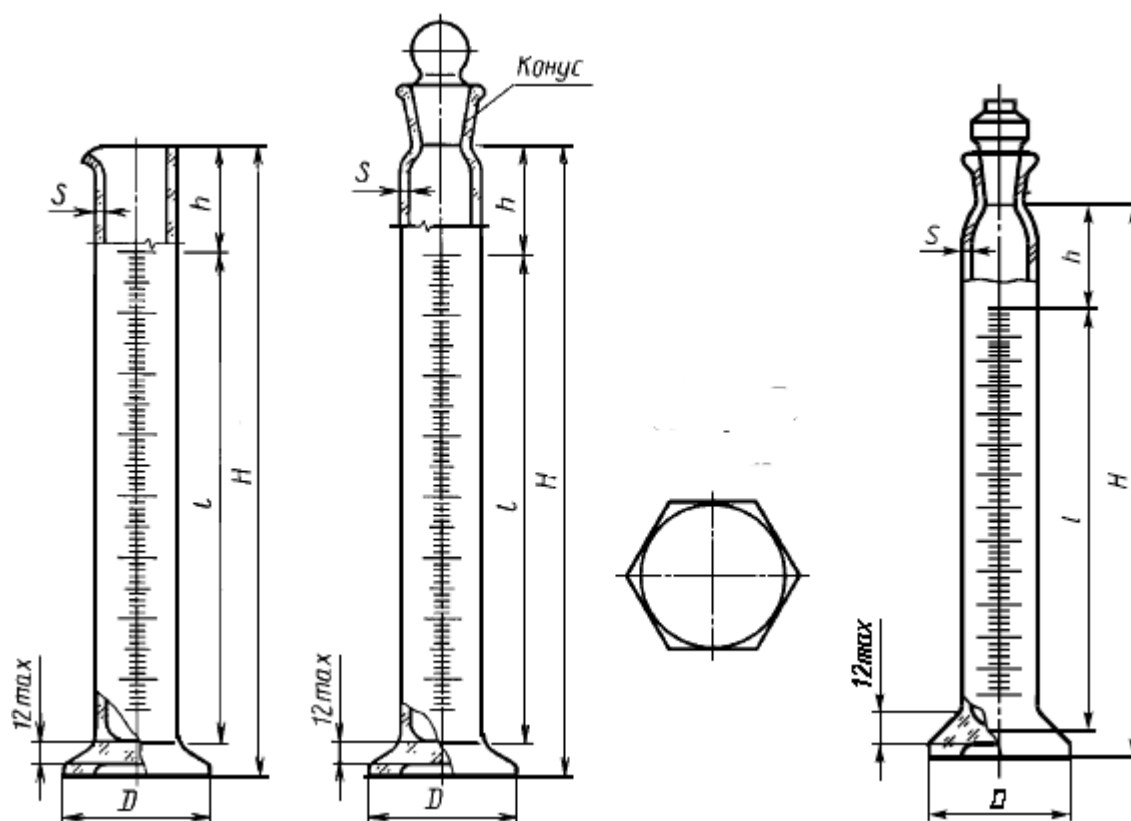
МІРНИЙ ПОСУД

За одиницю вимірювання об'єму приймається кубічний сантиметр (см^3), в деяких випадках - кубічний дециметр (дм^3) або кубічний міліметр (мм^3).

Відповідно до Міжнародної системи одиниць (СІ) термін "мілілітр" (мл) широко застосовується замість "кубічного сантиметра" (см^3), "літр" (л) - замість "кубічного дециметра" (дм^3), "мікролітр" (мкл) - замість "кубічного міліметра" (мм^3).

Виконання, основні параметри та розміри

Циліндри повинні виготовлятися класів точності 1 та 2, виконань 1, 2, 2а, 3, 4 і 4а відповідно до рисунків 1 і 2 та таблицях 1 і 2.



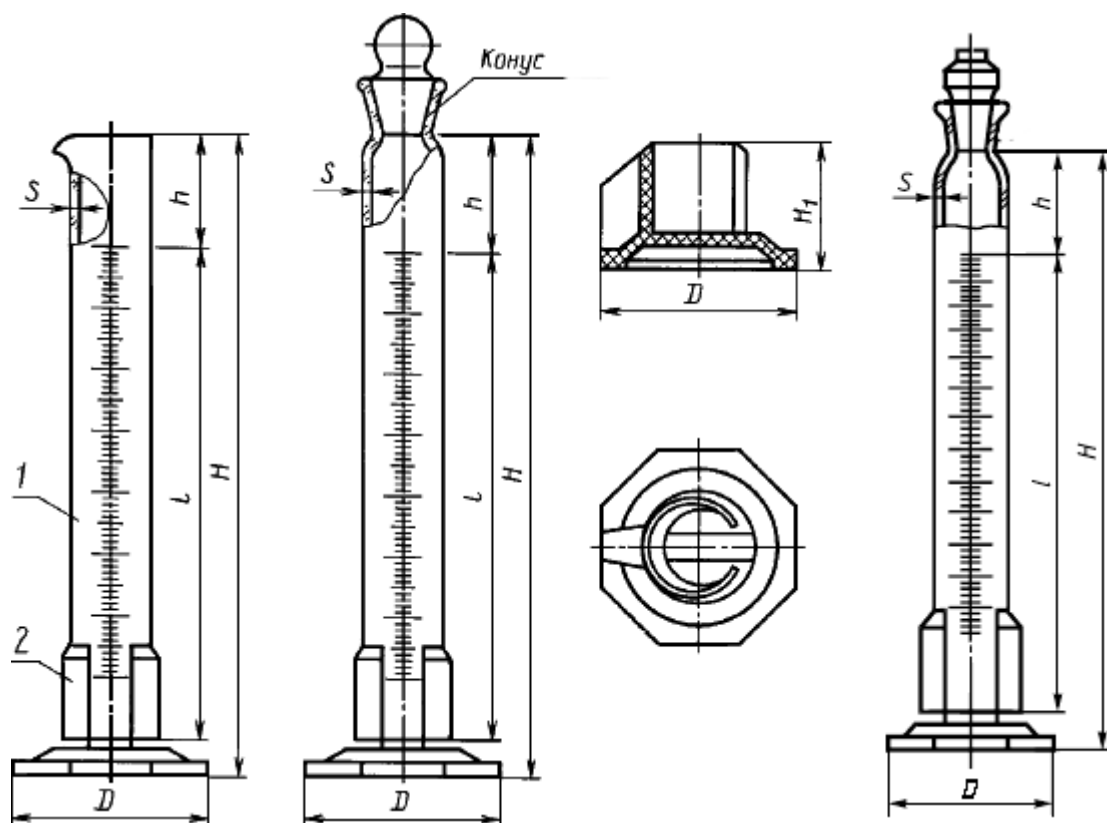
Циліндри виконань 1 (з носиком), 2 (з пришліфованою пробкою) і 2а (з пластмасовою пробкою)

Таблиця 1 Розміри, мм

Вміст циліндрів, см ³	Ціна найменшого поділу, см ³	Об'єм, відповідний нижній позначці, см ³	D, не менше	H, не більше	h, не менше	l, не менше	S		Позначення конуса
							Номін.	Гранич. Відхил.	
5	0,1	0,5	30	115	20	55	1,3	± 0,3	7/16; 10/19
10	0,2	1,0	40	140	20	65			10/19
25	0,5	3,0	45	170	25	85			14/23
50	1,0	5,0	50	200	30	110	1,5	± 0,5	14/23; 19/26
100	1,0	10,0	60	260	35	145			19/26; 24/29
250	2,0	20,0	70	335	40	200			19/26; 29/32
500	5,0	50,0	90	390	45	250	не менше 1,1	-	20/32; 34/35
1000	10,0	100,0	115	470	50	310	не менше 1,5	-	29/32; 45/40
2000	20,0	200,0	140	570	50	380			34/35; 45/40

Приклад умовного позначення циліндра виконання 2, вмістом 100 см³, 1-го класу точності:

Циліндр 2-100-1



Циліндри виконань 3 (з носиком та пластмасовою основою), 4(з пришліфованою пробкою та пластмасовою основою) і 4а (з пластмасовою пробкою та пластмасовою основою)

Таблиця 2 Розміри, мм

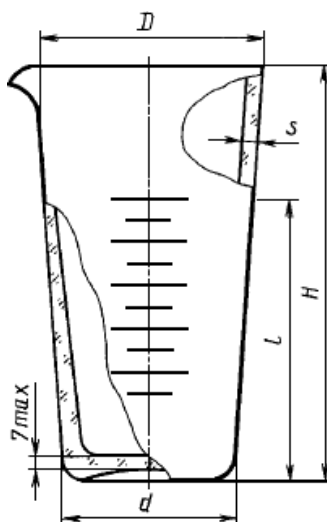
Вміст циліндрів, см ³	Ціна найменшого поділу, см ³	Об'єм, відповідний нижній позначці, см ³	D , не менше	H , не більше	h , не менше	H_1 , не менше	l , не менше	S		Позначення конуса
								Номін.	Гранич. відхил.	
25	0,5	3,0	45	170	25	25	85	1,3	$\pm 0,3$	14/23
50	1,0	5,0	50	200	30	28	110	1,5	$\pm 0,5$	14/23; 19/26
100	1,0	10,0	60	260	35	32	145			19/26; 24/29
250	2,0	20,0	70	335	40	40	200			19/26; 29/32

Приклад умовного позначення циліндра виконання 4, вмістом 100 см³, 2-го класу точності:

Циліндр 4-100-2

Мензурки повинні виготовлятися відповідно до рисунка 3 і таблиці 3.

мензурка



Таблиця 3 Розміри, мм

Вміст циліндрів, см ³	Ціна найменшого поділу, см ³	Об'єм, відповідний нижній позначці, см ³	H		D		d		l , не менше	S	
			Номін.	Гранич. відхил.	Номін.	Гранич. відхил.	Номін.	Гранич. відхил.		Номін.	Гранич. відхил.
50	5	5	80	± 5	45	± 2	32	± 2	50	1,5	-0,5
100	10	10	100		56		38		65		+0,8
250	25	25	120		75		55		80	1,7	$\pm 0,6$
500	25	50	150	± 10	95	± 3	70	± 3	100		
1000	50	100	170		122		90		130	2,0	

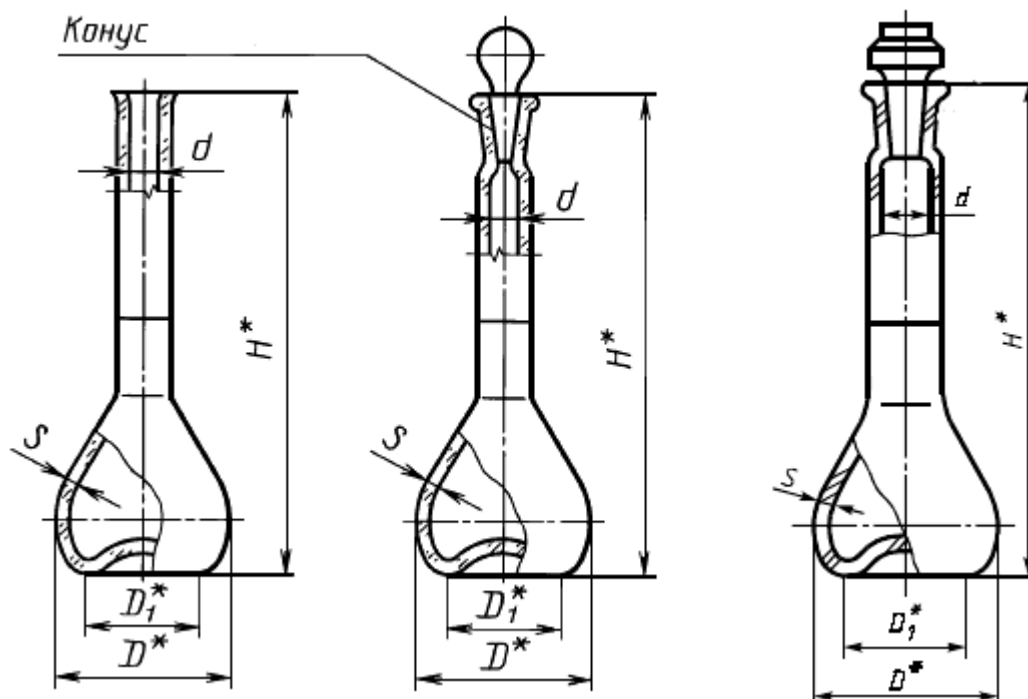
Приклад умовного позначення мензурки вмістом 100 см³:

Мензурка 100

Колби повинні виготовлятися 1 і 2 класів точності виконань 1 (з одною відміткою), 2 (з одною відміткою та пришліфованою пробкою), 2а з одною відміткою та пластмасовою пробкою, 3 (з двома відмітками), 4 (з двома

відмітками та пришліфованою пробкою), 4а (з двома відмітками та пластмасовою пробкою) відповідно до рисунків 4 і 5 і таблиць 4 і 5.

КОЛБИ

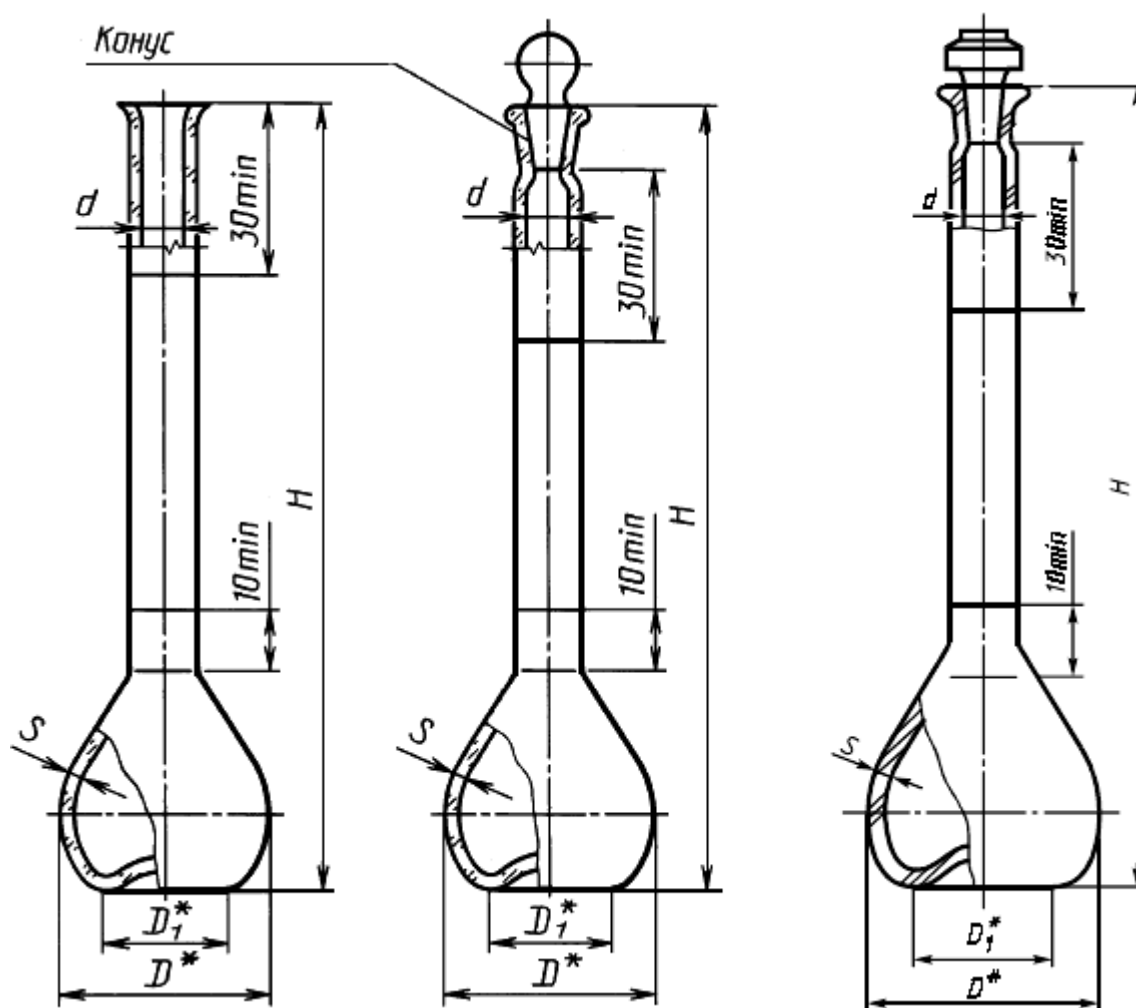


Таблиця 4 Розміри, мм

номінальний вміст, см ³	<i>d</i>		<i>H</i>	<i>D</i>	<i>D</i> ₁	<i>S</i> , не менше	Позначення конуса	Мінімальна відстань об'ємної риски від місця зміни розміру перетину, не менше
	для колб класу точності							
	1	2						
5	від 6 до 8	від 6 до 10	70	22	15	0,8	7/16	5
10	від 6 до 8	від 6 до 10	90	27	18			5
25	від 8 до 10		110	40	25		7/16, 10/19	5
50	від 10 до 12		140	50	35		10/19	10
100	від 12 до 14		170	60	40		12/21	10
200	від 14 до 17		210	75	50	0,9	14/23	10
250	від 14 до 17		220	80	55			10
300	від 14 до 17		240	84	60			10
500	від 17 до 21		260	100	70		14/23, 19/26	15
1000	від 21 до 25		300	125	85	1,2	19/26, 24/29	15
2000	від 25 до 30		370	160	110		24/29, 29/32	15

Приклад умовного позначення колби виконання 2, вмістом 100 см³, 2-го класу точності:

колба 2-100-2



Таблиця 5 Розміри, мм

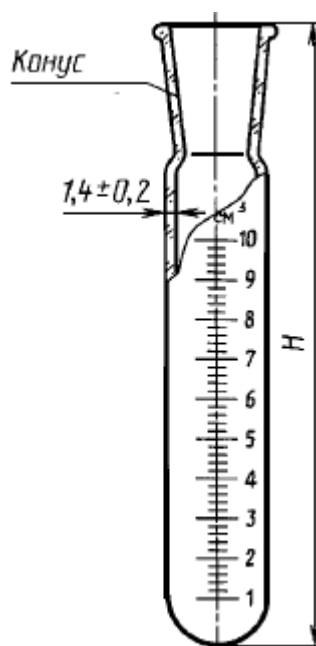
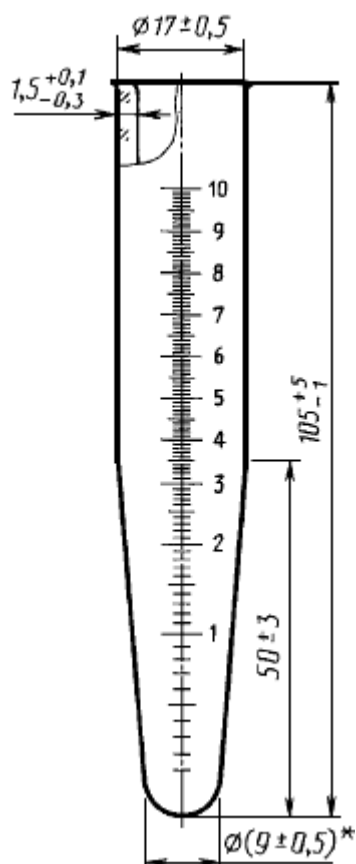
Вміст колб, см ³	d	$H \pm 10$	D	D_1	S , не менше	Позначення конуса
50; 55	від 10 до 12	185	50	35	0,8	10/19
100; 110	від 12 до 14	235	60	40		
200; 220	від 14 до 17	265	75	50	0,9	14/23

Приклад умовного позначення колби виконання 4, вмістом 100 см³, 2-го класу точності:

колба 4-100-2

Пробірки повинні виготовлятися виконанням 1 і 2 відповідно до рисунків 5а і 5б і таблиці 5а.

Пробірки



Пробірки виконання 2

Таблиця 5а Розміри, мм

Номінальний вміст, мл	H ± 5	Ціна поділки, мл	Позначення конуса
5	90	0,2	14/23
	110	0,1	10/19
10	150	0,2	14/23
15	180		
20	190		
25	210		

Приклад умовного позначення пробірки виконання 1, вмістом 10 см^3 з ціною поділки $0,1 \text{ см}^3$ з хімічно стійкого скла:

П-1-10-0,1 ХС

Приклад умовного позначення пробірки виконання 2 номінальним вмістом 15 см^3 з взаємозамінним конусом 14/23 з хімічно стійкого скла:

П-2-15-14 / 23 ХС

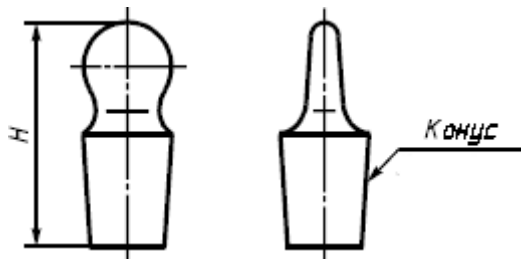
Пробірки виконання 1 повинні виготовлятися номінальним вмістом 10 см^3 з ціною поділки $0,1 \text{ см}^3$.

Допускається за замовленням споживача виготовляти пробірки виконання 1 з ціною поділки $0,2 \text{ см}^3$ або без поділів і товщиною стінки не менше $0,6 \text{ мм}$.

Основні розміри пробок повинні відповідати зазначеним на рисунку і в таблиці 6.

Пробки із пластмаси повинні відповідати зазначеним на рисунку і в таблиці 7.

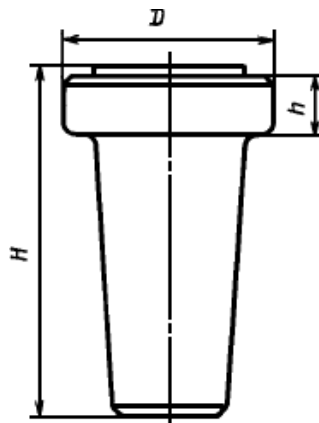
пробка скляна



Таблиця 6 Розміри, мм

Позначення конуса пробок	H	
	Номінальне	Граничне відхилення
7/16	32	± 2
10/19	35	± 3
14/23	41	± 3
19/26	50	
24/29	55	
29/32	65	
34/35	70	

пробка пластмасова



Таблиця 7 Розміри, мм

Конуси горловин посуду	D_{max}	H_{max}	h_{max}
7/16	14	30	4
10/19	20	34	6
14/23	24	38	6
19/26	30	43	6
29/32	44	54	8
34/35	50	60	10

ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

Посуд має виготовлятися з хіміко-лабораторного скла за робочими кресленнями.

Пробірки допускається виготовляти з медичного скла.

Посуд має бути відпалений. Питома різниця ходу не повинна перевищувати 8 млн⁻¹ для циліндрів, мензурок і колб, 10-12 млн⁻¹ для пробок до циліндрів і колб і 7-9 млн⁻¹ для пробірок.

Вироби повинні бути виготовлені з мінімальною кількістю видимих дефектів.

Циліндри, колби і пробірки вимірюють на наливний вміст, мензурки - на відливний вміст.

Допустимі похибки від номінальної місткості посуду при температурі 20 °С не повинні перевищувати вказаних в таблиці 8.

Таблиця 8

Номінальний вміст	Припустима похибка				
	циліндри		мензурки	колби	
	1-го класу	2-го класу		1-го класу	2-го класу
5	0,10	0,10	-	0,025	0,05
10	0,10	0,20	-	0,025	0,05
25	0,25	0,50	-	0,04	0,08
50	0,25	1,00	2,50	0,06	0,12
100	0,50	1,00	5,00	0,10	0,20
200	-	-	-	0,15	0,30
250	1,25	2,00	5,00	0,15	0,30
300	-	-	-	0,20	0,40
500	2,50	5,00	12,50	0,25	0,50
1000	5,00	10,00	25,00	0,40	0,80
2000	10,00	20,00	-	0,60	1,20

Допустимі похибки номінального вмісту пробірок при температурі 20 °С не повинні бути більше $\pm 0,2$ мл для виконань 1 і 2 і більше $\pm 0,1$ см³ для виконання П-2-5-10 / 19.

Циліндри і колби з конусами горловин КШ 7/16, КШ 10/19, КШ 14/23, КШ 19/26, КШ 29/32 і КШ 34/35 можуть виготовлятися з пробками з пластмаси.

Пластмасові пробки на конічній частині можуть виступати з горловини з невзаємозамінними конусами з нешліфований поверхнею не більше 8 мм.

Пластмасові підстави і пробки повинні бути виготовлені з поліетилену марок 15803-020, 18103-035, 18203-055, 16803-070.

На поліетиленових підставах і пробках не допускаються:

- а) викривлення опорної частини підстави;
- б) недолив;
- в) бульбашки в масі і здуття;
- г) усадочні раковини;
- д) сторонні вclusions;

е) тріщини;

ж) ризики, подряпини, відколи.

Допускаються незначні усадочні раковини на нижній конічній частини підстави, волосні ризики і подряпини, сліди від стику потоків литого матеріалу.

Пластмасові підстави і пробки повинні бути зачищені від облою.

Дно посуду має бути плоским або незначно увігнутим і має бути перпендикулярно поздовжньої осі посуду. Посуд, поставлений на горизонтальну поверхню, повинен стояти стійко, не хитаючись.

Порожні колби (без пробок) вмістом 25 мл і більше, циліндри (без пробок) і мензурки всіх вмістів не повинні перекидатися на поверхні, нахиленої під кутом 15° до горизонталі.

Порожні колби вмістом менше 25 мл не повинні перекидатися на поверхні, нахиленої під кутом 10° до горизонталі.

Допускається додаткова обробка нижньої частини підстав циліндрів і мензурок.

Краї посуду повинні бути рівно обрізані, оплавлені, а для колб і пробірок злегка розгорнуті.

Не допускаються неоплавлені і оплавлені сколи розміром більше 0,5 мм.

Не допускаються напливи скла пробірок в місцях спаю більше 1 мм, а на дні більше 2 мм.

Відхилення від паралельності верхнього краю і дна посуду не повинно перевищувати:

2 мм - для посуду місткістю до 250 см^3 ;

3 мм - для посуду місткістю понад 250 см^3 .

Відхилення від круглості посуду, яке визначається різницею двох взаємно перпендикулярних діаметрів, не повинно перевищувати 1 мм для колб, 1,5 мм для циліндрів і меж допустимих відхилень діаметра для мензурок і пробірок.

Відхилення від круглості скляної підстави циліндрів не повинно бути більше 3 мм.

Відхилення від циліндричності пробірок виконання 2 не повинно бути більше 1% висоти пробірок.

Носики циліндрів і мензурок повинні бути симетричної форми і забезпечувати злив рідини без підтікання.

На циліндрах, мензурках і пробірках повинна бути нанесена шкала, відповідного вмісту.

Посуд має бути градуйований по нижньому краю меніска.

Відмітки шкал повинні розташовуватися симетрично і перпендикулярно до поздовжньої осі циліндрів, мензурок, пробірок і бути паралельні між собою.

Не допускається зміщення шкали щодо осі циліндрів понад 1° і мензурок більше 2° .

Розриви відміток шкали не повинні перевищувати 0,5 мм.

Оцифровка на шкалах циліндрів, мензурок і пробірок повинна бути нанесені над відповідними відмітками або проти них з правого боку шкали від низу до верху. Число, рівне номінальному вмісту, має бути вказано зверху.

На циліндричній частині горловини колб повинна бути нанесена ділильна відмітка номінального вмісту по всьому колу або з проміжком, що не перевищує 10% довжини окружності.

Ширина ділильних відміток не повинна бути більше 0,3 мм.

Не допускаються розриви ділильних відміток більше 0,5 мм в кількості більше трьох на виріб.

Довжина найбільших відміток шкал циліндрів не повинна бути менше 0,25 довжини окружності циліндра, довжина проміжних відміток - 0,15 довжини окружності, довжина коротких відміток - 0,1 довжини окружності.

Різниця в довжині відміток одного значення не повинна перевищувати $\pm 0,5$ мм номінального розміру.

Довжина найменших позначок пробірок не повинна бути менше 3 мм; довжина проміжних відміток повинна бути не менше ніж на 2 мм більше довжини найменших; довжина найбільших відміток - не менше ніж на 3 мм більше довжини проміжних. Для пробірок виконання 1 з ціною поділки $0,2 \text{ см}^3$ на конусній частині довжина найменших позначок повинна бути не менше 2 мм, довжина найбільших відміток - не менше 5 мм.

Довжина відміток шкал мензурок повинна відповідати зазначеній в таблиці 9.

Таблиця 9

Вміст мензурок, см^3	Довжина короткої позначки, мм, не менше	Довжина довгою позначки, мм, не менше
50	6	12
100	7	14
250	10	18
500	10	20
1000	14	28

Ширина відміток шкал циліндрів, мензурок і пробірок не повинна бути більше зазначеної в таблиці 10.

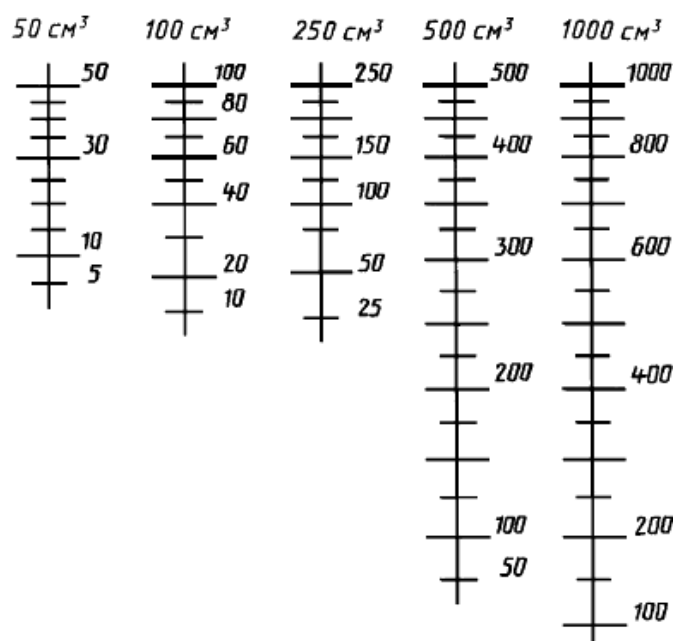
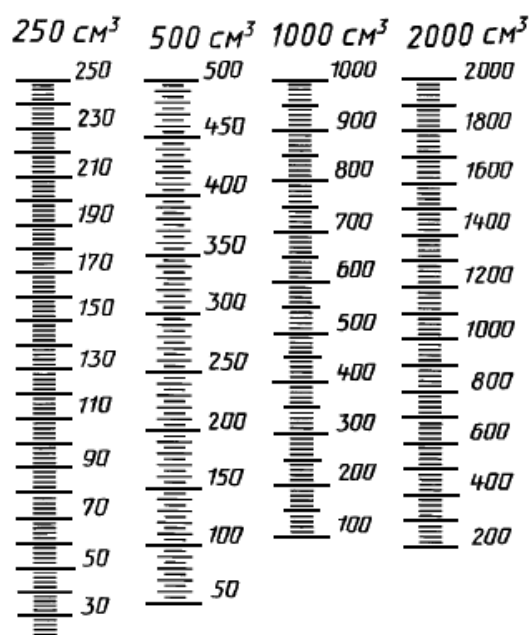
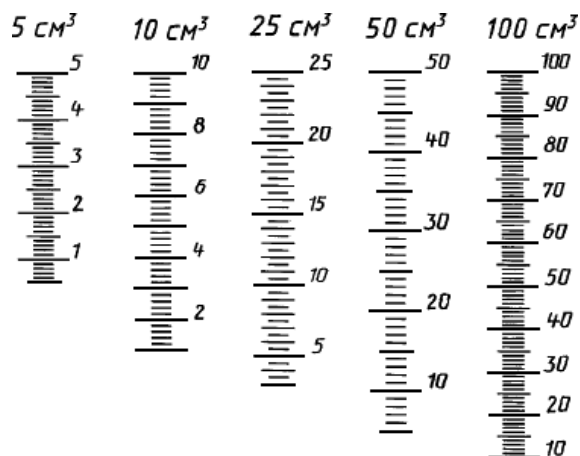
Не допускається збільшення ширини на кінцях відміток більш ніж на 0,2 мм.

Таблиця 10

Ширина позначки, мм	Вміст, мл		
	циліндрів	мензурок	пробірок
0,3	5; 10	-	5
0,4	25; 50; 100; 250	50; 100; 250	10; 15; 20; 25
0,5	500; 1000; 2000	500; 1000	-

Відмітки, цифри і написи на посуді повинні бути чіткими і стійкими в умовах експлуатації.

ОЦИФРОВКА І НАНЕСЕННЯ ВІДМІТОК НА ШКАЛІ



На виробках класу 1, призначених для перевірки, слід наносити додаткові написи відповідно до вимог документації (якщо необхідно такі написи можуть наноситися і на виробі класу 2);

а) розпізнавальний номер. Цей номер повинен наноситися на ручці кранів, якщо це необхідно, і на пробках, якщо вони не взаємозамінні. Якщо пробки взаємозамінні, то на них і на горловину виробу слід наносити номер розміру шліфа;

б) час вільного зливу чистої води (с) для виробів, призначених для зливу рідини через зливний кінчик;

в) хімічна формула рідини для мірних виробів, призначених для безпосереднього відліку показань об'єму спеціальної рідини;

г) межа похибки за об'ємом даного виробу (наприклад $\pm 0,01 \text{ см}^3$).

На виробках слід також наносити такі написи:

а) якщо виріб виготовлений зі скла з коефіцієнтом теплового (об'ємного) розширення, що не входить в діапазон від $25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (тобто не входить в діапазон звичайних видів вапняно-натрієвого скла), то це повинно бути зазначено для того, щоб при перевірці можна було вибрати відповідну таблицю поправок. Ця вимога дотримується зазначенням підприємства-виготовлювача чи торгової марки скла, якщо значення коефіцієнта теплового розширення у відповідному каталозі;

б) якщо піпетка на слив призначена на видування останньої краплі з зливного кінчика, то повинні бути нанесені: слово "видувна", і (або) біла емалева (або витравлення, або виконана піскоструминним способом) смужка шириною 3-5 мм, яка знаходиться на відстані 15-20 мм від вершини всмоктуючої трубки.

Чіткість відміток, цифрових зображень і написів

Цифри і написи повинні бути такого розміру і такої форми, щоб вони були чітко помітні при нормальних умовах експлуатації.

Відмітки, цифри і написи повинні бути чіткими і незмивним.

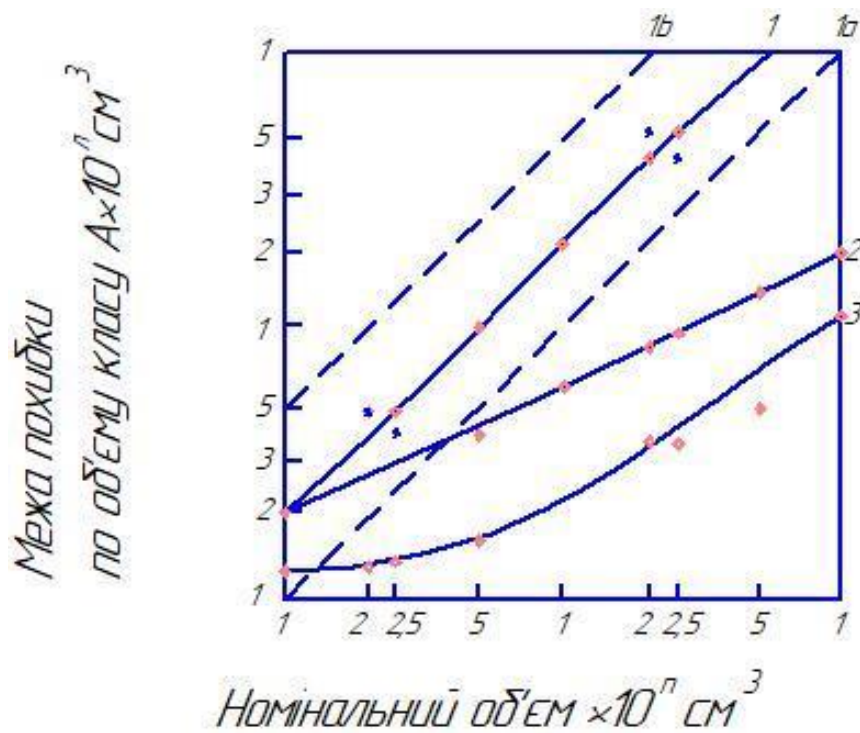
Кольорове кодування

Якщо при виготовленні піпеток використовують кольорове кодування, то такі піпетки повинні відповідати документації.

Межа похибки по об'єму залежно від об'єму

Вимога про вибір межі похибки за об'ємом для кожного типорозміру виробу таким чином, щоб ця межа знаходилася в плавній прогресії по відношенню до об'ємів виробів; такий вибір проводиться, якщо встановлюється ряд виробів з трьома або більше типорозмірами.

Правильність вибору межі похибки можна легко перевірити за графіком, наведеним на рисунку.



Логарифмічні розряди на цей графік можуть наноситися в десятих частках або збільшеними в десять разів в залежності від ряду об'ємів розглянутих виробів і їх меж похибки за об'ємом.

Напівжирні лінії сітки графіка відповідають значенням похибок і об'ємами. На графіку вказані також значення похибок для виробів іншого об'єму, призначених для спеціальних цілей.

Як приклад розглядаються три криві графіка, які характеризуються наступним:

крива 1

Для цього ряду розмірів межі похибки прямо пропорційні об'єму, тобто похибки зростають залежно від об'єму. Це співвідношення призначене для ряду розмірів виробів, в яких об'єм і діаметр змінні, а довжина постійна по всьому діапазону розмірів, наприклад для градуйованих піпеток.

Нахил кривої 1 до горизонтальної осі дорівнює 45° і для приводиться приклад межа похибки за об'ємом буде завжди дорівнює 2% (або 0,2%, або 0,02% в залежності від розміру поділок горизонтальної та вертикальної осей) від об'єму для всього ряду розмірів.

Переривчасті криві 1a і 1b з тим же нахилом висловлюють аналогічну пропорційність між похибкою і об'ємом, але пропорційність іншого порядку, відповідну 1% (або 0,1% і т.д.) і 5% (або 0,5% і т.д.) відповідно.

Точки, помічені знаком "*" близько кривої 1 відповідають менш задовільним меж похибок, які могли б бути отримані, якби для розмірів 2 і 2,5 (в будь-якій частині графіка) були встановлені одні й ті ж межі похибок.

крива 2

Для ряду розмірів збільшення меж похибки на один розряд відповідає двом розрядам збільшення об'єму. Пропорція такого порядку підходить більше до виробів з однієї відміткою, у яких паралельно зі збільшенням об'єму змінюються всі три лінійних розміри, наприклад у піпеток або колб з однієї відміткою.

Нахил кривої 2 до горизонтальної осі становить $26^{\circ} 30'$. Ряди виробів, до яких застосовані криві з нахилом менше 45° , забезпечують збільшення точності зі збільшенням об'єму. У таких випадках багато хто з нанесених точок не будуть знаходитися на прямій лінії. Слід вибрати криву таких параметрів, які б найбільш відповідали нанесеним на графіку точкам. Після цього слід перевірити, що для будь-якого об'єму виробів був обраний найкращий межа похибки. На наводиться прикладі вибрано два значення похибок для об'єму 5 в обох розрядах, переважне значення обведено в обох випадках гуртком.

крива 3

Дана крива ілюструє співвідношення об'єму і похибки для ряду виробів з дуже маленьким об'ємом. Верхня частина даної лінії - пряма з кутом нахилу між $26^{\circ} 30'$ і 45° , характеристика якої наводиться в попередньому пункті, а нижня частина лінії - крива з зменшуючим кутом нахилу, який в граничних випадках може бути дорівнює 0 у самого кінця кривої.

Потенційно існують дві причини зменшення кута нахилу для виробів з дуже маленьким об'ємом:

а) іноді недоцільно з практичних міркувань зменшувати діаметр на лінії позначки для отримання меншого межі похибки. Наприклад колби з одного відміткою і об'ємом менше 10 см^3 стають незручні в роботі, тому що маленький діаметр горловини колби не забезпечує швидке наповнення або злив і введення в горловину піпетки потрібного об'єму;

б) для маломірних виробів, вивірених на слив (наприклад для піпеток з об'ємом менше $0,05 \text{ см}^3$) Вимоги по стандартному відхиленню можуть бути більш жорсткими, ніж вимоги за розмірами діаметру і меж похибки (значення не повинно бути менш встановлюваних значень).

Графік, наведений на рисунку, служить для пояснення і включає два повних логарифмічних ряду по кожній осі. Значення у межах цих двох розрядів, є тільки логарифмічними і не вказують на порядок абсолютного значення.

Даний графік включається до відповідних НТД і він повинен бути повністю оцифрований, щоб можна було безпосередньо зчитувати значення об'ємів і меж похибки.

Об'єми і меж похибки встановлюють в конкретних НТД за окремими видами виробів. Графік повинен мати розміри в межах до 150 мм.

Межа похибки по об'єму щодо діаметру меніска

Вимога, щоб межа похибки за об'ємом того чи іншого виробу був не менше значення, підрахованого за формулою для максимально допустимих розмірів діаметра.

Така вимога встановлюється для того, щоб досягалася необхідна точність показань виробу при нормальних умовах застосування, тобто щоб об'єм, рівний межі похибки за об'ємом, займав таке простір шкали виробу з максимально допустимими діаметрами, яке можна легко помітити.

При виведенні формули межі похибки за об'ємом застосовуються такі позначення:

V - межа похибки за об'ємом, см^3 ;

D - внутрішній діаметр виробу в площині меніска, мм;

L - лінійний еквівалент V , мм, тобто довжина відрізка шкали виробу діаметром D , заповненого об'ємом рідини, що дорівнює межі похибки за об'ємом V .

Величину L можна розглядати як складову, в яку входять два компоненти:

а) основний мінімальний розмір 0,4 мм, є самим нижньою межею навіть для виробів з малим діаметром, значення якого задовольняє вимогам експлуатації і економічно вигідно;

б) додаткова похибка паралаксації при знятті показань, цей допуск співвідноситься з діаметром позначається - " P ".

Похибка паралаксації може бути виведена в такий спосіб: якщо Θ - кут між напрямком погляду спостерігача до поверхні меніска і горизонтальною площиною, розташованої по дотичній до меніска, то:

$$\operatorname{tg} \Theta = \frac{P}{D/2} = \frac{H}{d + D/2},$$

$$P = \frac{H \cdot D}{2d + D};$$

де P - похибка при знятті показань, мм;

d - відстань від шкали до ока спостерігача, мм;

H - положення ока оператора щодо горизонту, розташованого по дотичній до меніска, мм;

D - діаметр трубки, горловини або колонки, на яких нанесена шкала, мм.

Приклад:

Якщо $H = 5$ мм, $d = 200$ мм, тоді:

$$P = \frac{5D}{400 + D}.$$

для найбільшого діапазону розміру діаметра.

Якщо $D = 1$ мм, тоді $P = 0,0125$ мм $= 0,0125D$.

Якщо $D = 100$ мм, тоді $P = 1,0$ мм $= 0,0100D$.

Таким чином, можна прийняти постійне значення $0,01D$ без значного значення похибки.

Необхідно відзначити, що в цій формулі потенційна помилка паралакса завищена для діаметра меніска більше 25 мм. В цьому випадку плоска центральна частина меніска допомагає зменшити помилку паралакса, але це не має значного впливу на значення, підрахована за формулою.

Сумарний лінійний еквівалент ($L_{\text{сум}}$) Межі похибки за об'ємом:

$$L_{\text{сум}} \geq (0,4 + 0,01D),$$

$$V \geq \frac{\pi}{4} \cdot D^2 (0,4 + 0,01D).$$

Крім того, $\pi/4$ можна без значної похибки округлити до 0,8, а результат розділити на 1000 для вираження його в см³:

$$V \geq \frac{0,8^2}{1000} \cdot D^2 (0,4 + 0,01D).$$

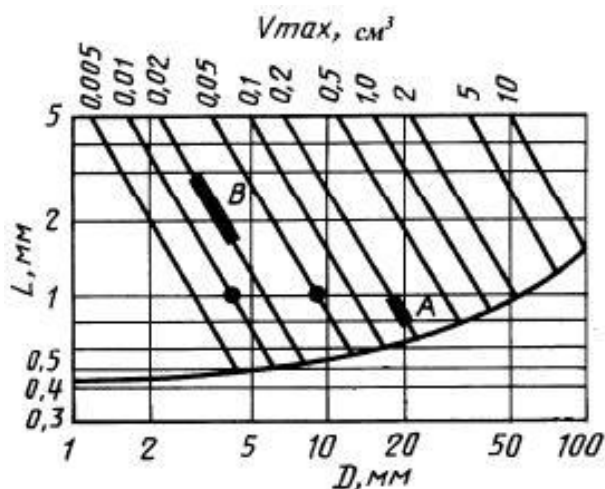
де D виражається в міліметрах.

Для ряду меж похибок за об'ємом підраховані відповідні значення максимальних діаметрів площини меніска, наведені в таблиці.

Максимальний внутрішній діаметр трубки в площині оцінки, відповідний обраним меж похибки за об'ємом

Межа похибки за об'ємом, мкл	Максимальний внутрішній діаметр в площині позначки, мм	Межа похибки за об'ємом, мкл	Максимальний внутрішній діаметр площини позначки, мм	Межа похибки за об'ємом, мкл	Максимальний внутрішній діаметр в площині позначки, мм
$\pm 0,1$	0,56	± 12	6,0	± 400	27
$\pm 0,2$	0,78	± 15	6,4	± 500	29
$\pm 0,3$	0,96	± 20	7,3	± 600	32
$\pm 0,4$	1,1	± 25	8,1	± 800	36
$\pm 0,5$	1,2	± 30	8,7	± 1000	40
$\pm 0,6$	1,3	± 40	10	± 1200	44
$\pm 0,8$	1,5	± 50	11	± 1500	47
± 1	1,7	± 60	12	± 2000	52
± 2	2,4	± 80	13,5	± 2500	57
± 3	2,9	± 100	15	± 3000	61
± 4	3,4	± 120	17	± 4000	68
± 5	3,8	± 150	18	± 5000	74
± 6	4,2	± 200	20	± 6000	80
± 8	4,7	± 250	23	± 8000	83
± 10	5,3	± 300	25	± 10000	96

Співвідношення між V , L і D можна проілюструвати за допомогою номограми, виконаної на логарифмічній шкалою (рисунка).



Крива на номограмі отримана за формулою $L = (0,4 + 0,01D)$. Таким чином, прямі лінії, відповідні меж похибки за об'ємом, закінчуються в точках кривої, які відповідають максимальним діаметрами, зазначеним в таблиці.

На двох виділених ділянках прямих ліній дається приклад застосування номограм.

По лінії A відкладають такі значення:

D від 17 до 20 мм;

$V = \pm 0,2 \text{ см}^3$.

У цьому прикладі, який може ставитися до мірній колбі, верхня межа дуже близько підходить до межі, обмеженому кривою лінією.

По лінії B відкладають такі значення:

D від 3 до 4 мм;

$V = \pm 0,02 \text{ см}^3$.

У цьому прикладі, який може ставитися до піпетки, можливі або великий діаметр, або меншу межу похибки. В даному випадку межа похибки швидше регулюється по стандартному відхиленню, ніж за розмірами.

Вимога про включення номограми такого зразка в якості додатку в будь-який нормативний документ, що відноситься до мірної посуді, обов'язкова. Це необхідно:

а) для підготовки нормативного документу;

б) для регламентації показань з метою подальшого перегляду любого стандарту або підготовки нових стандартів на аналогічні вироби, полегшення роботи щодо їх перегляду, підготовки і порівняння;

в) для полегшення роботи при підготовці стандартів, зокрема в тих випадках, де виникне потреба у вказівках додаткових розмірів.

Приводиться в стандарті номограму слід складати тільки для тих діапазонів і меж похибки, які встановлені для конкретного виробу. На номограмі також слід викреслити криву меж похибок.

Співвідношення між стандартне відхилення межі похибки по об'єму і товщиною відмітки (а також зазором між позначками - для виробів зі шкалою)

Приклад умовного позначення співвідношення між цими факторами в лінійних одиницях:

стандартне відхилення - 1;

товщина позначки - $2_{\max}$;

L для класу 1 - $4_{\max}$;

відстань між відмітками - $8_{\min}$.

НОРМАТИВНІ ДОКУМЕНТИ

ДСТУ ISO 1042:2005 Посуд лабораторний скляний. Колби мірні з однією позначкою (ISO 1042:1998, IDT)

ДСТУ ISO 12772:2019 Лабораторний скляний посуд. Одноразові капілярні трубки для мікрогематокриту (ISO 12772:1997, IDT)

ГОСТ 9737-93 Посуд лабораторний скляний. Шліфи сферичні взаємозамінні (ИСО 641-75, IDT)

ГОСТ 8682-93 Посуд лабораторний скляний. Шліфи конічні взаємозамінні (ИСО 383-76)

ДСТУ EN ISO 384:2018 Посуд лабораторний скляний та пластмасовий. Принципи проектування та конструювання мірного посуду (EN ISO 384:2015, IDT; ISO 384:2015, IDT)

ДСТУ ISO 648:2015 Посуд лабораторний скляний. Піпетки з однією позначкою (ISO 648:2008, IDT)

ДСТУ EN ISO 385:2018 Посуд лабораторний скляний. Бюретки (EN ISO 385:2005, IDT; ISO 385:2005, IDT)

ДСТУ EN ISO 835:2018 Посуд лабораторний скляний. Піпетки мірні градуйовані (EN ISO 835:2007, IDT; ISO 835:2007, IDT)

ДСТУ ISO 7713:2019 Лабораторний скляний посуд. Одноразові серологічні піпетки (ISO 7713-1985, IDT)

ДСТУ ISO 6706:2014 Пластиковий лабораторний посуд. Мірні градуйовані циліндри (ISO 6706:1981, IDT)

ДСТУ ISO 718:2015 Посуд лабораторний скляний. Термічний удар і стійкість до термічного удару. Методи випробування (ISO 718:1990, IDT)

ДСТУ ISO 4787:2009 Посуд лабораторний скляний. Посуд мірний. Методи використання та перевіряння місткості (ISO 4787:1984, IDT)

ДСТУ 3231:2007 Метрологія. Еталони одиниць вимірювань державні, первинні та вторинні. Основні положення, порядок розроблення, затвердження, реєстрації, зберігання та застосування

ДСТУ ISO/IEC Guide 98-3:2018 Невизначеність вимірювань. Частина 3. Настанова щодо подання невизначеності у вимірюванні (GUM:1995) (ISO/IEC Guide 98-3:2008, IDT)

ДСТУ ISO/IEC Guide 98-4:2018 Невизначеність вимірювань. Частина 4. Роль невизначеності вимірювань під час оцінювання відповідності (ISO/IEC Guide 98-4:2012, IDT)

ДСТУ ISO/IEC Guide 98-1:2018 Невизначеність вимірювань. Частина 1. Вступ до подання невизначеності у вимірюванні (ISO/IEC Guide 98-1:2009, IDT)

ДСТУ OIML G 19:2018 Роль невизначеності вимірювання під час прийняття рішень про оцінку відповідності в законодавчо регульованій метрології (OIML G 19:2017, IDT)

ДСТУ-Н РМГ 43:2006 Метрологія. Застосування Руководства по выражению неопределенности измерений (РМГ 43-2001, IDT)

ДСТУ-П ISO/TS 13530:2011 Якість води. Настанови з аналітичного контролю якості результатів хімічного та фізико-хімічного аналізу води (ISO/TS 13530:2009, IDT)

ДСТУ ISO/TS 21749:2013 Невизначеність вимірювання в метрологічній практиці. Повторні вимірювання та ієрархічні експерименти (ISO/TS 21749:2005, IDT)

ДСТУ 2681-94 Метрологія. Терміни та визначення

ДСТУ 8881:2019 Метрологія. Титратори за методом Карла Фішера. Методика повірки

ДСТУ 2216-93 Реактиви та особливо чисті речовини. Позначення та методи визначення чистоти. Терміни та визначення

ДСТУ 7525:2014 Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості

ДСТУ ISO 5667-3:2001 Якість води. Відбирання проб. Частина 3. Настанови щодо зберігання та поводження з пробами (ISO 5667-3:1994, IDT)

ГОСТ 26703-93 Хроматографи аналітичні газові. Загальні технічні вимоги та методи випробувань

ДСТУ 7260:2012 Хімічні реактиви. Методи готування розчинів для титрування осадженням і неводного титрування та визначення їхньої молярної концентрації

ДСТУ 9021:2020 Метрологія. рН-метри та іоніметри лабораторні. Методика повірки

ДСТУ 9023:2020 Метрологія. рН-метри та іоніметри промислові. Методика повірки

ДСТУ 7733:2015 Метрологія. Фотометри фотоелектричні. Методика повірки (калібрування)

ДСТУ 7267:2012 Метрологія. Люксметри фотоелектричні. Методика повірки (калібрування)

ДСТУ 9022:2020 Метрологія. Електроди допоміжні для визначення активності іонів у водних розчинах. Методика повірки

ДСТУ 9024:2020 Метрологія. Електроди скляні для визначення активності іонів водню. Методика повірки

ДСТУ 9025:2020 Метрологія. Електроди іоноселективні для визначення активності іонів у водних розчинах. Методика повірки

ДСТУ 9026:2020 Метрологія. Електроди для визначення окислювально-відновного потенціалу. Методика повірки

ДСТУ 2607-94 Системи вимірювальні газоаналітичні. Загальні технічні вимоги

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Поджаренко В.О., Кулаков П.І., Ігнатенко О.Г., Войтович О.П. Основи метрології та вимірювальної техніки. Навчальний посібник. – Вінниця: ВНТУ, 2006. – 151 с.
<http://ignatenko.vk.vntu.edu.ua/file/dae4d2cb1cc73f6dc5ee57179d229abd.pdf>
2. Стенцель Й.І. Метрологія та технологічні вимірювання в хімічній промисловості: [навч. посібник. Ч. 2] / Й. І. Стенцель. – Луганськ: СУНУ, 2000. – 263 с.
3. Васілевський О.М. Оцінка статичних метрологічних характеристик вимірювального каналу активності іонів [Електронне наукове фахове видання] / О.М.Васілевський, В.М. Дідич, В.О. Поджаренко // Наукові праці Вінницького національного технічного університету. – 2009. - №4. – Режим доступу до журн.: <http://praci.vntu.edu.ua/article/view/1044/99>
4. Васілевський О.М. Основи теорії невизначеності вимірювань: [навчальний посібник] / О. М. Васілевський, В. Ю. Кучерук. – Херсон: Олді-плюс, 2013. – 224 с. - ISBN 978-966-2393-86-6 (2-ге видання).
5. Васілевський О.М. Елементи теорії побудови потенціометричних засобів вимірювального контролю активності іонів з підвищеною вірогідністю : [монографія] / О. М. Васілевський, В. М. Дідич. - Вінниця: ВНТУ. – 2013. – 176 с. – ISBN 978-966-641-505-2.
6. М. Дорожовець, В. Мотало, Б. Стадник, В.Василюк, Р. Борек, А Ковальчик Основи метрології та вимірювальної техніки: Підручник у двох томах / За ред. Б. Стадника. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2005. Том 1. Основи метрології. – 532 с. Том 2. Вимірювальна техніка. – 656 с.
7. М.М. Дорожовець, Р. М. Івах, В.П. Мотало, І.Д. Питель, Б.І. Стадник, О.З. Базилевич, П.Р. Гамула, М.І. Грибок, Т.І. Домінюк, О.В. Івахів, І.П. Микитин, І.Р. Петровська, А.В. Пригородський, О.П. Ришковський, А.В. Серкіз, Я.В. Сколоздра, П.І. Скоропад. Метрологія та вимірювання – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – 312 с.
8. Бубела Т.З. Фізико-хімічні вимірювання. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. – 152 с.
9. М.М. Дорожовець. Опрацювання результатів вимірювань – Львів: Видавництво Національного університету “Львівська політехніка”, 2007. — 624 с.
10. Поліщук Є.С., Дорожовець М.М., Яцук В.О. та ін. Метрологія та вимірювальна техніка / Є.С. Поліщук, М.М. Дорожовець, В.О. Яцук, В.М. Ванько, Т.Г. Бойко. / За ред. Проф. Є.С.Поліщука. – Львів. Видавництво «Бескид Біт», 2003. – 544 с.
11. Поліщук Є.С., Дорожовець М.М., Яцук В.О. та ін. Метрологія та вимірювальна техніка / Є.С. Поліщук, М.М. Дорожовець, В.О. Яцук, В.М. Ванько, Т.Г. Бойко / За ред. Проф. Є.С.Поліщука. Друге видання, доповнене та перероблене. – Львів. Видавництво Львівської політехніки, 2012. – 544 с.

12. М.М. Микийчук. Метрологічне забезпечення виробництва. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2017. – 228 с.

13. Tychkov V. V. (2017). Methods for Improving Primary Transducers Quality in the Systems of Automatic Process Water Control. The thesis for the degree of candidate of technical sciences, specialty 05.13.05 – computer systems and components. Cherkasy State Technological University.

14. Technical and technological bases for achieving environmental safety of sustainable development / V.V.Tychkov, V.Ya. Galchenko, R.V.Trembovetskaya / Global Partnership for Local Sustainable Development: Modern Trends and Best Practices: collective monograph / edited by L. Petkova, O. Berezina – Czestochowa: Polonia University in Czestochowa, 2018.

URL:http://main.nuife.org/wp-content/uploads/2018/10/MON_09_18-2.pdf

15. Tychkov V. V. Criteria for the Selecting Parameters Anode Polarization Process of Substances on the Ion-Selective Electrodes Surface [Text] / V. V. Tychkov, R. V. Trembovetska, V. Ya. Halchenko // Environmental Sciences. – 2018. – № 1 (20). – Т. 2. – Р. 107–117.

http://www.ecoj.dea.kiev.ua/archives/2018/1/part_2/25.pdf

16. Tychkov, V. V., Trembovetskaya, R. V., Kisil, T. Yu., Bondarenko, Yu. Yu (2017). Using ion-selective electrodes in environmental monitoring. 10th International Conference “Environmental Engineering”: 10th ICEE. Selected papers. April 27–28, 2017. Vilnius, Lithuania.

DOI: <https://doi.org/10.3846/enviro.2017.052>.

17. Regression Analysis Application for the Uncertainty Estimation of the Ionometric Converters Graduation [Text] / [V. V. Tychkov, R. V. Trembovetska, V. Ya. Halchenko et al.] // Information Technologies in Education, Science and Technology" (ITEST-2018) : IV International Scientific-Practical Conference, Cherkasy, 17–18 May, 2018 : proceedings. – Cherkasy: ChSTU, 2018. – P. 143-146.

URL:<https://chdtu.edu.ua/itont-2018/materiali-konferentsiji>

18. The use of a single-parametric regression analysis for chrome(VI)-selective electrode manufacture parameters of modeling and optimization [Електронний ресурс] / [V. V. Tychkov, R. V. Trembovetska, V. Ya. Halchenko et al.] // Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС–2018): VIII міжнародна науково-практична конференція, Чернігів, 10–12 травня 2018 р. : у 2-х т. – [відп. за вип.: Єрошенко Андрій Михайлович та ін.]. : тези доповідей. – Чернігів: ЧНТУ, 2018. – Т. 2. – С. 139–141.

URL:<http://www.stu.cn.ua/media/files/conference/Tezy%20-%202018%20Part%202.pdf>

19. The Construction of Effective Multidimensional Computer Designs of Experiments Based on a Quasi-random Additive Recursive Rd–sequence / Halchenko V.Ya., Trembovetska R.V., Tychkov V.V., Storchak A.V. // Applied Computer Systems. – 2020. – vol. 25, no. 1, pp. 70-76.

<https://doi.org/10.2478/acss-2020-0009>

20. Assessment of tap water quality using multivariate control charts / V. V. Tychkov, V. Ya. Halchenko, R. V. Trembovetska, P. Yu. Litvinenko // Metrological

aspects of decision making in terms of work on technogenic dangerous objects: materials of the All-Ukrainian scientific-practical Internet conference young scientists. – Kharkiv, 5-6 november 2020 : materials of conference. – Kharkiv: KhNADU, 2020. – P. 124-129.

http://dl.khadi.kharkov.ua/pluginfile.php/116763/mod_resource/content/1/sbornik_konf_2020.pdf

21. The using of multidimensional quality control charts in the analysis of drinking water / V. V. Tychkov, V. Ya. Halchenko, R. V. Trembovetska, P. Yu. Litvinenko // Modern technologies in energy, electromechanics, control systems and mechanical engineering: III All-Ukrainian scientific-practical Internet conference, Bakhmut, November 28-29, 2020 - materials of conference. - Bakhmut: NN PPI UIPA, 2020. - P. 116-117.

<https://drive.google.com/file/d/13NtKNcWck9eZTrpvQrmKhCvvLosBm2ib/view>

22. Основи метрології та засоби вимірювань: навчальний посібник / Д.М.Нестерчук, С.О. Квітка, С.В. Галько. – Мелітополь: Видавничополіграфічний центр «Люкс», 2017. - 256 с.