

ЛЕКЦИЯ 2



Статистическая обработка результатов анализа

Для стандартизованного представления результата измерения необходимы следующие *исходные данные*:

- n – число измерений (число реализаций измерительной операции в соответствии с утвержденной методикой);
- P – доверительная вероятность (вероятность включения в доверительный интервал результата наблюдения или включения достоверного значения параметра в этот интервал);
- X_i – результаты измерения;
- $t_{n,P}$ – коэффициент Стьюдента, зависящий от n и P

Алгоритм расчета результата измерения включает:

1) расчет среднего арифметического:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n};$$

2) расчет отклонения результата наблюдения от среднего арифметического:

$$d_i = \text{Abs}(\bar{X} - X_i);$$

3) расчет стандартного (среднего квадратического) отклонения, которое характеризует рассеяние (разброс) результатов:

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{(n-1)}}.$$

Часто вместо абсолютного значения стандартного отклонения для характеристики рассеяния используют относительную величину (относительное стандартное отклонение – S_r или коэффициент вариации – V):

$$S_r = \frac{S_n}{\bar{X}};$$

4) расчет стандартного отклонения среднего арифметического:

$$S(\bar{X}) = \frac{S_n}{\sqrt{n}};$$

5) расчет значения доверительного интервала, характеризующего абсолютную погрешность результата анализа (в настоящее время вместо «доверительного интервала» рекомендовано использовать термин «неопределенность»):

$$\varepsilon = S(\bar{X}) \cdot t_{p,n};$$

б) вычисление относительной погрешности анализа (при необходимости):

$$\Delta X\% = \varepsilon \cdot 100 / \bar{X}, \%;$$

Результат анализа представляется в виде:

$$X = \bar{X} \pm \varepsilon, \text{ размерность.}$$

Такая запись означает, что истинное значение искомой (определяемой) величины X с принятой доверительной вероятностью (P) может отличаться от рассчитанного среднего арифметического \bar{X} на величину $\pm\varepsilon$ (или: что истинное значение искомой (определяемой) величины X с принятой доверительной вероятностью (P) находится в интервале значений от $(\bar{X} - \varepsilon)$ до $(\bar{X} + \varepsilon)$ единиц размерности). Обычно при технических измерениях принимают $P = 0,95$.

Методы аналитической химии

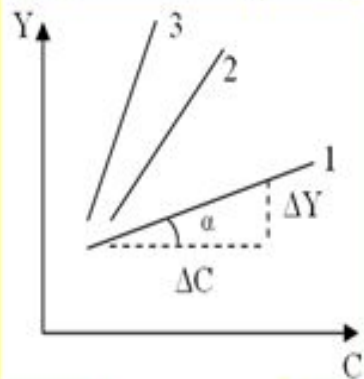


Аналитические характеристики методов

Чувствительность

параметр, характеризующий изменение интенсивности измеряемого сигнала (ΔY) при изменении концентрации (ΔC) определяемого компонента. Коэффициент чувствительности S : $S = \Delta Y / \Delta C$.

Графическая интерпретация



$$S = \operatorname{tg} \alpha$$

$$S_3 > S_2 > S_1$$

Селективность (избирательность)

характеризует, насколько посторонние компоненты пробы мешают определению данного компонента.

Специфичность

характеризует то, что никакие компоненты пробы, кроме определяемого, не влияют на величину аналитического сигнала.

Нижний предел обнаружения (НПО)

это наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие компонента с заданной доверительной вероятностью (C_{\min} , pC_{\min}).

Предел обнаружения высокий:
 $pC_{\min} = 3 - 4$,
средний:
 $pC_{\min} = 5 - 6$,
низкий:
 $pC_{\min} = 7 - 8$

Рабочий диапазон (диапазон определяемых содержаний)

область значений определяемых содержаний, предусмотренная данным методом (методикой) и ограниченная нижней и верхней границами определяемых содержаний.

Нижняя и верхняя границы определяемых содержаний

Верхняя граница определяемых содержаний (C_N) – это наибольшее значение количества или концентрации компонента, определяемое по данной методике.

Нижняя граница определяемых содержаний (C_H) – это наименьшее значение количества или концентрации компонента, определяемое по данной методике. Обычно $C_H \approx C_{\min}$ при $S_T \leq 0,33$.

Робастность (помехоустойчивость)

характеризует отсутствие влияния основы (матрицы) и межкомпонентных влияний на результаты анализа

Экспрессность

характеризуется промежуток времени, необходимым для выполнения анализа (чем меньше временные затраты, тем выше экспрессность метода или методики)

Классификация аналитических методов по целям и решаемым задачам



Классификация методов по количеству анализируемого вещества

Наименование метода	Масса анализируемого вещества, г	Объем анализируемого вещества, см ³
Макрометод	0,1 – 1,0	1 -10
Полумикрометод	0,01 – 0,10	0,1 – 1,0
Микрометод	0,001 – 0,010	0,01 – 0,10
Ультрамикрометод	< 0,001	< 0,01

Диапазон концентраций (содержания) вещества в анализируемой пробе **и** общепринятый **термин, характеризующий количество определяемого компонента**, взаимосвязаны:

а) если массовая доля анализируемого вещества составляет **более 10%**, то речь идет об определении (анализе) **основного компонента**;

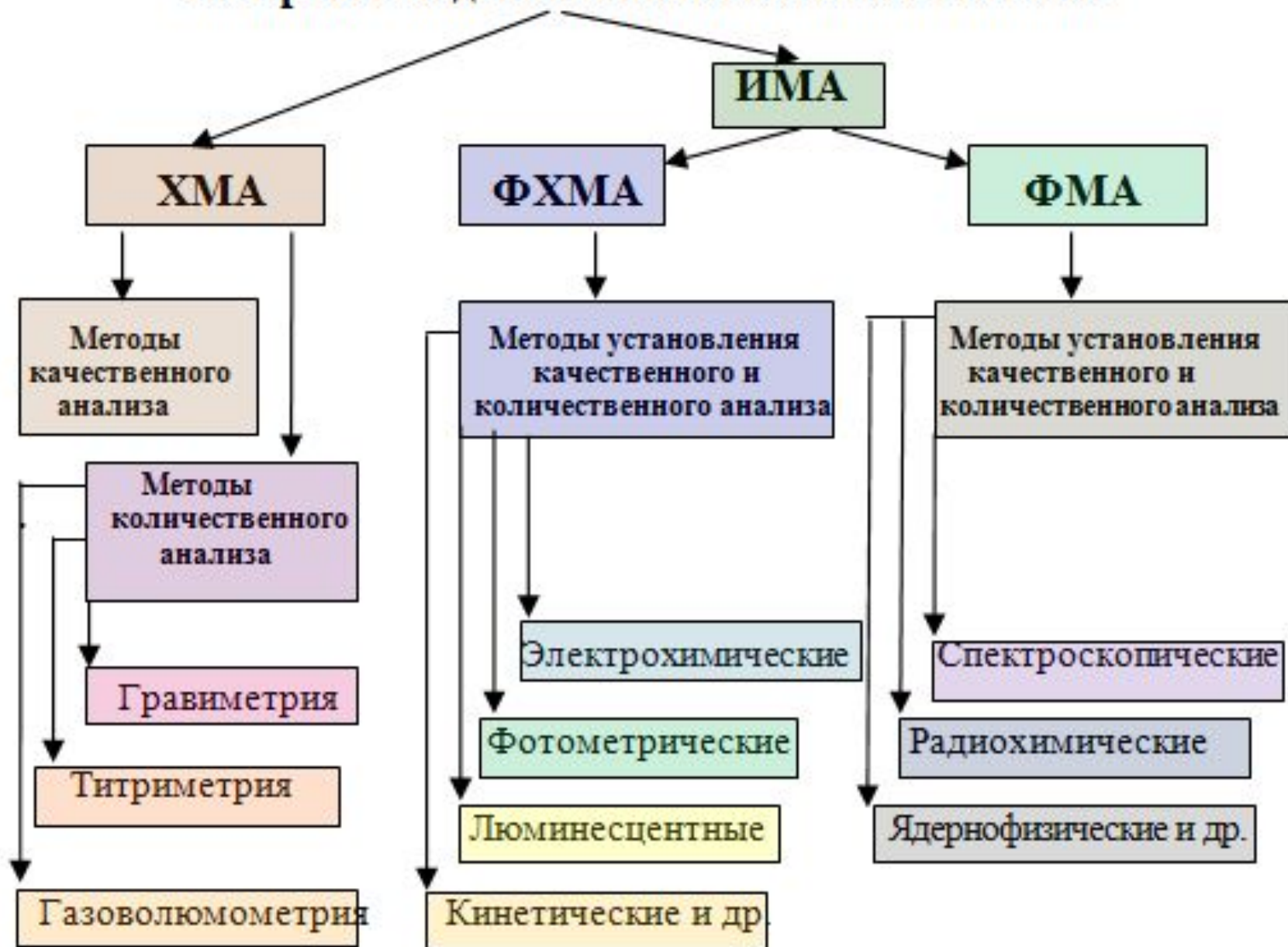
б) если массовая доля анализируемого вещества составляет **от 0,01% до 10 %**, то говорят об определении **примесей**;

в) если массовая доля анализируемого вещества находится в интервале **($10^{-6} \div 10^{-2}$)%**, то проводится анализ **следовых количеств** (определение следов вещества).

Классификация химических веществ по содержанию примесей

Условное обозначение вещества	Содержание примесей, %	Квалификация вещества (марка)
А 1	10^{-1}	Обычное вещество: технической чистоты – «тех. ч.» или чистое – «ч»
А 2	10^{-2}	
В 3	10^{-3}	Химически чистое вещество - «хч» или чистое для анализа - «чда»
В 4	10^{-4}	
В 5	10^{-5}	
В 6	10^{-6}	
С 7	10^{-7}	Вещество особой чистоты «осч»
С 8	10^{-8}	
С 10	10^{-10}	

Классификация методов анализа по происхождению аналитического сигнала



Достоинства и недостатки ХМА

Основными **достоинствами химических методов** являются:

- простота выполнения анализа,
- отсутствие сложного аппаратного оформления и
- достаточно высокая точность (0,10 – 0,01 %).

К **недостаткам химических методов** следует отнести:

- большую продолжительность анализа (недостаточно высокую экспрессность) и
- сравнительно высокий предел обнаружения (10^{-1} – 10^{-2} %).

Достоинства и недостатки ИМА

ИМА обладают рядом **преимуществ**, это:

- высокая экспрессность;
- хорошая чувствительность;
- объективность результатов анализа;
- одновременное получение качественной и количественной информации;
- возможность автоматизации и использования компьютерной техники;
- возможность проведения неразрушающего и дистанционного анализа.

В то же время **ИМА** обладают и **недостатками**, среди которых следует можно выделить:

- - необходимость использования стандартных образцов и эталонов для градуировки аналитического сигнала;
- - наличие достаточно трудоемкой стадии предварительной подготовки пробы, которая наиболее часто осуществляется с помощью химических методов разделения и концентрирования.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

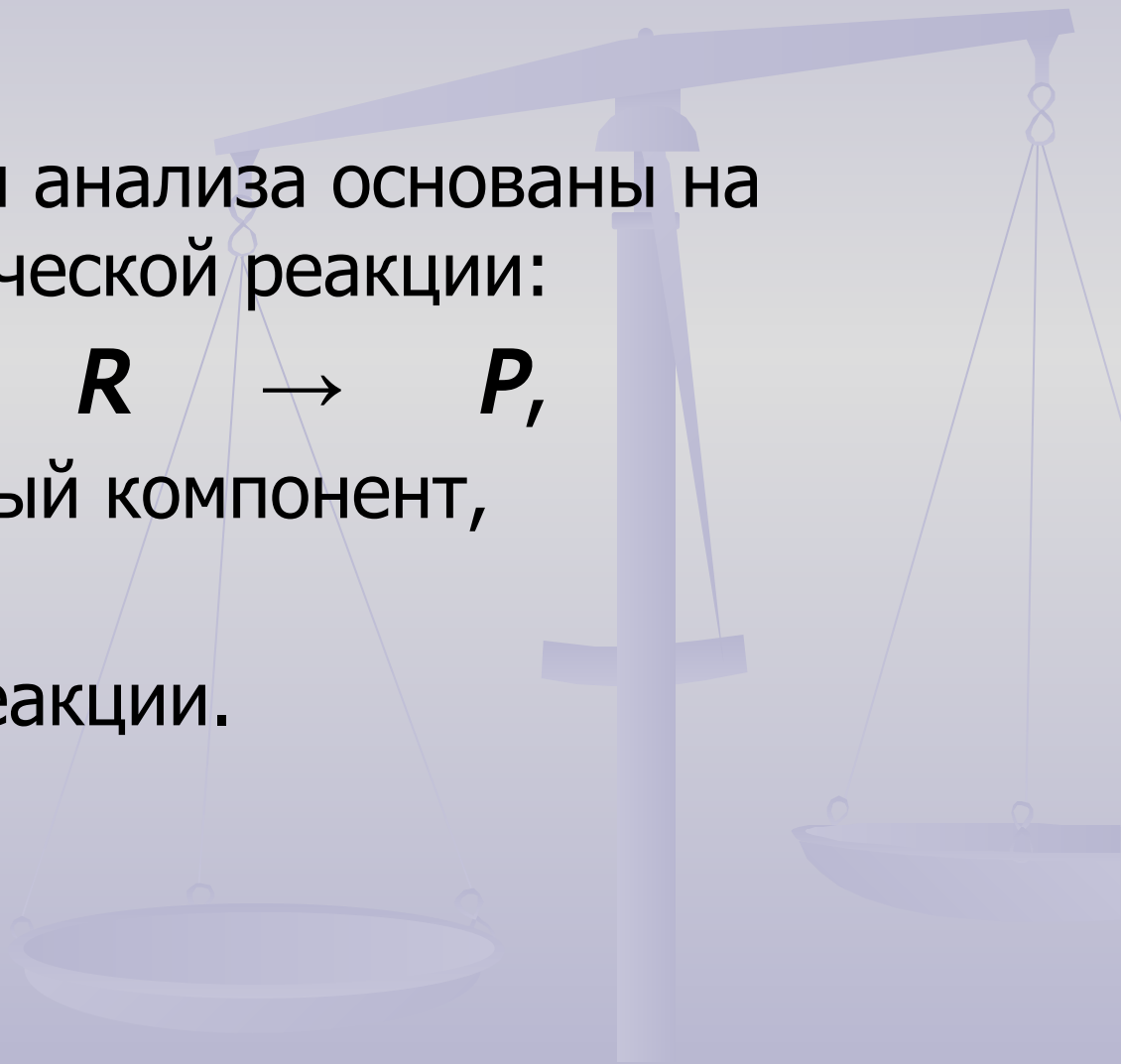
Химические методы анализа основаны на протекании химической реакции:



где X - определяемый компонент,

R – реагент,

P - продукты реакции.



Основные термины и определения

- **Количество** – величина, пропорциональная числу элементарных объектов.
- **Единицей количества вещества является моль.**
Обозначают эту величину $n(X)$,
где X – химическая формула элементарного объекта.
- **Моль** - количество вещества, содержащее столько частиц, сколько их содержится в 12 г изотопа ^{12}C .
Один моль любого вещества содержит **$6,022 \cdot 10^{23}$** частиц (N_A , число Авогадро).

**Масса единицы количества вещества (1 моля)
называется молярной массой**

обозначается через $M(X)$,

обычно имеет размерность - г/моль или мг/ммоль и
численно равна относительной молекулярной массе.

Молярная масса определяется как отношение массы
вещества $m(X)$ к его количеству $n(X)$:

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}$$

В основе проведения всех количественных расчетов лежит ***принцип (закон) эквивалентности или эквивалентных соотношений***, в соответствии с которым химические элементы и их соединения реагируют друг с другом в строго определенных массовых соотношениях в соответствии с их эквивалентами.

В системе СИ ***под эквивалентом понимают некую реальную или условную частицу***, которая может присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентной одному иону водорода (в кислотно-основных реакциях) или одному электрону (в окислительно-восстановительных реакциях).

Обозначение химического эквивалента для некоторого вещества X записывают в виде ,

$$\left(\frac{1}{z} X\right)$$

где z численно равно числу протонов или электронов, участвующих в реакции с веществом X , а величину

$$\left(\frac{1}{z}\right) = f$$

называют фактором эквивалентности (число, показывающее, какая доля (часть) молекулы вещества эквивалентна одному протону или электрону).

Закон эквивалентов или эквивалентных соотношений
можно выразить в виде математического уравнения:

$$n\left(\frac{1}{z_1} X\right) = n\left(\frac{1}{z_2} R\right)$$

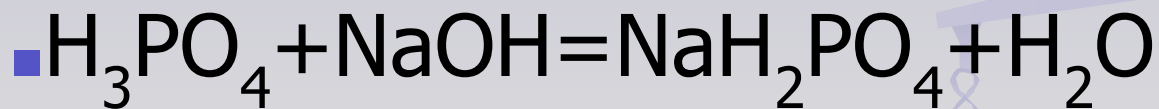
Молярная масса эквивалента

$$M\left(\frac{1}{z} X\right)$$

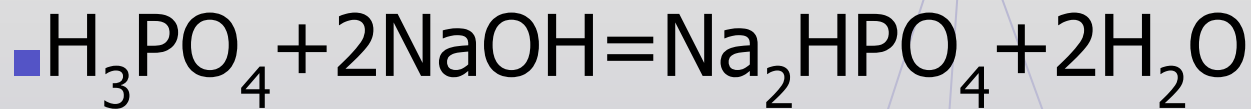
связана с молярной массой вещества соотношением

$$M\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{1}{z} M(X)$$

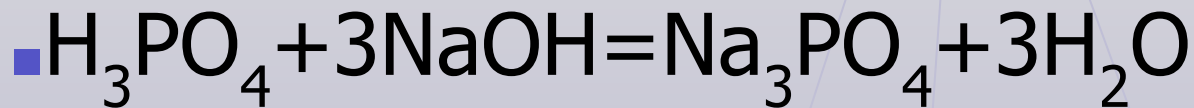
В реакциях кислотно-основного взаимодействия фактор эквивалентности рассчитывают исходя из количества протонов (z), участвующих в реакции с рассматриваемым веществом.



$$\left(\frac{1}{z}\right) = 1$$



$$\left(\frac{1}{z}\right) = \frac{1}{2}$$



$$\left(\frac{1}{z}\right) = \frac{1}{3}$$

Концентрация показывает, **какое количество вещества находится в единице объема** (в г/мл, мг/м³, моль/л, ммоль/л и др.), если речь идет об анализе растворов или газов.

Когда проводится анализ твердых объектов, то чаще используется массовая доля, которая показывает, сколько частей одного компонента приходится на сто (миллион, миллиард) частей анализируемого объекта.

Понятие «концентрация» не надо путать с **«содержанием»** – **количеством определяемого вещества в объекте в целом** (например, массой какого-либо компонента в пробе, образце и т.д.).

Способы выражения концентраций

1. Молярная концентрация $C(X)$ показывает количество растворенного вещества (моль) в единице объема раствора (литр) $V(X)$:

$$C(X) = \frac{n(X)}{V(X)}$$

$$C(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(X)}$$

2. Молярная концентрация эквивалента (устаревшее – нормальная концентрация) показывает количество молей эквивалентов растворенного вещества в единице объема раствора (обычно, в 1 л раствора):

$$C\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z} X\right)}{V(X)}$$

$$C\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot V(X)}$$

3. **Массовая концентрация или титр (по растворенному веществу)**

$T(X)$ показывает, какая масса вещества содержится в единице объема раствора (г/л, мг/мл, г/мл, мкг/мл):

$$T(X) = \frac{m(X)}{V(X)}$$

Титр по определяемому веществу $T(R/X)$ показывает, какая масса анализируемого вещества $m(X)$ реагирует с 1 мл рабочего раствора реагента R :

$$T(R/X) = \frac{m(X)}{V(R)}$$

4. **Массовая доля $\omega(X)$** показывает отношение массы определяемого вещества в смеси к общей массе смеси:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(\text{бщ.})}$$

Наиболее часто массовую долю выражают **в процентах** (%), (% показывает число частей определяемого компонента, приходящихся на сто частей объекта).

При оценке очень малых концентраций удобно использовать **промилле** (‰) – число частей компонента на тысячу, *ppm* – число частей на миллион или *ppb* – на миллиард частей объекта. Указанные единицы получают в результате умножения значения долей на соответствующие коэффициенты: % – на 100, ‰ – на 10^3 , *ppm* – на 10^6 , *ppb* – на 10^9 .