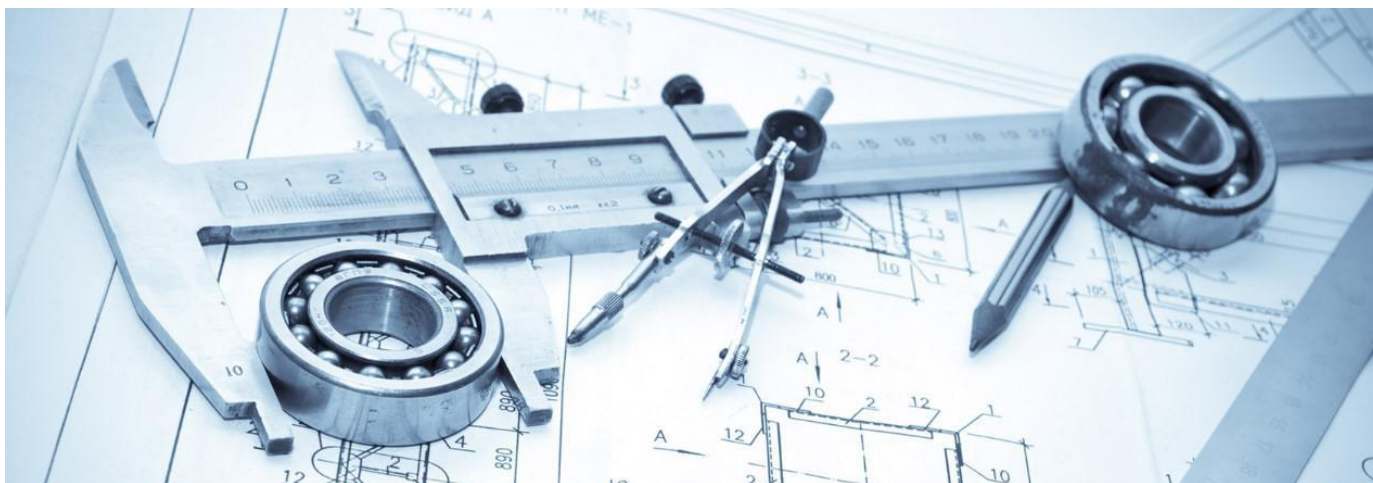


Этапы аналитических работ



План

1. Понятия: принцип, метод и методика анализа
2. Этапы аналитических работ
3. Основные метрологические характеристики

1. Понятия: принцип, метод и методика анализа

Принцип анализа – явление, свойство или закономерность, положенные в основу метода анализа вещества.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 27

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ И КАРБОНАТА НАТРИЯ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Определение основано на разном значении рН реакций гидроксида натрия и карбоната натрия с кислотой. В присутствии индикатора фенолфталеина полностью оттитровывают гидроксид натрия и $\frac{1}{2}$ карбоната натрия. В присутствии индикатора метилового оранжевого фиксируют конечную точку титрования карбоната натрия:

1. Понятия: принцип, метод и методика анализа

Метод анализа – способ осуществления анализа.

Например

Методы количественного анализа:

- 1) химические (гравиметрия, титриметрия);
- 2) физико-химические (оптические, электрохимические и т. д.);
- 3) физические (люминесцентный и др.)

1. Понятия: принцип, метод и методика анализа

Методика анализа – алгоритм анализа.

В методике в подробной форме оговаривается последовательность проведения анализа с целью получения результата.

Ход работы

1. В колбу для титрования пипеткой вносят аликвотный объем исследуемой смеси с концентрацией около 0,1 н. (если концентрация исходного раствора больше, его предварительно нужно разбавить), добавляют 6–8 капель раствора индикатора фенолфталеина.

2. Титруют стандартизованным раствором соляной кислоты до обесцвечивания окраски индикатора, записывают объем кислоты, ушедший на титрование V_1 .

3. В ту же колбу к смеси добавляют 2–3 капли раствора индикатора метилового оранжевого, продолжают титровать раствором соляной кислоты до пе-

2. Этапы аналитических работ

- 1. Пробоотбор**
- 2. Пробоподготовка**
- 3. Измерение**
- 4. Обработка результатов анализа**

2. Этапы аналитических работ

Пробоотбор

Пробоотбор – процесс отбора пробы.

Проба – часть объекта исследования, отобранная для анализа.

Успех химического анализа зависит от качества отбора пробы. Проба должна быть *представительной* (*репрезентативной*) по отношению к объекту исследования. То есть идентичной объекту пробоотбора, быть отождествлением его основных характеристик.

2. Этапы аналитических работ

Пробоотбор

Проба, отобранная в какой-то одной точке участка, будет называться *точечной*. *Точечная проба* – часть исследуемого объекта, которую отбирают за один прием.

Часто несколько точечных проб объединяют в одну объединенную – *генеральную*.

2. Этапы аналитических работ

Пробоотбор

Лабораторная проба – конечная проба, сокращенная генеральная проба, поступающая в лабораторию для анализа. Пробы, которые поочередно сокращают до получения лабораторной, называют *промежуточными*.

Из поступающей в лабораторию пробы готовят *аналитическую пробу*.

Аналитическая проба – проба, размер которой позволяет провести весь спектр необходимых аналитических испытаний.

2. Этапы аналитических работ

Пробоподготовка

Пробоподготовка – подготовка пробы, совокупность действий, направленных на переводение пробы в подходящую для последующего анализа форму.

К основным задачам пробоподготовки относятся:

- 1) подсушивание образцов (при необходимости);
- 2) измельчение, истирание, диспергирование, гомогенизация, прессование материала;
- 3) сокращение до размеров аналитической пробы;
- 4) экстракция аналита;
- 5) разбавление или концентрирование.

2. Этапы аналитических работ

Измерение

Измерение величины – совокупность операций по применению технического средства, хранящего единицу физической величины, обеспечивающих нахождение соотношения (в явном или неявном виде) измеряемой величины с ее единицей и получение значения этой величины.

Прямое измерение – это измерение, при котором искомое значение величины получают непосредственно.

Косвенное измерение – это определение искомого значения величины на основе результатов измерения других величин, функционально связанных с искомой величиной.

2. Этапы аналитических работ

Измерение

Выбор метода анализа

Необходимо представлять

- возможный *диапазон содержания* аналита *определяемого* в исследуемом объекте,
- *избирательность метода,*
- *чувствительность,*
- *точность анализа,*
- *экспрессность метода,*
- *стоимость анализа и некоторые другие.*

2. Этапы анализа. Измерение.

Понятие ошибок в анализе

Печалька! Истинное значение нам не узнать!

К сожалению, к истине мы можем приблизиться невероятно близко, однако, вряд ли нам удастся ее узнать на 100 %. Всею виной несовершенство средств и способов измерения.

Отклонение результата от истинной величины называют *погрешностью* (*неопределенностью*).

3. Основные метрологические характеристики

Метрология (от греч. μέτρον «мера» + λόγος «мысль; причина») – наука об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности

В связи с размером погрешности любой анализ имеет показатели, характеризующие качество измерений: ***правильность, воспроизводимость и точность***.

Правильность — степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений (или результатов испытаний), к принятому за истину значению.

Повторяемость (также ***сходимость результатов измерений***) – близость друг к другу результатов измерений одной и той же величины, выполненных повторно одними и теми же средствами, одним и тем же методом в одинаковых условиях и с одинаковой тщательностью.

Предел повторяемости (сходимости) – значение, которое с доверительной вероятностью 95 % не превышает абсолютной величиной разности между результатами двух измерений (или испытаний), полученными в условиях повторяемости (сходимости), используется обозначение r .

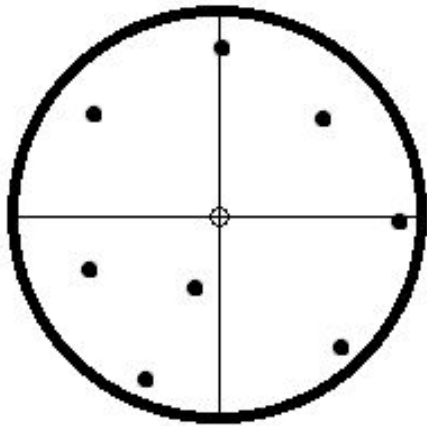
Воспроизводимость результатов измерений – близость результатов измерений одной и той же величины, полученных в разных местах, разными методами, разными средствами, разными операторами, в разное время, но приведенных к одним и тем же условиям измерений (температуре, давлению, влажности и др.).

Предел воспроизводимости R – значение, которое с доверительной вероятностью 95% не превышает абсолютной величиной разности между результатами двух измерений (или испытаний), полученными в условиях воспроизводимости.

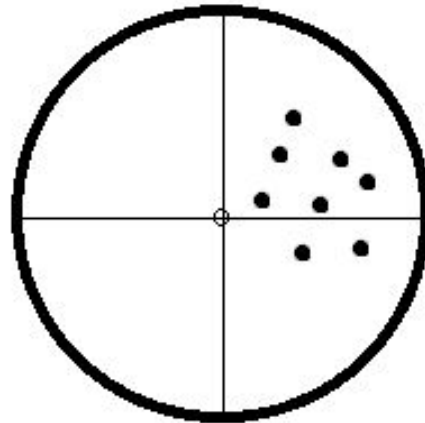
Точность измерений, точность результата измерения – близость измеренного значения к истинному значению измеряемой величины. Точность измерений описывает качество измерений в целом, объединяя понятия ***правильность измерений*** и ***воспроизводимость (повторяемость) измерений***. Понятие точность также используется как качественная характеристика средства измерений, отражающая близость к нулю его погрешности.

Точность измерений

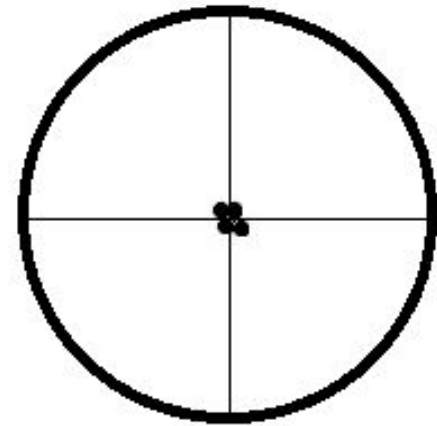
Точность = Правильность + Воспроизводимость



Точность↓:
Правильность↓
Воспроизводимость↓



Точность↓:
Правильность↓
Воспроизводимость↑



Точность?:
Правильность?
Воспроизводимость?

Погрешности измерения

Систематические погрешности

Систематической называют погрешность, которая при повторных измерениях остается постоянной или закономерно изменяется.

В зависимости от причин возникновения:

– погрешности метода (теоретические) – возникают из-за ошибочности или недостаточной доработанности принятой теории применяемого метода;

– инструментальные погрешности, погрешности, возникающие из-за применяемых средств измерения;

– субъективные (личностные) погрешности также очень распространены. Они обусловлены индивидуальными особенностями исследователя. Такого рода погрешности вызваны субъективным отношением при считывании результатов, индивидуальными особенностями проведения эксперимента.

Систематическая погрешность

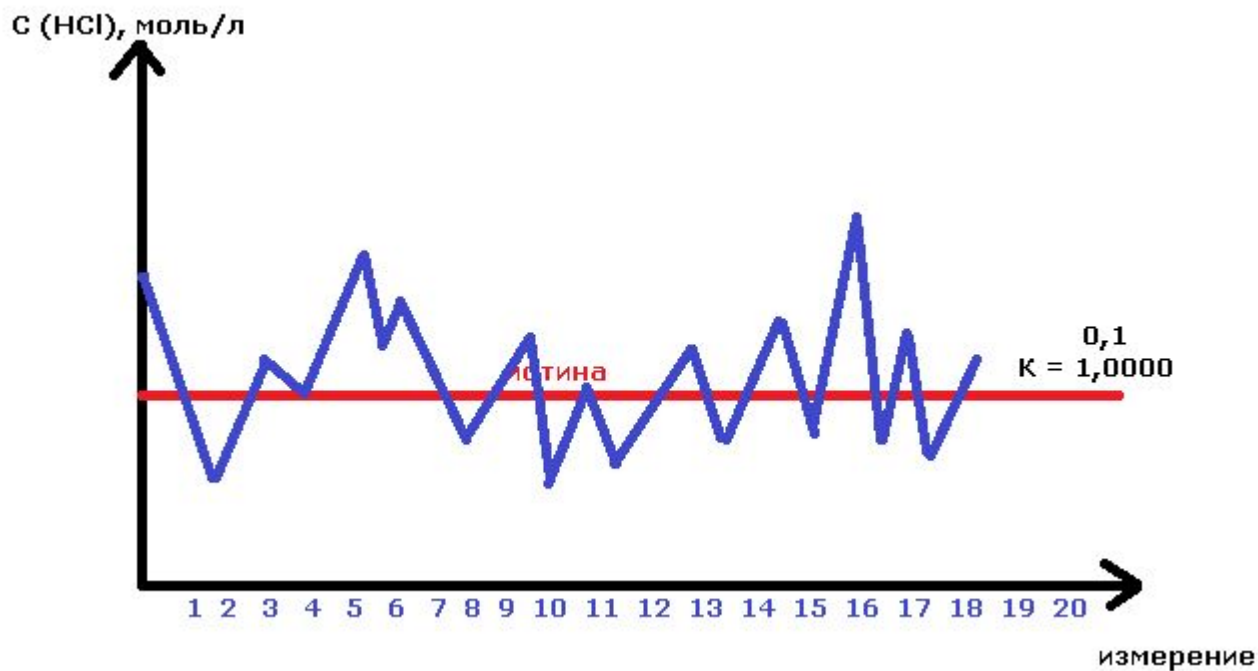


Погрешности измерения

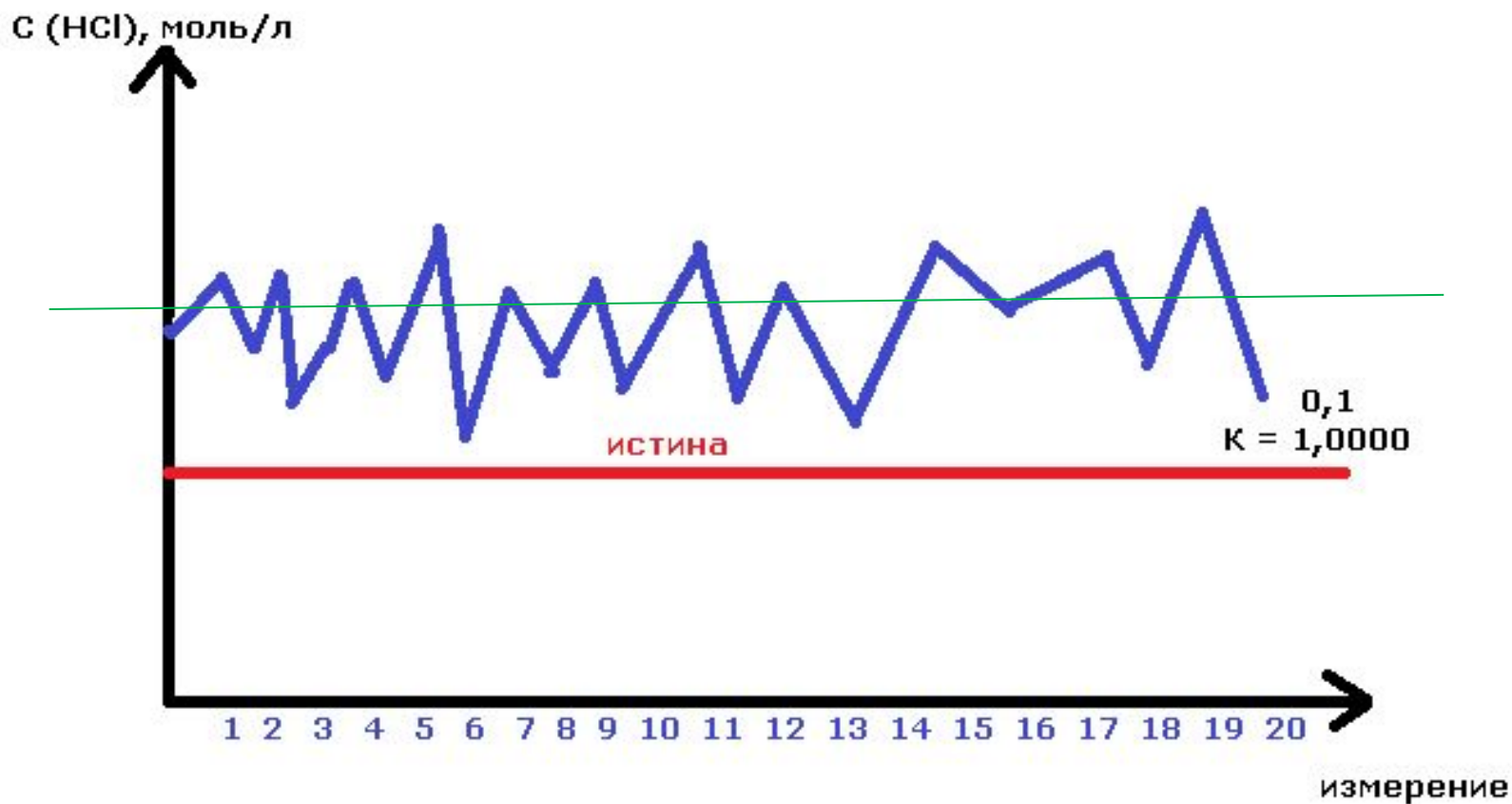
Случайные погрешности

Случайные погрешности —

погрешности, которые при повторных измерениях изменяются случайным образом, появившиеся непредвиденно.



Случайная + систематическая ошибки



Грубая погрешность, или *промах,*
— *это погрешность* результата отдельного
измерения, входящего в ряд измерений,
которая для данных условий резко отличается
от остальных результатов **этого** ряда.

Погрешности измерений

По способу числового выражения

различают

абсолютную и относительную

погрешности

Погрешности измерений

Абсолютная погрешность

Абсолютная погрешность (Δx_i) – разность между измеренным и истинным значением:

$$\Delta x_i = |x_i - \mu|,$$

где x_i – результат анализа;

μ – истинное (опорное, принимаемое) значение.

Имеет такую же размерность, что и измеряемая величина.

Например, при исследовании массовой доли влаги в технической аммиачной селитре нами было взято опорное значение равное 22,5 %. В ходе эксперимента установлено значение равное 23,1 %, следовательно, абсолютная погрешность равна:

$$\Delta x_i = |x_i - \mu| = |22,5 - 23,1| = 0,6 (\%)$$

Записывают абсолютную погрешность числа, используя знак «±»: 23,1 ± 0,6 (%)

Погрешности измерения

Относительная погрешность

Отношение абсолютной погрешности измерения к истинному (опорному) значению измеряемой величины называется *относительной погрешностью* (Δ):

$$\Delta = |\Delta x_i| / \mu, \text{ или } \Delta = (|\Delta x_i| / \mu) \cdot 100 \%$$

Относительная погрешность может быть выражена в долях или процентах и обычно знака не имеет.

Пример. При среднем получаемом значении 23,1% абсолютная погрешность составила 0,6%. Относительная погрешность:

$$\Delta = (|\Delta x_i| / \mu) \cdot 100 \% = (0,6/23,1) \cdot 100 \% = 2,6\%$$

Алгоритм нахождения результата анализа с учетом случайной погрешности

1. Из нескольких полученных единичных измерений находят среднее значение:

$$\bar{x} = \frac{(x_1 + x_2 + \dots + x_n)}{n} = \frac{\sum x_i}{n},$$

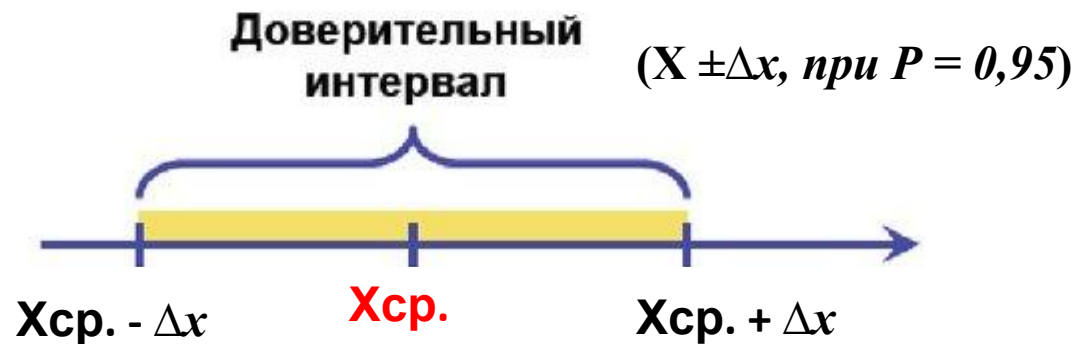
где x_1, x_2, \dots, x_n – значения единичных измерений;
 n – число измерений.

2. Стандартное отклонение (среднее квадратичное отклонение, средняя квадратичная погрешность), рассчитанное из *конечного числа данных*, выражают следующей формулой:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}.$$

Теория статистики позволяет, исходя из экспериментальных значений среднего и стандартного отклонения, рассчитать интервал, внутри которого может с заданной вероятностью находиться величина μ .

Этот интервал называется **доверительным интервалом** ($X \pm \Delta x$), его границы — **доверительными границами**, а соответствующая вероятность — **доверительной вероятностью** (ее обычно выражают в процентах).



3. Доверительный интервал рассчитывают по формуле:

$$\Delta x = \frac{t(p, f) \cdot \sigma}{\sqrt{n}},$$

где t – статический коэффициент (коэффициент Стьюдента), величина которого зависит от заданной доверительной вероятности (p) и числа степеней свободы ($f = n - 1$). Коэффициент берут из таблицы. Следует отметить, что наиболее применяемыми значениями p являются 0,95 и 0,99.

4. Результат анализа с учетом случайной погрешности записывают:

$$X = X_{\text{ср.}} \pm \Delta x$$

5. Относительную погрешность анализа в этом случае можно рассчитать:

$$\delta = \frac{\Delta x}{X_{\text{ср}}} \cdot 100\%$$

Пример обработки результатов анализа с учетом случайной погрешности

X	$X_{cp.}$	$X - X_{cp.}$	$(X - X_{cp.})^2$	$\sum(X - X_{cp.})^2$	σ	$\pm \Delta X$
20,10	19,65	0,45	0,20	2,26	0,67	0,69
20,50		0,85	0,72			
18,65		1,00	1,00			
19,25		0,40	0,16			
19,40		0,25	0,06			
19,99		0,34	0,12			

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$\Delta x = \frac{t(p, f) \cdot \sigma}{\sqrt{n}}$$

$$X = X_{cp.} \pm \Delta X$$

$$\underline{X = 19,7 \pm 0,7}$$

Квадрат Суммы
разницы квадратов

Заносим данные в таблицу

Находим их среднее значение

Находим разницу между каждым
единичным значением и средним

Число измерений n	Доверительная вероятность (надежность), p			
	0,90	0,95	0,99	0,999
2	6,314	12,706	63,657	636,619
3	2,920	4,303	9,925	31,598
4	2,353	3,182	5,841	12,941
5	2,132	2,776	4,604	8,610
6	2,015	2,571	4,032	6,859
7	1,943	2,447	3,707	5,959
8	1,895	2,365	3,499	5,405
9	1,860	2,306	3,355	5,041
10	1,833	2,262	3,250	4,781

$$\underline{X = 19,7 \pm 0,7}$$

?

(относительная
или
абсолютная)
погрешность

$$\underline{\delta = (0,7/19,7) \cdot 100\% = 3,6\%}$$

?

(относительная
или абсолютная)
погрешность

Расчет систематической и
суммарной погрешностей для
химиков на лабораторных
работах!