

Лабораторна робота № 1.1

Застосування методів математичної статистики в аналітичній хімії

Приклад розрахунку та порівняння результатів двох методів визначення Феруму в пробі
1. Обробка даних, отриманих титруванням Феруму перманганатом.

Припустимо, що відсотковий вміст Феруму в пробі, розрахований за результатами титрування, складає 27,0%; 26,1%; 26,5%.

Розрахуємо середній вміст: $\bar{X} = \frac{\sum x_i}{n}$, де n – число визначень (число варіант у ряду):

$$\bar{X} = \frac{27,0 + 26,1 + 26,5}{3} = 26,2$$

і стандартне відхилення:

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{f}},$$

де S^2 – дисперсія, та f – число ступенів вільності, рівне в даному випадку $f = n - 1$.

$$S^2 = \frac{(26,2 - 27,0)^2 + (26,2 - 26,1)^2 + (26,2 - 26,5)^2}{3 - 1} = 0,37 ;$$
$$S = \sqrt{S^2} = 0,6$$

Величина S характеризує відтворюваність визначення. Знаючи S , \bar{x} , n та використовуючи табличні значення функції t_α (розподілення Стьюдента) для 5%-ного рівня значимості ($\alpha=0,95$ або $\rho=0,05$), оцінюємо вірність аналізу, розраховуючи інтервал, в якому лежить істинне значення вмісту Феруму в пробі:

$$\bar{X} \pm \Delta X = \bar{X} \pm \frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}} ;$$
$$\frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}} = \frac{4,3 \cdot 0,6}{\sqrt{3}} = 1,49$$

Отримані результати показують наступним чином:

x_i	n	\bar{x}	S^2	S	$\frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$ при $\alpha=0,95$	$\bar{x} \pm \Delta x$
27,0	3	26,2	0,37	0,6	1,49	24,71 - 27,69

2. Подібним чином проводимо розрахунок під час визначення Феруму комплексонометричним титруванням.

Наприклад, отримані наступні дані:

x_i	n	\bar{x}	S^2	S	$\frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$ при $\alpha=0,95$	$\bar{x} \pm \Delta x$
26,7 26,3 26,2	3	26,4	0,07	0,27	0,67	25,7-27,1

3. Проводимо порівняння відтворюваності двох методів, порівнюючи дисперсії S_1^2 і S_2^2 зі застосуванням F -розподілення.

Для цього розраховуємо відношення більшої дисперсії до меншої, позначив відношення через $F_{експ.}$:

$$F_{експ.} = \frac{0,37}{0,07} = 5,2$$

Порівнюємо отримане значення $F_{експ}$ зі табличним значенням F - розподілення при 5%-ному рівні значимості:

$$F_{табл} = 19,0 \text{ при } p=0,05, f_1=2 \text{ та } f_2=2$$

Так як $F_{табл} > F_{експ.}$, то розбіжність між дисперсіями S_1^2 і S_2^2 незначна.

Якщо розбіжність між дисперсіями, що характеризують відтворюваність двох методів, незначна, то можемо оцінити розбіжність між середніми \bar{X}_1 та \bar{X}_2 за допомогою t -критерію. Для цього розраховуємо середнє виважене двох дисперсій:

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

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

Отримуємо $\bar{S}^2 = 0,22$ і $t_{експ.} = 0,53$. Порівнюємо отримане значення $t_{експ.}$ зі $t_{табл.}$ при 1%-ному рівні значимості та при $f = n_1 + n_2 - 2 : t_{табл.} = 4,60$ при $p = 0,01$ і $f = 4$.

Так як $t_{табл.} > t_{експ.}$, то можна вважати, що $\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 0$. Отже, можна вважати, що усі отримані $(n_1 + n_2)$ результати відображають істинний вміст Феруму в пробі. Тому ми можемо розглядати усі результати як ряд із $n_1 + n_2$ варіант, і показати дані аналізу наступним чином:

x_i	n	\bar{x}	S^2	S	$\frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$ при $\alpha=0,95$	$\bar{x} \pm \Delta x$
27,0 26,1 26,5 26,7 26,3 26,2	6	26,5	0,12	0,35	0,37	26,1-26,9

Визначення сульфат-іонів у розчинних сульфатах

В основу методу визначення сульфат-іонів покладена реакція утворення малорозчинного барій сульфату.

Осадження сульфат-іонів виконують барій хлоридом з гарячого розчину, який містить невеликі кількості хлоридної кислоти. Необхідність додавання хлоридної кислоти зумовлена наступними чинниками:

1. Кислота перешкоджає співосадженню з осадом барій сульфату барій гідроксиду та деяких солей, не розчинних у воді, але легко розчинних у кислотах, наприклад, барій карбонату.

2. У присутності хлоридної кислоти осад барій сульфату отримують більш крупнокристалічним, завдяки чому він легко фільтрується.

Утворенню крупнокристалічного осаду сприяє також проведення осадження при температурі кипіння. Це пояснюється тим, що при осадженні з гарячого розчину в присутності кислоти розчинність осаду підвищується, внаслідок чого утворюється менше число центрів кристалізації та кристали отримують більш крупними.

Осадження треба проводити з розбавлених розчинів, повільно додаючи осаджувач. Це дозволяє отримувати ущільнені осадки барій сульфату з малою поверхнею і, внаслідок цього, мало забруднені домішками.

Перш ніж приступити до проведення аналізу, розраховують величину наважки досліджуваної речовини й кількість барій хлориду, необхідного для осадження.

Наважку розраховують таким чином, щоб маса прожареного осаду барій сульфату, який отримують в результаті аналізу, не перевищувала 0,5г.

Обчисліть наважку для визначення сульфат-іонів у чистому натрій сульфаті, який містить 10% домішків, й необхідну кількість осаджувача, якщо в якості осаджувача використовувати 10% розчин барій хлориду.

Теоретично розраховану кількість осаджувача потрібно збільшити в 1,5 рази.

Необхідні реактиви:

1. 2н розчин хлоридної кислоти;
2. 10% розчин барій хлориду;
3. 0,5% розчин аргентум нітрату.

Хід аналізу

Наважку 0,2-0,3г розчинного сульфату відважують на годинниковому склі з точністю до 4-го знаку.

За допомогою струменя води з промивалки наважку змивають зі скла та доводять об'єм розчину приблизно до 50 см³. Додають 2-5 см³ 2н розчину хлоридної кислоти, перемішують скляною паличкою та розбавляють до 200 см³ водою.

В іншій склянці розбавляють відміряну кількість 10% розчину барій хлориду до 100 см³.

Нагрівають обидва розчини до кипіння та повільно додають розчин осаджувача до розчину сульфату, доливають по склянній паличці, яку залишають у склянці, щоб не втратити частину осаду.

Дають осаду зібратися на дні склянки та перевіряють повноту осадження, додаючи невелику кількість (приблизно 1см³) розчину барій хлориду. Якщо повнота осадження не досягнута, додають ще трішки гарячого розчину барій хлориду та після повторної перевірки на повноту осадження, ставлять склянку на 1 годину в тепле місце.

Фільтрацію осаду проводять крізь щільний беззольний фільтр (синя стрічка), відливаючи спочатку прозорий розчин. Коли весь розчин відфільтровано, осад у склянці декілька разів промивають невеликою кількістю води, кожного разу даючи йому відстоятись. Потім осад переносять на фільтр за допомогою струменя води з промивалки. Частину осаду, що залишився на стінках і дні склянки, переносять на фільтр за допомогою скляної палички з гумовим наконечником і шматочком беззольного фільтру. Склянка після промивання повинна бути зовсім чистою.

Осад на фільтрі промивають 5-10 разів невеликими порціями гарячої води, даючи їй кожний раз стікати до кінця. Останні промивні води перевіряють на повноту промивання. Для цього в пробірку, що містить невелику кількість промивних вод, додають декілька краплин аргентум нітрату. Відсутність помутніння свідчить про повноту промивання.

Згорнувши до центру кінці фільтру з осадом, його поміщають у фарфоровий тигель, попередньо прожарений до постійної маси, охолоджений в ексикаторі та зважений. Тигель з осадом підсушують у сушильній шафі при температурі 100-105⁰С протягом 30 хвилин, потім ставлять у муфельну піч і обвуглюють його при відкритих дверцятах печі. Фільтр при цьому повинен поступово обвуглюватись, не запалюючись. Коли обвуглювання закінчене, тигель пересувають у частину печі, нагріту до червоного розпикання, та прожарюють осад при температурі 800-900⁰С протягом 1 години.

Після охолодження в ексикаторі тигель з осадом зважують і повторюють прожарювання протягом 20-30 хвилин.

Прожарювання та зважування проводять до досягнення постійної маси (різниця між двома зважуваннями повинна бути не більше 0,2-0,4мг), після чого знаходять кількість сульфат-іонів в отриманому осаді в грамах. Розраховують відсотковий вміст сульфат іонів у пробі.

Контрольні питання до лабораторної роботи 1.1

1. Назвіть операції вагового визначення методом осадження.
2. Яким вимогам повинні задовольняти осад в гравіметричному методі аналізу? Яких умов необхідно дотримуватися під час осадження кристалічних і амфотерних осадів?
3. Що таке осаджувана та вагова форми? Які вимоги становлять до цих форм?
4. Для чого проводять “дозрівання” осадів?
5. Що означає: прокалити тигель до постійної маси?
6. Як визначити вміст кристалізаційної води в кристалогідратах? Який температурний режим витримують під час висушування кристалогідратів?