

## Лекція 1.1

### Методи кількісного аналізу.

#### План

1. Класифікація.
2. Основні питання, що роздивляються у розділі.
3. Методичні вказівки до теоретичних основ методів кількісного аналізу.

#### 1. Класифікація.

За засобом вимірювання визначаемого компонента методи кількісного аналізу можна класифікувати наступним чином:

1. Методи, засновані на зміні маси речовини,- гравіметричні методи.
2. Методи, засновані на вимірюванні об'ємів розчинів реагуючих речовин, – титриметричні методи.
3. Методи, засновані на вимірюванні будь-якого фізичного параметра, пов'язаного з концентрацією визначаемого компонента,- фізико-хімічні та фізичні методи.

Результати кількісного аналізу, що виражається у відсотках визначаемого компонента, в грамах його на тонну зразка чи літр аналізуемого розчину, міліграмах чи мікрограмах на мілілітр розчину. Малу та ультрамалу кількість компонента зручно виражати в частках на тисячу, мільйон чи мільярд частин зразка, що відповідає  $n \cdot 10^{-1}$ ,  $n \cdot 10^{-4}$  чи  $n \cdot 10^{-7}\%$ .

#### 2. Основні питання, що роздивляються у розділі.

1. Помилки кількісного аналізу. Похибки результатів аналізу. Типи помилок. Оцінка відтворюваності, дисперсія, стандартне відхилення. Поняття про інтервал довіри. Засоби виявлення систематичних помилок.

2. Гравітаційний аналіз. Принцип метода. Кристалічні та аморфні осадки. Схема утворення осаду. Метод виникаючих реагентів (гомогенне осадження). Колоїдоутворення.

3. Титриметричний аналіз. Принцип метода. Методи титриметрії: кислотно-основні, окисно-відновлювальний, комплексометричне титрування. Особливості методів. Розрахунок та аналіз кривих титрування. Фактори, що впливають на стрибок титрування. Точка еквівалентності та кінцева точка титрування. Титрування багатокомпонентних систем.

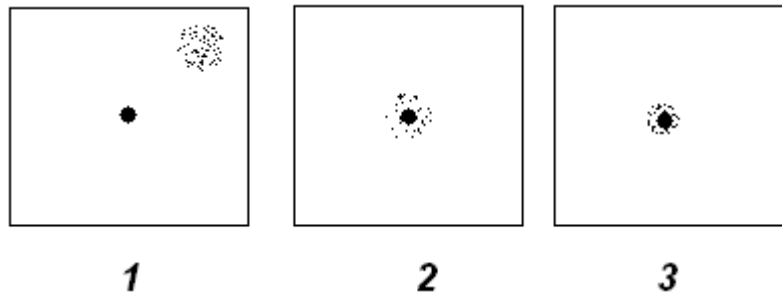
4. Фізичні та фізико-хімічні методи аналізу. Класифікація методів. Загальна характеристика спектральних методів. Атомна та молекулярна спектроскопія. Абсорбційні та емісійні методи. ЙонOMETрія. Скляні, гомогенні та гетерогенні тверді мембрани. Рідкі та плівкові мембранні електроди. Ферментні електроди ( біо-електроди).

### **3. Методичні вказівки до теоретичних основ методів кількісного аналізу.**

#### **Помилки кількісного аналізу.**

При будь-якому кількісному визначенні дозволяється деяка похибка. Оцінка правдивості результатів аналізу входить до задачі аналітика. За засобом вираження розрізняють абсолютні та відносні похибки, за походженням – систематичні та випадкові. Для характеристики похибок необхідно оцінити правильність та відтворюваність визначення, правильність – це ступінь близькості дійсної (істинної) та експериментальної величини. Відтворюваність - це ступінь близькості один до одного повторних (паралельних ) результатів виміру правильність визначається систематичною похибкою, тобто похибкою викликаною певними причинами (помилками вимірювальних приладів, індивідуальними властивостями аналітика).

Відтворюваність визначається випадковими похибками, тобто помилками, причини котрих невизначені. Малюнок 5 ілюструє правильність і відтворюваність трьох результатів потрапляння трьох стрілков в одну ціль. Перший стрілок стріляє відтворювано, але неправильно.



Мал. 5. ілюстрація правильності та відтворюваності результатів

Другий – невідтворювано, але вірно. Результати третього відрізняються добрими правильністю та відтворюваністю.

Для оцінки відтворюваності слугують такі категорії: розмах  $\omega$  серій вимірювань ( вибірки ), тобто різниця між максимальними та мінімальними результатами, та відхилення  $\alpha_i$  – різниця між результатом  $x_i$  та середнім арифметичним  $\bar{x}$  ( $\alpha_i = x_i - \bar{x}$ ).

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}, \quad V = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Замість дисперсії часто наводять величину стандартного відхилення

$S$  ( чи відносно стандартного відхилення  $S_r$  ):

$$S = \sqrt{V}; \quad S_r = \frac{S}{\bar{X}}$$

Для оцінки правильності могла би слугувати різниця між дійсною величиною та середньою. Та зазвичай дійсне значення визначаємої величини невідомо. В даному випадку для оцінки правильності при відсутності систематичної похибки слугує інтервал довіри. Це інтервал значень, в котрому дійсно значення знаходяться з певною ступінню надійності  $P$ . Надійність, чи довірлива вірогідність – число, що показує скільки результатів при ста паралельних вимірюваннях потрапляє в інтервал. Інтервал довіри  $\epsilon$

пов'язаний з відтворюваністю визначення і числом паралельних вимірювань при допомозі коефіцієнта Стьюдента  $t_p$  :

$$E = t_p \frac{S}{\sqrt{n}}$$

Коефіцієнт Стьюдента відображає вірогідність потрапляння даного результату в даний інтервал  $\epsilon$  при заданій надійності  $P$  та даному числі паралельних вимірювань. Значення  $t_p$  розраховані для усіх  $n$  та  $P$  на основі законів теорії вірогідностей і наведені у таблиці довідкових даних. Як видно з формули чим більше  $n$ , тим вузьчий довірчий інтервал. При  $n > 5$  зменшення  $\epsilon$  зі збільшенням  $n$  незначне, тому на практиці виконання більш 3-5 паралельних визначень необгрунтоване. Чим більше задана надійність, тим ширший довірчий інтервал. Зазвичай достатньо задатися надійністю  $P = 0,95$  і лише в окремих випадках потрібно  $P = 0,99$  і більше.

Часто в серії вимірювань один з результатів значною мірою відрізняється від інших. Для вирішення питання про виключення

випадаючого результату існує ряд методів. При  $n > 5$  можна просто відкинути найбільший та найменший результат. Більш строгим є використання  $Q$  – критерія, котрий є частим від ділення різниці між випадаючими та найближчого до нього результатами на розмах

вибірки  $\omega$ . Отримане значення  $Q_{\text{експ}}$  порівнюють з табличним значенням  $Q$  ( критичним ) при заданій  $P$  та числі вимірювань. Якщо

$Q_{\text{експ}} > Q_{\text{крит.}}$ , результат виключають.

**П р и к л а д.** Для визначення сульфат – йона в суміші  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та  $\text{NaCl}$  студент отримав наступні результати у відсотках  $\text{SO}_4^{2-}$ : 48,30; 48,50; 48,30; 49,00. Оцініть відтворювання та правильність аналізу.

**Р і ш е н н я.** Результат 49,00 значно відрізняються від інших. використовуємо  $Q$  – критерій:

$$Q = \frac{49,00 - 48,50}{49,00 - 48,30} = \frac{0,50}{0,70} = 0,71.$$

Знаходимо у таблицях при  $P = 0,90$  та  $n = 4$ ,  $Q_{\text{крит.}} = 0,76$ .

$Q_{\text{експ}} > Q_{\text{крит.}}$ , відповідно результат 49,00 потрібно залишити. Знаходимо середнє арифметичне  $x$ :

$$X' = \frac{48,30 + 48,50 + 48,30 + 49,00}{4} = 48,53.$$

Оцінюємо відтворювання:

$$S = \sqrt{\frac{(48,53 - 48,30)^2 + (48,53 - 48,50)^2 + (48,53 - 48,30)^2}{4 - 1}} = 0,33$$

Оцінюємо правильність, тобто знаходимо довірчий інтервал ( при  $P = 0,95$  ).

$$\varepsilon = \frac{t_{0,95} \cdot S}{\sqrt{n}} = \frac{2,78 \cdot 0,33}{\sqrt{4}} = 0,46.$$

Таким чином, правильний результат лежить в інтервалі  $43,53 \approx 43,5$ , тобто довірчий інтервал лежить у межах  $48,0 \leq x \leq 49,0$ .

Найбільшу небезпеку при аналітичних визначеннях становить систематичні помилки, оскільки їх незавжди вдається виявити. Систематичні помилки можуть бути індивідуальними ( тобто пов'язаними з особливостями аналітика), інструментальними ( пов'язаними з похибками вимірювальних приладів ) та методичними ( обумовленими недоліками методик визначення, властивостями використовуємих сполук та інше ). Для виявлення цього типу помилок використовують ряд прийомів. Одним з них є порівняння результатів визначення вмісту будь-якого елемента з вмістом його в стандартному зразку, тобто у зразку з точно відомим, встановленим різними методами вмісту компонентів. Крім того використовують прийом релятивізації помилок, тобто нівелюванням помилок при проведенні аналіза в ідентичних умовах. Наприклад, використовуючі одні і ті самі вимірювальні прилади, можна виключити помилку прилада. Використовується також прийом рандомізації похибок, тобто переведення систематичної помилки у розряд випадкових, а потім проводять обробку даних за законами випадкових помилок.