

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 24.09.2023 21:08:57
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
О.Г. Локтионова
«» 2017 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Методические указания к выполнению практических и самостоятельных работ по дисциплине «Аналитическая химия» «Аналитическая химия и ФХМА» для студентов 2 курса по направлению подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.01 Химическая технология, 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника.

Курск 2017

УДК 543.08:519.25

Составитель: Н. А. Борщ

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент кафедры
«Фундаментальная химия и химическая технология»

С.Д. Пожидаева

Определение погрешностей химическом анализе:
методические указания к выполнению практических и самостоятельных работ по дисциплине «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и ФХМА» для студентов 2 курса по направлению подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.01 Химическая технология, 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Н. А. Борщ, Курск, 2017. 37 с.

Методические указания соответствуют требованиям программы по дисциплине «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и ФХМА».

Предназначены для студентов, обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.01 Химическая технология, 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать

10.11.2017 г.

Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 1.6.

Уч.-изд. л. 1.42

Тираж 30 экз.

Заказ 1806 Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

ВВЕДЕНИЕ

Высокий уровень знаний, академическая и социальная мобильность, профессионализм специалистов, готовность к самообразованию и самосовершенствованию – требование сегодняшнего дня. В связи с этим меняются подходы к планированию, организации учебно-воспитательной работы, в том числе и самостоятельной работы студентов.

Прежде всего, это касается изменения характера и содержания учебного процесса, переноса акцента на самостоятельный вид деятельности, который является не просто самоцелью, а средством достижения глубоких и прочных знаний, инструментом формирования у студентов активности и самостоятельности.

Цель методических рекомендаций - повышение эффективности учебного процесса, в том числе практической самостоятельной работы, в которой студент становится активным субъектом обучения, что означает:

- способность занимать в обучении активную позицию;
- готовность мобилизовать интеллектуальные и волевые усилия для достижения учебных целей;
- умение проектировать, планировать и прогнозировать учебную деятельность;
- привычку инициировать свою познавательную деятельность на основе внутренней положительной мотивации;
- осознание своих потенциальных учебных возможностей и психологическую готовность составить программу действий по саморазвитию.

Данные методические указания по выполнению практической и самостоятельной работы студентов предназначены для углубленного изучения дисциплины «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и ФХМА» в аудиторное и внеаудиторное время.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

1 Основные теоретические положения для расчетов

1.1 Значащие цифры и правила округления

Экспериментальные данные и результаты расчетов в химическом анализе принято выражать только *значащими цифрами*. Значащими называют все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных, т.е. все результаты следует округлять до первой недостоверной цифры.

Для оценки недостоверности результатов аналитических определений необходимо учитывать реальные возможности используемого метода или методики. В качестве статистических критериев может служить, например, стандартное отклонение или доверительный интервал. В случае отсутствия таких сведений недостоверность принимают равной +1 в последней значащей цифре.

Если за первой недостоверной цифрой следует цифра 5, округление проводят в сторону ближайшего четного числа. Например, число 10.245 следует округлить до 10.24, а число 10.255 — до 10.26. Рекомендуется округлять конечный результат после выполнения всех арифметических действий.

Нуль в числах может быть значимым и незначимым. Нули, стоящие в начале числа, всегда незначимы и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. Например, число 0.005 содержит лишь одну значащую цифру. Нули, стоящие между цифрами, всегда значимы. Например, в числе 0.306 три значащие цифры. Нули в конце числа могут быть значимы и незначимы. Нули, стоящие после запятой в десятичной дроби, считаются значимыми. Например, в числе 4000.0 пять значащих цифр. Нули в конце целого числа могут означать значащую цифру, а могут просто указывать порядок величины. Например, в числе 500 значащих цифр может быть: одна (5), две (5 и 0), три (5, 0 и 0). Чтобы избежать неопределенности, рекомендуется в таких случаях представить число в нормальном виде, т.е. в виде произведения числа, содержащего только значащие цифры, $n \cdot 10^n$. Например, если

в числе 500 одна значащая цифра, его следует изобразить как $5 \cdot 10^2$, если две значащие цифры — $5.0 \cdot 10^2$, если три значащие цифры — $5.00 \cdot 10^2$.

Сложение и вычитание. Значимость суммы или разности определяется значимостью числа с наименьшим числом десятичных знаков. Например, при сложении чисел 28.3; 5 и 0.46 значимость определяется недостоверностью числа 5 и, следовательно, сумму чисел 33.76 следует округлить до 34.

Числа, содержащие степени, преобразуют, приводя показатели степеней слагаемых к наибольшему. Например, при сложении чисел $2 \cdot 10^{-4}$, $6.00 \cdot 10^{-2}$ и $2.5 \cdot 10^{-3}$ их надо представить следующим образом: $0.02 \cdot 10^{-2}$, $6.00 \cdot 10^{-2}$ и $0.25 \cdot 10^{-2}$. Используя правило значимости суммы чисел, получаем $6.27 \cdot 10^{-2}$, так как значимость суммы определяется значимостью числа $6.00 \cdot 10^{-2}$, имеющего наименьшее число десятичных знаков.

Умножение и деление. Для оценки значимости произведения (или частного) обычно пользуются следующим правилом: значимость произведения (или частного) определяется значимостью сомножителя с наименьшим числом значащих цифр. Например, перемножение чисел 2.7 и 3.45 дает произведение, содержащее две значащие цифры — 9.3.

Более строгий подход основан на сравнении относительных недостоверностей сомножителей и произведения (или частного). Относительная недостоверность равна отношению абсолютной недостоверности числа к самому числу. Относительная недостоверность произведения (или частного) равна сумме относительных недостоверностей сомножителей. Например, надо найти частное $108:96.15$. Относительные недостоверности составляют (приблизленно): $1:108 = 1 \cdot 10^{-2}$ и $0.01:96.15 = 1 \cdot 10^{-4}$. Следовательно, относительная недостоверность частного составляет $0.01 + 0.0001 = 1 \cdot 10^{-2}$. При делении чисел с помощью калькулятора получаем число 1.1232..., которое следует округлить до 1.12, поскольку недостоверна вторая цифра после запятой.

Возведение в степень. При возведении числа в степень относительная недостоверность результата увеличивается в число раз, равное степени. Например, при возведении в квадрат она удваивается.

Извлечение квадратного корня. Относительная недостоверность результата извлечения корня вдвое меньше относительной недостоверности подкоренного числа, поэтому в некоторых случаях после извлечения корня число значащих цифр увеличивается. Например, $\sqrt{2}=1.414$, относительные недостоверности числа 2.00 и результата извлечения корня равны $1 \cdot 10^{-2}$ и 0.005 соответственно, следовательно, неопределенность заключена в третьем знаке после запятой.

Логарифмирование. При логарифмировании число значащих цифр в мантиссе равно числу цифр, которое содержал нестепенной член числа. Характеристика логарифма не входит в число значащих цифр, так как они указывают лишь на порядок логарифмируемого числа. Например, $\lg 0.1 \cdot 10^{-2} = -3.0$; $\lg 0.10 \cdot 10^{-2} = -3.00$; $\lg 0.1 = -1.0$. Абсолютная недостоверность логарифма примерно в 2.5 раза меньше относительной недостоверности числа под логарифмом. Например, если логарифм известен с точностью $1 \cdot 10^{-3}$, относительная погрешность логарифмируемой величины не менее чем $2.5 \cdot 10^{-3}$. При вычислении антилогарифмов число значащих цифр уменьшается; например, $\text{antlg} 10.23 = 1.7 \cdot 10^{10}$.

1.2 Обработка результатов измерений

При определении каких-либо компонентов (например, хрома, марганца, молибдена или пестицидов) в конкретных объектах (сталь, почвы, природные воды и т. д.) необходимо оценить надежность и точность проведения химического анализа. Это часто бывает не менее важной и трудной задачей, чем осуществление самого определения.

Под измеренной величиной в химическом анализе понимают как количество компонента, так и аналитический сигнал, т. е. физическую величину, функционально связанную с содержанием компонента (например, интенсивность излучения или величина окислительно-восстановительного потенциала).

Когда говорят о точности химического анализа, о точном методе или точной методике, о более или менее точной стадии определения, то имеют в виду собирательное понятие, включающее две количественные характеристики — правильность и воспроизводимость.

Воспроизводимость характеризует рассеяние единичных результатов относительно среднего, степень близости друг к другу результатов единичных определений. В отдельных случаях наряду с термином «воспроизводимость» пользуются термином «сходимость». При этом под «сходимостью» понимают рассеяние результатов параллельных определений, т. е. проводимых в одно и то же время, в идентичных условиях, а под «воспроизводимостью» — рассеяние результатов химического анализа, полученных в разных лабораториях, в разное время и т. д.

Правильность характеризует отклонение полученного результата анализа от истинного значения измеряемой величины или близость к нулю систематической погрешности.

Отклонение результата анализа (среднего значения из n определений) от истинного содержания определяемого компонента называют погрешностью определения. Понятие «погрешность» — довольно сложное. В силу этого существует несколько подходов к классификации погрешностей.

Классификация погрешностей. По способу вычисления погрешности можно подразделить на абсолютные и относительные.

Абсолютная погрешность равна разности между средним из измеренных значений величины (x_{cp}) и истинным значением ($x_{ист}$) этой величины:

В отдельных случаях можно рассчитывать погрешности единичных определений: $D = x_i - x_{ист}$. В зависимости от знака абсолютные погрешности могут быть поделены на положительные и отрицательные.

Относительная погрешность может быть выражена в долях или процентах:

$D_{отн} = D/x_{ист}$ или $D_{отн}, \% = 100 \cdot D/x_{ист}$. Относительная погрешность обычно берется по модулю.

Чаще всего погрешности классифицируют по характеру причин, их вызывающих. При этом погрешности делят на систематические и случайные. Обычно при такой классификации выделяют также промахи (или грубые погрешности).

К *систематическим погрешностям* относят погрешности, вызываемые постоянно действующей причиной, постоянные во

всех измерениях или меняющиеся по постоянно действующему закону. Они могут быть выявлены и устранены.

К *случайным* — погрешности, хаотически меняющиеся от измерения к измерению, причины которых достоверно неизвестны. Их величины могут быть оценены с применением методов математической статистики.

Промах — это резко искажающая результат анализа и обычно легко обнаруживаемая погрешность, вызванная, как правило, небрежностью или некомпетентностью химика-аналитика.

Деление погрешностей на систематические и случайные в известной мере условно. Систематические погрешности одной выборки результатов при рассмотрении большого числа данных могут переходить в случайные. Например, систематическая погрешность, обусловленная неправильными показаниями прибора (сбита шкала), при измерении аналитического сигнала в разных лабораториях и на разных приборах (на каждом из которых шкала сбита по-своему) переходит в случайную.

Можно классифицировать погрешности по источникам их происхождения. Поскольку источников погрешностей чрезвычайно много, то и классификация по источникам не может быть однозначной. Можно привести некоторые примеры такой классификации. Это могут быть погрешности метода как такового, инструментальные погрешности, погрешности методики анализа, вносимые на его стадиях, предшествующих измерению.

После того как систематическая погрешность выявлена одним из описанных в литературе способов, она должна быть оценена и устранена. Численно оценить величину систематической погрешности можно лишь с точностью, лимитируемой случайными погрешностями анализа.

Если при выявлении и оценивании систематических погрешностей исследователь может оценить погрешности отдельных стадий и операций, то, пользуясь законами сложения погрешностей, он может вычислить значение общей погрешности результата анализа.

Обработка результатов химического анализа методами математической статистики. К началу обработки систематические погрешности должны быть выявлены и устранены или переведены

в разряд случайных. Данные анализа при этом являются случайными величинами с определенным распределением вероятности.

Перед обработкой данных с применением методов математической статистики необходимо выявить промахи и исключить их из числа рассматриваемых результатов. Заметим, что единственным и вполне надежным методом выявления промахов является детальное рассмотрение условий эксперимента, позволяющее исключить те наблюдения, при которых были нарушены стандартные условия методики. Тем не менее, существует и ряд статистических способов выявления промахов. Одним из наиболее простых является метод с применением Q -критерия.

Суть этого метода заключается в следующем. Рассчитывают величину $Q_{\text{эксп}}$, равную отношению разности выпадающего и ближайшего к нему результата к размаху варьирования (размах варьирования — разность наибольшего и наименьшего из результатов выборочной совокупности). Полученное значение сравнивают с критическим значением $Q_{\text{крит}}$ при доверительной вероятности 0.95. Если $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$, выпадающий результат является промахом и его отбрасывают. Если $Q_{\text{эксп}} \leq Q_{\text{крит}}$, то результат не отбрасывают.

Пример. При определении фосфора в листьях спектрофотометрическим методом были получены следующие результаты (мкг/кг): 3.4; 3.7; 3.5; 3.6; 4.2; 3.5. Следует ли исключить величину 4,2?

Решение. Рассчитываем значение $Q_{\text{эксп}} = (4.2 - 3.7) / (4.2 - 3.4) = 0.5 / 0.8 = 0.62$.

Поскольку $Q_{\text{крит}} = 0.56$ и $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$ ($0.62 > 0.56$), то результат следует исключить.

После исключения промаха оставшиеся данные выборочной совокупности можно обработать с применением методов математической статистики.

Одной из основных задач аналитика при оценке случайных погрешностей химического анализа является нахождение функции распределения, которой описываются экспериментальные данные.

Прежде чем рассматривать оценку случайных погрешностей, остановимся на двух понятиях: генеральная совокупность и выборочная совокупность.

Генеральная совокупность — гипотетическая совокупность всех мыслимых результатов (от $+\infty$ до $-\infty$).

Выборочная совокупность (выборка) — реальное число n результатов, которое имеет исследователь.

Под генеральной совокупностью результатов химического анализа следует понимать все мыслимые результаты, которые могли бы быть получены при анализе одного и того же объекта различными методами, на различных приборах, разными аналитиками. Обычно при проведении анализа одного и того же объекта имеем 3 — 7 результатов (выборочная совокупность).

Вопрос о близости параметров выборочной совокупности и параметров генеральной совокупности связан с объемом выборки и функцией распределения случайных величин. Как правило, для результатов химического анализа при $n > 20-30$ (и тем более при $n > 50-100$) с достаточной степенью надежности можно считать, что выборка представляет собой генеральную совокупность.

Многочисленными исследованиями показано, что данные большинства аналитических определений подчиняются *закону нормального распределения* (распределения Гаусса).

Математическое ожидание (μ) для непрерывной случайной величины представляет собой тот предел, к которому стремится среднее \bar{x} при неограниченном увеличении объема выборки. Таким образом, математическое ожидание является как бы средним значением для всей генеральной совокупности в целом, почему и называется иногда генеральным средним. При отсутствии систематических погрешностей математическое ожидание равно истинному значению $x_{\text{ист}}$.

Дисперсия (σ^2) характеризует рассеяние случайной величины относительно своего математического ожидания и определяется как математическое ожидание квадратов отклонений x от μ .

Положительное значение корня квадратного из дисперсии (σ) называют *стандартным отклонением* и также используют для характеристики рассеяния случайной величины x относительно генерального среднего μ .

При обработке результатов многократного химического анализа и сопутствующих им случайных погрешностей принято проводить два статистических параметра — ширину доверительного интервала, внутри которого могут лежать результаты анализа, и доверительную вероятность того, что они попадают в этот интервал.

Пользуясь табличными значениями функции Лапласа, можно показать, что значения вероятности того, что случайная погрешность при многократном химическом анализе, т.е. для генеральной совокупности результатов анализа, не превышает $\pm\sigma$, $\pm 2\sigma$, $\pm 3\sigma$ равна, соответственно, 0.6826 (68.26 %), 0.9544 (95.44 %) и 0.9973 (99.73 %).

Нормальный закон распределения неприменим для обработки малого числа измерений выборочной совокупности (обычно 3-7) — даже если генеральная совокупность в целом распределена нормально. Для малых выборок вместо нормального распределения используют *распределение Стьюдента (t-распределение)*, которое связывает между собой три основные характеристики выборочной совокупности: ширину доверительного интервала, соответствующую ему вероятность и объем выборочной совокупности.

Прежде, чем рассматривать распределение Стьюдента и его применение для обработки данных химического анализа, остановимся на некоторых основных характеристиках выборочной совокупности.

Для выборки из и результатов рассчитывают *среднее*:

$$x_{\text{cp}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

и дисперсию, характеризующую рассеяние результатов относительно среднего:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{cp}})^2}{n - 1}$$

В пределе, при $n \rightarrow \infty$, среднее x_{cp} стремится к математическому ожиданию генеральной совокупности μ (генеральному среднему), а дисперсия V — к дисперсии генеральной совокупности σ^2 (генеральной дисперсии).

Число, равное $(n-1)$, представляет собой число степеней свободы (f), т. е. число независимых данных в выборочной совокупности минус число связей между ними $f = n-1$.

Для характеристики рассеяния результатов в выборочной совокупности используют также стандартное отклонение: $s = \sqrt{V}$ и относительное стандартное отклонение — $s_r = s/x_{cp}$.

Все три величины — дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение — характеризуют воспроизводимость результатов химического анализа.

Использование дисперсии не очень удобно, поскольку она имеет размерность квадрата измеряемой величины x . Стандартное отклонение имеет ту же размерность, что и x . Чаще других характеристик воспроизводимости используют относительное стандартное отклонение s_r , являющееся безразмерной величиной.

При обработке данных исследователя интересует также интервал, в который при имеющейся выборке в n результатов с заданной вероятностью попадает результат химического анализа.

При обработке небольших ($n < 20$) выборок из нормально распределенной генеральной совокупности следует использовать t -распределение, т. е. распределение нормированной случайной величины.

Этот интервал можно рассчитать, пользуясь выражением:

$$\delta = \pm \frac{t_{p,f} s}{\sqrt{n}}$$

где s — стандартное отклонение измеряемой величины, рассчитанное для выборочной совокупности из n данных, а $f = n-1$. Доверительную вероятность P обычно принимают равной 0.95, хотя в зависимости от характера решаемой задачи ее можно полагать равной 0.90, 0.99 или какой-либо другой величине.

Доверительный интервал характеризует как воспроизводимость результатов химического анализа, так и, если известно истинное значение $x_{ист}$, их правильность.

Случайная величина, которая оценивается с применением t -распределения, может иметь самую разнообразную природу. Это может быть содержание определяемого компонента, величина аналитического сигнала, случайная погрешность определяемой величины и т. п.

Сравнение дисперсий и средних. С применением методов математической статистики можно не только оценивать результаты и случайные погрешности единичной серии результатов химического анализа, но и проводить *сравнение данных*. Так, часто возникает необходимость *сравнения дисперсий и средних* двух выборочных совокупностей. Это могут быть результаты анализа одного и того же объекта, полученные двумя разными методами, в двух разных лабораториях, различными аналитиками и т. д.

Сравнение двух дисперсий проводится при помощи F-распределения (распределения Фишера). Если мы имеем две выборочные совокупности с дисперсиями V_x и V_z и числами степеней свободы $f_1=n-1$ $f_2=n_2-1$, соответственно, то рассчитываем значение $F_{эксн}$ равно отношению большей дисперсии к меньшей: $F_{эксн} = V_x / V_z$ (при $V_x > V_z$).

Полученный результат сравнивают со значением F-распределения при числах степеней свободы f_1, f_2 . Если $F_{эксн} > F_{крит}$ при выбранной доверительной вероятности (обычно 0.95 или 0.99, что соответствует уровню значимости $p = 0.05$ или 0.01, соответственно), то расхождение между дисперсиями значимо и рассматриваемые выборочные совокупности различаются по воспроизводимости. Если $F_{эксн} \leq F_{крит}$ то различие в дисперсиях имеет случайный характер, и обе они — V_x и V_z — приближенные оценки одной и той же, общей для обеих выборок, дисперсии σ^2 генеральной совокупности.

Если расхождение между дисперсиями незначимо, возможно сравнивать средние x и z двух выборочных совокупностей, т.е. выяснить, есть ли статистически значимая разница между результатами анализов, представленных этими сериями. Для решения поставленной задачи используют t-распределение. Предварительно рассчитывают среднее взвешенное двух дисперсий:

$$s^2 = \frac{f_1 V_x + f_2 V_z}{f_1 + f_2},$$

а затем величину

$$t_{эксн} = \left| \frac{x - z}{\sqrt{s^2}} \right| \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

Значение $t_{эксн}$ сравнивают с $t_{крит}$ при числе степеней свободы $f=f_1+f_2 = n_1 + n_2 - 2$ и выбранной доверительной вероятности (для этого случая чаще берут $P=0.99$). Если при этом $t_{эксн} > t_{крит}$, то

расхождение между x и z значимо и выборки не принадлежат одной и той же генеральной совокупности. Если $t_{эксн} \leq t_{крит}$, то расхождение между средними незначимо, т. е. выборки принадлежат одной и той же генеральной совокупности и, следовательно, данные обеих серий можно объединить и рассматривать их как одну выборочную совокупность из $(n_1 + n_2)$ результатов.

1.3 Построение градуировочного графика

Химический анализ — сложный многостадийный процесс. Можно выделить следующие этапы анализа любого объекта: выбор метода анализа, отбор пробы, подготовка пробы к анализу, проведение измерения, обработка результатов измерений. После отбора и подготовки пробы наступает стадия анализа, на которой определяют количество компонента. Для этого измеряют аналитический сигнал — физическую величину, функционально связанную с содержанием компонента. При определении количества компонента измеряется величина аналитического сигнала: масса осадка, сила тока, интенсивность линии спектра и т.д. Затем рассчитывают содержание компонента с использованием функциональной зависимости аналитический сигнал — содержание, которую в общем виде можно представить как $y=f(c)$. Эта зависимость устанавливается расчетным или опытным путем и может быть представлена в виде формулы, таблицы или графика. Для определения неизвестного количества (или концентрации) определяемого компонента используют один из трех методов: метод градуировочного графика, метод стандартов и метод добавок. Другие способы определения, как правило, являются модификацией этих трех методов.

Наиболее часто используют *метод градуировочного графика*. При этом строят график в координатах аналитический сигнал — содержание (или концентрация) компонента с использованием образцов сравнения, т.е. образцов с различным и точно известным содержанием определяемого компонента.

Измерив величину аналитического сигнала анализируемой пробы, находят неизвестное содержание определяемого компонента по градуировочному графику. Аналитический

сигнал в данном случае может быть любой физической величиной (оптическая плотность, сила тока, ЭДС и т. д.), функционально связанной с содержанием (выраженным также в разных, подходящих для данного случая, единицах).

Может быть построен график как для линейной, так и для нелинейной функции аналитический сигнал — содержание компонента. Для построения градуировочного графика, наилучшим образом удовлетворяющего экспериментальным данным, обычно используют *метод наименьших квадратов (МНК)*. Для построения нелинейного градуировочного графика требуется большее число экспериментальных данных и результат определения бывает, как правило, менее точным.

В химическом анализе чаще всего используют прямолинейные градуировочные графики, построенные для определенного *диапазона определяемых содержаний*, т.е. в области значений определяемых содержаний, предусмотренных данной методикой. Уравнение прямой можно записать в виде $y=a+bx$. Если мы имеем m экспериментальных точек, то, используя постулат МНК, можем найти параметры прямой a и b , наилучшим образом удовлетворяющие экспериментальным данным (суммирование ведется по i от 1 до m):

$$a = \frac{\sum_i^m y_i \sum_i^m x_i^2 - \sum_i^m x_i \sum_i^m x_i y_i}{m \sum_i^m x_i^2 - (\sum_i^m x_i)^2}$$

$$b = \frac{m \sum_i^m x_i y_i - \sum_i^m x_i \sum_i^m y_i}{m \sum_i^m x_i^2 - (\sum_i^m x_i)^2}$$

Для градуировочной прямой, проходящей через начало координат и описываемой уравнением $Y = bx$, МНК дает значение:

$$b = \frac{\sum_i^m x_i y_i}{\sum_i^m x_i^2}$$

Можно рассчитать доверительные интервалы для параметров a и b градуировочного графика $Y=a+bx$, полученного с применением МНК. Дисперсия, характеризующая рассеяние экспериментальных значений y_i относительно рассчитанной прямой $Y=a+bx$, определяется выражением:

$$V_0 = \frac{\sum_i^m (y_i - Y)_i^2}{m - 2}$$

где m — число образцов сравнения, использованных для построения градуировочного графика.

Величину $\sum_i^m (y_i - Y)_i^2$ можно рассчитать по формуле:

$$\sum_i^m (y_i - Y)_i^2 = \sum_i^m y_i^2 - a \sum_i^m y_i - b \sum_i^m x_i y_i$$

Дисперсии параметров a и b равны:

$$V_a = V_0 \frac{\sum_i^m x_i^2}{m \sum_i^m x_i^2 - (\sum_i^m x_i)^2}$$

$$V_b = V_0 \frac{m}{m \sum_i^m x_i^2 - (\sum_i^m x_i)^2}$$

Из дисперсий можно рассчитать стандартные отклонения и доверительные интервалы для a и b : $a \pm s_{atP,f}$ и $b \pm s_{btP,f}$, где P — обычно принимают равным 0.95, а $f = m - 2$.

2 Решения типовых задач

Пример 1. При титровании аликвоты соляной кислоты раствором гидроксида натрия получена серия значений объемов титранта (мл): 5.15; 5.28; 5.12; 5.16; 5.17. Является ли величина 5.28 мл промахом?

Решение. Применим Q -критерий и найдем отношение:
 $Q_{\text{эксп}} = (5.28 - 5.17) / (5.28 - 5.12) = 0.69$. $Q_{\text{крит}}(n=5) = 0.64$.
 Поскольку $Q_{\text{крит}} > Q_{\text{эксп}}$, значение 5.28 мл является промахом.

При обнаружении промаха в любой серии данных его следует исключить, а оставшуюся серию проверить на промахи еще раз (промах может быть не один). Проверку и исключение промахов следует выполнять всегда перед вычислением среднего.

Пример 2. Из данных, приведенных в примере 1, рассчитайте среднее значение объема титранта и его доверительный интервал. Оцените воспроизводимость значений объемов титранта.

Решение. После исключения промаха 5.28 найдем среднее, дисперсию, стандартное отклонение:

$$x_{cp} = (5.15 + 5.12 + 5.16 + 5.17) / 4 = 5.15 \text{ мл};$$

$$V = [(5.15 - 5.15)^2 + (5.16 - 5.15)^2 + (5.17 - 5.15)^2 + (5.12 - 5.15)^2] / (4 - 1) = 4.67 \cdot 10^{-4};$$

$$S = \sqrt{V} = 2.16 \cdot 10^{-2} \text{ мл.}$$

Для расчета доверительного интервала выберем доверительную вероятность $P = 0.95$. Дисперсия V имеет $f = (n - 1 = 3)$ степени свободы, коэффициент Стьюдента $t(P = 0.95; f = 3) = 4.30$. Полуширину доверительного интервала находим как $t_{P,f} s \sqrt{n} = 4.30 \cdot 2.16 \cdot 10^{-2} / 2 = 0.05 \text{ мл}$ (в этой величине оставляем значащие цифры!).

Таким образом, $x_{cp} = 5.15 \pm 0.05 \text{ мл}$ (результат округляем, оставляя в нем только значащие цифры!).

Для характеристики воспроизводимости используем относительное стандартное отклонение: $s_r = s / x_{cp} = 2.16 \cdot 10^{-2} / 5.15 = 0.004$.

Пример 3. При приготовлении раствора соли Мора были слиты 10.1 мл насыщенного раствора соли Мора, 2.55 мл концентрированной серной кислоты и 40 мл воды. Каков объем полученного раствора?

Решение. Складываем объемы всех растворов
 $40 + 10.1 + 2.55 = 52.65 \text{ мл}$.

Наименьшее число значащих цифр после запятой имеет число 40, поэтому округляем полученную сумму до целого числа: $V = 53 \text{ мл}$.

Пример 4. Представьте в нормальном виде объем колбы вместимостью 2000 мл, если точность определения объема 10 мл.

Решение. Погрешность измерения содержится в третьей цифре числа, поэтому последний нуль незначим. Число значащих цифр равно трем, следовательно, в нормальном виде объем колбы следует записать следующим образом: $2.00 \cdot 10^3 \text{ мл}$ или 2.00 л .

Пример 5. Какова концентрация хлорид-ионов в растворе, полученном при сливании равных объемов растворов, содержащих $2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ хлорида натрия, $0.33 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ хлорида калия и $5.0 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ соляной кислоты?

Решение. Сначала преобразуем числа так, чтобы уравнивать показатели степеней, приведя их к наибольшему:

$$2 \cdot 10^{-5} = 0.2 \cdot 10^{-4}; 0.33 \cdot 10^{-4} = 0.33 \cdot 10^{-4}; 5.0 \cdot 10^{-6} = 0.05 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Складываем числа: } 0.2 \cdot 10^{-4} + 0.33 \cdot 10^{-4} + 0.05 \cdot 10^{-4} = 0.580 \cdot 10^{-4}.$$

Число значащих цифр суммы должно определяться количеством их в числе $0.2 \cdot 10^{-4}$, имеющем наименьшее число значащих десятичных знаков. Поэтому округляем полученную сумму до первой цифры после запятой, т. е. до

$0.6 \cdot 10^{-4}$. В конечном объеме концентрация хлорид-ионов составляет:

$$0.6 \cdot 10^{-4} / 3 = 0.2 \cdot 10^{-4}.$$

Пример 6. При определении меди в сплаве йодометрическим методом на титрование аликвотной части 10.00 мл раствора, полученного растворением навески 0.2000 г в объеме 100.0 мл, израсходовано 8.53 мл 0.0100 М раствора тиосульфата натрия. Вычислите содержание меди в сплаве. Мол. масса (Cu) 63.54.

Решение. Содержание меди рассчитывают по формуле:

$$(8.53 \cdot 0.0100 \cdot 63.54 \cdot 100 / 10.00 \cdot 1000 \cdot 0.2000) \cdot 100 = 27.095 \%$$

Наименьшее число значащих цифр содержится в числе 8.53, поэтому округляем результат до сотых долей процента: 27.10 %.

Пример 7. Вычислите результат и округлите его:

$$1.76 \cdot 10^{-5} (0.125 / 1.25).$$

Решение. Вычисления производим на калькуляторе или вручную: получаем $1.76 \cdot 10^{-6}$.

Вычисляем относительные недостоверности, считая абсолютные недостоверности равными ± 1 в последней значащей цифре:

$$0.01 \cdot 10^{-5} / 1.76 \cdot 10^{-5} = 0.006; 0.001 / 0.125 = 0.008; 0.01 / 1.25 = 0.008.$$

Находим сумму относительных недостоверностей: $0.006 + 0.008 + 0.008 = 0.022$. Абсолютная недостоверность результата равна: $0.022 \cdot 1.76 \cdot 10^{-6} = 0.04 \cdot 10^{-6}$.

Таким образом, недостоверность в последней цифре превышает 1 и правильнее округлить результат до $1.8 \cdot 10^{-6}$.

Пример 8. Вычислите pH $6.3 \cdot 10^{-5}$ М раствора азотной кислоты.

Решение. При вычислении пользуемся таблицами четырехзначных логарифмов:

$$\text{pH} = -\lg 6.3 \cdot 10^{-5} = 5 - 0.7993 = 4.2007.$$

В нестепенном члене логарифмируемого числа содержатся две значащие цифры, поэтому округляем мантиссу до двух цифр: $pH = 4.20$.

Пример 9. Рассчитайте концентрацию хлорид-иона в растворе, если $pCl = 5.12$.

Решение. $C_{Cl^-} = \text{antlg } 5.12 = 7.6 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$

Пример 10. При анализе стандартного образца стали, содержащего согласно паспорту 2.57 % хрома, получены следующие результаты ($C_{Cr}, \%$): 2.51; 2.42; 2.57; 2.49. Можно ли утверждать, что методика содержит систематическую погрешность?

Решение. Убедившись, что данная серия не содержит промахов (см. пример 1), рассчитаем величины $x_{cp}, \% = 2.498 \%$, $s = 0.0618 \%$ и доверительный интервал для найденного содержания хрома (см. пример 2): $x_{cp}, \% = 2.50 \pm 0.11$.

Паспортное содержание хрома $a = 2.57 \%$, которое можно считать истинным значением, попадает в доверительный интервал для найденного содержания. Таким образом, нет оснований говорить о наличии систематической погрешности результатов.

Пример 11. При определении цинка получены следующие результаты:

Введено Zn, мкг	Найдено, мкг
10.0	9.8; 10.3; 10.2; 9.9; 10.2
30.0	29.9; 30.6; 29.8; 30.2

Зависит ли воспроизводимость результатов определения цинка от его содержания (в указанном диапазоне)?

Решение. Для характеристики воспроизводимости используем дисперсии результатов. Имеем:

$$10 \text{ мкг Zn: } s_{r1} = 0.0216; f_1 = 4; \quad 30 \text{ мкг Zn: } s_{r2} = 0.0180; f_2 = 3.$$

Рассчитаем $F_{\text{эксп}} = 0.129/0.047 = 2.74$. Критическое значение $F_{\text{крит}}$ равно коэффициенту Фишера для заданной доверительной вероятности (выбираем $P = 0.95$) и соответствующих чисел степеней свободы: 3 и 4 (первым следует число степеней свободы большей дисперсии, т. е. находящейся в числителе) $F_{\text{крит}} = F(P = 0.95; 3; 4) = 6.6$.

Поскольку $F_{\text{эксп}} < F_{\text{крит}}$ воспроизводимость результатов в указанном диапазоне содержаний следует считать одинаковой.

Пример 12. Для проверки правильности вольтамперометрической (ВА) методики определения кадмия использовали атомно-абсорбционную (АА) методику, не содержащую систематической погрешности. При анализе одного и того же объекта получены следующие результаты (нг/мл Cd):

ВА: 20.5; 22.4; 23.4; 20.8 АА: 23.5; 20.1; 19.9; 19.2; 19.0; 22.8

Содержит ли вольтамперометрическая методика систематическую погрешность?

Решение. В отличие от случая, приведенного в примере 3, содержание вещества, используемое для сравнения (в данном случае — среднее из результатов атомно-абсорбционного анализа), уже нельзя считать истинным значением, поскольку оно содержит случайную погрешность (хотя и не содержит систематической). Следует использовать критерий Стьюдента для сравнения двух средних.

Предпосылкой применения этого критерия является отсутствие значимого различия в дисперсиях обеих серий. Поэтому предварительно проверим, что значимое различие в дисперсиях обеих серий данных отсутствует. Имеем:

ВА: $x_{cp1} = 21.78$; $V_1 = 1.87$; $f = 3$; АА: $x_{cp2} = 20.75$; $V_2 = 3.68$; $f = 5$.

Для решения вопроса о наличии или отсутствии значимого различия дисперсий применяем критерий Фишера (см. пример 4):

$$F_{\text{эксп}} = 3.68/1.87 = 1.97; F_{\text{крит}} = F(P = 0.95; 5; 3) = 9.0.$$

$F_{\text{эксп}} < F_{\text{крит}}$ значимое различие в дисперсиях отсутствует, воспроизводимость обеих серий данных можно считать одинаковой. Для ее характеристики вычислим средневзвешенную дисперсию обеих серий данных:

$$s_{\text{ср}}^2 = \frac{f_1 V_x + f_2 V_z}{f_1 + f_2} = (3 \cdot 1.87 + 5 \cdot 3.68) / (3 + 5) = 3.00$$

Среднее стандартное отклонение равно: $s_{\text{ср}} = \sqrt{s_{\text{ср}}^2} = 1.73$.

Теперь находим

$$t_{\text{эксп}} = \left| \frac{x_{\text{cp}}^1 - x_{\text{cp}}^2}{s_{\text{cp}}} \right| \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{(21.78 - 21.75)}{1.73} \sqrt{\frac{24}{10}} = 0.92$$

и сравниваем ее с критическим значением $t_{\text{крит}}$, равному коэффициенту Стьюдента t ($P = 0.95$; $f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2 = 8$) = 2.31. Поскольку $t_{\text{эксп}} < t_{\text{крит}}$ значимое различие в результатах двух серий анализов отсутствует, а так как известно, что вторая серия данных (результаты атомно-абсорбционного анализа) не содержит систематической погрешности, то и результаты вольтамперометрического анализа ее не содержат.

Пример 13. В технологическом растворе определили содержание никеля (мг/мл) двумя методами: дифференциальной спектрофотометрии (СФ) и атомно-эмиссионным (АЭ):

СФ: 1.35; 1.35; 1.37; 1.36; 1.34 АЭ: 1.24; 1.39; 1.34; 1.54; 1.46

Известно, что спектрофотометрическая методика не содержит систематической погрешности. Содержит ли систематическую погрешность атомно-эмиссионная методика?

Решение. Для двух серий результатов имеем:

$$\begin{aligned} \text{СФ: } x_{\text{cp1}} &= 1.354; V_1 = 1.30 \cdot 10^{-4}; s_1 = 1.14 \cdot 10^{-2}; n_1 = 5; f_1 = 4; \\ \text{АЭ: } x_{\text{cp2}} &= 1.394; V_2 = 1.31 \cdot 10^{-2}; s_2 = 0.114; n_2 = 5; f_2 = 4 \end{aligned}$$

Отношение дисперсий:

$$F_{\text{эксп}} = 1.31 \cdot 10^{-2} / (1.30 \cdot 10^{-4}) = 100.6 > F_{\text{крит}} = F = (P=0.95; 4; 4) = 6.4.$$

Серии результатов значимо различаются по своей воспроизводимости, поэтому применение критерия Стьюдента для сравнения двух средних (см. пример 5) здесь некорректно. Однако заметим, что случайная погрешность результатов спектрофотометрического анализа намного меньше, чем атомно-эмиссионного ($V_1 \ll V_2$). Поэтому погрешностью спектрофотометрических данных можно пренебречь, считать $x_{\text{cp1}} = 1.354$ точной величиной и применить критерий Стьюдента для сравнения среднего и константы (см. пример 3):

$$\begin{aligned} t_{\text{эксп}} &= \frac{(1.394 - 1.354)}{0.114} \sqrt{5} = 0.78 \\ t_{\text{крит}} &= t(P = 0.95; f = 4) = 2.78. \quad t_{\text{эксп}} < t_{\text{крит}}. \end{aligned}$$

Поэтому атомно-эмиссионная методика не содержит систематической погрешности.

Пример 14. После исключения промахов полярографическим (I) и атомно-абсорбционным (II) методами получены следующие результаты при анализе поверхностной природной воды на содержание свинца (мкг/л):

I 2.4; 2.7; 2.5; 2.6; 2.5

II 2.6; 2.3; 2.8; 2.4; 2.5; 2.7; 2.3

Рассчитайте среднее содержание свинца и его доверительный интервал. Принадлежат ли результаты обеих выборок одной и той же генеральной совокупности?

Решение. Рассчитаем среднее, дисперсию и стандартное отклонение по для выборки I и II:

$$x_1 = (2.4+2.7+2.5+2.6+2.5)/5 = 2.54;$$

$$x_2 = (2.6+2.3+2.8+2.4+2.5+2.7+2.3)/7 = 2.51;$$

$$V_1 = [(0.14)^2+(0.16)^2 + (0.04)^2+(0.06)^2+(0.06)^2]/4 = 0.013;$$

$$V_2 = [(0.09)^2+(0.21)^2+(0.31)^2+(0.11)^2+(0.01)^2+(0.19)^2+(0.21)^2]/6 = 0.038;$$

$$s_1 = \sqrt{0.013} = 0.11; s_2 = \sqrt{0.038} = 0.20.$$

Следовательно, доверительный интервал для выборки I и II равен:

$$\delta_1 = \pm 2.78 \cdot 0.11 / \sqrt{5} = 2.5 \pm 0.1; \quad \delta_2 = \pm 2.45 \cdot 0.20 / \sqrt{7} = 2.5 \pm 0.2$$

Далее сравниваем результаты двух методов по воспроизводимости, т.е. проводим сравнение двух дисперсий при помощи F-распределения:

$$F_{\text{эксп}} = V_2/V_1 = 0.038/0.013 = 2.9$$

Расхождение между дисперсиями незначимо, так как $F_{\text{крит}} = 6.2$ (при f_1, f_2) и $F_{\text{эксп}} < F_{\text{крит}}$.

Сравниваем средние x_1 и x_2 двух выборочных совокупностей.

Для этого рассчитываем среднее взвешенное двух дисперсий:

$$s^2 = (4 \cdot 0.013 + 6 \cdot 0.038) / 10 = 0.028 \text{ и } t_{\text{эксп}} = [(2.54 - 2.51) / \sqrt{0.028}] / \sqrt{24} / 10 = 0.30$$

Так как $t_{\text{эксп}} < t_{\text{крит}}$ (при $P=0.99$ и $f = 10$) = 3.17, то расхождение между средними незначимо и можно считать две выборки I и II одной выборочной совокупностью с числом результатов $(n_1 + n_2) = 12$.

3 Задачи для самостоятельной работы

1. Сколько значащих цифр содержится в числах 125.4; 0.012; 904; $2 \cdot 10^{-2}$; $3.51 \cdot 10^3$; $3.00 \cdot 10^{-4}$? *Ответ:* 4; 2; 3; 1; 3; 3.
2. Сколько значащих цифр содержится в числах 325.45; 0.00015; $1.2 \cdot 10^{-11}$; $1.20 \cdot 10^{-11}$; $0.01500 \cdot 10^{-4}$; 300.0? *Ответ:* 5; 2; 2; 3; 4; 4.
3. Представьте в нормальном виде числа 10000 и 1200, если недостоверность заключена в четвертой значащей цифре. *Ответ:* $1.000 \cdot 10^4$; $1.200 \cdot 10^3$.
4. Сколько цифр нужно оставить в результате измерения силы тока 0.00576 А, если погрешность миллиамперметра $1 \cdot 10^{-6}$ А? *Ответ:* все.
5. Округлите следующие числа, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра: 10.13; 1.145; 0.3450; 0.3455. *Ответ:* 10.1; 1.14; 0.345; 0.345.
6. Представьте в нормальном виде объем мерной колбы вместимостью 200 мл, если погрешность измерения объема 1 мл. *Ответ:* $2.00 \cdot 10^2$.
7. Сложите следующие числа и округлите результат: а) $6.75 + 0.443 + 15.28$;
б) $0.10 + 0.1 + 10$;
в) $1.153 + 2.127 + 3.150$. *Ответ:* а) 22.47; б) 10; в) 6.430.
8. Найдите разность следующих чисел и округлите результат:
а) $9.4514 - 9.0012$;
б) $1.1315 - 0.8355$;
в) $10.1412 - 10.0$. *Ответ:* а) 0.4502; б) 0.2960; в) 0.1.
9. Сложите следующие числа и округлите результат:
а) $2.0 \cdot 10^{-5} + 1.15 \cdot 10^{-5} + 0.2 \cdot 10^{-3}$;
б) $4.183 \cdot 10^{-2} + 3.1 \cdot 10^{-3} + 5.13 \cdot 10^{-5}$. *Ответ:* а) 0.210^{-3} ; б) $4.54 \cdot 10^{-2}$.
10. Какова концентрация бромид-ионов в растворе, полученном при сливании равных объемов 0.105 М раствора бромида калия, $1.1 \cdot 10^{-2}$ М раствора бромида кадмия и $2.03 \cdot 10^{-2}$ М НВг? *Ответ:* 0,147 М.
11. Сколько граммов меди содержится в растворе, полученном при сливании по 0.5 л $3 \cdot 10^{-5}$ и $4.05 \cdot 10^{-4}$ М растворов сульфата меди? *Ответ:* $1.38 \cdot 10^{-2}$ г.

12. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном смешиванием трех объемов 0.1 М раствора соляной кислоты и одного объема $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора азотной кислоты? *Ответ:* 0.08 М.
13. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном при смешивании равных объемов $1.0 \cdot 10^{-2}$ М раствора гидроксида натрия и $1.03 \cdot 10^{-3}$ М раствора гидроксида калия? *Ответ:* $1.8 \cdot 10^{-12}$ М.
14. Найдите произведение следующих чисел и округлите результат: а) $5.1 \cdot 12.00$; б) $1.1 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1.25$; в) $0.975 \cdot 1.0$. *Ответ:* а) 61.2; б) $7 \cdot 10^{-7}$; в) 0.98.
15. Вычислите результат: а) $144:1250$; б) $1.05:97.8$; в) $1.0 \cdot 10^{-6} : 0.25 \cdot 10^{-4}$. *Ответ:* а) 0.115; б) 0.01; в) $4 \cdot 10^{-2}$.
16. Вычислите результат:
 а) $(1.12+0.035)-15.2+(0.035-0.01) \cdot 1.4$;
 б) $((1.145-1.140) \cdot 14.81) / 18.2$ *Ответ:* а) 17.6; б) $4 \cdot 10^{-3}$.
17. Каково содержание железа в руде, если на титрование аликвотной части 10.00 мл раствора, полученного растворением навески 1.0000 г в 200 мл, израсходовано 8.16 мл 0.05010 М раствора дихромата калия? *Ответ:* 9.13 %.
18. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, если $K_s^\circ = 1.78 \cdot 10^{-10}$? *Ответ:* $1.33 \cdot 10^{-5}$ М.
19. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра в присутствии $3.1 \cdot 10^{-3}$ М хлорида натрия (электростатическими взаимодействиями и побочными реакциями пренебречь). *Ответ:* $5.74 \cdot 10^{-8}$ М.
20. Найдите pH 0.01 М раствора азотной кислоты, $1.02 \cdot 10^{-4}$ М раствора соляной кислоты, 0.0010 М раствора гидроксида натрия. *Ответ:* 2.0; 3.99; 11.00.
21. Найдите pBr в растворе, полученном при сливании равных объемов $1.01 \cdot 10^{-3}$ М раствора бромиды калия и $2.0 \cdot 10^{-2}$ М раствора HBr. *Ответ:* 1.98.
22. Найдите pH смеси равных объемов $2.01 \cdot 10^{-5}$ М раствора соляной и $1.1 \cdot 10^{-3}$ М раствора азотной кислот. *Ответ:* 3.25.
23. Найдите pH воды, если $K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$. *Ответ:* 7.0.
24. Какова концентрация ионов водорода в растворе с pH 5.4? *Ответ:* $4 \cdot 10^{-6}$ М.

Во всех последующих задачах использовать значение доверительной вероятности $P = 0.95$.

1. Рассчитайте абсолютную и относительную систематическую погрешность при приготовлении следующих растворов.

а) 250.0 мл раствора $K_2Cr_2O_7$, $C(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.0500$ М. Погрешность калибровки колбы $+0.2$ мл, погрешность взвешивания ± 0.2 мг. *Ответ:* $\Delta_c = 0.00007$ М, $\Delta_c/c = 1.3 \cdot 10^{-3}$ (0.13 %).

б) 200.0 мл раствора $Na_2C_2O_4$, $C(1/2Na_2C_2O_4) = 0.0500$ М. Погрешность калибровки колбы $+0.2$ мл, погрешность взвешивания $+0.2$ мг. *Ответ:* $\Delta_c = 0.00007$ М, $\Delta_c/c = 1.5 \cdot 10^{-3}$ (0.15 %).

в) 100.00 мл 0.2000 М раствора $AgNO_3$. Погрешность калибровки колбы $+0.05$ мл, погрешность взвешивания $+0.2$ мг. *Ответ:* $\Delta_c = 0.0001$ М, $\Delta_c/c = 0.6 \cdot 10^{-3}$ (0.06 %).

г) 50.00 мл 0.1000 М раствора KI . Погрешность калибровки колбы ± 0.02 мл, погрешность взвешивания ± 0.2 мг. *Ответ:* $\Delta_c = 0.00007$ М, $\Delta_c/c = 0.7 \cdot 10^{-3}$ (0.07%).

д) 250.0 мл раствора $KBrO_3$, $C(1/5 KBrO_3) = 0.0500$ М. Погрешность калибровки колбы $+0.2$ мл, погрешность взвешивания $+0.2$ мг. *Ответ:* $\Delta_c = 0.00008$ М, $\Delta_c/c = 1.6 \cdot 10^{-3}$ (0.16 %).

е) 500.0 мл 0.1000 М раствора $NaCl$. Погрешность калибровки колбы $+0.1$ мл, погрешность взвешивания $+0.2$ мг. *Ответ:* $\Delta_c = 0.00004$ М, $\Delta_c/c = 0.4 \cdot 10^{-3}$ (0.04 %).

ж) 100.0 мл 0.1000 М раствора бензойной кислоты. Погрешность калибровки колбы ± 0.1 мл, погрешность взвешивания ± 0.2 мг. *Ответ:* $\Delta_c = 0.0001$ М, $\Delta_c/c = 1.3 \cdot 10^{-3}$ (0.13 %).

2. Содержание фосфора в чугуна по данным атомно-эмиссионного анализа составляет (%): 0.26; 0.24; 0.21; 0.23; 0.27; 0.30. Является ли величина 0.30 % промахом? *Ответ:* не является.

3. Содержание SiO_2 в образце силиката по результатам гравиметрического анализа составляет (%): 43.10; 43.15; 43.25; 43.45; 43.20. Имеется ли промах в выборке результатов? *Ответ:* не имеется.

4. При определении pH раствора получены следующие результаты: 8.29; 8.30; 8.39; 8.28; 8.31. Является ли величина 8.39 промахом? *Ответ:* является.

5. Имеется ли промах в результатах, полученных хроматографическим методом при определении антипирина в крови (мкг/г плазмы): 0.01; 0.06; 0.03; 0.04; 0.02; 0.05? *Ответ:* не имеется.

6. Потенциометрическим методом получены следующие результаты определения нитратов в картофеле (мг/кг продукта): 80, 100, 75, 90, 85. Имеется ли промах в выборке результатов анализа? *Ответ:* промаха нет.

7. Из данных, приведенных ниже для разных выборочных совокупностей, рассчитайте среднее и его доверительный интервал (при $P=0.95$). Оцените воспроизводимость определения.

а) При определении свинца в пищевых продуктах атомно-абсорбционным методом получены следующие результаты (мг/кг): 5.5; 5.4; 5.6; 5.7; 5.6; 5.4. *Ответ:* 5.5 ± 0.1 , $s_r = 0.02$.

б) При определении марганца в природной воде получено радиоактивационным методом (нг/мл): 0.35; 0.75; 0.65; 0.45; 0.55; 0.30; 0.80. *Ответ:* 0.5 ± 0.2 , $s_r = 0.35$.

в) При определении нитратов в арбузах методом прямой потенциометрии получены следующие результаты (мкг/г): 0.28; 0.27; 0.25; 0.32; 0.26. *Ответ:* 0.28 ± 0.03 ; $s_r = 0.10$.

г) Данные определения хрома в сточных водах красильного производства спектрофотометрическим методом (мкг/мл): 0.25; 0.36; 0.29; 0.33. *Ответ:* 0.31 ± 0.08 ; $s_r = 0.16$.

д) При определении вольфрама в почвах ферментативным методом получены следующие результаты (мкг/г вытяжки): 0.021; 0.042; 0.028; 0.053; 0.018. *Ответ:* 0.03 ± 0.02 ; $s_r = 0.47$.

8. Можно ли утверждать на основании результатов анализа стандартных образцов, что методика имеет погрешность?

а) При анализе стандартного образца стали, содержащего по паспорту 0.27 % никеля, получены следующие данные (%): 0.26; 0.27; 0.30; 0.26; 0.40; 0.28; 0.29. *Ответ:* не имеет.

б) При анализе сплава титриметрическим методом получены следующие содержания меди (%): 8.29; 8.32; 8.36; 8.30. Содержание меди по паспорту равно 8.30 %. *Ответ:* не имеет.

в) Содержание фосфора в стандартном образце чугуна по данным атомно-эмиссионного анализа составляет (%): 0.26; 0.16; 0.21; 0.26; 0.40. Содержание фосфора по паспорту образца равно 0.39 %. *Ответ:* имеет.

г) Содержание бромид-ионов в стандартном образце минеральной воды составляет по паспорту 0.019 г/л, а по данным потенциометрического анализа — 0.008; 0.01; 0.019; 0.007; 0.016; 0.007 г/л. *Ответ:* имеет.

д) Содержание CaO в стандартном образце карбонатной горной породы по данным рентгенофлуоресцентного анализа составляет 20.3; 24.5; 18.8; 36.7; 22.4; 19.6 %, а по паспорту — 23.5 %. *Ответ:* не имеет.

9. В двух лабораториях при определении кремния в биологическом материале дифференциально-спектрофотометрическим методом получили следующие результаты (%):

I — 0.84; 0.95; 0.91; 0.91

II — 0.90; 0.82; 0.96; 0.91; 0.81.

Существует ли значимое расхождение между результатами двух лабораторий? Если нет, объедините данные в одну выборку, рассчитайте среднее и доверительный интервал ($P = 0,95$). Если да, проведите расчеты для каждой лаборатории в отдельности. *Ответ:* нет; 0.89 ± 0.04 .

10. Содержание фосфора в листьях, полученное спектрофотометрическим методом с образованием

фосфорномолибденовой (I) и фосфорнованадиевомолибденовой (II) кислот, составило (мкг/кг):

I — 3.3; 4.0; 3.0; 4.5

II — 2.5; 4.0; 3.3; 4.2

Оцените воспроизводимость данных при использовании методик. Можно ли для оценки содержания фосфора в листьях объединить все данные в одну выборку? *Ответ:* I — $s_r = 0.18$, II — $s_r = 0.22$; можно.

11. При определении молекулярной массы пепсина методом электрофореза в полиакриламидном геле (I) и методом гель-хроматографии (II) получены следующие результаты:

I — $3.5 \cdot 10^4$; $3.3 \cdot 10^4$; $5.4 \cdot 10^4$; $3.6 \cdot 10^4$; II — $3.2 \cdot 10^4$; $6.2 \cdot 10^4$; $3.0 \cdot 10^4$; $3.7 \cdot 10^4$

Если это возможно, рассчитайте молекулярную массу пепсина по данным, полученным двумя методами. Если нет, рассчитайте ее для каждого метода в отдельности. Укажите доверительные интервалы. *Ответ:* по объединенным данным $(3.4 \pm 0.3) \cdot 10^4$.

12. В рудном концентрате два лаборанта определяли содержание свинца и получили следующие результаты (%):

I — 1.15; 1.32; 1.17; 1.28; 1.14; 1.09 ; II — 1.08; 1.01; 1.10; 1.02

Можно ли объединить эти результаты для расчета содержания свинца в концентрате? Если да, рассчитайте его по данным двух серий. Если нет, рассчитайте для каждой серии в отдельности. Укажите доверительные интервалы. *Ответ:* нет, средние различаются значимо; по данным 1-го лаборанта — 1.19 ± 0.09 ; по данным 2-го лаборанта — 1.05 ± 0.07 .

13. Для проверки гомогенности образца медицинского препарата проанализировали порцию из верхней и нижней частей контейнера и получили содержание основного компонента (%):

Верх контейнера — 26.3; 26.6; 26.1; 26.0; 26.9.

Низ контейнера — 26.8; 26.1; 25.9; 26.4; 26.6.

Указывают ли эти результаты на неоднородность препарата? *Ответ:* не указывают.

14. Правильность новой методики определения циркония в сплавах проверяли с помощью межлабораторных испытаний. При анализе одного и того же стандартного образца с содержанием циркония 0.158 % получены следующие результаты (%):

I — 0.150; 0.157; 0.169; 0.154

II — 0.174; 0.180; 0.160; 0.156; 0.190.

а) Существует ли значимое расхождение между результатами двух лабораторий?

б) Можно ли утверждать, что методика содержит систематическую погрешность? *Ответ:* а) нет; б) нет.

15. Определение антипирина в крови (мкг/г плазмы) проведено хроматографическим (I) и кинетическим (II) методами. Можно ли объединить полученные данные в одну выборку? Если да, рассчитайте среднее и доверительный интервал для объединенной выборки. Если нет, проведите расчеты отдельно для каждой выборки:

I — 0.022; 0.042; 0.037; 0.028; 0.050

II — 0.030; 0.075; 0.050; 0.066; 0.045

Ответ: можно, 0.05 ± 0.01 мкг/г.

16. В образце сплава определили медь атомно-эмиссионным (I) и титриметрическим (II) методами. Получены следующие результаты (%):

I — 12.1; 14.1; 13.6; 14.8

II — 13.40; 13.75; 13.65; 13.58.

Можно ли для расчета содержания меди объединить эти данные в одну выборку? *Ответ:* нет, серии данных различаются по воспроизводимости.

17. В образце сплава определили медь гравиметрическим (I) и титриметрическим (II) методами. Получены следующие результаты (%):

I — 13.21; 13.11; 13.17; 13.28

II — 13.40; 13.75; 13.65; 13.58.

Можно ли для расчета содержания меди объединить эти данные в одну выборку? *Ответ:* нет, средние величины различаются значимо.

18. При определении влажности (%) в двух образцах зерна получены следующие результаты:

I — 28.7; 29.8; 28.5; 28.0; 28.8; 28.2

II — 26.5; 28.6; 28.4; 29.9.

Можно ли заключить, что влажность двух образцов одинакова? Если да, рассчитайте ее, используя данные обеих серий. Если нет, рассчитайте влажность каждого образца в отдельности. *Ответ* можно, 28.5 ± 0.8 %.

19. В технологическом растворе при синтезе красителя определены следующие концентрации продукта (г/л):

Синтез при 20 °С — 2.4; 3.3; 3.4; 3.2; 4.4; 3.4.

Синтез при 80 °С — 1.7; 1.6; 2.7; 2.2; 2.7; 2.1

Можно ли утверждать, что изменение температуры с 20 до 80 °С приводит к изменению выхода продукта? Если да, то рассчитайте его содержание при каждой температуре. Если нет, рассчитайте содержание, используя данные обеих выборок. Укажите доверительные интервалы. *Ответ:* да. 20 °С: 3.4 ± 0.6 г/л, 80 °С: 2.2 ± 0.5 г/л.

20. Для проверки правильности методики полярографического определения кадмия применили способ «введено — найдено»:

Введено, мкг Cd	Найдено, мкг
20.0	21.2; 24.5; 18.4; 21.4
40.0	44.4; 38.4; 39.6; 42.5

Можно ли утверждать, что методика содержит систематическую погрешность? *Ответ:* нельзя.

21. В образце сплава определили содержание цинка гравиметрическим (I) и атомно-эмиссионным (II) методами. Получены следующие результаты (%):

I — 15.25; 15.33; 15.16; 15.24

II — 15.9; 15.7; 16.6; 16.6; 14.8; 15.9.

Можно ли утверждать, что различаются: а) воспроизводимости методик; б) результаты определения цинка? *Ответ:* а) да, б) нет.

22. Для проверки правильности хроматографической (I) методики определения нитрит-ионов использовали аттестованную спектрофотометрическую (II) методику. Результаты анализа одного и того же образца (мкг/мл) приведены ниже:

I — 1.04; 1.12; 0.98; 1.08; 1.11

II — 1.24; 1.22; 1.30; 1.09; 1.17

Можно ли утверждать наличие систематической погрешности в хроматографической методике? *Ответ:* да, систематическое занижение.

23. При определении 1,1-диметилгидразина сорбционно-фотометрическим (I) и хромато-масс-спектрометрическим (II) методами в пробе промышленных стоков получены следующие данные (мг/л):

I — 0.72; 0.88; 0.78; 0.94; 0.78

II — 0.86; 0.64; 0.77; 0.71; 0.60; 0.62.

Существует ли значимое расхождение между результатами анализов? *Ответ:* нет.

24. Мочевую кислоту в сыворотке крови определяли вольтамперометрическим методом. При анализе двух препаратов получены следующие результаты (мг/мл):

I — 0.036; 0.031; 0.028; 0.038; 0.034

II — 0.028; 0.024; 0.034; 0.022; 0.027; 0.034; 0.031

Можно ли утверждать, что содержание мочевой кислоты в двух препаратах различно? *Ответ:* нет.

25. Для проверки правильности новой кулонометрической (I) методики определения иридия в платиновом концентрате использовали аттестованную титриметрическую (II) методику. При

анализе одного и того же образца получены следующие результаты (%):

I — 1.34; 1.34; 1.29; 1.33; 1.31; 1.32

II — 1.33; 1.29; 1.30; 1.35; 1.29; 1.33

Можно ли говорить о наличии систематической погрешности в кулонометрической методике? Если нет, рассчитайте содержание иридия по данным обеих методик. Если да, используйте только данные титриметрической методики. Укажите доверительный интервал. *Ответ:* нельзя. По данным обеих методик, $1.32 \pm 0.01\%$.

26. Содержание тяжелой воды (D_2O) в образце природной воды определяли масс-спектрометрическим (I) и ИК спектроскопическим (II) методами. Получены следующие результаты (мкг/мл):

I — 125, 115, 136, 129, 117

II — 114, 138, 125, 129

Существует ли значимое расхождение между результатами анализов? *Ответ:* нет.

27. Для полярографического определения кобальта построена следующая градуировочная зависимость:

$x_{со}$, мкг/мл	0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0.
y , мм (высота волны)	14, 22, 37, 51, 77, 110.

а) Рассчитайте параметры градуировочной зависимости $Y = a + bx$, укажите доверительные интервалы.

б) При анализе образца получено три параллельных значения H , равных 58, 55 и 59 мм. Рассчитайте содержание кобальта, укажите доверительный интервал. *Ответ:* а) 6 ± 10 , б) 101 ± 18 ; б) 0.5 ± 0.1 мкг/мл.

28. Газохроматографическое определение ацетальдегида (АА) в спиртсодержащей жидкости проводили на основании следующей градуировочной зависимости:

АА, % (масс)	10	0.35	0.52	0.84
--------------------	----	------	------	------

S , у.е. (площадь пика) 65 262 380 615

Рассчитайте содержание ацетальдегида, укажите доверительный интервал, если:

а) при однократном анализе образца получено значение $S = 188$ у.е.;

б) при трехкратном анализе образца получены значения $S=188$, 196 и 177 у.е. *Ответ:* а) 0.28 ± 0.02 %; б) 0.25 ± 0.01 %.

29. Для сорбционно-хроматографического определения 3,4-бензапирена (БП) в атмосферном воздухе построили градуировочную зависимость по трем значениям:

$X_{\text{БА}}$, мкг/м ³	2.4	4.8	9.6
y , мм (высота пика)	18	32	70

а) При анализе пробы воздуха получено значение $H=58$ мм. Рассчитайте содержание БП и его доверительный интервал;

б) в градуировочную зависимость была добавлена еще одна точка: $x = 1.2$, $y = 47$. Рассчитайте содержание БП с использованием новой градуировочной зависимости, укажите доверительный интервал.

Ответ: а) 8 ± 6 мкг/м³; б) 8 ± 2 мкг/м³.

30. Градуировочная зависимость для определения серы в угле методом обращенно-фазовой ВЭЖХ имеет вид:

x_s , мг/кг	4.2	8.3	12.5	18.7
26.6				
y , усл. ед. (сигнал детектора)	15.5	26.8	48.2	67.5
98.0				

При проведении серии параллельных анализов образца угля получены значения: $y = 90$; 94; 85; 90 усл.ед. Рассчитайте содержание серы, укажите доверительный интервал.

Ответ: 24 ± 2 мг/кг.

31. Для определения цинка в растительном сырье методом инверсионной вольтамперометрии построена градуировочная зависимость:

X_{Zn} , мг/кг 1.3, 2.8, 3.9, 5.6, 6.9.

y , мм (высота пика).....32, 56, 87, 134, 161.

Рассчитайте содержание цинка в образце по результатам двух параллельных определений и укажите доверительный интервал: а) $y = 39$ и 36 мм; б) $y = 90$ и 95 мм; в) $y = 144$ и 152 мм.

Ответ: а) 1.7 ± 0.7 мг/кг; б) 4.0 ± 0.6 мг/кг; в) 6.3 ± 0.7 мг/кг.

32. Для пламенно-фотометрического определения калия построена следующая градуировочная зависимость с использованием чистых водных растворов КС1:

c_k , мкг/мл	1.0	2.0	3.0	5.0	7.0
12.0					
I , у. е.....	18	26	36	59	81
137					

При анализе стандартного образца природной воды, содержащего, согласно паспорту, 4.3 мкг/мл калия и 520 мкг/мл натрия, получено значение $I = 58$ у. е. Можно ли утверждать, что при указанное соотношении концентраций натрий мешает определению калия?

Ответ: да.

Указание: рассчитайте содержание калия согласно градуировочной зависимости, доверительный интервал найденного значения и сравните полученные результаты с паспортным содержанием калия.

33. Рассчитайте коэффициент чувствительности и предел обнаружения при определении фенола спектрофотометрическим методом, если получены следующие данные для построения градуировочного графика:

c , мкг/мл	0	1.0	2.0	4.0
8.0				
A	0.050	0.148	0.241	0.452
0.820				

Среднее значение оптической плотности при $c = 0$ получено из следующих единичных значений: 0.055 ; 0.047 ; 0.053 ; 0.045 ; 0.048 ; 0.050 ; 0.052 .

Ответ: $S = 0.097$ (мкг/мл) $^{-1}$, $c_{\min} = 0.1$ мкг/мл.

34. При определении хрома в природных водах кинетическим методом было проведено по 5 параллельных определений для каждой пробы. Получены следующие содержания и рассчитаны их стандартные отклонения:

c_{Cr} , мкг/мл	0.025	0.038	0.042	0.066	0.080
0.115.					
s , мкг/мл	0.010	0.013	0.010	0.015	0.026
0.021.					

Оцените из этих данных нижнюю границу определяемых содержаний при применении данного метода.

Ответ: $c_H \sim 0,04$ мкг/мл.

4 Вопросы для самопроверки

1. Смысл понятия «точность химического анализа»? Что характеризует правильность химического анализа?
3. О чем свидетельствует близость результатов параллельных определений компонента?
4. Чем отличаются понятия «сходимость» и «воспроизводимость»?
5. Как проверить правильность результатов химического анализа?
6. Как повысить точность метода или методики?
7. Что такое «промах»?
8. Как выявить наличие «промаха»?
9. Что называют погрешностью химического анализа?
10. Перечислите основные признаки систематических погрешностей.
11. Приведите примеры источника систематических погрешностей.
12. Имеет ли знак абсолютная и относительная погрешность химического анализа?
13. Что такое «контрольный опыт»?

14. Приведите примеры систематических погрешностей, которые можно вычислить a priori?
15. Что должен сделать экспериментатор перед применением математической статистики для обработки данных химического анализа?
16. Что обозначают приемы «релятивизации» и «рандомизации» данных химического анализа?
17. Дайте определение генеральной и выборочной совокупности данных.
18. Когда химик-аналитик может считать, что имеет генеральную совокупность результатов?
19. Какому виду распределения подчиняются обычно данные химического анализа?
20. Назовите постоянные параметры нормального распределения случайной величины.
21. Что характеризует дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение выборочной совокупности результатов химического анализа? Приведите формулы для расчета этих величин.
22. Как сравнить по воспроизводимости две выборочные совокупности результатов химического анализа?
23. Как доказать, что результаты двух выборочных совокупностей принадлежат одной и той же генеральной совокупности данных химического анализа?
24. Изложите суть метода наименьших квадратов (МНК).
25. Дайте определение понятия «аналитический сигнал».
26. Чем определяется интервал определяемых концентраций или количеств?
27. Дайте определение «предела обнаружения».
28. Что характеризует понятие «предел обнаружения»?

29. Как рассчитать предел обнаружения?

30. Что такое нижняя граница определяемых количеств или концентраций?

31. Чем определяются нижняя и верхняя границы определяемых количеств или концентраций?