

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТРОЛОГИИ

Лекция 1 Источники погрешности результатов химического анализа

лектор: Образовский Е. Г.

Электронный лекционный курс разработан в рамках Программы развития НИУ-НГУ

27 января 2022 г.

Источники погрешности результатов химического анализа

Хорошо известно, что результаты анализа, полученные в одинаковых условиях, никогда в точности не совпадают. Это связано с невозможностью избежать случайных неконтролируемых погрешностей на различных этапах анализа. Рассмотрим коротко основные этапы анализа и источники, которые вносят погрешности в его результаты.

Источники погрешности результатов химического анализа

Большинство методов анализа являются косвенными – мы измеряем непосредственно не содержание C интересующего нас компонента, а некоторую величину I – аналитический сигнал.

Например:

- масса осадка в гравиметрических методах,

Источники погрешности результатов химического анализа

Большинство методов анализа являются косвенными – мы измеряем непосредственно не содержание C интересующего нас компонента, а некоторую величину I – аналитический сигнал.

Например:

- масса осадка в гравиметрических методах,
- объем раствора, израсходованного на титрование в титриметрии,

Источники погрешности результатов химического анализа

Большинство методов анализа являются косвенными – мы измеряем непосредственно не содержание C интересующего нас компонента, а некоторую величину I – аналитический сигнал.

Например:

- масса осадка в гравиметрических методах,
- объем раствора, израсходованного на титрование в титриметрии,
- оптическая плотность раствора в фотометрии,

Источники погрешности результатов химического анализа

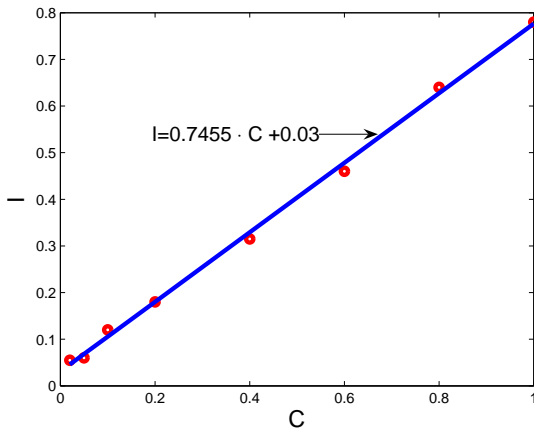
Большинство методов анализа являются косвенными – мы измеряем непосредственно не содержание C интересующего нас компонента, а некоторую величину I – аналитический сигнал.

Например:

- масса осадка в гравиметрических методах,
- объем раствора, израсходованного на титрование в титриметрии,
- оптическая плотность раствора в фотометрии,
- интенсивность излучения некоторой линии с определенной длиной волны в различных спектральных методах анализа

Источники погрешности результатов химического анализа

Концентрация определяется из градуировки – установленной заранее зависимости $I = f(C)$, заданной в виде формулы, таблицы или графика:



Источники погрешности результатов химического анализа

Основные этапы анализа :

- отбор проб (пробоотбор)

Источники погрешности результатов химического анализа

Основные этапы анализа :

- отбор проб (пробоотбор)
- подготовка проб для анализа (пробоподготовка)

Источники погрешности результатов химического анализа

Основные этапы анализа :

- отбор проб (пробоотбор)
- подготовка проб для анализа (пробоподготовка)
- собственно анализ, т. е. измерение аналитического сигнала,

Источники погрешности результатов химического анализа

Основные этапы анализа :

- отбор проб (пробоотбор)
- подготовка проб для анализа (пробоподготовка)
- собственно анализ, т. е. измерение аналитического сигнала,
- статистическая обработка результатов.

Источники погрешности результатов химического анализа

Пробоотбор

На этапе пробоотбора необходимо из большой массы исходного материала (иногда сотни тонн) отобрать пробу для анализа массой порядка грамма так, чтобы химический состав пробы был как можно более близок к химическому составу исходного материала. Основные процессы на этом этапе – **измельчение** и **сокращение**.

Источники погрешности результатов химического анализа

Причинами случайных погрешностей могут быть:

- недостаточное число точечных проб, отбираемых для общей пробы

Источники погрешности результатов химического анализа

Причинами случайных погрешностей могут быть:

- недостаточное число точечных проб, отбираемых для общей пробы
- недостаточная степень измельчения

Источники погрешности результатов химического анализа

Причинами случайных погрешностей могут быть:

- недостаточное число точечных проб, отбираемых для общей пробы
- недостаточная степень измельчения
- плохое перемешивание

Так, например, для бедных руд с диаметром наиболее крупных кусков 20 см масса генеральной пробы (совокупность точечных проб) должна быть не менее 9 т, для богатых руд с диаметром частиц не более 1 мм – 200 кг.

Источники погрешности результатов химического анализа

Возникновение систематических погрешностей может быть связано с:

- изменением объекта анализа при отборе проб за счет разрушения гранул, испарения, сегрегации, протекания химических реакций;

Источники погрешности результатов химического анализа

Возникновение систематических погрешностей может быть связано с:

- изменением объекта анализа при отборе проб за счет разрушения гранул, испарения, сегрегации, протекания химических реакций;
- неправильной разделкой проб: отбрасыванием недоистертых частиц, потерями при сушке;

Источники погрешности результатов химического анализа

Возникновение систематических погрешностей может быть связано с:

- изменением объекта анализа при отборе проб за счет разрушения гранул, испарения, сегрегации, протекания химических реакций;
- неправильной разделкой проб: отбрасыванием недоистертых частиц, потерями при сушке;
- образованием пыли при истирании, потерями особо летучих компонент: воды, ртути, серы, таллия, кадмия, рения;

Источники погрешности результатов химического анализа

Возникновение систематических погрешностей может быть связано с:

- изменением объекта анализа при отборе проб за счет разрушения гранул, испарения, сегрегации, протекания химических реакций;
- неправильной разделкой проб: отбрасыванием недоистертых частиц, потерями при сушке;
- образованием пыли при истирании, потерями особо летучих компонент: воды, ртути, серы, таллия, кадмия, рения;
- загрязнением проб материалами дробящих и истирающих устройств (особенно железом) или материалами предыдущих партий;

Источники погрешности результатов химического анализа

- влиянием воды, содержание которой в пробе меняется в зависимости от влажности, температуры, степени измельчения;

Источники погрешности результатов химического анализа

- влиянием воды, содержание которой в пробе меняется в зависимости от влажности, температуры, степени измельчения;
- изменением состава пробы в промежутке между отбором и анализом, что особенно существенно при определении газов;

Источники погрешности результатов химического анализа

- влиянием воды, содержание которой в пробе меняется в зависимости от влажности, температуры, степени измельчения;
- изменением состава пробы в промежутке между отбором и анализом, что особенно существенно при определении газов;
- ликвацией при охлаждении сплавов.

Например, неоднородность распределения легирующих примесей в партии стали массой 2 – 3 т может достигать: для *S* – до 200 %, *P* – 150 %, *C* – 60 %, *W* – 55 %, *As* – 50 %, *V* – 40 %, *Mo* – 40 %, *Si* – 20 %, *Cr* – 20 %, *Mn* – 15 %, *Ni* – 5 %. Для ферросплавов: *W* – 20 %, *Mn* – 1 %, *C* – 1 – 2 %.

Источники погрешности результатов химического анализа

Пробоподготовка Задача пробоподготовки – перевести пробу для анализа в удобную для измерения форму путем вскрытия, выделения определяемого компонента, концентрирования. В процессе пробоподготовки возможны неконтролируемые потери определяемого компонента при химической обработке исходной пробы и концентрировании, поскольку используемые методы разделения (осаждение, экстракция, хроматография, дистилляция, электролиз и т. д.) не гарантируют полноту отделения и абсолютную чистоту отделяемого компонента.

Источники погрешности результатов химического анализа

Например, в гравиметрии наблюдается:

- неполное осаждение,

Источники погрешности результатов химического анализа

Например, в гравиметрии наблюдается:

- неполное осаждение,
- частичное растворение осадка,

Источники погрешности результатов химического анализа

Например, в гравиметрии наблюдается:

- неполное осаждение,
- частичное растворение осадка,
- соосаждение других компонентов,

Источники погрешности результатов химического анализа

Например, в гравиметрии наблюдается:

- неполное осаждение,
- частичное растворение осадка,
- соосаждение других компонентов,
- отклонение от стехиометрического состава.

Источники погрешности результатов химического анализа

Практически всем методикам анализа присуща погрешность, связанная с недостаточной очисткой используемых реактивов от примесей, в том числе и примесей определяемого компонента (исключением является активационный метод, в котором аналитическим сигналом служит радиоактивное излучение ядер, образующихся при облучении анализируемого образца, например, нейтронами, так что внесение в анализируемую пробу определяемого, но не радиоактивного компонента при последующих химических операциях не искажает аналитический сигнал).

Источники погрешности результатов химического анализа

Анализ

Затем выполняется непосредственное измерение аналитического сигнала и с помощью градуировочной функции получают значение содержания интересующего компонента в анализируемой пробе.

На этапе измерения аналитического сигнала важны инструментальные погрешности. В благоприятных условиях они не превышают $\sim 1\text{--}2\%$ отн. (в гравиметрии и титриметрии, — на уровне $\sim 0,1\%$). Однако при определении малых содержаний, когда соответственно мала и величина аналитического сигнала, инструментальные погрешности могут вносить заметный, а иногда и определяющий вклад в общую погрешность анализа.

Источники погрешности результатов химического анализа

- В гравиметрии погрешность анализа определяется погрешностями взвешивания масс остатка и навески, и в меньшей степени ошибкой стехиометрического коэффициента. При определении малых концентраций определяющий вклад вносит погрешность веса остатка.

Источники погрешности результатов химического анализа

- В гравиметрии погрешность анализа определяется погрешностями взвешивания масс остатка и навески, и в меньшей степени ошибкой стехиометрического коэффициента. При определении малых концентраций определяющий вклад вносит погрешность веса остатка.
- В титриметрии основной вклад дают погрешности измерения объема, связанные с ошибками отсчета, ошибки капли, ошибки стекания, а также эффекты зависимости объема от температуры.

Источники погрешности результатов химического анализа

- В гравиметрии погрешность анализа определяется погрешностями взвешивания масс остатка и навески, и в меньшей степени ошибкой стехиометрического коэффициента. При определении малых концентраций определяющий вклад вносит погрешность веса остатка.
- В титриметрии основной вклад дают погрешности измерения объема, связанные с ошибками отсчета, ошибки капли, ошибки стекания, а также эффекты зависимости объема от температуры.
- В фотометрии погрешность определяется ошибкой измерения оптической плотности, а также присутствием в растворе других поглощающих компонент.

Источники погрешности результатов химического анализа

- В гравиметрии погрешность анализа определяется погрешностями взвешивания масс остатка и навески, и в меньшей степени ошибкой стехиометрического коэффициента. При определении малых концентраций определяющий вклад вносит погрешность веса остатка.
- В титриметрии основной вклад дают погрешности измерения объема, связанные с ошибками отсчета, ошибки капли, ошибки стекания, а также эффекты зависимости объема от температуры.
- В фотометрии погрешность определяется ошибкой измерения оптической плотности, а также присутствием в растворе других поглощающих компонент.
- Для спектрального анализа источниками погрешностей могут быть наложение линий, флуктуации фона, матричные эффекты, связанные с поглощением или возбуждением аналитических линий определяемых компонент.

Источники погрешности результатов химического анализа

Статистический анализ результатов Ввиду случайного характера получаемых результатов анализа необходима статистическая обработка с целью извлечения наиболее полезной и достоверной информации.

Типичное распределение результатов анализа характеризуется небольшими случайными колебаниями относительно некоторого среднего значения. Для получения как можно более полной информации нам приходится обращаться к метрологии – науке об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности.

Источники погрешности результатов химического анализа

Для описания точности результатов анализа используют два термина – *правильность* и *прецизионность*.

Правильность – степень близости среднего арифметического значения большого числа измерений к истинному.

Прецизионность – степень близости результатов измерений друг к другу.

Иначе говоря, эти термины описывают систематическую и случайную составляющие погрешности соответственно.

Источники погрешности результатов химического анализа

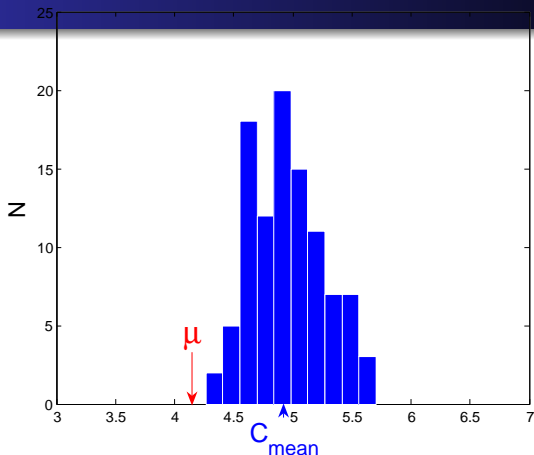


Рис.: Правильность – степень близости среднего значения C_{mean} к истинному μ , прецизионность – мера разброса результатов анализа.

Источники погрешности результатов химического анализа

Многочисленные рассмотренные выше факторы, влияющие на результат измерения, не поддаются полному контролю, что приводит к неизбежным случайным погрешностям в результатах анализа. Случайные погрешности определяются с помощью методов математической статистики, применяющей положения теории вероятности.

Источники погрешности результатов химического анализа

Необходимый математический аппарат был уже довольно давно развит для практических нужд в астрономии и геодезии. Именно при решении этих задач благодаря в основном трудам Лапласа и Гаусса математические методы обработки экспериментальных результатов приобрели современный вид.



Рис.: К. Ф. Гаусс

Источники погрешности результатов химического анализа

При высокой точности измерений результаты повторных наблюдений никогда не совпадают, а колеблются хаотически. Каждое наблюдение имеет вид

$$x_i = \mu + \delta_i, \quad i = 1, \dots, n,$$

μ – неизвестное нам истинное значение измеряемой величины (предполагая, что нет систематической погрешности); δ_i – погрешность i -го наблюдения; n – полное число измерений. Именно во времена Лапласа и Гаусса был сделан решительный шаг в признании ошибок наблюдений случайными величинами.



Рис.: П. С. Лаплас

Источники погрешности результатов химического анализа

Статистическая независимость ошибок отдельных наблюдений означает, что вероятность получить данный набор результатов наблюдений равна произведению вероятностей для каждого результата.

Следствие – среднеквадратичное значение суммарной погрешности равно сумме среднеквадратичных погрешностей отдельных наблюдений.

Источники погрешности результатов химического анализа

1. В качестве оценки неизвестного параметра μ следует взять

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i.$$

2. Погрешность оценки μ определяется стандартным отклонением

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}.$$

3. Для очень большого числа наблюдений $n \gg 1$ можно утверждать, что с вероятностью $P = 0,95$

$$|\bar{x} - \mu| \leq \frac{1,96 \cdot s}{\sqrt{n}}.$$

Источники погрешности результатов химического анализа

Если переписать это неравенство в виде

$$\bar{x} - \frac{1,96 \cdot s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + \frac{1,96 \cdot s}{\sqrt{n}},$$

то для очень большого числа измерений мы получим так называемый доверительный интервал, т. е. интервал со случайными границами (зависящими от результатов измерений), который содержит неслучайное, но неизвестное нам значение μ , с вероятностью 0,95. Доверительными интервалами именно в таком современном виде пользовался уже Лаплас.

Источники погрешности результатов химического анализа

В начале XX в. благодаря работам Фишера и Госсета (известного нам под псевдонимом Стьюдент) в теорию и практику вычисления доверительных интервалов были внесены уточнения.



Рис.: Р. Фишер

Источники погрешности результатов химического анализа



Рис.: У. Госсет

Для выборок малого объема теперь вместо коэффициента 1,96 мы пользуемся коэффициентом Стьюдента $t(P = 0,95; n - 1)$, который стремится к 1,96 при увеличении объема выборки n . Практические потребности аналитической химии требуют применения более сложных и разнообразных методов статистики, которые мы и рассмотрим далее.