

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

АНАЛИЗА

ЛЕКЦИЯ 3

Аналитический сигнал. Измерение

После стадий отбора и подготовки пробы наступает следующая стадия химического анализа, на которой и проводят обнаружение компонента или определение его количества. С этой целью **измеряют *аналитический сигнал***.

В отдельных случаях возможно непосредственное определение содержания.

Например, в гравиметрическом методе иногда прямо измеряют массу определяемого компонента, например элементарной серы или углерода. В большинстве же методов ***аналитическим сигналом*** на заключительной стадии анализа ***служит среднее из измерений физической величины, функционально связанной с содержанием определяемого компонента***. Это может быть сила тока, ЭДС системы, оптическая плотность, интенсивность излучения и т. д.

Для обнаружения какого-либо компонента обычно *фиксируют появление аналитического сигнала* – появление осадка, окраски, линии в спектре и т. д. Появление аналитического сигнала должно быть надёжно зафиксировано.

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:

$$y = f(x),$$

которая устанавливается расчетным или опытным путём, может быть представлена в виде формулы, таблицы или графика. *Содержание* при этом может быть выражено абсолютным количеством определяемого компонента в молях, в единицах массы или через соответствующие концентрации.

При измерении аналитического сигнала учитывают наличие *полезного аналитического сигнала*, являющегося функцией содержания определяемого компонента, и *аналитического сигнала фона*, обусловленного примесями определяемого компонента и мешающими компонентами в растворах, растворителях и матрице образца, а также «шумами», возникающими в измерительных приборах, усилителях и другой аппаратуре.

Эти шумы не имеют отношения к определяемому компоненту, но накладываются на его собственный аналитический сигнал. Задача аналитика – максимально снизить величину аналитического сигнала фона и, главное, сделать минимальными его колебания. Обычно *аналитический сигнал фона учитывают при проведении контрольного (холостого) опыта*, когда через все стадии химического анализа проводится проба, не содержащая определяемого компонента. Полезным сигналом при этом будет аналитический сигнал, равный разности измеренного аналитического сигнала и аналитического сигнала фона.

На основании существующей **зависимости между аналитическим сигналом** и содержанием находят концентрацию определяемого компонента.

Обычно при этом используют **методы градуировочного графика, стандартов** или **добавок**. (Другие способы определения содержания компонента, как правило, являются модификацией этих трех основных методов.)

Наиболее распространен **метод градуировочного графика**. При этом в координатах «аналитический сигнал – содержание компонента» строят график с использованием образцов сравнения с различным и точно известным содержанием определяемого компонента. Затем, измерив величину аналитического сигнала в анализируемой пробе, находят содержание определяемого компонента по градуировочному графику (рис. 3.1).

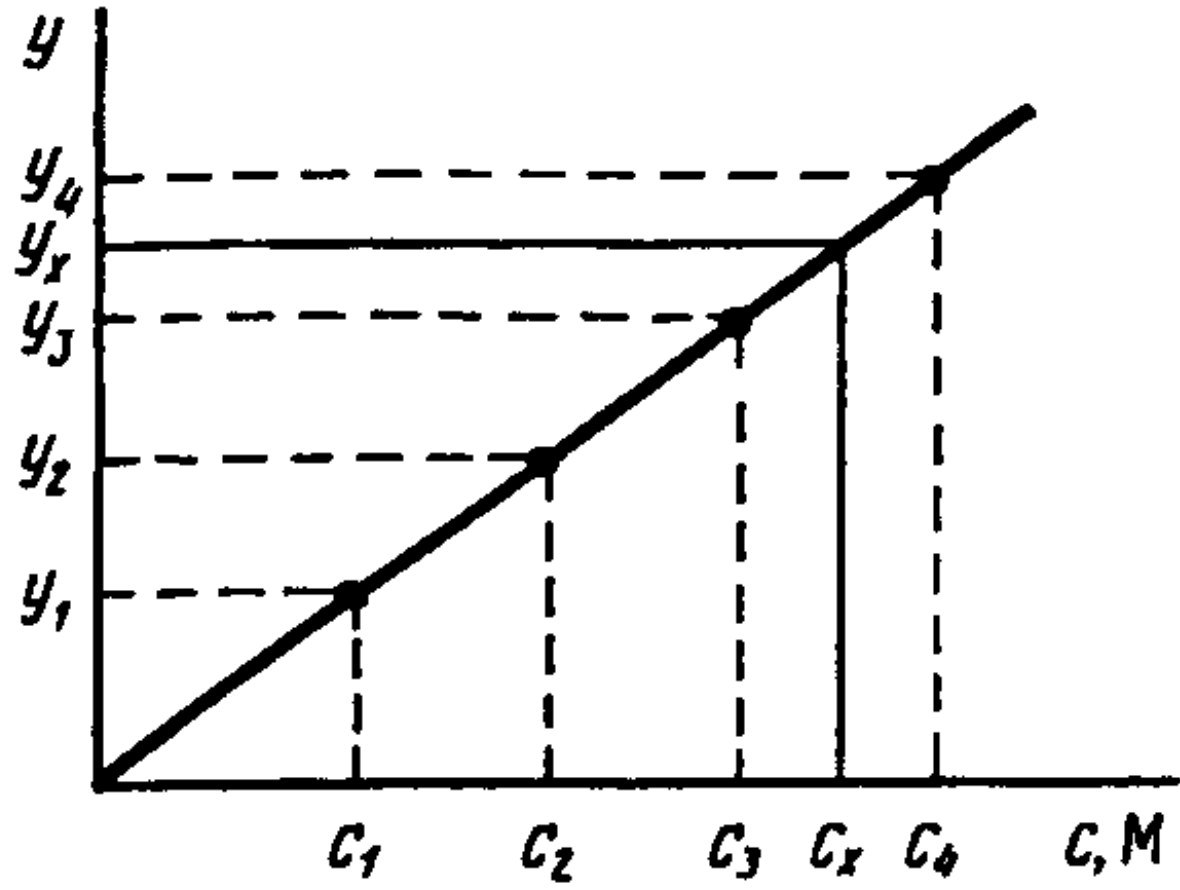


Рис. 3.1. Метод градуировочного графика

В методе стандартов измеряют аналитический сигнал в образце сравнения (эталонном образце) с известным содержанием компонента и в анализируемой пробе:

$$Y_{\text{ЭТ}} = SC_{\text{ЭТ}} \text{ и } Y_{\text{Х}} = SC_{\text{Х}} ,$$

где S – коэффициент пропорциональности.

Если определенное в идентичных условиях значение S заранее известно, то можно провести расчет по формуле

$$C_{\text{Х}} = Y_{\text{Х}}/S$$

Обычно же применяют соотношение

$$Y_{\text{ЭТ}}/Y_{\text{Х}} = C_{\text{ЭТ}}/C_{\text{Х}} ,$$

откуда

$$C_{\text{Х}} = \frac{Y_{\text{Х}} C_{\text{ЭТ}}}{Y_{\text{ЭТ}}} .$$

Иногда используют *два эталонных образца*, в которых содержание компонента отличается от предполагаемого в анализируемой пробе в одном случае в меньшую, в другом в большую сторону. Этот вариант метода стандартов называют иногда **методом ограничивающих растворов**. Содержание определяемого компонента рассчитывают по формуле

$$C_x = C_{\text{эт},1} + \frac{(C_{\text{эт},2} - C_{\text{эт},1})(Y_x - Y_{\text{эт},1})}{Y_{\text{эт},2} - Y_{\text{эт},1}}.$$

Когда при определении малых количеств компонента нужно учесть влияние матрицы образца на величину аналитического сигнала, часто используют **метод добавок** – *расчетный* и *графический*.

При определении содержания расчетным методом берут две аликвоты раствора анализируемой пробы. В одну из них вводят добавку определяемого компонента известного содержания. В обеих пробах измеряют аналитический сигнал – Y_x и $Y_{x+доб}$. Неизвестную концентрацию определяемого компонента рассчитывают по формуле

$$C_x = \frac{Y_x V_{доб} C_{доб}}{Y_{x+доб} V_{доб} + (Y_{x+доб} - Y_x) V},$$

где $V_{доб}$ и $C_{доб}$ – объем и концентрация добавленного раствора определяемого компонента; V – аликвота анализируемой пробы.

При определении содержания компонента графическим методом берут n аликвот анализируемой пробы: 1, 2, 3, ..., n . В аликвоты 2, 3, ..., n вводят известные, возрастающие количества определяемого компонента. Во всех аликвотах измеряют аналитический сигнал и строят график в координатах «аналитический сигнал — содержание определяемого компонента», приняв за условный нуль содержание определяемого компонента в аликвоте без добавки (аликвота 1). Экстраполяция полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, расположенный влево от условного нуля координат, величина которого в выбранном масштабе и единицах измерения соответствует искомому содержанию (C_x) определяемого компонента (рис. 3.2).

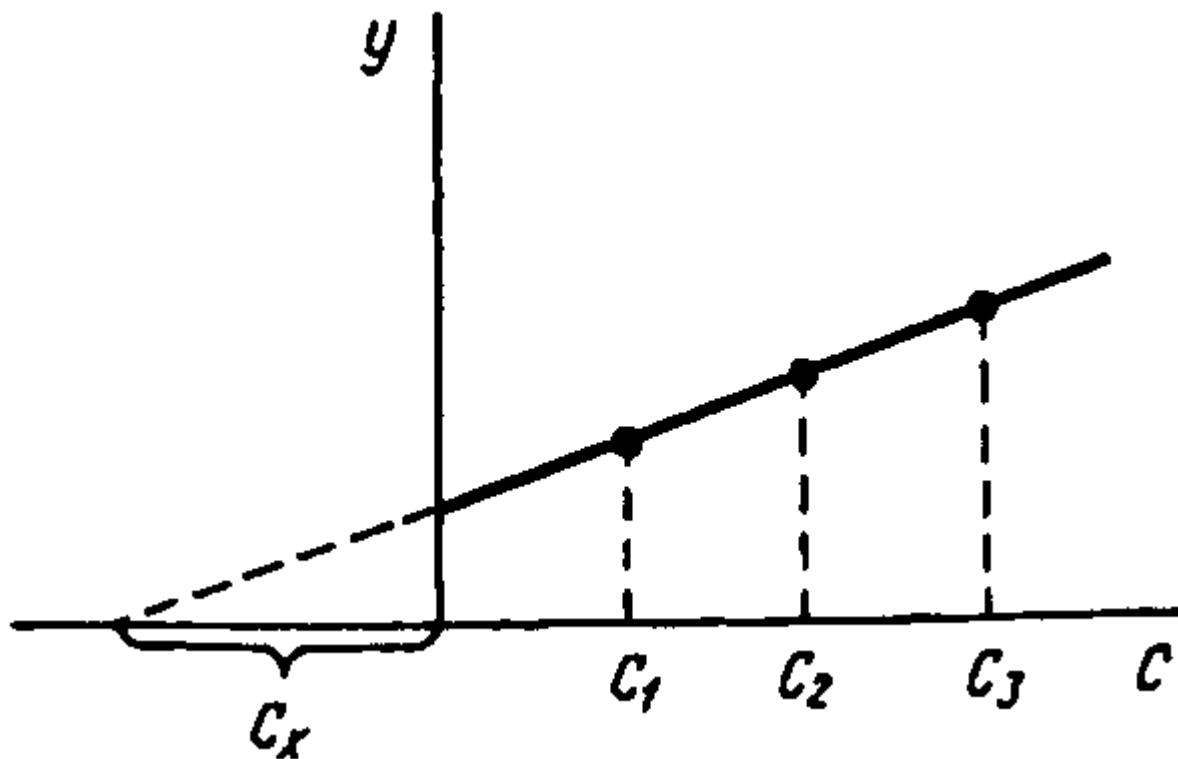


Рис. 3.2 Метод добавок

Метод стандартов и метод добавок применимы для пропорциональной градуировочной функции.

Метод градуировочного графика допускает использование как линейной, так и нелинейной функций аналитический сигнал – содержание. В последнем случае требуется большее число экспериментальных данных и результат определения содержания компонента бывает, как правило, менее точным.

Для построения градуировочного графика, наилучшим образом удовлетворяющего экспериментальным данным, обычно используют *метод наименьших квадратов (МНК)*.

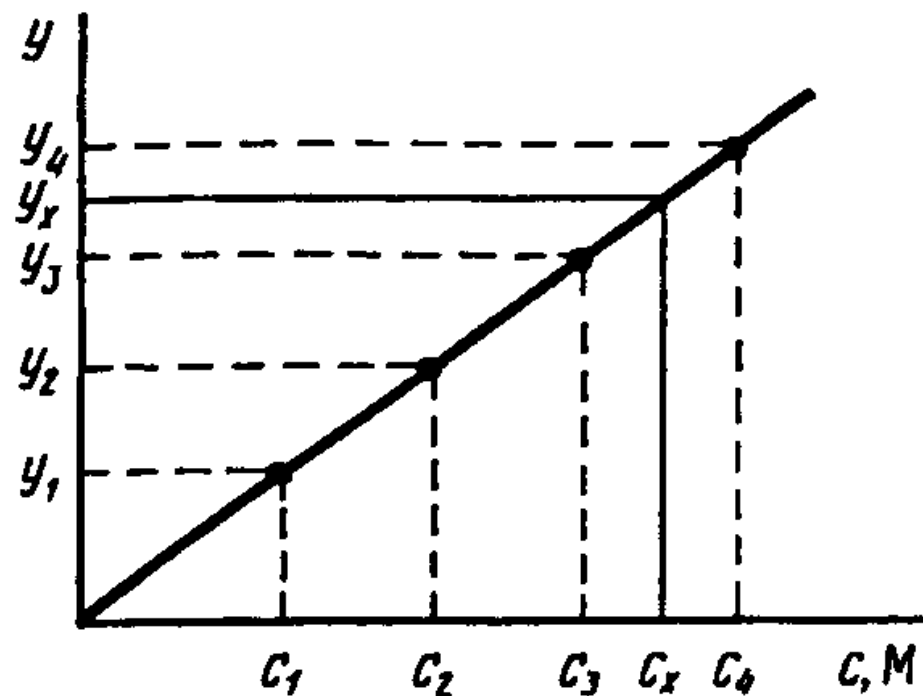
В химическом анализе чаще всего используют *прямолинейные градуировочные графики*, построенные для *определенного диапазона определяемых содержания*, т. е. в области значений, предусмотренных данной методикой.

Во всех методах определения неизвестного содержания компонента используют функциональную зависимость $y = Sx$.

Коэффициент чувствительности S (иногда его называют просто *чувствительность*) *характеризует* отклик аналитического сигнала на содержание компонента.

Коэффициент чувствительности – это значение первой производной градуировочной функции при данном определенном содержании. Для прямолинейных градуировочных графиков – это тангенс угла наклона прямой (см. рис. 3.1):

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{c_2 - c_1} = \frac{y_3 - y_2}{c_3 - c_2} .$$



Чем больше коэффициент чувствительности S , тем меньшие количества компонента можно обнаруживать и определять, получая один и тот же аналитический сигнал. Чем выше S , тем точнее можно измерить величину аналитического сигнала и точнее определить одно и то же количество вещества.

Это справедливо при одной и той же воспроизводимости. Поэтому при разработке нового метода или методики химического анализа для увеличения коэффициента чувствительности используют различные приемы: концентрирование, усовершенствование аппаратуры, создание новых реагентов и т. п.

Во всех рассмотренных способах используют *образцы сравнения* (эталонны), т. е. *образцы, пробы, растворы с точно установленным содержанием компонента*. Методы анализа, использующие образцы сравнения – это ***относительные методы химического анализа***.

Абсолютных методов в аналитической химии немного: гравиметрия, прямая кулонометрия, некоторые варианты радиохимических методов.

Образцы сравнения для относительных методов анализа могут быть приготовлены из химически чистых, устойчивых веществ известного состава (стандартные вещества). В этом случае содержание определяемого компонента вычисляют по химической формуле стандартного вещества.

Возможно приготовление образцов сравнения в отдельной лаборатории, учреждении, отрасли, когда содержание компонента устанавливают разными методами, на разных приборах многие аналитики. Наиболее надежные результаты получают, когда в качестве образцов сравнения используют **стандартные образцы** (СО) – специально приготовленные материалы, состав и свойства которых достоверно установлены и официально аттестованы специальными Государственными метрологическими учреждениями.

При проведении химического анализа обычно не ограничиваются единственным определением, а *проводят несколько параллельных определений* (как правило, 3-5) для одной и той же пробы в одинаковых условиях. Средний результат параллельных определений называют результатом анализа и обозначают через \bar{c} или \bar{x} .

Отклонение результата анализа от истинного содержания определяемого компонента ($C_{\text{ист.}}$, $X_{\text{ист.}}$) называют *погрешностью* (или ошибкой) определения.

Наряду с обнаружением или определением содержания компонента важна оценка *достоверности* полученных результатов, *погрешностей* измерения.

Погрешности химического анализа. Обработка результатов измерений

Основные понятия

Цель всяких аналитических исследований – получение результата, наиболее близкого к истинному содержанию определяемого компонента в пробе. Вместе с тем *независимо от метода определения* (т.е. принципов, положенных в основу анализа), *результат всегда является случайной величиной, значение которой зависит от конкретных условий проведения всех операций, предусмотренных методикой аналитического контроля, и может отличаться от истинного значения определяемого содержания на величину погрешности. Чем меньше эта погрешность, тем выше точность результата.* Прогресс в аналитическом контроле производства неразрывно связан с повышением требований к достоверности его результатов. Желательное объективное суждение о надежно-

сти анализа дает метрология, она предохраняет от недооценки или переоценки качества результатов и тем самым помогает осмысленно интерпретировать данные анализа.

Основные термины метрологии, используемые в аналитической практике.

Метод анализа – краткое определение принципов, положенных в основу методики анализа, например атомно-эмиссионный метод анализа, хроматографический метод анализа и т.п.

Методика анализа – совокупность условий, правил, приемов и последовательности операций анализа, обеспечивающих получение результатов анализа с известными точностными показателями.

Погрешность результата аналитического контроля – отклонение результата аналитического контроля от среднего истинного содержания определяемого компонента в контролируемом материале или веществе.

Правильность – качество анализа (измерений), отражающее близость к нулю систематических погрешностей его результатов. Правильность тем выше, чем меньше систематическая погрешность результата анализа (измерений).

Сходимость – качество анализа (измерений), отражающее близость результатов определения одной и той же величины в одном и том же объекте в одинаковых условиях.

Воспроизводимость – качество анализа (измерений), отражающее близость определения одной и той же величины в одном и том же объекте по одной и той же методике анализа (измерений), но в различных условиях (различные аналитические лаборатории, различные аналитики, различное время).

Точность – качество измерительных процессов, например, аналитического контроля, отражающее близость результатов этих процессов к истинным значениям соответствующих величин. Точность тем выше, чем меньше полная погрешность измерительного процесса.

Предел обнаружения – наименьшее содержание элемента, которое можно обнаружить по данной методике анализа с заданной доверительной вероятностью.

Нижняя граница определяемых содержаний – наименьшее значение определяемого содержания, предусмотренное данной методикой аналитического контроля с погрешностью, не превышающей заданную.

Доверительная вероятность – вероятность того, что измеренное (найденное путем анализа) значение случайной величины, отличается от ее среднего или истинного значения не более чем на заданную величину. Как правило, в аналитическом контроле значение доверительной вероятности равно 0,95 или 0,99.

Стандартное отклонение – показатель воспроизводимости (сходимости) результатов анализа.

Стандартный образец состава – вещество или материал, для которого содержание одного или нескольких компонентов установлено при метрологической аттестации и официально утверждено.

Метрологическая аттестация – установление метрологических характеристик средств измерения, например аналитического контроля, или стандартного образца состава и официальное утверждение установленных характеристик.

Метрологические характеристики – величины, характеризующие интервал определяемых содержаний, точностные показатели определения, значения доверительных границ систематических и случайных погрешностей.

Измерение – это установление значения физической величины опытным путем, при помощи специальных технических средств. Основу измерений составляет сравнение опытным путем данной величины с другой, подобной ей, принятой за единицу.

Прямые измерения – искомое значение величины находят непосредственно из опытных данных (определение массы при помощи весов).

Косвенные измерения – искомое значение величины получают на основании известной зависимости между этой величиной и величинами, подвергаемыми прямым измерениям (определение элементов методами атомно-эмиссионного, рентгеноспектрального и др. методов анализа).

Случайные и систематические погрешности

Каждый результат измерения, в том числе определение химического состава характеризуется **случайной** и **систематической** погрешностью.

Пример. В практикуме спектрофотометрического анализа два студента определяли содержание кремния в одном и том же образце. Объектом анализа являлся *стандартный* образец состава с содержанием кремния 2,5 %. Были получены следующие значения содержания кремния, %:

| | | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|------|
| Первый студент: | 2,15 | 2,20 | 2,10 | 2,12 | 2,18 |
| Второй студент: | 2,50 | 2,60 | 2,62 | 2,45 | 2,48 |

У обоих студентов примерно одинаковый случайный разброс результатов (одинаковая **случайная погрешность**). По сравнению с заданным содержанием кремния в пробе – 2,5 %, результаты первого студента указывают на систематический сдвиг в сторону уменьшения, и потому их можно считать менее правильными.

Случайную погрешность выражают через *среднеквадратичное* или *стандартное отклонение* S (или σ), а также через *относительное стандартное отклонение* S_r , (или σ_r):

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\bar{X} - X_i)^2 / (N-1)}, \quad S_r = S / \bar{X},$$

где \bar{X} – среднее арифметич. значение результатов анализа; X_i – единичное значение результата анализа; N – число параллельных определений.

Случайная погрешность характеризует воспроизводимость (сходимость) анализа. Причинами появления случайных погрешностей являются неконтролируемые, непрерывные изменения всех условий, влияющих на результаты измерения, поэтому результаты измерения одной и той же величины различаются друг от друга на малые числовые значения. Пределы расхождения результатов измерения, а следовательно, и случайные погрешности, зависят от точности прибора, опытности экспериментатора, точности учета влияния внешних условий и т.п.

Случайные погрешности нельзя исключить из результата измерений, но их влияние можно значительно снизить путем обработки результатов. Случайные погрешности имеют вероятностную природу и вычисляются с использованием положений *теории вероятностей* – науки о закономерностях случайных событий, величин и математической статистики, устанавливающей способы применения теории вероятностей для обработки опытных данных.

В процессе измерения случайная величина принимает какое-либо одно значение из их допустимого набора, поэтому для полной характеристики случайной величины необходимо знать не только ее возможные значения, но и как часто, т. е. с какой вероятностью следует ожидать каждое из этих значений. Математическое описание совокупности значений случайной величины с указанием вероятности появления каждого значения называется законом распределения этой величины. На основании опытных данных, как правило, принимают, что распределение совокупности результатов измерений химического состава при содержании

компонентов не менее 10^{-4} - 10^{-3} % соответствует так называемому *закону нормального распределения (закону Гаусса)*.

Распределение случайной величины определяется математическим ожиданием – центром рассеяния значений случайной величины и дисперсией, характеризующей степень рассеяния значений случайной величины вокруг ее математического ожидания.

Сущность используемого в математической статистике ***выборочного метода*** состоит в том, что из полной совокупности значений исследуемой величины, например, всех возможных значений результатов измерений содержания контролируемого компонента в одном и том же объекте (называемой генеральной совокупностью) извлекают часть значений этой величины (например, серию экспериментально полученных результатов измерений), образующих так называемую ***выборку***.

На основании изучения характеристик выборки получают информацию для заключения о характеристиках генеральной совокупности. При выборочном методе в качестве оценки центра рассеивания принимают

среднее арифметическое случайной величины, а степень рассеивания случайной величины характеризуют средним квадратичным отклонением.

Характеристики генеральной совокупности оценивают по выборочным данным с использованием так называемого *доверительного интервала* (μ), который с заданной вероятностью включает значение оцениваемой характеристики. Величина доверительного интервала при заданной доверительной вероятности зависит еще от размера выборки, т.е. от числа проведенных измерений. Границы доверительного интервала выражаются следующим образом:

$$(\bar{X} - t_{\alpha} S / \sqrt{N}) < \mu < (\bar{X} + t_{\alpha} S / \sqrt{N}),$$

где t_{α} – критерий Стьюдента (коэффициент, определяющийся доверительной вероятностью и числом измерений).

Величину $(t_\alpha S/\sqrt{N})$ называют *средним квадратичным отклонением среднего результата измерений* или *случайной погрешностью среднего результата измерений*.

При параллельных измерениях некоторой величины могут быть допущены *промахи* – измерения, содержащие грубую погрешность. Примерами грубых погрешностей могут служить неправильные отсчеты по шкале прибора, проливание части раствора и т. д.

Существует несколько критериев оценки грубых погрешностей, например, критерий 3σ . Результат измерения C_i является промахом, если

$$(C_i - \bar{C}) > 3\sigma,$$

где C_i – результат, в котором предполагается наличие грубой погрешности;

σ – значение среднего квадратичного отклонения, вычисленное для всех полученных результатов, включая C_i .

Результат, содержащий грубую погрешность, при выводе среднего арифметического из серии параллельных определений отбрасывается.

Оценка случайной погрешности измерений, и тем самым воспроизводимости (сходимости) методики измерения, обычно затруднений не представляет. Но контроль правильности измерений анализа представляет нередко сложную проблему. Высокую правильность характеризует близость к нулю систематической погрешности.

При проведении анализа во всех случаях необходимо оценивать его воспроизводимость и правильность (точность), т.к. как без этого определение химического состава фактически не имеет смысла; неизвестно, в какой степени можно доверять полученным данным.

Особенности количественного анализа как измерительного процесса заключаются прежде всего в своеобразии факторов, определяющих наличие и уровень систематических погрешностей.

Все измерения химического состава относятся к *косвенным*, т. к. при использовании любого метода содержание контролируемого компонента оценивают на основании известной функциональной зависимости между концентрацией и определенной физической величиной, подвергаемой прямым измерениям.

В общем виде *процесс химико-аналитических измерений* представляет собой совокупность трех последовательных стадий:

- 1) *пробоотбор и пробоподготовка,*
- 2) *прямое измерение аналитических сигналов* (интенсивность характеристического излучения элемента, оптическая плотность, объем титранта и т.д.),
- 3) *преобразование промежуточных результатов измерений* при помощи известной функциональной зависимости между концентрацией компонента и выходным сигналом измерительной установки и получение значения содержания контролируемого компонента в анализируемой пробе.

Источники систематических погрешностей

На первой стадии это могут быть некорректно отобранная, непредставительная средняя проба, потери определяемого компонента в ходе операций химической обработки исходной пробы и концентрирования. Любой из применяемых методов разделения и концентрирования (осаждение, экстракция, хроматография, электролиз и т.д.) не гарантирует полноты отделения и абсолютной чистоты определяемого компонента.

На второй стадии систематические погрешности возникают вследствие допущенных упрощений при проведении измерений, влияния измерительной аппаратуры на измеряемые свойства объекта, неправильной установки и взаимного расположения средств измерения, являющихся частью единого комплекса, несогласованности их характеристик. Систематические погрешности возникают под влиянием внешних температурных, гравитационных, радиационных и других полей, нестабильности источников питания, а также обусловлены неправильными действиями операторов.

Подавляющее большинство аналитических приборов, используемых на металлургических предприятиях, прежде всего спектрометрических и электрохимических, требуют экспериментального установления аналитической градуировочной функции. Здесь возможны два источника погрешностей:

1) неадекватность стандартных образцов состава, используемых для построения градуировочного графика, и исследуемых образцов (различие общего химического состава, структуры, формы, размеров и т.д. — это приводит к несоответствию градуировочного графика действительной функции преобразования выходного сигнала в концентрацию контролируемого компонента.

2) недостаточная стабильность градуировочной характеристики в пределах рабочих условий эксплуатации средств измерений вследствие воздействия внешних условий окружающей среды и других факторов.

Систематические погрешности представляют собой определенную функцию неслучайных факторов, совокупность которых зависит от особенностей средств измерения, условий их применения, а также индивидуальных качеств наблюдателя. Совершенствование методик аналитического контроля, использование качественных реактивов, прогрессивная технология позволяют на практике устранить систематические погрешности настолько, что при обработке результатов анализа с их наличием зачастую не приходится считаться. Чаще всего применяют следующие **методы оценки систематических погрешностей**, т.е. методы контроля правильности анализа.

Метод добавок – это анализ проб исследуемого вещества с добавками известных количеств определяемого компонента в соответствующей химической и физической форме. Если найденное содержание определяемого элемента в пределах погрешности методики анализа равно количеству этого элемента в добавке, то можно считать, что систематическая

погрешность существенно меньше случайной и анализ выполнен правильно.

Метод кругового анализа – это анализ одного и того же вещества различными методами. Например, если результаты определения какого-то компонента методами атомно-эмиссионного, рентгеноспектрального и полярографического анализа оказываются равнозначными в пределах случайной погрешности анализа, то их можно считать правильными, так как вероятность появления одних и тех же систематических погрешностей при анализе различными методами очень мала.

Метод стандартных образцов состава использует государственные стандартные образцы (ГСО), отраслевые стандартные образцы (ОСО) и стандартные образцы предприятий (СОП). Стандартные образцы считают адекватными анализируемому веществу, если их различие в химическом составе и физических свойствах не приводит к различию аналитических сигналов (результатов прямых измерений) в случаях,

когда содержания определяемого компонента в образце и веществе одинаковы.

Контроль правильности по стандартным образцам является основным при анализе черных и цветных металлов. Вместе с тем нередки ситуации, при которых воспользоваться этим способом контроля правильности не удастся. Это связано с высокой стоимостью стандартных образцов, трудностью изготовления однородного материала, сложностями аттестации стандартных образцов.

В ходе исследовательских разработок, оригинальных анализов, при анализе новой или видоизмененной продукции использовать адекватные образцы удастся лишь в единичных случаях, несколько чаще – неадекватные, а в большинстве случаев придется искать вышеперечисленные компромиссные способы контроля правильности.

Устранить источник систематической погрешности до начала измерений можно путем

- градуировки,
- настройки средства измерения,
- проведения поверки или аттестации используемых приборов и установок,
- термостатирования прибора,
- экранирования от действия электромагнитных полей и т.д.

Наиболее распространенный метод исключения систематических погрешностей после измерения основан на знании систематической погрешности. В этом случае в результат измерения, содержащий погрешность, или в показания прибора вносят поправки, равные этим погрешностям по величине, но с противоположным знаком. В других случаях погрешность исключают путем умножения результата измерения на поправочный множитель, который может быть несколько больше или несколько меньше единицы.

Наряду с представлением о правильности и воспроизводимости большую роль в анализе веществ играют понятия предела обнаружения и предела определения (нижней границы определяемых содержаний).

Предел обнаружения – это характеристика качественного (полуколичественного) анализа, которая *соответствует минимальному содержанию искомого компонента, наличие которого фиксируется в анализируемом веществе данным методом с некоторой доверительной вероятностью*, как правило, 0,95 или 0,99. Это означает, что в 95, соответственно 99, случаях из 100 измеренный сигнал действительно соответствует определенному элементу, а не является ложным.

{Значения заданной доверительной вероятности меньше или больше 0,95 указывают обязательно, а вероятность равную 0,95 допускается не указывать (ГОСТ 25051.1 – 82). Обычно предел обнаружения устанавливают на основании контрольного, или "холостого" опыта, который полностью имитирует процесс анализа реальной пробы. Проводят серию измерений поправки контрольного опыта и вычисляют стандартное отклонение этой величины.

Предел обнаружения Q рассчитывают по формуле:

$$Q = \bar{X} + kS,$$

где \bar{X} – среднее значение поправки контрольного опыта; S – стандартное отклонение этой величины результатов определения этой поправки; k – константа (для достижения вероятности 0,95 выбирают k равное 2, для достижения вероятности 0,99 k должно быть равно 3).}

Обычно предел обнаружения выражают в граммах (*абсолютный предел обнаружения*) или в единицах концентрации (*относительный предел обнаружения*). Важной характеристикой метода (методики) является ***нижняя граница определяемых содержаний***, или предел определения. Это характеристика количественного анализа. Она *соответствует такому минимальному содержанию примеси, которое определяется данным методом с погрешностью, не превышающей заранее заданную.*

Чаще всего максимальная допустимая погрешность при определении очень малых концентраций составляет 33 или 50 %. Для нахождения предела определения применяют несколько способов. Наиболее надежным считают способ нахождения зависимости относительного стандартного отклонения от убывающей концентрации определяемой примеси. Здесь используется то обстоятельство, что для большинства аналитических методов до некоторого уровня содержания относительное стандартное отклонение мало зависит от концентрации, затем по мере снижения концентрации относительное стандартное отклонение начинает возрастать. Когда оно достигнет величин 33 и 50 %, по графику можно определить нижнюю границу определяемой концентрации. Выбор указанных значений обусловлен тем, что при расчете предела обнаружения, как правило, используют константу k , равную 2 или 3. Такой критерий часто называют 2S-, 3S- (или 2σ , 3σ)-критерием.

Если минимальная определяемая концентрация

$$c=2S \text{ и } c'=3S,$$

то $S_r=S/2S$ и $S_r=S/3S$.

Если умножить полученные величины на 100 и перейти к процентам, то получатся ранее упомянутые значения 33 и 50 %. Ограниченное использование этого метода оценки нижней границы определяемых содержаний объясняется тем, что для его реализации необходимо иметь серию образцов с набором известных содержаний примесей. Приготовление такого набора образцов представляет сложную и дорогостоящую научно-техническую задачу.

Более употребительным приемом подобной оценки является использование понятия *гарантированной нижней границы определяемых содержаний*. Нахождение этой величины напоминает оценку предела обнаружения. Отличие состоит в том, что подбирают для анализа вещество, которое является наиболее чистым на время эксперимента. Это вещество многократно анализируют, вычисляют среднее значение определяемой примеси, затем – стандартное отклонение, которое умножают на $k = 2$ (или 3). Достоинствами этого способа являются относительная простота и учет реальной суммарной погрешности анализа. Получаемые

значения оказываются несколько выше истинных пределов определения, однако такой "запас прочности" представляется оправданным, так как реальный анализ всегда связан с каким-то количеством неучтенных факторов. Так же, как и в предыдущем случае, различают абсолютный и относительный предел определения. Его значения могут быть близки к пределу обнаружения, а в отдельных случаях оно отличается значительно (предел определения всегда выше предела обнаружения).

Закон распространения погрешностей

Определение содержания компонентов в аналитическом контроле является примером косвенных измерений, когда искомая величина c определяется по результатам прямых измерений величин X_i :

$$C = f(X_1, X_2, X_3, \dots X_n).$$

Погрешность анализа, таким образом, состоит из нескольких частных погрешностей. Чтобы общая погрешность анализа была минимальной,

следует найти оптимальные условия измерения. Их можно установить по законам распространения погрешностей. При этом должны быть известны формулы, связывающие измеряемые величины и частные погрешности различных стадий процесса измерения. Предполагают, что все величины измерений независимы друг от друга.

Если величины $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ измерены с погрешностью $\Delta X_1, \Delta X_2, \Delta X_3, \dots, \Delta X_n$, то искомая величина C будет иметь погрешность, равную

$$\Delta C = f(\Delta X_1, \Delta X_2, \Delta X_3, \dots, \Delta X_n) - f(X_1 + \Delta X_1, X_2 + \Delta X_2, X_3 + \Delta X_3, \dots, X_n + \Delta X_n)$$

Преобразовав уравнение, общую погрешность приближенно можно выразить в виде:

$$\Delta c = (\partial f / \partial x_1) \Delta x_1 + (\partial f / \partial x_2) \Delta x_2 + \dots + (\partial f / \partial x_n) \Delta x_n, \quad (2.5)$$

где $\partial f / \partial x_i$ – частная производная функции x_i от аргументы ∂x_i . Это значение представляет собой некоторый коэффициент, называемый коэффициентом влияния частной погрешности ΔX_i .

Если измерение $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ сопровождается случайными погрешностями, квадратичные отклонения которых равны соответственно $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$, то общая случайная погрешность согласно теореме о сложении дисперсий определяется по формуле:

$$\sigma_c^2 = (\partial f / \partial x_1)^2 \sigma_{x_1}^2 + (\partial f / \partial x_2)^2 \sigma_{x_2}^2 + \dots + (\partial f / \partial x_n)^2 \sigma_{x_n}^2.$$

Видно, что суммарная погрешность результата увеличивается в результате суммарного действия нескольких содержащих погрешности некоррелированных частных измерений.

В аналитическом контроле при расчете содержания определяемого компонента часто приходится иметь дело с разностью измеряемых величин, например, в гравиметрии при взвешивании, а также с их сложением, делением и умножением. Если рассматривать только две переменные, то для распространения погрешностей существуют следующие основные соотношения:

| Расчетная формула | Общая погрешность | |
|------------------------------------|---|---|
| $c = x_1 + x_2$ $c = x_1 - x_2$ | $\sigma_c^2 = \sigma x_1^2 + \sigma x_2^2.$ | 1 |
| $c = x_1 x_2$ $c = x_1 / x_2$ | | |

Видно, что при суммах или разностях суммируются дисперсии абсолютных погрешностей, а при произведениях или частных дисперсии относительных погрешностей.

Если каждая из измеряемых величин связана с систематической погрешностью θ , то общая систематическая погрешность косвенного измерения согласно *теореме о сложении математических ожиданий* определится по формуле:

$$\theta = \sum_{j=1} (\partial f / \partial x_j) \theta_j.$$

Пример. При гравиметрическом определении никеля были получены следующие результаты измерений:

Тигель с навеской диметилглиоксимата никеля $x = 7,3453$ г

Пустой тигель $x_0 = 7,0875$ г

Масса навески диметилглиоксимата никеля. $y = x - x_0 = 0,2578$ г

Оценить случайную погрешность взвешивания можно путем проведения серии параллельных взвешиваний. Для обоих взвешиваний она одинакова и составляет

$$\sigma_x = 0,002 \text{ г.}$$

Получаем абсолютную погрешность разности

$$\sigma_y = \sigma_x \sqrt{2} \approx 0,003.$$

Это значение ненамного больше, чем погрешность одного взвешивания. Относительная погрешность одного взвешивания составляет

$$\sigma_x/x = 0.00003 \sim 0,003 \%$$

Разность $y = x - x_0$ оказывается связанной с заметно более высокой погрешностью:

$$\sigma_y/y \approx 0,001 (0,1 \%).$$

Несмотря на малую погрешность отдельных взвешиваний, разность можно определить только со сравнительно большой относительной погрешностью 0,1 %.

Порядок обработки результатов измерений

1. Путем введения поправок исключают известные систематические погрешности из результатов измерений.

2. Вычисляют среднее арифметическое исправленных результатов измерений

$$\bar{x} = (1/N) \sum_{i=1}^N x_i, \text{ где } x_i$$

где x_i – результат единичного измерения,

N – общее число результатов измерений.

3. Вычисляют среднее квадратическое отклонение результатов измерений σ_x и среднее квадратическое отклонение среднего арифметического

$$\sigma_{\bar{x}} = \sigma_x / \sqrt{N}.$$

4. Определяют наличие грубых погрешностей и промахов и, если последние обнаружены, соответствующие результаты отбраковывают и повторяют вычисления.

5. Вычисляют доверительные границы случайной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$:

$$\delta = t_{\alpha} \sigma_{\bar{x}} = t_{\alpha} \sigma_x / \sqrt{N}.$$

6. Определяют границы неисклученной систематической погрешности результата измерений. В качестве составляющих неисклученной систематической погрешности рассматриваются погрешности метода, средств измерения и погрешности, вызванные другими источниками. При суммировании составляющих неисклученные систематические погрешности рассматриваются как случайные величины. Если их распределение неизвестно, то принимают равномерное распределение, и тогда

границы неисключенной систематической составляющей погрешности результата при числе составляющих $m > 4$ определяют по формуле:

$$\theta = \bar{K} \sqrt{\sum_{i=1}^m \theta_i^2}$$

где θ_i – границы отдельных составляющих общим числом m ;
 \bar{K} – коэффициент, равный 1,1 при доверительной вероятности $P = 0,95$.

7. Вычисляют доверительные границы погрешности результата. Если выполняется условие $\theta/\sigma_{\bar{x}} < 0,8$, то систематической погрешностью можно пренебречь и определить доверительные границы погрешности результата как доверительные границы случайной погрешности при $p = 0,95$. Если же выполняется условие $\theta/\sigma_{\bar{x}} > 8$, то можно пренебречь случайной погрешностью, тогда

$$\Delta = \theta \text{ при } P = 0,95.$$

Если эти условия не выполняются, то доверительные границы погрешности результата определяют по формуле

$$\Delta = K\sigma_{\Sigma},$$

где коэффициент K находят из выражения

$$K = (\delta + \theta) / (\sigma_{\bar{x}} + \sigma_{\theta}),$$

а среднее квадратичное отклонение общей погрешности результата

$$\sigma_{\Sigma} = \sqrt{\sigma_{\bar{x}}^2 + \sigma_{\theta}^2}$$

находят квадратическим суммированием дисперсии случайной $\sigma_{\bar{x}}^2$ и систематической σ_{θ}^2 погрешности результата, определяемой формулой:

$$D[\theta] = \sigma_{\theta}^2 = (1/3) \sum_{K=1}^{m_1} \theta_{K(\max)}^2 + \sum_{K=1}^{m_2} \sigma_K^2,$$

где m_1 – число равномерно распределяемых; m_2 – число нормально распределенных составляющих.

Границы случайной δ и систематической Θ погрешности, входящие в формулу

$$K = (\delta + \theta) / (\sigma_{\bar{x}} + \sigma_{\theta}),$$

необходимо выбирать при одной и той же доверительной вероятности.

8. Результат измерения записывают в виде

$$\bar{x} \pm \Delta(P),$$

а при отсутствии сведений о виде функции распределения составляющих погрешности и необходимости дальнейшей обработки результатов и анализа погрешностей – в виде

$$\bar{x}, \sigma_{\bar{x}}, N; \theta.$$

Если полученный при измерениях результат в дальнейшем используется для анализа и сопоставления с другими результатами или является промежуточным для нахождения других величин, то необходимо указать отдельно границы систематической погрешности и среднее квадратическое отклонение случайной погрешности:

$$\bar{x}, \theta; P, \sigma_{\bar{x}}.$$