

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

# **КЛАССИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Учебно-методическое пособие для вузов

Составители:  
О.Ф. Стоянова,  
И.В. Шкутина,  
В.Ф. Селеменев

Издательско-полиграфический центр  
Воронежского государственного университета  
2011

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Аналитические характеристики и статические оценки .....	5
Стехиометрические расчеты .....	12
Титриметрический анализ.....	25
Гравиметрический анализ и равновесие осадок-раствор.....	43
Литература .....	48

отличен от нуля. Если сигнал фона можно экспериментально измерить, то его можно вычитать из всех сигналов и представить уравнение градуировки в виде  $y = b_1x$ . Для оценки значимости сигнала фона, рассчитанного математическими методами, следует применить соответствующие статистические тесты.

Тангенс угла наклона градуировочной прямой,  $b_1$ , называют *коэффициентом чувствительности*. В случае искривленной градуировочной функции значения коэффициента чувствительности в разных ее точках различны. При этом обычно используют значение, соответствующее середине диапазона определяемых концентраций.

Среди методов анализа различают абсолютные и относительные. К *абсолютным методам* относят те, в которых концентрацию определяют при помощи фундаментальных физических постоянных, таких, как молярные массы и соотношения стехиометрии в гравиметрии и титриметрии, постоянная Фарадея и законы электролиза в кулонометрии. Абсолютные методы не нуждаются в градуировке (в самом крайнем случае градуировку можно выполнить один раз). В относительных методах параметры градуировочной функции (коэффициент чувствительности и сигнал фона) следует каждый раз заново определять экспериментально. *Методы*, основанные на физических явлениях, как правило, являются *относительными* и требуют градуировки.

Для нахождения неизвестной концентрации по измеренному значению аналитического сигнала  $y_A$  необходимо решить уравнение (1) относительно концентрации  $x_A$ . В результате получим аналитическую функцию:

$$x_A = \frac{y_A - b_0}{b_1} . \quad (1)$$

### Применение метода добавок для учета матричных эффектов

Особым способом градуировки является *метод добавок*. Применение этого метода призвано исключить влияние матрицы на результаты анализа, например, при анализе плазмы крови. В этом случае градуировочную функцию строят не отдельно от образца, используя серию специально приготовленных растворов различной концентрации, а непосредственно добавляют известные количества определяемого компонента к отдельным порциям раствора образца. Из результатов измерения растворов образца без добавок и с различными добавками находят неизвестную концентрацию компонента в образце, как показано на рис. 2.

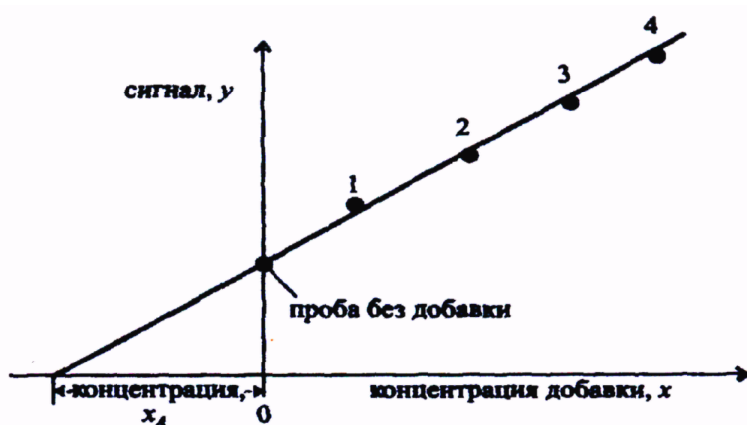


Рис. 2. Градуировка по методу добавок: к пробе добавлены четыре раствора определяемого компонента известной концентрации

Из рис. 2 можно убедиться, что метод позволяет проводить определение и в случае изменения коэффициента чувствительности, обусловленного влиянием матрицы. Однако величина сигнала фона с помощью метода добавок не может быть найдена. При использовании метода добавок она должна быть точно известна.

### Внутренний и внешний стандарт

Для учета влияния различных внешних условий на результаты анализа следует измерять аналитический сигнал по отношению к сигналу некоторого стандарта. Если сигнал компонента, служащего стандартом, измерен отдельно от образца, такой стандарт называют *внешним*. Если же он вносится непосредственно в пробу либо в качестве стандарта используют один из компонентов самой пробы, он называется *внутренним стандартом*.

Метод внутреннего стандарта можно использовать и для проверки методик, если необходимо проконтролировать весь ход анализа от пробоподготовки до обработки результатов. В этом случае внутренний стандарт вносится в исходную пробу до начала выполнения анализа.

### Точность результатов анализа: воспроизводимость и правильность

При выполнении любого аналитического измерения могут возникнуть погрешности двух видов. В одном случае результаты измерений при их повторении случайным образом разбросаны друг относительно друга. Такая погрешность называется *случайной*. Величину случайной погрешности результатов анализа характеризует понятие *воспроизводимость*. В другом случае результаты анализа отклоняются от истинного значения на постоянную величину. Такая погрешность называется *систематической*, ее характеризует понятие *правильность*.

Воспроизводимость результатов анализа можно оценить, выполнив независимую серию повторных измерений (параллельных определений) одной и той же пробы и рассчитав величину стандартного отклонения результатов относительно среднего.

*Среднее значение* обобщенно характеризует результат измерения, т.е. положение точки на некоторой числовой оси (применительно к измерению сигнала это будет ось ординат,  $y$ ). Среднее из  $n$  параллельных определений равно

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i. \quad (2)$$

*Стандартное отклонение*  $s$  есть мера разброса значений измеряемой величины относительно среднего:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}. \quad (3)$$

Стандартное отклонение можно выразить и в относительной форме, разделив его на среднее значение. *Относительное стандартное отклонение*  $s_r$  вычисляется как

$$s_r = \frac{s_y}{\bar{y}}. \quad (4)$$

Его можно выразить и в процентах:  $s_r(\%) = s_r \cdot 100$ .

Все величины (среднее, стандартные отклонения), рассчитанные по формулам (2)–(4), относятся к величине сигнала  $y$ . Для точности в уравнении (3) следовало бы написать  $s_y$ .

Чтобы охарактеризовать воспроизводимость применительно к концентрации  $x$ , надо использовать соответствующую величину  $s_x$ . Ее можно рассчитать, используя градуировочную зависимость:

$$s_x = \frac{s_y}{b_1}. \quad (5)$$

Величину  $s_x$  называют *стандартным отклонением методики*.

Общая погрешность процесса анализа определяется не только погрешностью измерения соответствующим образом подготовленной пробы, но и погрешностями пробоотбора, пробоподготовки и обработки данных. Некоторую погрешность может внести даже процесс считывания результатов со шкалы измерительного прибора или оцифровка измеряемой величины. Для оценки общей погрешности служит закон распространения погрешностей. При наличии несколько суммирующихся независимых друг от друга источников погрешностей следует сложить квадраты стандартных отклонений – *дисперсии* – отдельных составляющих. Для оценки погрешности произведе-