

Министерство образования Российской Федерации
Балтийский государственный технический университет «Военмех»
Кафедра химии

В.Н. Лебедев, А.А. Фатина

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Краткий курс

Учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург

2014

Авторы: *В.Н Лебедев, А.А. Фатина.*

УДК

Аналитическая химия. Краткий курс./Авторы: В.Н Лебедев, А.А. Фатина;
Балт.гос.техн.ун-т. – СПб., 2014.– 61с.

Учебное пособие содержит начальные сведения о дисциплине аналитическая химия. Рассмотрены основные задачи и понятия химического и физико-химического анализа, физико-химические принципы аналитических методов. Пособие составлено с учетом современных государственных стандартов в области количественного химического анализа.

Предназначено для студентов и аспирантов технических специальностей, в особенности связанных с разработками систем управления технологическими процессами, конструкционным материаловедением, контролем и охраной окружающей среды, охраной труда и т.д.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Оглавление	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	5
1.1 Качественный анализ	7
1.2 Количественный анализ.....	9
2. Аналитический метод.....	9
2.1 Классификация методов по количеству анализируемого вещества.....	10
2.2 Концентрации и способы её выражения	11
2.3 Химические и физико-химические методы	12
2.3 Метрологические характеристики аналитического метода.....	13
3. Химические методы количественного анализа.....	20
3.1 Гравиметрический метод анализа.....	20
3.2 Титриметрический метод анализа.....	20
4. Физические и физико - химические (инструментальные) методы анализа..	25
4.1 Оптические методы анализа	26
4.2.1 Спектроскопические методы оптических диапазонов.....	28
4.2.3 Абсорбционные методы анализа.....	30
4.2.5 Основные узлы абсорбционной аппаратуры.....	32
4.3 Электрохимические методы анализа	33
4.3.1 Потенциометрическое титрование	35
4.3.2 Кулонометрические методы.....	37
4.3.3 Кондуктометрические методы.....	38
4.4 Хроматографические методы анализа.....	39
Лабораторные работы по курсу «аналитическая химия»	41

Лабораторная работа №1. «Качественные реакции на катионы и анионы»..	41
Лабораторная работа №2 «Определение концентрации щелочи NaOH титрованием кислотой HCl	45
Лабораторная работа №3. «Определение концентрации вещества методом фотоколориметрии».....	50
Задачи по курсу «Аналитическая химия»	54
Литература	60

ВВЕДЕНИЕ

Химический состав и структура определяют весь спектр свойств конструкционных материалов, в том числе металлов, сплавов, полимеров, пластмасс и композитных материалов.

Понимание принципов определения состава и структуры вещества необходимо будущим инженерам для эффективной профессиональной деятельности.

В ходе производственной и хозяйственно-бытовой деятельности используется сырье, производится целевая продукция, попутная продукция и отходы: газовые выбросы, жидкие стоки и твердые отходы. Все эти объекты нуждаются в химико-аналитическом контроле.

Химический состав объектов окружающей среды, рабочей зоны, используемых материалов в быту и производстве является важнейшим фактором, влияющим на здоровье и качество жизни.

В пособии представлены элементарные знания по аналитической химии, необходимые будущим инженерам. В первой части рассмотрены основные понятия

аналитической химии, качественного и количественного анализа. В второй части рассмотрено понятие аналитического метода его метрологические характеристики. Третья часть посвящена классическим химическим методам анализа. Физико-химические (инструментальные) методы рассмотрены в четвертой части пособия.

В конце пособия приведены лабораторные работы, домашние задания и контрольные вопросы.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аналитическая химия – это раздел химической науки, имеющий целью установление химического состава (элементный анализ) и структуры материальных объектов. Структурный анализ включает в себя

- функциональный анализ ;
- молекулярный анализ;
- фазовый анализ.

Элементный анализ охватывает качественный и количественный химический анализ содержания элементов в исследуемом объекте.

Функциональный анализ– определение функциональных групп (–ОН,–NH₂, –NO₂, –СО, и проч.)

Молекулярный анализ – определение молекулярного состава исследуемого объекта.

Фазовый анализ – определение фазового состава: твердых, жидких, газообразных фаз в данном объекте.

Компоненты объектов, содержание которых необходимо определить называются *аналитом*. Остальные компоненты – *матрицей*.

Различают *качественный и количественный анализ*.

Качественный анализ подразумевает идентификацию веществ, обнаружение элементов в соединениях и химических соединений в смесях.

Количественный анализ – определение относительного количества (концентрации или массы) элементов в соединениях и химических соединений в смесях.

Любое количественное или качественное измерение, которое может произвести химик-аналитик является *аналитическим сигналом (откликом)*. Измерение может быть произведено органолептически (органами чувств) или с помощью приборов. Различают экстенсивный и интенсивный аналитические сигналы.

Экстенсивный сигнал связан с присутствием или отсутствием в пробе аналита. Это может быть характерная окраска образовавшихся соединений или характерное свечение, специфическая форма кристаллов осадка, запах, электрический потенциал и другие признаки присутствия аналита в пробе.

Интенсивный сигнал связан с количественным содержанием аналита. Это может быть интенсивность окраски или свечения, масса выпавшего осадка, объем израсходованного раствора реактива или выделившегося газа, количество израсходованного электричества, то есть характеристики, которые можно измерить количественно.

Например, для химической идентификации часто используют окрашивание пламени газовой горелки или образование соединений, люминесцирующих (светящихся) в растворах. Ниже приведены примеры окрашивания пламени атомами или катионами различных металлов (*табл. 1*)

Таблица 1. Окрашивание пламени соединениями некоторых элементов

Элемент	Цвет пламени	Элемент	Цвет пламени
Литий	Карминово-красный	Индий	Сине-фиолетовый
Натрий	Желтый	Таллий	Изумрудно-зеленый
Калий	Фиолетовый	Свинец	Бледно-синий
Рубидий	Розово-фиолетовый	Мышьяк	Бледно-синий
Цезий	Розово-фиолетовый	Сурьма	Бледно-синий
Кальций	Кирпично-красный	Селен	Бледно-синий
Стронций	Карминово-красный	Теллур	Изумрудно-зеленый
Барий	Желто-зеленый	Медь	Зеленый, голубой
Бор	Зеленый	Молибден	Желто-зеленый

Окрашивание пламени газовой горелки соединениями металлов – экстенсивный сигнал – используется в качественном анализе для открытия катионов металлов, дающих излучение в видимой области спектра. Для количественного измерения содержания необходимо измерить интенсивность свечения.

Если несколько аналитов или компоненты матрицы дают одинаковый аналитический сигнал, то аналиты должны быть предварительно выделены, и при необходимости сконцентрированы. Например, рубидий и цезий дают похожую

розово-фиолетовую окраску пламени; свинец, мышьяк, сурьма, селен бледно синюю окраску пламени.

Для количественного определения состава важно знать точную массу и объем образцов и реагентов. Образец вещества с точно определенной массой называют – *навеской*. С точно определенным объемом – *аликвотой*.

1.1 Качественный анализ

Качественный анализ включает идентификацию веществ, фаз, обнаружение элементов в соединениях и химических соединений в смесях. Качественный анализ может быть самостоятельной целью анализа или первым этапом при количественном анализе объектов неизвестного состава.

Целью качественного анализа является ответ на вопрос:

– Присутствуют ли искомые аналиты в данной пробе, в концентрации выше так называемого порога обнаружения?

В реальных условиях химический состав неизвестного вещества с поиском документации или любой другой информации о составе, месте и времени происхождения объекта исследования. При отсутствии данных необходимо провести предварительные испытания на пожаро-, взрывоопасность и токсичность вещества и др. опасности. Временные затраты и стоимость этих испытаний могут оказаться гораздо больше, чем целевой анализ.

Проба может содержать самые разнообразные компоненты: органические, неорганические, металлы и тд.. Если не поставлена задача на поиск конкретных аналитов, то необходимо проводить общий качественный анализ, который может осуществить только хорошо оснащенная лаборатория (ВНИИМ им. Д.И. Менделеева).

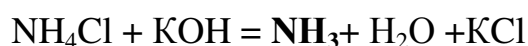
Рассмотрим качественный анализ на примере химического обнаружения катионов и анионов. Эти методы анализа опираются на ионные реакции. Вещества, используемые для обнаружения анионов или катионов называются реактивами или

реагентами обнаружения. Реагенты классифицируются на специфические (характерные), селективные (избирательные) и групповые.

Специфическими или *частными* именуется реагенты и реакции, которые дают аналитический сигнал с единственным аналитом и позволяют открыть его в смеси.

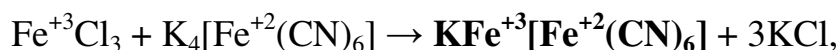
Например, *йод-крахмальная реакция*. При взаимодействии йода с крахмалом образуется комплексное соединение синего цвета.

Специфическим реагентом для обнаружения иона NH_4^+ является щелочь. При нагревании с щелочами исключительно из солей аммония выделяется аммиак NH_3 по реакции:

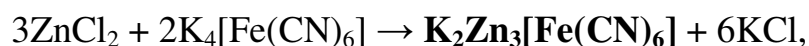


Селективные, или *избирательные*, реагенты дают сходный аналитический сигнал с несколькими ионами. Например, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – желтая кровавая соль, образует окрашенные соединения с ионами Fe^{3+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} .

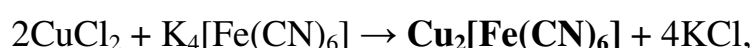
Fe^{3+} : образуется коллоидный синий осадок «берлинской лазури»:



Zn^{2+} : выпадает белый осадок гексацианоферрата(II) цинка-калия:



Cu^{2+} : образуется красно-бурый осадок гексацианоферрата(II) меди(II):



Групповыми являются реагенты, которые позволяют обнаруживать группу сходных ионов (ионы определенной аналитической группы).

Групповым реагентом на ионы Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} являются ионы Ag^+ и Pb^{2+} в виде раствора нитратов в разбавленной азотной кислоте. Ионы серебра образуют с этими анионами осадки, в разбавленной азотной кислоте не растворимые (табл.2). Окрашенные осадки образуются и при взаимодействии с нитратами свинца (табл.3)

Таблица 2. Группа реакций на галогенид-ионы с нитратом серебра

Аналит	Реакция в ионном виде	Аналитический сигнал (цвет осадка)
Cl^- хлорид ион	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$	Белый
Br^- бромид ион	$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$	Светло-желтый
I^- иодид ион	$\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI}$	Желтый
S^{2-} сульфид ион	$2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} = \text{Ag}_2\text{S}$	Черный

Таблица 3. Группа реакций на галогенид-ионы с нитратом свинца

Аналит	Реакция в ионном виде	Аналитический сигнал (цвет осадка)
Cl ⁻ хлорид ион	$Pb^{2+} + Cl^- = PbCl_2$	Белый
Br ⁻ бромид ион	$Pb^{2+} + Br^- = PbBr_2$	Светло-желтый
I ⁻ иодид ион	$Pb^{2+} + I^- = PbI_2$	Желтый (растворяется при нагревании, а при последующем охлаждении образует золотистые кристаллы - "золотой дождь")
S ²⁻ сульфид ион	$Pb^{2+} + S^{2-} = PbS_2$	Черный

С помощью групповых реактивов осуществляется систематический ход анализа, т.е. проводят разделение и обнаружение ионов в определенном порядке.

1.2 Количественный анализ.

Количественный анализ – определение относительного количества (концентрации или массы) аналитов в анализируемой пробе. Под аналитом могут подразумеваться атомы химических элементов, ионы, молекулы и даже группы соединений (напр., степень загрязнения углеводородами, общая минерализация, жесткость воды) и т.п. в анализируемой пробе.

Количественный химический анализ подразделяется на:

- гравиметрический (весовой) анализ
- титриметрический (объемный, вольюметрический) анализ.

Важнейшими характеристиками методов анализа является их чувствительность и точность (табл.4.).

Таблица 4. Метрологические характеристики основных методов химического анализа

Метод	Чувствительность, моль/л	Точность %
Титриметрический	10^{-4}	0,2
Гравиметрический	10^{-5}	0,05

2. АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД.

Совокупность необходимых для анализа химических реагентов, приборов и операций называется *аналитическим методом*.

Основные этапы аналитического метода:

1. Квалифицированный (представительный) отбор и усреднение пробы, при необходимости консервация пробы и доставка в лабораторию;
2. Лабораторная подготовка пробы, включающая:
 - а) взятие навески или отбор аликвоты ;
 - б) вскрытие пробы, т.е. перевод её в удобное для работы состояние. Обычно жидкое или газообразное ;
 - в) разделение и концентрирование ;
3. Получение аналитического сигнала. При необходимости количественного анализа производится количественное измерение.
4. Количественный расчет, учитывающий все этапы отбора пробы и лабораторной пробоподготовки.
5. Составление отчета о проведенном анализе.

Аналитические методы могут быть классифицированы по нескольким признакам:

1. По количеству анализируемого вещества.
 2. По способу проведения анализа – химические или физико-химические методы.
 3. По характерным методам пробоподготовки, разделения, концентрирования.
 4. По целям и месту проведения анализа.
- И т.д.

2.1 Классификация методов по количеству анализируемого вещества

Выбор методов анализа зависит от массы (или объема раствора) анализируемого вещества. В таблице 5 приведена классификация методов в зависимости от размера навески или аликвоты исследуемого вещества.

Таблица 5. Классификация методов анализа по величине навески

Метод анализа	Масса навески, г	Объем, мл
Макроанализ	1-10	10-100

Полумикроанализ	0,05-0,5	1-10
Микроанализ	10^{-3} - 10^{-6}	10^{-1} - 10^{-4}
Ультрамикрометод	10^{-6} - 10^{-9}	10^{-4} - 10^{-6}
Субмикроанализ	10^{-9} - 10^{-12}	10^{-7} - 10^{-10}

2.2 Концентрации и способы её выражения

Результаты количественного химического анализа выражают не только в виде абсолютной массы или количества вещества, но в виде относительных или удельных величин – концентраций.

Концентрации являются важнейшими метрологическими характеристиками реагентов химического анализа.

Количественный состав раствора чаще всего выражается с помощью понятия «концентрации», под которым понимается содержание растворенного вещества (в определенных единицах) в единице массы или объема раствора. Чаще всего для выражения состава используют следующие концентрации: массовая доля, молярная (молярность) и мольная доля.

Массовая доля – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора. Для бинарного раствора (т.е. состоящего из растворителя и одного растворенного вещества):

$$\omega_{\text{р.в.}} = \frac{m_{\text{р.в.}}}{m_{\text{р.в.}} + m_{\text{р-ля.}}} = \frac{m_{\text{р.в.}}}{m_{\text{р-ра.}}}$$

где $\omega_{\text{р.в.}}$ – массовая доля растворенного вещества ; $m_{\text{р.в.}}$ – масса растворенного вещества, г; $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, г; $m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора, г. Массовую долю выражают в долях единицы или в процентах (например: $\omega = 0,01$ или $\omega = 1\%$). Что соответствует числу граммов растворенного вещества на 100 граммов .

Молярная концентрация (молярность) показывает число молей растворенного вещества, содержащегося в 1 литре раствора:

$C_{\text{р.в.}} = \nu_{\text{р.в.}} / V_{\text{р-ра}}$, где $C_{\text{р.в.}}$ – молярная концентрация растворенного вещества, моль/л; $\nu_{\text{р.в.}}$ – количество растворенного вещества, моль; $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л.

Молярная концентрация выражается в моль/л. Эта размерность иногда обозначается M , например: $2M \text{ NaOH}$.

В условиях задач могут встретиться и другие способы выражения концентраций:

Объёмная доля (φ) – отношение объёма растворённого вещества к объёму раствора. Объёмная доля измеряется в долях единицы или в процентах.

Молярная доля – безразмерная величина, равная отношению числа молей растворённого вещества к общему числу молей веществ в растворе.

Моляльность – число молей растворённого вещества в 1000 г растворителя. Измеряется в молях на килограмм.

Нормальность – число эквивалентов растворённого вещества в одном литре раствора. Нормальность выражают в моль-экв/л. Часто концентрацию таких растворов выражают как N или N . Например, раствор, содержащий 0,1 моль-экв./л называют децинормальным и записывают как $0,1N$ или $0,1N$.

2.3 Химические и физико-химические методы

Химические методы используют специфические для аналитов аналитические реакции для качественного анализа и количества использованных реагентов для количественного анализа.

Аналитическая реакция должна быть селективной, быстрой и протекать количественно.

Если в качестве интенсивного сигнала используется масса образовавшегося осадка, то метод называется весовым, если количественной характеристикой является объём раствора израсходованного реактива или выделившегося газа – волюметрическим (объемометрическим).

Особенностью химических методов является то, что для контроля протекания реакции используются органолептические методы и требуется много ручных операций.

Физические и физико-химические методы используют различные аналитические признаки, фиксируемые физическими приборами и инструментами, их еще называют инструментальными.

Если используются оптические признаки – способность поглощать или излучать свет, вращать плоскость поляризации света, преломлять свет и т.д., то метод называется оптическим. Если электрические свойства – напряжения, сопротивления, сила тока, израсходованный заряд и т.д., то метод электрохимический. Могут быть использованы и другие физические признаки.

В физических и физико-химических методах аналитический сигнал преобразуется в удобный электрический сигнал и поэтому данные методы поддаются автоматизации.

Дополнительно физико-химические методы можно подразделять по особенностям пробоподготовки, разделения, концентрирования.

По целям и месту проведения анализа можно классифицировать методы на лабораторные, промышленные, экологические, полевые методы и так далее.

2.3 Метрологические характеристики аналитического метода.

Любое измерение невозможно провести с абсолютной точностью, всегда при измерении возникают ошибки, или как принято в метрологии называть, погрешности.

Если истинное значение обозначить как μ , а результат отдельного измерения как x_i то погрешностью называется разность $\Delta x_i = \mu - x_i$. Погрешности могут быть вызваны случайными, непредсказуемыми событиями, в этом случае они называются **случайными погрешностями**. Если погрешности вызваны некоторыми постоянными или закономерно изменяющимися событиями, то такие погрешности называются **систематическими погрешностями**. Отношение погрешности к истинному значению величины называется относительной погрешностью, обычно ее выражают в процентах $100 \cdot \Delta x_i / \mu, \%$.

Погрешности могут быть вызваны объективными причинами, не зависящими от человека. Это приборные погрешности, связанные с ограниченной точностью

приборов, и погрешности метода, связанные со свойствами анализируемого объекта, химических препаратов и физико-химических процессов, в том числе протекающих в окружающей среде.

Погрешности, связанные с людьми, называются субъективными. Они могут быть связаны с низкой квалификацией аналитика, но могут быть и погрешности предубеждения, которые иногда проявляются и у высококвалифицированных аналитиков.

Правильность метода характеризует уровень систематических ошибок. **Сходимость метода** характеризует уровень случайных ошибок при постоянных условиях, то есть в одной серии измерений в короткий промежуток времени при одинаковых погодных условиях одни и тем же аналитиком на одних и тех же приборах. **Воспроизводимость метода** тоже характеризует уровень случайных ошибок, но при различных условиях.

Точность метода характеризует общий уровень систематических и случайных ошибок.

При разработке метода в первую очередь необходимо выявить и исключить систематические погрешности, а затем минимизировать случайные погрешности.

Для этого необходимо провести серии опытов с образцами, концентрация аналитов в которых известна и провести калибровку метода, например методом калибровочного графика (градуировочной зависимости).

Холостой опыт, это опыт с образцом, в котором искомый аналит заведомо отсутствует. Если такого образца нет, проводят фоновый опыт с образцом, в котором аналит содержится на уровне концентрации условно чистой окружающей среды.

Образцы с метрологически известной концентрацией называются **эталоны**. Эталоны должны быть снабжены метрологическим паспортом, в котором записана истинная концентрация аналита μ , принимаемая в качестве опорного значения и погрешность эталона $\Delta\mu$. Эталоны изготавливаются либо метрологическими организациями, например ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, или сертифицированными химиками в аналитических лабораториях.

Результаты серий экспериментов подвергают статистической обработке по ниже приведенным правилам, с использованием методов математической статистики.

Зависимость вероятности появления результата измерения от величины погрешности называется **функцией распределения**.

Генеральной совокупностью называют набор результатов измерений в 1000 и более значений. Средний результат генеральной совокупности называют **генеральным средним, или математическим ожиданием** и принимают его за истинное значение величины $\mu = (1/n)\sum x_i$, где $n > 1000$, а $\sum x_i$ – это сумма всех результатов. Генеральная совокупность позволяет достоверно построить функцию распределения. Вокруг генерального среднего выбирают доверительный интервал. Результаты, попавшие в этот доверительный интервал, называются **попаданием** (рис.1), им доверяют, результаты с очень большими погрешностями, не попавшие в доверительный интервал, называются **промахами** (рис.1), этим результатам не доверяют. Доверительному интервалу соответствует **доверительная вероятность** β , с которой результат попадает в доверительный интервал. **Уровень значимости** α есть вероятность, с которой результат не попадет в доверительный интервал $\alpha = 1 - \beta$.

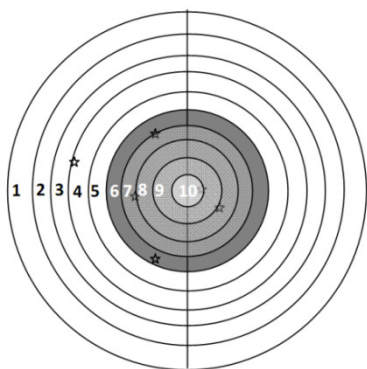


Рисунок 1. Попадания и промахи: попадания в темной области – доверительном интервале, промахи в белой области

Если результаты измерений содержат чисто случайные ошибки, то функция распределения подчиняется нормальному распределению или уравнению Гаусса (рис.2):

$$y = \psi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

В этой формуле $\psi(x)$ – плотность вероятности, x – значение случайной величины, μ – истинное значение случайной величины или генеральное среднее, σ^2 – генеральная дисперсия случайной величины, σ – генеральное стандартное отклонение. Величины μ и σ называются главными параметрами распределения. При большом количестве измерений, более десяти тысяч, обычно используют доверительный интервал $\mu \pm \sigma$, в котором соответствует доверительная вероятность $\beta=68,3\%$, в других случаях используют доверительный интервал $\mu \pm 2\sigma$, $\beta=95\%$ и $\mu \pm 3\sigma$, $\beta=99,7\%$.

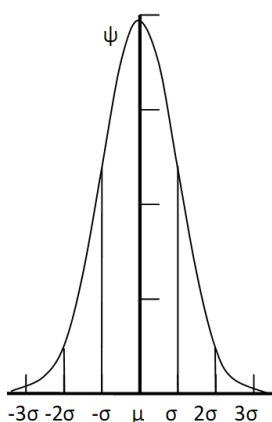


Рисунок 2. Нормальное распределение Гаусса

При доверительном интервале $\mu \pm 3\sigma$ из 1000 результатов промахов будет всего 3, поэтому более широкий доверительный интервал брать незачем.

Применение генеральной совокупности требует очень большого числа измерений, что не всегда технически возможно. В таких случаях исследуют меньший набор экспериментальных данных.

Набор значений результатов меньше 1000 называют **выборкой** (рис.3). Распределение выборки может хорошо совпадать с распределением генеральной совокупности, такие выборки называются **представительными**, а может и не совпадать, такие выборки называются **непредставительными**. Непредставительные выборки могут быть смещенными, ассиметричными, уширенными и т.д. Простейший способ получения представительной выборки является чисто случайный отбор результатов. При этом характеристики выборки все равно не будут полностью совпадать с характеристиками генеральной совокупности.

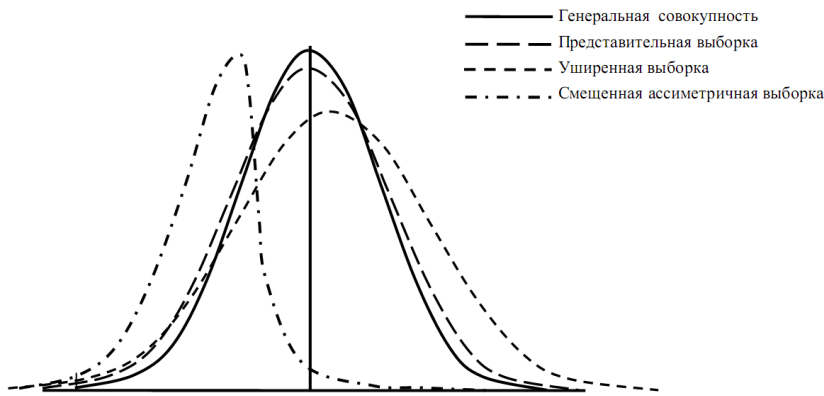


Рисунок 3. Генеральная совокупность и различные виды выборок

Главной характеристикой выборки является **выборочное среднее** $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$. Так как выборочное среднее не совпадает генеральным средним $\bar{x} \neq \mu$, а является свойством конкретной выборки, то есть зависимой величиной, то вводится понятие числа степеней свободы выборки $f=n-1$, то есть число независимых величин. Другие главные характеристики выборки **выборочная дисперсия** $s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2 = \frac{1}{f} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2$ и выборочное стандартное отклонение или среднеквадратичное отклонение $s = \sqrt{s^2}$. Для оценки воспроизводимости метода проводят несколько одинаковых серий опытов. Если метод воспроизводим, то средние значения каждой серии образуют свою выборку средних значений \bar{x}_i с дисперсией средних $s_{\bar{x}}^2$, причем дисперсия средних меньше дисперсии исходных выборок $s_{\bar{x}}^2 < s^2$. Дисперсию средних можно оценить по данным одной выборки $s_{\bar{x}}^2 = \frac{1}{(n-1)n} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2$. Выборочное стандартное отклонение средних при этом $s_{\bar{x}} = \sqrt{s_{\bar{x}}^2}$

Если из данных нормальной распределенной представительной выборки от 30 до 100 измерений исключить промахи, выходящие за доверительный интервал $\bar{x} \pm 3s$, то полагают, что можно считать, что характеристики генеральной совокупности и выборки после отбраковки промахов совпадают, т.е. $\bar{x} = \mu, a s = \sigma$. Такую выборку в 30...100 измерений, из которой выброшены промахи, называют **генерализованной выборкой**.

Для малых выборок размером от 3 до 16 измерений используют статистическое *распределение Стьюдента*, которое учитывает более высокую вероятность появления в малых выборках промахов. Основное отличие от нормального распределения состоит в том, что в формулу расчета доверительного интервала входит коэффициент или квантиль Стьюдента $t(n-1, \beta)$ или $t(f, \beta)$. Примеры значений $t(f, \beta)$ приведены в *табл.5*. Доверительный интервал рассчитывается по формуле $\bar{x} \pm t(n-1, \beta)s / \sqrt{n}$ или, что тоже самое, $\bar{x} \pm t(f, \beta)s_{\bar{x}}$. Здесь n – число измерений, f – число степеней свободы выборки, β – доверительная вероятность, s – стандартное выборочное отклонение, $s_{\bar{x}}$ – стандартное отклонение средних, $t(n-1, \beta)s / \sqrt{n} = \bar{x} \pm t(f, \beta)s_{\bar{x}}$ – стандартное отклонение выборки. Наиболее часто используют величины доверительной вероятности β 0,95 и 0,99, реже 0,90. Результаты вне доверительного коридора считаются промахами и удаляются из выборки.

Таблица 5. Коэффициенты Стьюдента $t(f, \beta)$ при доверительной вероятности β и числе степеней свободы f .

β	Число степеней свободы f														
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
0,90	2,92	2,35	2,13	2,01	1,94	1,89	1,86	1,83	1,81	1,80	1,78	1,77	1,76	1,75	1,75
0,95	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26	2,23	2,20	2,18	2,16	2,14	2,13	2,12
0,99	9,92	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,17	3,11	3,05	3,01	2,98	2,95	2,92

После проведения серии анализов холостой пробы с отсутствующим аналитом C_0 и эталонных проб с серией концентраций в интересующем диапазоне $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, \dots, C_n$ получают серии аналитических откликов метода Y_0 (не обязательно равный 0) и $Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5, \dots, Y_n$, рассчитывают для каждой серии среднее значение и стандартное отклонение после чего строят градуировочную характеристику иначе называемую калибровочной кривой. На график калибровочной кривой наносят средние значения отклика для каждой концентрации, включая холостую пробу, и их стандартные отклонения. На *рис.4* приведен типичный вид градуировочной характеристики. Для простоты положим что стандартное отклонение s во всех измерениях одинаково. Точка с концентрацией аналита 0 соответствует холостой пробе. На графике отмечены особые точки A, B, C, D и F . От точки A через точку B до точки C калибровочная кривая нарастает нелинейно, участок с точками C, D, F близок к линейному, за точкой F наблюдается насыщения аналитического отклика.

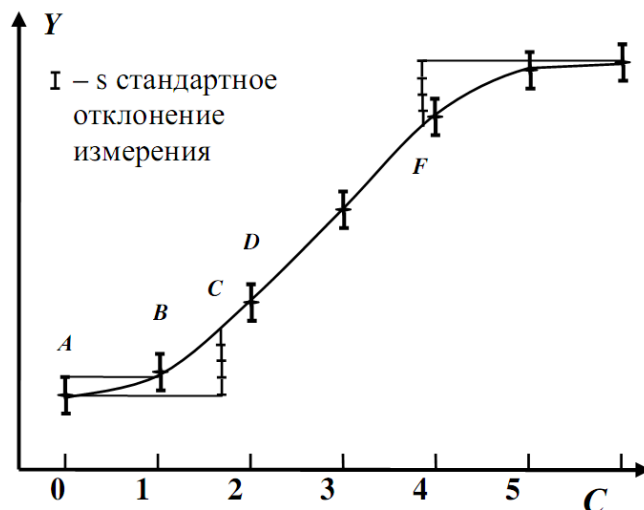


Рисунок 4. Типовая градуировочная характеристика

Пределом обнаружения аналита называют наименьшее содержание аналита, которое может быть обнаружено данным методом с заданной доверительной вероятностью β . В точке *B* разность между аналитическим откликом холостого опыта и пробы составляет одно стандартное отклонение s , что соответствует доверительной вероятности $\beta=68,3\%$, в точке *C* разность уже $4s$ и $\beta=99\%$. Произвести количественный расчет между точками *B* и *C* с удовлетворительной точностью невозможно.

Предел определения или **нижний концентрационный предел измерения** это наименьшее содержание аналита, которое может быть вычислено с заданной погрешностью. Этот предел соответствует точке *D* на линейном участке.

Верхний концентрационный предел измерения содержания аналита это максимальное содержание аналита, которое может быть вычислено с заданной погрешностью, который соответствует точке *F* на линейном участке.

Разность между верхним и нижним пределами измерения называется **диапазоном определяемого содержания**.

Градуировочная характеристика позволяет получить концентрацию аналита в исследуемом образце по отклику метода в пределах диапазона определяемого содержания.

Определения других характеристик аналитических методов приведены в ГОСТ Р 52361 – 2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения.

3. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

3.1 Гравиметрический метод анализа.

Гравиметрический анализ основан на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделенных в виде соединений точно известного постоянного состава.

Гравиметрия – это абсолютный, т.е. безэталоный метод.

Основные этапы гравиметрического метода:

1. Отбор и усреднение пробы
2. Взятие навески или отбор аликвоты
3. Растворение пробы
4. Осаждение соединения, содержащего определяемое вещество
5. Фильтрование и промывание осадка
6. Высушивание осадка и прокаливание до постоянного веса
7. Взвешивание
8. Вычисление результатов определения

Точность гравиметрического метода составляет 0,1 – 0,2%.

3.2 Титриметрический метод анализа.

3.2.1 Основные понятия и определения

Титриметрический анализ основан на точном измерении объемов веществ, вступающих в химическую реакцию.

Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям:

- быть строго стехиометричной,
- быстро протекать,
- протекать количественно, т.е. константа равновесия должна быть высокой,
- должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности.

Для титриметрии используют реакции нейтрализации, окислительно-восстановительные реакции, комплексометрические и осадительные реакции.

В этом методе используют растворы реактивов точно известной концентрации – **титранты**. **Титр** – это точное количество вещества. **Титрование** – это процесс постепенного прибавления титранта к раствору аналита для определения титра.

В точке эквивалентности количество добавленного титранта стехиометрически соответствует количеству содержащегося аналита.

Аналитическим сигналом достижения точки эквивалентности является изменение цвета индикатора или скачок физико-химических свойств пробы. Метод отличается быстротой и точностью полученных результатов.

3.2.2 Растворы, применяемые в титриметрии

Для титриметрического определения необходимо, чтобы раствор титранта был стандартизирован. Под стандартизацией раствора титранта понимают установление его точной концентрации с относительной погрешностью, обычно не превышающей 0,1%. Титрант с известной концентрацией называют *стандартным раствором*. По способу приготовления различают *первичные и вторичные* стандартные растворы.

Первичный стандартный раствор готовят растворением точного количества чистого химического вещества известного стехиометрического состава в определенном объеме растворителя. Вторичный стандартный раствор получают следующим образом: готовят раствор с концентрацией, близкой к желаемой, и определяют (стандартизируют) его концентрацию титрованием по подходящему первичному стандартному раствору.

Для приготовления многих стандартных растворов можно воспользоваться *фиксаналами*. Фиксанал представляет собой ампулу, в которой запаяно точно известное количество стандартного вещества или раствора. Чтобы получить раствор известной концентрации, нужно разбить ампулу над специальной воронкой с пробивным устройством, перенести содержимое ампулы в мерную колбу подходящего объема и разбавить его водой до метки.

3.2.3 Кислотно-основное титрование

Метод кислотно-основного титрования применяется для определения концентраций кислот и оснований. Метод основывается на реакции нейтрализации:



В зависимости от природы аналита титрантами выступают растворы кислот: серной или соляной; и растворы щелочей: гидроксиды натрия или калия.

Аналитическим сигналом при визуальном методе кислотно-основного титрования служит изменение цвета индикатора, добавленного к раствору аналита. В *табл. 7* приведены некоторые кислотно-основные индикаторы, их окраска и значения водородного показателя – pH , при которых происходит изменение цвета. Величина pH , при котором изменение окраски индикатора наиболее отчетливо, называется показателем титрования – pT .

Что бы обеспечить точные результаты определения, значение pT индикатора должно быть максимально приближено к величине pH в точке эквивалентности системы аналит-титрант. Поэтому подбору индикаторов при визуальных методах анализа уделяется особое значение.

Таблица 7. Кислотно-основные индикаторы и их свойства

Индикатор	Окраска щелочной формы	Окраска кислой формы	Интервал pH перехода окраски	pT индикатора
Метиловый оранжевый	красная	желтая	3,1 – 4,4	4
Метиловый красный	красная	желтая	4,2 – 6,3	5
Фенолфталеин	бесцветная	малиновая	8,2 – 10,0	9
Лакмус	красная	синяя	5,0 – 8,0	7
Лакмонд	красная	синяя	4,0 – 6,4	5
Бромтимоловый синий	желтая	синяя	6,0 – 7,6	7

\

Выбор индикатора осуществляют оценивая величину pH в точке эквивалентности, например, по кривым титрования. Кривая кислотно-основного титрования представляет собой графическое отображение изменения pH раствора аналита в процессе титрования. Кривая строится в координатах $pH - V_T$, где V_T – объем титранта.

Титрование сильной кислоты сильным основанием

На *рис.5* представлена расчетная кривая титрования 0,1 М раствора соляной кислоты (HCl) 0,1 М раствором едкого натра (NaOH). В отсутствии титранта $pH = 0$.

По мере добавления щелочи концентрация ионов водорода уменьшается за счет реакции:

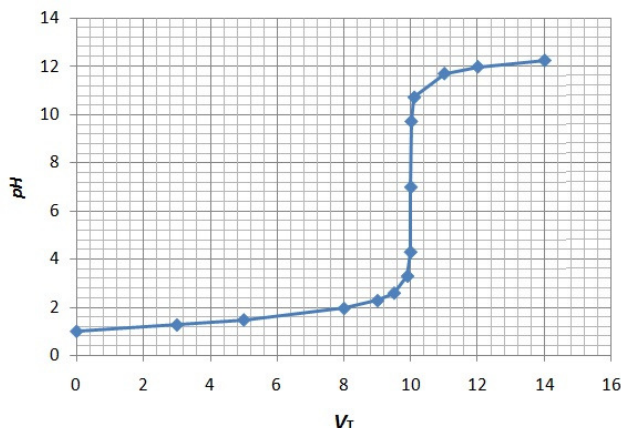
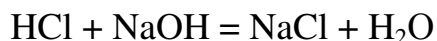


Рисунок 5. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

В точке эквивалентности $pH = 7$. Это точка конца титрования. При дальнейшем добавлении титранта раствор становится щелочным. В интервале от 4,3 до 9,7 значение водородного показателя резко возрастает. Этим значениям pH соответствуют интервалы перехода окраски многих индикаторов, в том числе метилового оранжевого, лакмуса, фенолфталеина.

Резкий скачок водородного показателя приводит к резкому изменению окраски индикатора. Величина скачка pH на кривой уменьшается при разбавлении растворов и увеличении температуры. При разбавлении раствора HCl до $0,01M$ применение метилового оранжевого оказывается не пригодным.

Титрование сильного основания сильной кислотой

При титровании сильной кислотой сильного основания кривая является зеркальным отображением графика на *рис. 5*.

Использование метилового оранжевого в данном не желательно, т.к. переход из красной окраски в желтую визуально плохо улавливается. Предпочтение отдается фенолфталеину. Переход из бесцветного в фиолетовый заметен хорошо. И область начала скачка титрования совпадает с интервалом перехода индикатора.

Титрование слабой кислоты сильным основанием

На *рис.6* изображена расчетная кривая титрования $0,1 M$ уксусной кислоты CH_3COOH (константа диссоциации $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$) раствором $0,1 M$ NaOH . В отличие

от сильной уксусная кислота диссоциирует не полностью. До начала титрования \approx 2,9. При добавлении титранта происходит образование ацетата натрия по реакции:

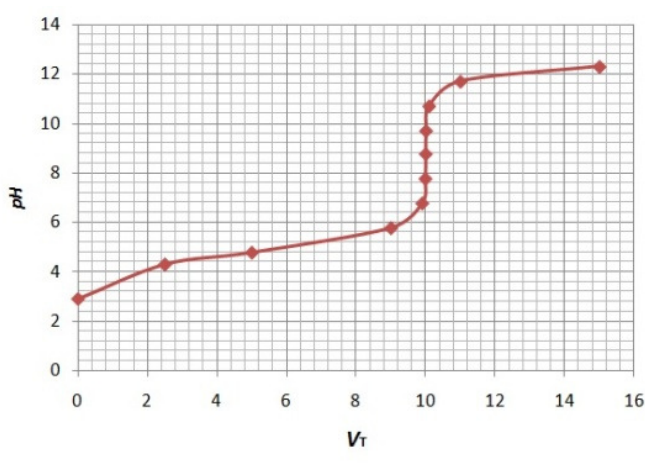
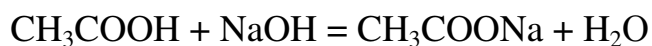


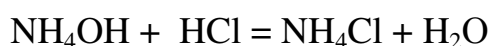
Рисунок 6. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием

Образовавшийся ацетат натрия гидролизует, поставляя в раствор гидроксо-ионы. Тем самым смещая точку в которой число эквивалентов уксусной кислоты совпадает числом эквивалентов NaOH (точку эквивалентности) в область щелочных значений pH . Область скачка титрования для слабой кислоты оказывается более узкой, чем для сильной кислоты той же концентрации.

Для данного типа титрования пригодными индикаторами оказываются бромтимоловый синий, фенолфталеин и прочие, для которых интервал перехода pH попадает в нейтральную или слабощелочную область.

Титрование слабого основания сильной кислотой

При титровании слабого основания (NH_4OH) сильной кислотой (HCl) начало кривой титрования находится в значении $pH \approx 11,1$ (рис.7); в реакции нейтрализации образуется хлорид аммония:



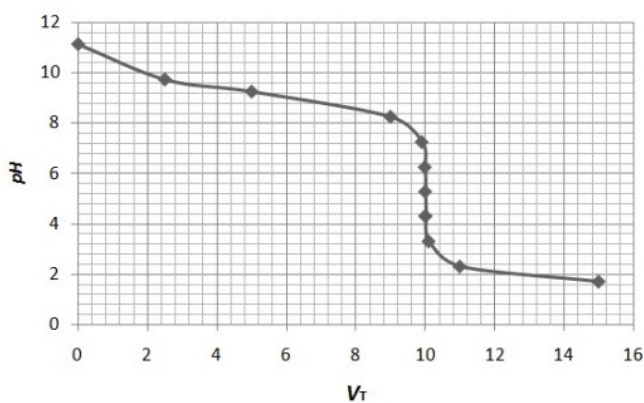


Рисунок 7. Кривая титрования слабого основания сильной кислотой

Хлорид аммония гидролизуеться с образованием ионов H^+ , следовательно, скачок на кривой титрования и точка эквивалентности находятся в кислой области. При концентрациях гидроксида аммония и соляной кислоты – $0,1M$ скачок находится в интервале pH 6,2 – 4,3. и существенно уже скачка на кривой титрования сильного основания сильной кислотой.

Для данного типа титрования, подходят те индикаторы, для которых показатель титрования pT находится в слабокислотной области, например, метиловый оранжевый.

4. ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ (ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

Отличительной особенностью физико-химических методов анализа является то, что аналитический сигнал регистрируется с помощью физических приборов, а не органами чувств человека. Аналитический сигнал преобразуется в удобную для обработки форму, обычно в электрический ток. Процесс анализа, поэтому, поддается автоматизации.

Если любой химический метод удастся автоматизировать – он становится физико-химическим. Физико-химические методы можно подразделить на:

- оптические,
- электрохимические,
- хроматографические,

- радиометрические,
- термические и многие другие.

Зачастую используются комбинированные способы анализа, включающие применение нескольких последовательных или параллельных методов.

4.1 Оптические методы анализа

Оптические методы анализа это группа методов основанных на явлениях испускания или взаимодействия электромагнитного излучения веществом. Электромагнитное излучение обладает свойством корпускулярно-волнового дуализма, то есть сочетает в себе одновременно свойства электромагнитной волны и псевдочастицы – кванта.

Характеристиками волны электромагнитного излучения являются длина волны в вакууме λ измеряемая в м, см, мм, нм и т.д., частота колебаний, равная скорости света в вакууме деленной на длину волны $\nu=c/\lambda$ (Гц), а также так называемая спектроскопическая частота или волновое число, равная обратной длине волны $\nu'=1/\lambda$, обычно измеряемая в обратных сантиметрах см^{-1} . Визуально наблюдают видимый диапазон длин волн (*VIS*, ВИД), более короткие волны называются ультрафиолетовые (*UV*, УФ), еще более короткие называются рентгеновскими и γ -волнами. Волны длиннее видимых называются инфракрасными (*IR*, ИК) и радиоволновыми. В *табл.6* приведена классификация электромагнитного излучения в зависимости от длин волн и волновых чисел.

Таблица 6. Классификация электромагнитного излучения по диапазонам длин волн и волновых чисел (ИК – инфракрасная область, УФ – Ультрафиолетовая область)

Название диапазона	Диапазон длин волн λ , см	Волновые числа ν' , см^{-1}
Радиоволновый		
Микроволновый	$10 \cdot 10^{-1}$	$10^{-1} - 10$
ИК дальний	$10^{-1} - 5 \cdot 10^{-3}$	10-200
ИК средний	$5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$	200-5000
ИК ближний	$2 \cdot 10^{-4} - 0,76 \cdot 10^{-4}$	5000-13000
Видимый	$0,76 \cdot 10^{-4} - 0,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4$
УФ ближний	$0,4 \cdot 10^{-4} - 0,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4$
УФ дальний	$0,2 \cdot 10^{-4} - 10^{-6}$	$5 \cdot 10^4 - 10^6$
Рентгеновское и γ -излучение		

Характеристикой кванта электромагнитного излучения является энергия равная произведению постоянной планка h на частоту волны ν , $E = h\nu$.

На *рис.8* приведены явления сопровождающие взаимодействие электромагнитного излучения и вещества в диапазонах УФ, ВИД, ИК.

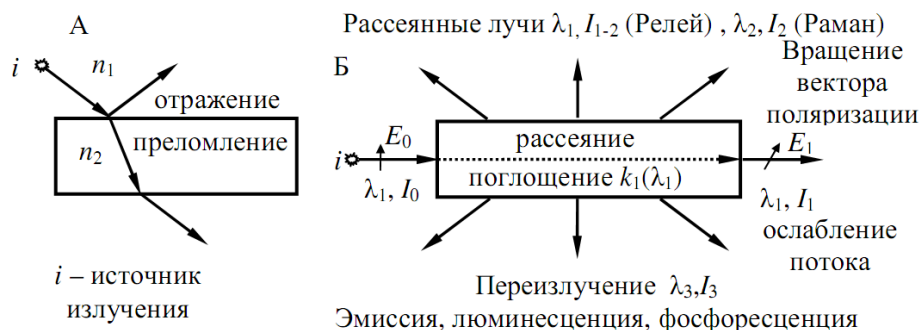


Рисунок 8. Явления, сопровождающие взаимодействие электромагнитного излучения и вещества в диапазонах УФ, ВИД, ИК.

Ряд явлений описываются с помощью волновых свойств электромагнитного излучения, другие с помощью корпускулярных свойств.

При падении электромагнитного излучения от источника i в среде с коэффициентом преломления n_1 на объект с коэффициентом преломления n_2 происходит преломление и отражение - типичные проявления волновых свойств (А). Изменение частоты ν не происходит.

Кроме этого при прохождении луча от источника i с длиной волны λ_1 и начальной интенсивностью I_0 через объект могут происходить процессы рассеяния, поглощения и переизлучения (Б), за счет чего прошедший через объект луч ослабляется до интенсивности I_1 при неизменной длине волны λ_1 .

Рассеяние света может быть так называемым упругим или Рэлеевским, без изменения длины волны λ_1 , с интенсивностью I_{1-2} . Оно связано с явлениями многократного отражения и преломления внутри объекта, особенно если он мутный. Упругое рассеяние связано с волновыми свойствами излучения, как и вращение вектора электрической поляризации E .

Неупругое рассеяние, называемое так же Рамановским, с изменением длины волны λ_2 и интенсивностью I_2 с связано с квантовыми свойствами лучей при взаимодействии колебаниями атомов в молекулах.

Поглощение с коэффициентом поглощения $k_1(\lambda_1)$, переизлучение света в виде атомной эмиссии, молекулярных люминесценции и фосфоресценции тоже результат квантовых свойств электромагнитного излучения. Фосфоресценция это процесс длительного высвечивания – от секунд до часов. Люминесценция или флуоресценция – процесс быстрого высвечивания за время порядка наносекунд.

Все перечисленные явления могут быть использованы для целей химического анализа.

4.2.1 Спектроскопические методы оптических диапазонов

Оптическим спектром называется зависимость свойств объекта или излучения от длины λ или волнового числа $\nu'=1/\lambda$. Соответственно могут быть спектры поглощения, показывающие зависимость коэффициента поглощения от длины $k(\lambda)=f(\lambda)$, рефрактометрические спектры описывающие зависимость коэффициента преломления $n(\lambda)=f(\lambda)$, спектры излучения, описывающие интенсивность излучения $I(\lambda)=f(\lambda)$ – эмиссионные, люминесцентные, фосфоресцентные и т.д.

На изучении данных спектров разработаны следующие методы:

Абсорбционные: атомно-абсорбционный метод, основанный на оптическом поглощении атомов и ионов; молекулярный абсорбционный спектральный (спектрофотометрия, фотоэлектроколориметрия) на поглощении молекул.

Эмиссионные: атомно-эмиссионный основанный на излучении атомов и эмиссионный спектральный люминесцентный основанный на излучении молекул.

Рефрактометрический основан на изучении коэффициентов преломления, нефелометрический, турбодиметрический методы на изучении рассеянного света, интерферометрический на интерференции света в тонких пленках, поляриметрический анализ применяет явление вращения плоскости поляризации. Существуют и другие методы.

4.2.2 Спектры поглощения и излучения атомов и молекул и причины их возникновения

В атомной и молекулярной спектроскопии различают следующие особенности спектров – линии, полосы и континуумы (рис.9). Континуум это очень широкая, как говорят полихроматическая, область свечения или поглощения без ярко выраженного спектра. Типичным континуумом является дневной свет. Для линий и полос главными характеристиками являются положение максимума поглощения или свечения и ширина на полувысоте. Линии характерны для атомных спектров их ширина от 0,001 до 0,1 нм. Для молекул характерны полосы с шириной от 3 нм до 100 нм и более.

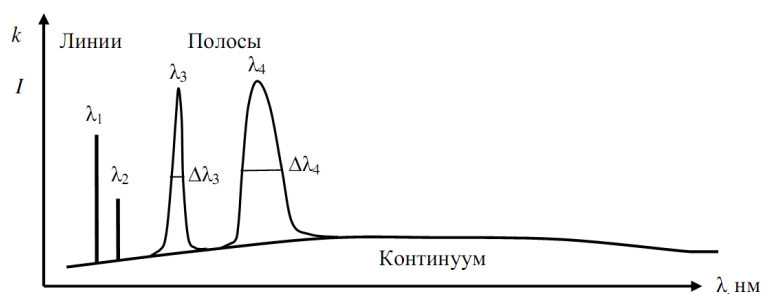


Рисунок 9. Основные особенности спектров : Линии, Полосы, Континуум.

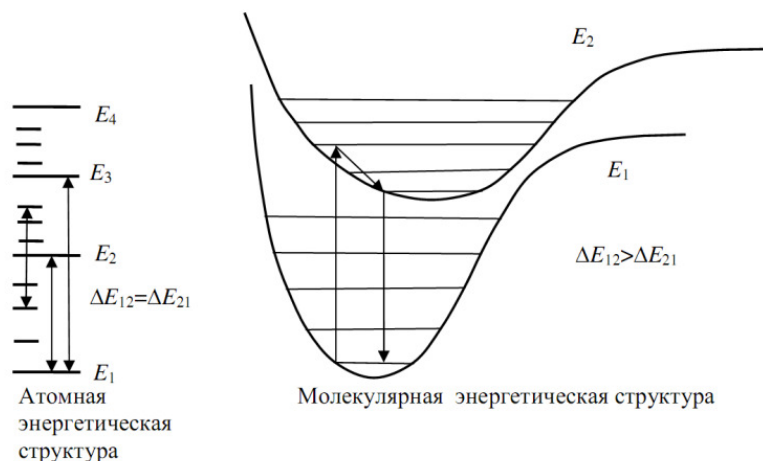


Рисунок 10. Энергетическая структура атомов и молекул

В атоме существуют разрешенные энергетические уровни электрона E_1, E_2, E_3, E_4 и их подуровни определяется набором квантовых чисел n, l, m, s . Данные состояния очень узки по энергии, причем поглощение и излучение света происходит при переходе из одного уровня или подуровня в другой с излучением или поглощением кванта с энергией равной разнице этих уровней $E = h\nu = E_2 - E_1$. В

результате возникают очень узкие линии спектральные шириной 0,1–0,001 нм, причем линия излучения и поглощения совпадают.

В молекуле на энергетическое состояние и электронов и молекулы в целом влияет взаимное колебательное и вращательное движение атомов. В результате движения атомов образуется сложная структура электронных (E_1 , E_2), электронно-колебательных, колебательных и колебательно вращательных подуровней и возникают переходы с относительно широкими полосами, причем длина волны поглощения обычно короче длины волны излучения.

Линии атомных переходов и полосы электронных и электронно-колебательных переходов молекул находятся, в основном, в ультрафиолетовом и видимом диапазоне длин волн ($UV-Vis$), но могут быть и ближнем инфракрасном диапазоне. Колебательные и колебательно вращательные полосы молекул находятся в инфра красном (IR , ИК), вращательные полосы в дальнем ИК и радиодиапазонах.

4.2.3 Абсорбционные методы анализа.

Абсорбционные методы анализа основаны на специфичном для конкретных атомов и молекул явлении поглощения света.

Различают атомно-абсорбционную спектроскопию, фотоколориметрию и спектрофотометрию. Различие связано с особенностями спектров молекул и атомов.

Атомы и ионы атомов образуют специфичные спектры из очень узких линий поглощения и излучения, которые обычно не пересекаются с линиями других атомов, но для их исследования необходима специфичная спектроскопическая аппаратура с высоким оптическим разрешением, то есть способностью различать близкие длинны волн.

Молекулы обладают широкими полосами поглощения. Иногда для проведения анализа можно воспользоваться одним диапазоном длин волн шириной 1-30 нм в видимой или ультрафиолетовой областях. В этом случае используют метод фотоколориметрии. Если в анализируемом образце имеются компоненты с сильно пересекающимися спектрами, то необходимо исследовать широкий диапазон длин волн. Такой метод называется спектрофотометрия.

Для проведения качественного и количественного химического анализа методом абсорбционной спектроскопии в спектре аналита необходимо выделить так называемые аналитические линии или полосы. Требования к данным линиям или полосам:

1. Аналитические линии или полосы должны быть специфичны, то есть не должны пересекаться с линиями или полосами других компонентов матрицы. Если такое пересечение есть, то должен быть известен спектр мешающих компонентов образца.

2. В исследуемом диапазоне концентраций коэффициенты поглощения не должны изменяться. Так же они не должны изменяться в присутствии мешающих компонентов, то есть обладать свойством аддитивности или линейной комбинации.

4.2.4 Закон поглощения Бугера-Ламберта-Бера.

В основе количественного анализа методом абсорбционной спектроскопии лежит закон Бугера-Ламберта-Бера.

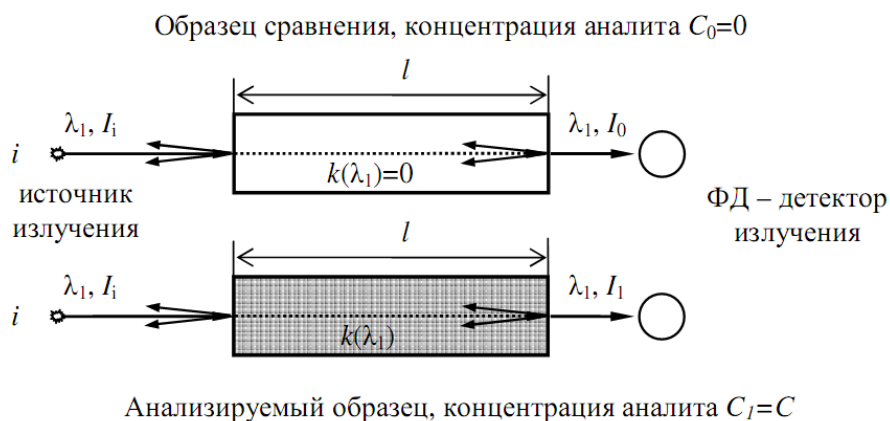


Рисунок 11. Двухлучевая схема измерения оптической плотности

На рис.11 приведены два образца длиной l , один из них называется образцом сравнения, концентрация аналита в котором равна $C_0=0$, второй образец (анализируемый) содержит поглощающий свет аналит концентрацией $C_1=C$ с коэффициентом поглощения $k(\lambda_1)$ на длине волны λ_1 . Одинаковые источники света i создают одинаковые световые потоки интенсивностью источника I_i на длине волны λ_1 . Световые потоки источника проходят через образцы сравнения и анализируемый

образец частично отражаясь от граней образцов. В анализируемом образце свет частично поглощается аналитом. На выходе из образцов на длине волны λ_1 возникают потоки света интенсивностью I_0 для образца сравнения и I_1 для анализируемого образца, которые регистрируются детекторами излучения ФД. Зависимость прошедшего через образцы светового потока от длины образца l , концентрации аналита C и молярного коэффициента поглощения $k(\lambda)$ аналита на длине волны λ описывается законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$I_1(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot 10^{-k(\lambda) \cdot l \cdot C}$$

Данный закон является нелинейным, что является неудобным в работе, поэтому вводят понятие оптической плотности раствора $D(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I_1(\lambda)}$. В логарифмической форме закон Бугера – Ламберта – Бера приобретает линейный вид:

$$D(\lambda) = k(\lambda) \cdot l \cdot C$$

то есть оптическая плотность $D(\lambda)$ на длине волны λ линейно зависит от оптического пути l в образце, концентрации аналита C и его молярного коэффициента поглощения $k(\lambda)$ аналита на длине волны λ . Закон Бугера – Ламберта – Бера выполняется в следующих случаях: либо свет источника можно считать монохроматичным, то есть диапазон излучения источника $\lambda \dots \lambda + \Delta \lambda$ таков, что изменением коэффициента поглощения $k(\lambda)$ можно пренебречь либо спектр излучения источника и спектр поглощения аналита совпадают.

Большинство приборов позволяют проводить анализ при оптической плотности $D(\lambda)$ в испытуемом образце в пределах от 0,15 до 0,8 Б (Белл – по фамилии ученого А.Белл) ($1\text{Б} = \log \frac{I_0(\lambda)}{0,1I_0(\lambda)}$).

4.2.5 Основные узлы абсорбционной аппаратуры

Существует множество вариантов схем абсорбционной аппаратуры, например *рис.12*. Все они включают источник света, измерительную ячейку с образцом, цветоделительное устройство и детектор излучения, соединенный с измерителем и обработчиком сигнала.

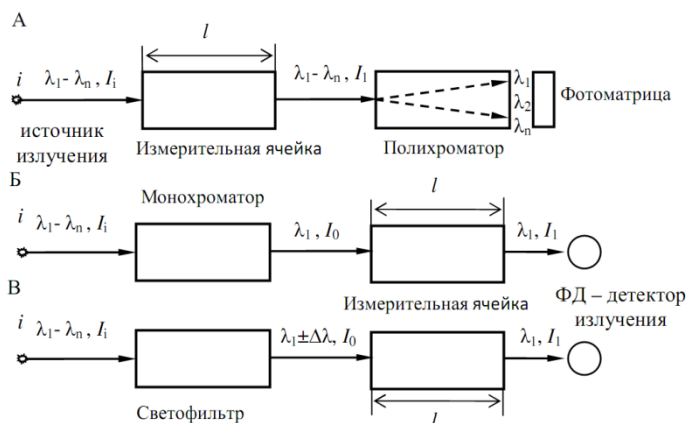


Рисунок 12. Основные схемы аппаратуры абсорбционного анализа

В последнее время (после 2002 г.), в связи с широким распространением цифровой фотографии широко применяется схема с полихроматором. В ней полихроматический спектр источника, так называемый континуум проходит через образец и попадает в полихроматор, который раскладывает свет по длинам волн, как в радуге. Полученный спектр регистрируется цифровым фотоаппаратом. Достоинством данной схемы является быстрота получения спектров.

До сих пор широко распространены схемы с монохроматором. В отличие от полихроматора, монохроматор выделяет относительно узкие линии и спектр строится путем последовательного измерения серии спектральных линий.

Для простейших случаев используют схему со сменными светофильтрами.

4.3 Электрохимические методы анализа

Методы количественного анализа, которые базируются на использовании электрохимических процессов в анализируемом веществе относятся к электрохимическим. Раствор аналита помещают в электрохимическую ячейку, оснащенную двумя (иногда тремя) электродами.

Один из электродов – *индикаторный*. Его потенциал ($E_{ин}$) реагирует на изменение состояния раствора. Интенсивность полученного сигнала коррелирует с концентрацией аналита.

Потенциал *электрода сравнения* (E_c) – не изменяется во время анализа. Электрод сравнения предназначен для создания замкнутой электрической цепи. Потенциал индикаторного электрода измеряется относительно его потенциала.

Классификация наиболее часто используемых электрохимических методов представлена в *табл.7*.

Таблица 7. Классификация электрохимических методов

Название метода	Условия измерения	Измеряемые параметры, (ед.изм)
Методы, основанные на электрохимической реакции на электродах		
Прямая потенциометрия	Малые токи. $I \approx 0$ А	Разность потенциалов (ЭДС) индикаторного электрода и электрода сравнения, (В)
Потенциометрическое титрование		
Кулонометрия	$I - \text{const}$ (амперометрический) $E_{\text{и}} - \text{const}$ (потенциометрический)	Количество электричества (Кл)
Методы в отсутствие электрохимической реакции на электродах		
Кондуктометрия	Ток переменный, частотой 1000 Гц	Электропроводность (Ом/см)
Кондуктометрическое титрование		

Электрические характеристики снимают с помощью находящихся во внешней электрической цепи потенциометров, иономеров, *pH*-метров, кулонометров и т.д.. Современные титраторы, как правило, могут использоваться для любых электрохимических методов определения.

Потенциометрический метод анализа основан на использовании изменении зависимости потенциала индикаторного электрода, и, следовательно, ЭДС гальванического элемента от концентрации анализируемого иона. Существуют два вида потенциометрического анализа:

- прямая потенциометрия, или ионометрия;
- потенциометрическое титрование.

Методом прямой потенциометрии определяется концентрации ионов непосредственно по измеренному потенциалу индикаторного электрода $E_{\text{и}}$. В качестве индикаторного выступает ионоселективный электрод, т.е. электрод чувствительный к определяемому иону.

Концентрацию аналита ($C_{\text{ан}}$) определяют по предварительно построенному градуировочному графику. Этот график строится в координатах $E_{\text{и}} - (-\lg C)$ по значениям измеренным для стандартных растворов анализируемого иона. Согласно уравнению Нернста зависимость $E_{\text{и}} - (-\lg C)$ линейная.

Для определения концентрации аналита в исследуемом растворе измеряется $E_{\text{ан}}$ в тех же условиях. На графике находится значение $-\lg C_{\text{ан}}$, соответствующую данному значению потенциала и рассчитывается концентрация (*рис.13*).

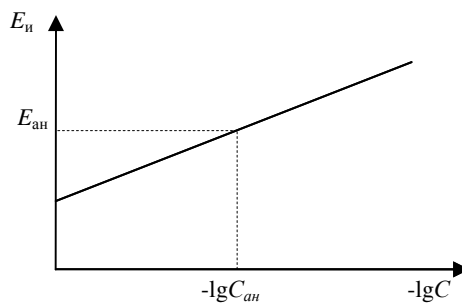


Рисунок 13. Градуировочный график для определения концентрации методом прямой потенциометрии

Ионометрический метод характеризуется достаточно высокой точностью и селективностью.

4.3.1 Потенциометрическое титрование

Титрование потенциометрическим методом более чувствительно, чем визуальным, значительно снижает субъективные ошибки, связанные с определением точки эквивалентности. Дает возможность проведения анализа окрашенных и мутных растворов.

Аналитическим сигналом служит скачок величины потенциала индикаторного электрода (или ЭДС) электрохимической цепи.

Для потенциометрического титрования применяются реакции нейтрализации, окисления-восстановления и прочие используемые для визуальных методов.

Индикатором служит ионоселективный к одному из ионов титруемой системы электрод. При кислотно-основном титровании в качестве индикаторного электрода может быть использован (H^+ -ионоселективный электрод). Для ионов Cl^- чувствительным является хлорсеребряный электрод. При окислительно-восстановительном титровании используются индикаторные электроды из инертных металлов, например, платины.

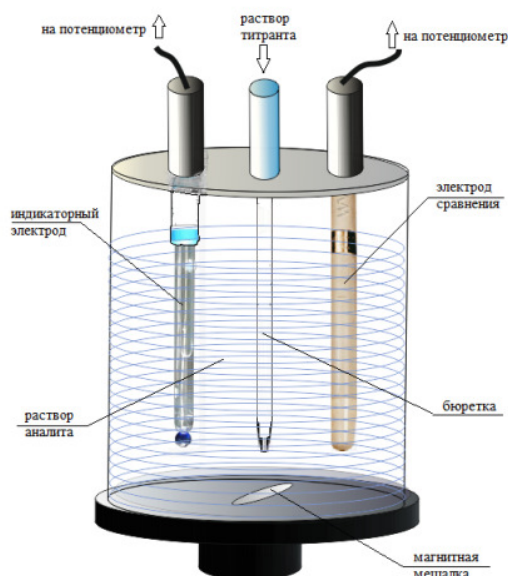


Рисунок 14. Ячейка для потенциометрического анализа

Методика определения концентрации аналита состоит в следующем:

1. В гальваническую ячейку титратора (рис.14) помещают исследуемый раствор и электроды.
2. Порциями добавляют титрант через конец бюретки, погруженный в раствор. Раствор постоянно перемешивают. Порции уменьшают в начале титрования, а также вблизи точки эквивалентности, когда добавление раствора титранта вызывает резкое изменение потенциала.
3. Показания измерительного прибора записывают если они в течение 1 минуты не меняются (в пределах погрешности прибора).
4. Строят графическую зависимость измеренного потенциала (или ЭДС).
5. Как точку эквивалентности отмечают точку перегиба кривой титрования. Её проще определить на дифференциальной кривой (рис.15).

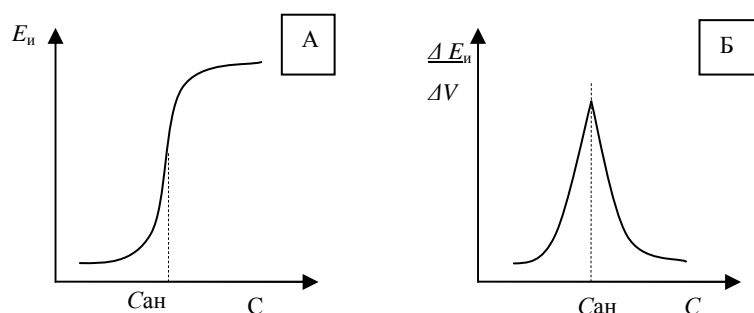


Рисунок 15. Кривые потенциометрического титрования: А – интегральная кривая титрования; Б – дифференциальная кривая титрования

Интегральная кривая титрования отражает зависимость потенциала индикаторного $E_{\text{и}}$ электрода от объема титраната V (рис.15). Точку эквивалентности определяют в середине скачка титрования.

Дифференциальная кривая титрования (рис.) представляет собой зависимость скорости изменения потенциала $\Delta E / \Delta V$ от объема титраната V . Максимум на дифференциальной кривой соответствует точке эквивалентности.

4.3.2 Кулонометрические методы

Кулонометрия – метод количественного анализа, который определяет количество аналита по количеству электричества, затраченного на его окисление или восстановление на электродах.

Потенциал индикаторного электрода не является равновесным.

Метод может применяться только к веществам или ионам должно подвергаться только анализируемое вещество со 100 % - ным выходом по току.

Согласно законам Фарадея масса аналита в пробе рассчитывается по выражению:

$$m = \frac{M_a \times Q}{F \times n}$$

где m - масса аналита, г;

M_a – молярная масса аналита, г/моль;

Q – количество электричества, затраченное на окислительно-восстановительную реакцию, Кл;

F – число Фарадея, равное 96 500 Кл/моль;

n – фактор эквивалентности для аналита (количество электронов, участвующих в электрохимической реакции).

Количество электричества определяется по выражению:

$$Q = I t$$

где I - сила тока, А;

t – время необходимое для полного протекания реакции, с.

Методом *прямой кулонометрии* вещество анализа окисляют или восстанавливают на индикаторном электроде, исключая протекание побочных электрохимических реакций. А количество электричества, затраченное на реакцию, измеряют с помощью кулонометра.

Анализ осуществляют или в *потенциостатическом режиме* ($E_{\text{и}} = \text{const}$) – при постоянном потенциале индикаторного электрода в течение электролиза, или в *амперостатическом* ($I = \text{const}$) при постоянной силе тока в течение электролиза.

Прямой кулонометрией измеряют количество ионов свинца, меди, висмута, мышьяка, других металлов и органических соединений.

Кулонометрическое титрование осуществляется с помощью титранта, который синтезируется путем электрохимической реакции. Титрование осуществляют в амперостатическом режиме при больших токах. Количество электричества, затраченное на синтез титранта эквивалентно содержанию анализа в пробе.

Преимущество этого метода перед другими видами титрования состоит в отсутствии необходимости приготовления и стандартизации титранта. Возможно использование в качестве титрантов растворов нестойких соединений: солей серебра, олова, меди и проч..

Кулонометрические методы являются очень точными и чувствительными. Они применяются для титрования очень разбавленных растворов концентрацией до 10^{-6} моль/л. Погрешность определений не превышает 0,2 %.

4.3.3 Кондуктометрические методы

Кондуктометрическим анализом определяют концентрацию электролита по электропроводности раствора, газообразного или твердого вещества. Анализ не опирается на величину потенциала электрода, которая близка по значению к равновесной.

Электропроводность электролитов, в значительном интервале концентрации, пропорциональна содержанию вещества.

Непосредственное определение электропроводности используется для определения индивидуальных веществ или смесей с постоянной концентрацией примесей.

В сочетании с другими аналитическими методами, кондуктометрия позволяет определять несколько веществ одновременно.

Кондуктометрические методы широко применяются для контроля качества: воды, воздуха, напитков; определения влажности органических растворителей, пищевых продуктов, текстиля и проч.

Все электрохимические методы могут быть легко автоматизированы. Аналитическое приборостроение выпускает огромный ряд автоматических титраторов лабораторного и промышленного назначения. Современные титраторы оснащаются программным обеспечением, позволяющим не только быстро проводить анализ и фиксировать результаты, но и автоматически вносить поправки на колебания температуры и наличие примесей.

4.4 Хроматографические методы анализа

Хроматографические методы анализа основаны на различной способности растворенных или газообразных веществ поглощаться другим жидким или твердым веществом. Эта способность называется сорбцией. Существуют два вида сорбции:

- **адсорбция** – поглощение поверхностью сорбента.
- **абсорбция** – поглощение объемом сорбента (растворение).

Если слой сорбента очень тонок, то математически процессы сорбции описываются одинаково. Простейшим математическим описанием сорбции является изотерма Ленгмюра (*рис.16*) : $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot K \cdot C / (K \cdot C + 1)$. Здесь Γ – концентрация аналита на поверхности сорбента, Γ_{∞} – максимальная концентрация аналита на поверхности сорбента, C – концентрация аналита в газе или растворе, K – экспериментальная константа равновесия.

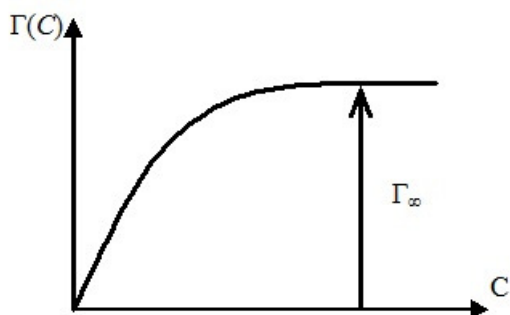


Рисунок 16. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Хроматография была открыта профессором М.С.Цветом. Однажды он пролил на свой белый халат несколько капель спиртовой вытяжки из листьев деревьев. Капли начали расплзаться и возникли концентрические кольца четырех цветов. М.А.Цвет сделал вывод, что в соке листьев есть четыре разных красителя (пигмента).

Такое разделение происходит если у аналитов в изотерме Ленгмюра произведение $K \cdot C$ неодинаково, но в пределах от 0,01 до 10. В этом случае при движении газа (газ-носитель) или жидкости (элюент) содержащих аналиты относительно слоя неподвижного сорбента аналиты на некоторое специфичное время захватываются неподвижным сорбентом и происходит разделение аналитов либо в пространстве, либо во времени. В результате образуется серия так называемых хроматографических пиков (рис.17).

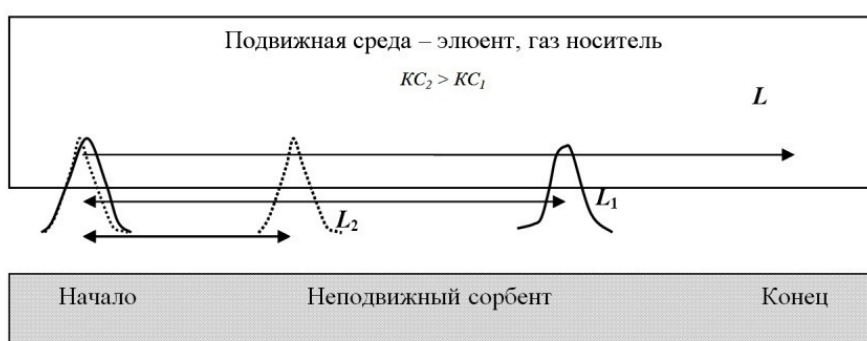


Рисунок 17. Разделение хроматографических пиков.

Для качественного анализа необходимо зафиксировать специфичные для аналитов либо времена (при разделении во времени), либо длины удерживаний (рис.6) (при разделении во пространстве, здесь L – длина пробега элюента, L_1 –длина удерживания первого аналита, L_2 - длина удерживания второго аналита.). Для

количественного анализа необходимо измерять интенсивности пиков (обычно площади).

Если подвижная фаза газ (гелий, аргон, азот, воздух, водород, углекислый газ и проч.) – хроматография называется газовой, если жидкость – жидкостная.

В газовой хроматографии аналит должен быть газообразным или легко испаряться.

Если неподвижная фаза высоковязкая жидкость – хроматография называется жидкостная, если твердый адсорбент – адсорбционная и т.д.

Соответственно комбинации подвижной и неподвижной фаз дают газо-жидкостную, газоадсорбционную, жидкость-жидкостную хроматографии и т.д.

Если неподвижной фазой является бумага – то это бумажная хроматография, если она нанесена в виде тонкого слоя на пластину – тонкослойная хроматография, если неподвижной фазой заполнена трубка – колонка- то это колоночная или насадочная хроматография, если эта трубка по диаметру 0,5 мм или менее, то это капиллярная хроматография.

Хроматографический метод может быть и ручным, в этом случае его можно считать химическим, но может быть автоматизирован, тогда он называется физико-химическим. Прибор, на котором производят анализ, называется хроматографом.

Хроматограф содержит детектор, узел, который измеряет какое либо свойство пика, зависящее от концентрации аналита. Это может быть цвет и его интенсивность, свечение, теплопроводность, электропроводность и т.д.

Полученный сигнал преобразуется в электрический и фиксируется регистратором.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО КУРСУ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Лабораторная работа №1. «Качественные реакции на катионы и анионы»

Тип работы: Индивидуальная работа

Цель работы:

Получить представление об аналитическом сигнале в качественном анализе.

Получить представление о возможностях визуальных методов качественного анализа.

Ход работы:

Качественный анализ на катионы

Опыт 1. Определение ионов металла по цвету пламени.

Внесите кристаллик соли в пламя спиртовой горелки.

Определите по цвету пламени катион металла, входящего в состав соли (таблица).

Сделайте вывод

Опыт 2. Определение иона Fe^{2+} в кислой среде с гексацианоферратом (III) калия



В пробирку внесите 1 каплю подкисленной соли железа (II), например, FeSO_4 и 2-3 мл дистиллированной воды.

Добавьте 1-2 капли раствора *красной кровяной соли* (гексацианоферрат (III) калия).

Опишите изменение цвета раствора.

Запишите уравнение реакции.

Сделайте вывод

Опыт 3. Определение иона Fe^{3+} в кислой среде по реакции с роданидом аммония, NH_4SCN , или роданидом калия, KSCN :



В пробирку внесите 1 каплю подкисленной соли железа (III), например, FeCl_3 и 2-3 мл дистиллированной воды.

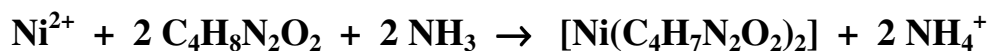
Добавьте 1-2 капли раствора роданида аммония, NH_4SCN , или роданида калия, KSCN .

Опишите изменение цвета раствора.

Запишите уравнение реакции.

Сделайте вывод

Опыт 4. Определение иона Ni^{2+} с диметилглиоксимом – реактивом Чугаева (рис), $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Катионы Ni^{2+} в аммиачной среде ($\text{pH} = 9$) образуют с диметилглиоксимом малорастворимую внутрикомплексную соль яркого розового цвета:



В пробирку внесите 1мл соли никеля, например, NiSO_4 и 2-3 мл дистиллированной воды.

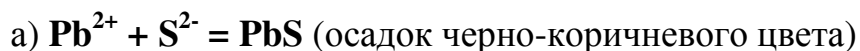
Добавьте 1 мл раствора аммиака и 3-4 капли раствора роданида аммония, NH_4SCN , или роданида калия, KSCN .

Опишите изменение цвета раствора.

Запишите уравнение реакции.

Сделайте вывод

Опыт 5. Определение катиона свинца Pb^{2+} : образование сульфида свинца :



образование иодида свинца :



а) К 1 мл подкисленного раствора нитрата свинца добавьте 1 -2 капли сульфида натрия;

б) К 2 мл подкисленного раствора нитрата свинца добавьте 2 мл иодида калия. После выпадения осадка нагрейте пробирку с раствором на песчаной бане и медленно охладите на воздухе;

Опишите наблюдения.

Запишите уравнение реакции.

Сделайте вывод

Опыт 6. Определение катиона меди Cu^{2+} аммиаком:



В пробирку внесите 1 каплю соли меди (II), например, CuSO_4 и 2-3 мл дистиллированной воды.

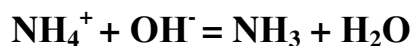
Добавьте 1мл раствора аммиака.

Опишите изменение цвета раствора.

Запишите уравнение реакции.

Сделайте вывод

Опыт 7. Определение иона аммония NH_4^+ при взаимодействии со щелочами:



В пробирку внесите 1 мл соли аммония, например, NH_4NO_3 .

Добавьте 1мл раствора NaOH (10%)

Опишите наблюдения.

Запишите уравнение реакции.

Сделайте вывод

Качественный анализ на анионы

Опыт 8. Определение сульфид иона S^{2-} . Сульфиды щелочных металлов и иона аммония растворимы. При взаимодействии с другими катионами образуются окрашенные сульфиды:

Сульфид	Окраска
MnS	бледно розовый
ZnS	белый
PbS	черный
Ag_2S	черный
CdS	канареечный (желтый)
SnS	шоколадный
Sb_2S_3	оранжевый
Bi_2S_3	черный
HgS	красный

Налейте в 4 пробирки по 1 мл сульфида натрия. Проведите качественные реакции, добавляя в пробирки по несколько капель растворов солей марганца, цинка, свинца и олова.

Опишите наблюдения.

Запишите уравнения реакций.

Сделайте вывод.

Опыт 9. Определение сульфат иона SO_4^{2-} по реакции с катионом бария Ba^{2+} ,



Приготовьте 3 пробирки с растворами сульфата натрия Na_2SO_4 , карбоната натрия Na_2CO_3 и оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, по 1 мл. Добавьте в каждую из них по несколько капель хлорида бария BaCl_2 .

Опишите наблюдения.

Запишите уравнения реакций.

Добавьте к полученным осадкам по 1 мл разбавленной соляной кислоты.

Опишите наблюдения.

Запишите уравнения реакций.

Сделайте выводы

Лабораторная работа №2 «Определение концентрации щелочи NaOH титрованием кислотой HCl

Тип работы: работа в группах по 3-4 человека.

Цель работы:

Получить навыки экспериментальной научно-исследовательской деятельности в коллективе из нескольких групп на примере определения концентрации методом титрования.

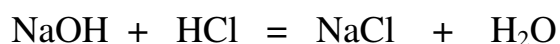
Научится статистической обработке экспериментальных выборок данных:

1. Обнаружение грубых промахов измерений по Q критерию.
2. Обнаружение промахов измерений по 3S критерию.
3. Обнаружение промахов измерений по критерию Стьюдента.
4. Сравнение дисперсий выборок разных групп по критерию Фишера.
5. Сравнение средних выборок разных групп по критерию Стьюдента.
6. Объединение выборок данных, полученных разными группами.

Ход работы:

Отмерить заданный объем раствора щелочи с помощью бюретки в чистую колбу, добавить 3-5 капель индикатора метиловый оранжевый до получения желтой окраски. Добавляя порциями по 0,5 мл раствора соляной кислоты $C_{м\text{ HCl}} = 0,10$ моль/л получить исчезающую оранжевую окраску раствора, далее прибавлять при перемешивании по 1-2 капли до получения устойчивой апельсиновой окраски. Полученный объем HCl записать в *табл.1*. Повторить опыты 5 раз.

Оформите отчет согласно шаблону:



Метил оранжевый – 3-5 капель

Объем раствора щелочи $V_{р\text{ NaOH}} =$ мл;

$$C_{м\text{NaOH}}(\text{моль/л}) = V_{р\text{ HCl}}(\text{мл}) \cdot C_{м\text{ HCl}}(\text{моль/л}) / V_{р\text{ NaOH}}(\text{мл})$$

Концентрация кислоты

$$C_{м\text{ HCl}} = 0,10 \text{ моль/л}$$

Таблица 1. Экспериментальные результаты титрования.

№	Объем раствора кислоты $V_{р\text{ HCl}}$, мл	Концентрация щелочи $C_{м\text{NaOH}}$, моль/л
	*,**,*	0,***

Отсортируйте результаты в порядке возрастания и занесите в *табл. 2*.

Таблица 2. Отсортированная в порядке возрастания выборка результатов.

	$C_{м1}$	$C_{м2}$	$C_{м3}$	$C_{м4}$	$C_{м5}$
Концентрации	0,****	0,****	0,****	0,****	0,****
Моль/л					

Проверить, являются ли наименьшее и наибольшее значения промахами по Q -критерию. Q - критерий есть отношение расстояния от минимального или максимального результата до ближайшего соседа к размаху выборки R .

Обнаружение промахов по Q - критерию $Q_{\text{табл}}(5; 0,95) =$

Размах выборки $R = C_{м5} - C_{м1} =$ Больше/меньше $Q_{\text{табл}}$ Есть/нет

Первая пара $C_{м2} - C_{м1} =$ $Q1 = (C_{м2} - C_{м1}) / R =$

Если $Q_1 > Q_{\text{табл}(5; 0,95)}$ результат C_{M1} отбраковывается.

Последняя пара $C_{M5} - C_{M4} = Q_2 = (C_{M5} - C_{M4})/R =$

Если $Q_2 > Q_{\text{табл}(5; 0,95)}$ результат C_{M5} отбраковывается.

Отбракованная выборка переносится в *табл. 3*

Таблица 3. Отсортированная выборка концентрации щелочи $C_{M_{\text{NaOH}}}$ в порядке возрастания после отбраковки по Q-критерию:

	C_{M1}	C_{M2}	C_{M3}	$C_{M4} !$	$C_{M5} !$	$C_{M\text{Средняя}}$
	0,****	0,****	0,****	0,****	0,****	0,*****
Концентрации						
Квадраты отклонения от среднего *,****.10*						

Клетки C_{M5} и C_{M4} помеченные знаком ! ЗАПОЛНЯЮТСЯ ЕСЛИ ПРОМАХОВ НЕТ.

$C_{M\text{Средняя}} = \bar{x}$, $C_{Mi} = x_i$, n – число измерений в отбракованной выборке.

$$\text{Дисперсия выборки } S^2 = \frac{1}{f} \sum_1^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{n-1} \sum_1^n (x_i - \bar{x})^2 =$$

Обнаружение выбросов по критерию $3S$

Отклонение выборки $S = \sqrt{S^2} = 3S =$

Доверительный интервал: $C_{M\text{Средняя}} \pm 3S$ от до

Прوماхи есть/нет

Выход какого либо результата за доверительный интервал интерпретируется как промах и результат отбраковывают.

Если промах выявлен, то он отбраковывается, оставшееся выборка вновь проверяется по $3S$ критерию, если промахов по $3S$ критерию нет, выборка проверяется по критерию Стьюдента. Заполнить *табл.4*

Таблица 4. Отсортированная выборка концентрации щелочи $C_{M_{\text{NaOH}}}$ в порядке возрастания:

	C_{M1}	C_{M2}	C_{M3}	$C_{M4} !$	$C_{M\text{Средняя}}$
	0,****	0,****	0,****	0,****	0,*****
Концентрации					
Квадраты Отклонения от среднего *,****.10*					

Дисперсия выборки $S^2 =$

Обнаружение выбросов по $3S$ критерию

Отклонение выборки $S =$ $3S =$ Доверительный коридор:

Промахи есть/нет

Дисперсия выборки $S^2 =$

Дисперсия среднего $S^2_{\text{сред}} = S^2/\sqrt{n} =$

Доверительный коридор по t-критерию

$S_{M_{\text{NaOH}}} = S_{M_{\text{Средняя}}} \pm t(n-1; 0,95) \cdot S_{\text{сред}}$ от до

Промахи есть/нет

Сравнение серий экспериментов двух групп студентов

Выборка вашей группы

$n_1 =$

$S_{M_{\text{Средняя}1}} = \bar{x}_1 =$

$S^2_{1} =$

$S^2_{\text{сред}1} =$

Выборка другой группы

$n_2 =$

$S_{M_{\text{Средняя}2}} = \bar{x}_2 =$

$S^2_{2} =$

$S^2_{\text{сред}2} =$

Сравнение дисперсий по критерию Фишера, большая дисперсия делится на меньшую!

$F_{\text{эксп}} = S^2_{1} / S^2_{2} =$

$F_{\text{табл}}(n_{1-1}, n_{2-1}; 0,95) =$

Если $F_{\text{эксп}} > F_{\text{табл}}$, дисперсии выборок отличаются значимо, выборки сравнивать и объединять нельзя.

Вывод, можно ли сравнивать выборки: $F_{\text{эксп}}$ $F_{\text{табл}}$ -

Объединение дисперсии выборок.

Средневзвешенная (объединенная) дисперсия двух выборок:

$$S^2 = [(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2]/(n_1 + n_2 - 2) =$$

Сравнение средних выборок по критерию Стьюдента.

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{S^2}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} =$$

$$t_{\text{эксп}} \quad t_{\text{табл}}(0,95; n_1 + n_2 - 2) =$$

Если $t_{\text{эксп}} > t_{\text{табл}}$, то выборки разные, результаты объединять нельзя.

Вывод о возможности объединения:

Результаты объединенной выборки:

Среднее объединенной выборки.

$$C_{\text{мСредняя}} = (n_1 \cdot C_{\text{мСредняя1}} + n_2 \cdot C_{\text{мСредняя2}})/(n_1 + n_2) =$$

Стандартное отклонение средних объединенной выборки.

$$\sqrt{S^2/(n_1 + n_2 - 1)} =$$

Доверительный коридор объединенной выборки.

$$C_{\text{мNaOH}} = C_{\text{мСредняя}} \pm t_{\text{табл}}(n_1 + n_2 - 1; 0,95) \cdot \sqrt{S^2/(n_1 + n_2 - 1)} =$$

Если выборки разных групп объединять нельзя то привести результаты групп отдельно:

Ваша группа

$$C_{M_{\text{NaOH}}1} = C_{M_{\text{Средняя}}1} \pm t_{\text{табл}}(n_1 - 1; 0,95) \cdot \sqrt{S_{\text{сред}}^2} =$$

Другая группа

$$C_{M_{\text{NaOH}}2} = C_{M_{\text{Средняя}}2} \pm t_{\text{табл}}(n_2 - 1; 0,95) \cdot \sqrt{S_{\text{сред}}^2} =$$

ПРИЛОЖЕНИЕ. Квантили статистических критериев и коэффициентов.

1. Значения квантилей $Q(n; \beta)$ -критерия (для исключения сомнительных данных) в зависимости от общего числа выполненных измерений n и доверительной вероятности $\beta=0,95$.

Квантиль $Q(n; 0,95)$	0,94	0,77	0,64	0,56
Число измерений n	3	4	5	6

2. Значения квантилей распределения Фишера $F(n_{1-1}, n_{2-1}; \beta)$ при числе измерений в первой выборке n_1 , во второй выборке n_2 и доверительной вероятности $\beta=0,95$. Дисперсия первой выборки должна быть больше дисперсии второй выборки.

$f_2 = n_{2-1}$	$f_1 = n_{1-1}$				
	1	2	3	4	5
1	161	200	216	225	230
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01
4	7,71	6,94	6,94	6,59	6,39
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05

3. Значения квантилей распределения Стьюдента $t(n-1; \beta)$ в зависимости от числа степеней свободы $f = n-1$ при доверительной вероятности $\beta=0,95$

Доверительная вероятность	Число степеней свободы $f = n-1$				
	2	3	4	5	6
$\beta=0,95$	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45

Лабораторная работа №3. «Определение концентрации вещества методом фотоколориметрии».

Тип работы: работа в группах по 3-4 человека.

Цель работы:

Получить навыки экспериментальной научно-исследовательской деятельности в коллективе.

Научится построению градуировочной характеристики метода включая уравнение линейной регрессии и доверительного коридора вокруг данного уравнения.

Научится определять концентрацию аналита и доверительный интервал в пробе с неизвестной концентрацией.

Ход работы:

1. Получение исходных данных для построения градуировочной зависимости.

С помощью стаканов бюреток с раствором окрашенной соли, например сульфата меди CuSO_4 и воды приготовить пять калибровочных растворов с разной концентрацией соли. Для этого составить план разбавления исходного раствора соли исходя из условия

$$V_{\text{план}}(\text{CuSO}_4) + V_{\text{план}}(\text{H}_2\text{O}) = 25 \text{ мл}$$

и требования $V_{\text{план}}(\text{CuSO}_4)(\text{макс}) / V_{\text{план}}(\text{CuSO}_4)(\text{мин}) \approx 5$. Данные вписать в таблицу 1.

При приготовлении разбавлений неизбежно возникнут погрешности приготовления, поэтому, кроме плановых цифр в таблицу вписать фактически добавленные объемы раствора соли и воды

Выбрать длину волны на фотоколориметре исходя из условия

$$D_{\text{опт}}(\text{макс}) \approx 0,75 \dots 0,8$$

$$D_{\text{опт}}(\text{мин}) \approx 0,1 \dots 0,15$$

Произвести измерение оптической плотности калибровочных растворов, рассчитать концентрации калибровочных растворов, результаты расчетов и измерений занести в таблицу 1.

$$C^0(\text{CuSO}_4) = 0,5 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{CuSO}_4) = C^0(\text{CuSO}_4) \cdot V_{\text{факт}}(\text{CuSO}_4) / (V_{\text{факт}}(\text{CuSO}_4) + V_{\text{факт}}(\text{H}_2\text{O}))$$

Для построения градуировочной зависимости в виде линейной регрессии и доверительного коридора перенести результаты оптической плотности в столбец X, а результаты концентрации соли в столбец Y Таблицы 2.

Таблица 1 Исходные данные для калибровки (отклонение от плана не более 0,2 мл)

	$V_{\text{план}}(\text{CuSO}_4)$, мл	$V_{\text{факт}}(\text{CuSO}_4)$, мл	$V_{\text{план}}(\text{H}_2\text{O})$, мл	$V_{\text{факт}}(\text{H}_2\text{O})$, мл	$C(\text{CuSO}_4)$, моль/л Y	$D_{\text{онт}}$, X
	***	***	***	***	0.***	0.***

Таблица 2 Данные для расчета линейной регрессии группы

N	X_i	Y_i	X_i^2	Y_i^2	$X_i \cdot Y_i$	$X_i + Y_i$	$(X_i + Y_i)^2$	$(Y_i - aX_i - b)^2$
1								
2								
3								
4								
5								
	ΣX_i	ΣY_i	ΣX_i^2	ΣY_i^2	$\Sigma X_i \cdot Y_i$	$\Sigma X_i + Y_i$	$\Sigma (X_i + Y_i)^2$	$\Sigma (Y_i - aX_i - b)^2$
	0.***	0.***	0.*** **	0.*** **	0.*** **	0.*** **	0.*** **	

Общее число измерений бригады $n =$

Заполнить столбцы X_i ; Y_i ; X_i^2 ; Y_i^2 ; $X_i \cdot Y_i$; $X_i + Y_i$; $(X_i + Y_i)^2$ и провести проверку вычислений по формуле $\Sigma (X_i + Y_i)^2 = \Sigma X_i^2 + 2 \Sigma X_i \cdot Y_i + \Sigma Y_i^2$

ПРОВЕРКА:

Далее вычислить часто повторяющийся компонент формул:

$$unX = n \cdot \Sigma X_i^2 - (\Sigma X_i)^2 =$$

Значения коэффициентов регрессии b , a , столбец $(Y_i - aX_i - b)^2$, дисперсии общую $S^2_{\text{о}}$, коэффициента b S^2_b , коэффициента a S^2_a .

$$b = (\Sigma X_i^2 \cdot \Sigma Y_i - \Sigma X_i \cdot \Sigma X_i Y_i) / unX =$$

$$\Delta b =$$

$$a = (n \cdot \Sigma X_i Y_i - \Sigma X_i \cdot \Sigma Y_i) / unX =$$

$$\Delta a =$$

$$S^2_o = \Sigma(Y_i - a \cdot X_i - b)^2 / (N - 2) =$$

$$S^2_b = (S^2_o \cdot \Sigma X_i^2) / \Sigma X =$$

$$S_b =$$

$$S^2_a = (S^2_o \cdot n) / \Sigma X =$$

$$S_a =$$

При принятии доверительной вероятности $\beta = 68,3\%$ параметры доверительного коридора соответствуют формулам

$$A = a \pm \Delta a = a \pm S_a$$

$$B = b \pm \Delta b = b \pm S_b$$

Если необходимо повысить доверительную вероятность до $\beta = 95\%$,

то в формулы необходимо ввести квантиль Стьюдента:

$$A = a \pm \Delta a = a \pm S_a \cdot t(n-1; 0,95)$$

$$B = b \pm \Delta b = b \pm S_b \cdot t(n-1; 0,95)$$

Далее необходимо построить градуировочную характеристику.

Для этого наносят на график экспериментальные точки, среднюю точку (X_{middl} , Y_{middl}), минимальную и максимальную точки линейной регрессии (X_{min} , Y_{mink}), (X_{max} , Y_{maxk}). Если в расчетах нет ошибок, то точки (X_{min} , Y_{mink}), (X_{middl} , Y_{middl}), (X_{max} , Y_{maxk}) лежат на одной прямой. Эта прямая линейной регрессии $Y = aX + b$. Вокруг этой прямой необходимо построить доверительный коридор.

Первый компонент коридора это уширение по параметру Δb .

Верхняя граница $Y = aX + b + \Delta b$

Нижняя граница $Y = aX + b - \Delta b$.

На начале коридора добавляется уширение по параметру $\pm \Delta a \cdot (X_{max} - X_{min}) / 2$, которое сходит на нет к середине градуировки. Образуется коридор в форме диффузор-конфузор.

Данные для построения калибровочного графика и доверительного коридора $Y = AX + B$

$$X_{min} = \qquad Y_{mink} = b + a \cdot X_{min} =$$

$$X_{middl} = \qquad Y_{middl} =$$

$$X_{max} = \qquad Y_{maxk} = b + a \cdot X_{max} =$$

$$\Delta b = S_b$$

$$\Delta a = S_a$$

$$\Delta Y_{\pm} = \Delta a \cdot (X_{\max} - X_{\min}) / 2 =$$

После построения градуировочной зависимости получить у преподавателя задачу и определить искомую концентрацию и доверительный интервал:

Оптическая плотность образца $D_{\text{обр}} =$

Концентрация в образце $C_{\text{обр}} = \dots\dots\dots$ от $\dots\dots$ до $\dots\dots$

ЗАДАЧИ ПО КУРСУ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Вариант №1

1. При определении кальция гравиметрическим методом получили следующие результаты CaO (%): 12,86; 12,90; 12,93; 12,84. Вычислить стандартное отклонение в определении содержания кальция.

2. При анализе топаза получили следующие данные о содержании в нем $\text{Al}_2\text{O}_3, \%$: 53,96; 54,15; 54,05; 54,03; 54,32. Установить, является ли последний результат грубой ошибкой.

Вариант №2

1. В серебряной монете при анализе параллельных проб получили следующее содержание серебра (%): 90,04; 90,12; 89,92; 89,94; 90,08; 90,02. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $\beta = 0,95$).

2. При анализе апатита получили следующие данные о содержании в нем P_2O_5 (%): 35,11; 35,14; 35,18; 35,21; 35,42. Установить, является ли последний результат грубой ошибкой.

Вариант №3

1. При определении сурьмы в сплаве объемным методом получили следующие данные (%): 12,03; 11,98; 11,95; 12,04. Вычислить стандартное отклонение

единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $\beta = 0,95$).

2. При определении сульфат-иона гравиметрическим методом были получены следующие данные о содержании SO_3 (%): 15,51; 15,45; 15,48; 15,58; 16,21. Определить, является ли последний результат грубой ошибкой.

Вариант №4

1. При фотометрическом определении меди в растворе получили следующие результаты (г/л): $5,1 \cdot 10^{-3}$; $5,5 \cdot 10^{-3}$; $5,4 \cdot 10^{-3}$; $5,8 \cdot 10^{-3}$; $5,2 \cdot 10^{-3}$. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $\beta = 0,95$).

2. При исследовании раствора получили следующие значения pH: 5,48; 5,45; 5,30; 5,50; 5,55. Определить, является ли значение pH 5,30 грубой ошибкой.

Вариант №5

1. При фотометрическом определении висмута получены следующие значения концентраций (моль/л): $8,35 \cdot 10^{-5}$; $8,00 \cdot 10^{-5}$; $8,50 \cdot 10^{-5}$; $8,45 \cdot 10^{-5}$; $8,05 \cdot 10^{-5}$; $7,90 \cdot 10^{-5}$; $8,17 \cdot 10^{-5}$. Вычислить стандартное отклонение и доверительный интервал среднего значения (для $\beta = 0,95$).

2. Имеется ли систематическая ошибка в определении платины новым методом, если при анализе стандартного образца платиновой руды, содержащего 85,97% Pt, были получены следующие результаты Pt; (%): 85,97; 85,71; 85,84; 85,79?

Вариант №6

1. При определении содержания марганца в почве получили следующие результаты (%): $5,3 \cdot 10^{-2}$; $5,9 \cdot 10^{-2}$; $7,3 \cdot 10^{-2}$; $12,0 \cdot 10^{-2}$; $6,9 \cdot 10^{-2}$; $4,3 \cdot 10^{-2}$; $3,8 \cdot 10^{-2}$; $6,3 \cdot 10^{-2}$; $10,0 \cdot 10^{-2}$; $4,8 \cdot 10^{-2}$. Вычислить стандартное отклонение и доверительный интервал среднего значения (для $\beta = 0,95$).

2. При титровании 0,1285M раствора серной кислоты раствором гидроксида натрия получили следующие значения молярной (моль /л): 0,1274; 0,1278; 0,1280; 0,1275. Установить, имеется ли систематическая ошибка в определении молярной концентрации серной кислоты.

Вариант №7

1. При определении молярной концентрации эквивалента перманганата калия получены следующие результаты (моль/л) $8,50 \cdot 10^{-2}$; $8,35 \cdot 10^{-2}$; $8,00 \cdot 10^{-2}$; $8,45 \cdot 10^{-2}$; $8,05 \cdot 10^{-2}$; $7,90 \cdot 10^{-2}$; $8,17 \cdot 10^{-2}$. Вычислить стандартное отклонение определения и доверительный интервал среднего значения (для $\beta = 0,95$).

2. При определении кобальта два студента при анализе одной пробы получили следующие значения массы Co (мг): 1) 15,10; 15,05; 14,97; 2) 14,00; 13,50; 13,00 при истинном значении 15,00 мг кобальта. Имеется ли систематическая ошибка в полученных результатах?

Вариант №8

1. При анализе образцов на содержание цинка получены следующие результаты (%): 90,04; 90,08; 90,02; 90,12; 89,92; 89,94. Вычислить стандартное отклонение в определении содержания цинка (для $\beta = 0,95$).

2. При определении цинка в образце латуни, содержащем 15,10% Zn, получили следующее содержание Zn, (%): 1) 13,50; 14,00; 14,50; 2) 17,00; 16,00; 18,20. Установить, имеется ли систематическая ошибка в определении содержания хрома.

Вариант №9

1. Содержание марганца в образцах ферромарганца по результатам анализов составляет (%): 11,95; 12,03; 11,98; 12,04.. Вычислить стандартное отклонение в определении содержания марганца (для $\beta = 0,95$).

2. Содержание активного хлора в хлорной извести составляет (%): 37,11; 37,18; 37,23; 37,15. Значение средней генеральной совокупности ($n = 50$) 37,02. Установить, существует ли значимое различие между выборочной средней и средней генеральной совокупностями.

Вариант №10

1. При анализе топаза получили следующие данные о содержании в нем Al_2O_3 , %: 53,96; 54,15; 54,05; 54,03; 54,32. Установить, является ли последний результат грубой ошибкой.

2. Содержание азота в аммиачной селитре равно 34,90%. При анализе этой селитры были получены следующие результаты параллельных определений (%):

34,52; 34,72; 34,68; 35,64. Установить, существует ли значимое различие между выборочной средней и средней генеральной совокупностями.

Вариант №11

1. При анализе апатита получили следующие данные о содержании в нем P_2O_5 (%): 35,11; 35,14; 35,18; 35,21; 35,42. Установить, является ли последний результат грубой ошибкой.

2. При контрольном определении хрома в стандартном образце стали, содержащем 15,10% Cr, получили следующее содержание Cr, (%):; 1) 16,00; 17,00; 18,20 2) 13,50; 14,50; 14,00. Установить, имеется ли систематическая ошибка в определении содержания хрома.

Вариант №12

1. При определении кальция гравиметрическим методом получили следующие результаты CaO (%): 12,86; 12,90; 12,93; 12,84. Вычислить стандартное отклонение в определении содержания кальция.

2. При контрольном определении меди в стандартном образце латуни, содержащем 75,10% Cu, получили следующее содержание Cu, (%):; 1) 76,00; 77,00; 78,20 2) 73,50; 74,50; 74,00. Установить, имеется ли систематическая ошибка в определении содержания меди.

Вариант №13

1. В серебряной монете при анализе параллельных проб получили следующее содержание серебра (%): 90,04; 90,12; 89,92; 89,94; 90,08; 90,02. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $\beta = 0,95$).

2. При анализе агата получили следующие данные о содержании в нем SiO_2 , %: 93,96; 94,15; 94,05; 94,03; 94,40. Установить, является ли последний результат грубой ошибкой.

Вариант №14

1. При определении сурьмы в сплаве объемным методом получили следующие данные (%): 12,03; 11,98; 11,95; 12,04. Вычислить стандартное отклонение

единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $\beta = 0,95$).

2. При анализе апатита получили следующие данные о содержании в нем P_2O_5 (%): 35,11; 35,14; 35,18; 35,21; 35,42. Установить, является ли последний результат грубой ошибкой.

Вариант №15

1. При фотометрическом определении меди в растворе получили следующие результаты (г/л): $5,1 \cdot 10^{-3}$; $5,5 \cdot 10^{-3}$; $5,4 \cdot 10^{-3}$; $5,8 \cdot 10^{-3}$; $5,2 \cdot 10^{-3}$. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $\beta = 0,95$).

2. При определении сульфат-иона гравиметрическим методом были получены следующие данные о содержании SO_3 (%): 15,51; 15,45; 15,48; 15,58; 16,21. Определить, является ли последний результат грубой ошибкой.

Вариант №16

1. При фотометрическом определении висмута получены следующие значения концентраций (моль/л): $8,35 \cdot 10^{-5}$; $8,00 \cdot 10^{-5}$; $8,50 \cdot 10^{-5}$; $8,45 \cdot 10^{-5}$; $8,05 \cdot 10^{-5}$; $7,90 \cdot 10^{-5}$; $8,17 \cdot 10^{-5}$. Вычислить стандартное отклонение и доверительный интервал среднего значения (для $\beta = 0,95$).

2. При исследовании раствора получили следующие значения pH: 5,48; 5,45; 5,30; 5,50; 5,55. Определить, является ли значение pH 5,30 грубой ошибкой.

Вариант №17

1. При определении содержания марганца в почве получили следующие результаты (%): $5,3 \cdot 10^{-2}$; $5,9 \cdot 10^{-2}$; $7,3 \cdot 10^{-2}$; $12,0 \cdot 10^{-2}$; $6,9 \cdot 10^{-2}$; $4,3 \cdot 10^{-2}$; $3,8 \cdot 10^{-2}$; $6,3 \cdot 10^{-2}$; $10,0 \cdot 10^{-2}$; $4,8 \cdot 10^{-2}$. Вычислить стандартное отклонение и доверительный интервал среднего значения (для $\beta = 0,95$).

2. Имеется ли систематическая ошибка в определении платины новым методом, если при анализе стандартного образца платиновой руды, содержащего 85,97% Pt, были получены следующие результаты Pt; (%): 85,97; 85,71; 85,84; 85,79?

Вариант №18

1. При определении молярной концентрации эквивалента перманганата калия получены следующие результаты (моль/л) $8,50 \cdot 10^{-2}$; $8,35 \cdot 10^{-2}$; $8,00 \cdot 10^{-2}$;

$8,45 \cdot 10^{-2}$; $8,05 \cdot 10^{-2}$; $7,90 \cdot 10^{-2}$; $8,17 \cdot 10^{-2}$. Вычислить стандартное отклонение определения и доверительный интервал среднего значения (для $\beta = 0,95$).

2. При титровании $0,1285M$ раствора серной кислоты раствором гидроксида натрия получили следующие значения молярной (моль /л): $0,1274$; $0,1278$; $0,1280$; $0,1275$. Установить, имеется ли систематическая ошибка в определении молярной концентрации серной кислоты.

Вариант №19

1. При анализе почв на содержание железа получены следующие результаты (%): $3,94$; $3,98$; $3,92$; $3,92$; $3,82$; $3,89$. Вычислить стандартное отклонение в определении содержания железа (для $\beta = 0,95$).

2. При определении количества цинка два студента при анализе одной пробы получили следующие значения Zn (мг): 1) $15,10$; $15,05$; $14,97$; 2) $14,00$; $13,50$; $13,00$ при истинном значении $15,00$ мг цинка. Имеется ли систематическая ошибка в полученных результатах?

Вариант №20

1. Содержание марганца в образцах ферромарганца по результатам анализов составляет (%): $11,95$; $12,03$; $11,98$; $12,04$.. Вычислить стандартное отклонение в определении содержания марганца.

2. При контрольном определении хрома в стандартном образце стали, содержащем $15,10\%$ Cr, двое студентов получили следующее содержание Cr, (%): 1) $13,50$; $14,00$; $14,50$; 2) $17,00$; $16,00$; $18,20$. Установить, имеется ли систематическая ошибка в определении содержания хрома.

Вариант №21

1. При анализе агата получили следующие данные о содержании в нем SiO_2 , %: $93,96$; $94,15$; $94,05$; $94,03$; $94,32$. Установить, является ли последний результат грубой ошибкой.

2. Содержание активного хлора в хлорной извести составляет (%): $37,11$; $37,18$; $37,23$; $37,15$.

Значение средней генеральной совокупности ($n = 50$) 37,02. Установить, существует ли значимое различие между выборочной средней и средней генеральной совокупностями.

Вариант №22

1. При анализе апатита получили следующие данные о содержании в нем P_2O_5 (%): 35,11; 35,14; 35,18; 35,21; 35,42. Установить, является ли последний результат грубой ошибкой.

2. Содержание азота в аммиачной селитре равно 34,90%. При анализе этой селитры были получены следующие результаты параллельных определений (%): 34,52; 34,72; 34,68; 35,64. Установить, существует ли значимое различие между выборочной средней и средней генеральной совокупностями.

ВОПРОСЫ ПО КУРСУ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

1. Предмет и значение аналитической химии.
2. Методы аналитической химии.
3. Общая схема аналитического определения.
4. Аналитический сигнал и аналитический отклик.
5. Химические и физико-химические методы анализа.
6. Метрологические характеристики методов анализа.
7. Классификация погрешностей.
8. Систематические погрешности.
9. Случайные погрешности.
10. Правильность, воспроизводимость и точность анализа, среднее значение и стандартное отклонение.
11. Нормальное распределение.
12. t-распределение.
13. Обнаружение промахов.
14. Сравнение двух средних.
15. Химический анализ. Весовой и объемный анализ.
16. Титриметрический анализ. Аналитический сигнал. Принцип эквивалентности.

17. Кривые титрования, нахождение эквивалентной точки.
18. Весовой анализ. Аналитический сигнал.
19. Аналитический сигнал и отклик в физико-химических методах анализа.
20. Методы обнаружения аналитического сигнала. Порог обнаружения и чувствительность. Диапазон определяемых концентраций.
21. Особенности градуировочной характеристики
22. Классификация физико-химических методов анализа.
23. Оптические методы физико-химического анализа.
24. Спектроскопический метод.
25. Электрохимические методы.
26. Хроматографические методы анализа.
27. Газовая хроматография.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы общей химии: учебное пособие / А.П.Киселев, А.А. Крашенинников; Балт. гос. техн. ун-т. – СПб., 2012. – 339 с.
2. А.П. Киселев, Д.С.Маслобоев, Физическая и коллоидная химия, Лабораторный практикум, СПб., 2011 г
3. Федеральный центр информационно-образовательных ресурсов - <http://fcior.edu.ru/>
4. ГОСТ Р 52361-2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения.
5. ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений.
6. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.
7. ГОСТ Р 50.2.060-2008 ГСИ. Внедрение стандартизованных методик количественного химического анализа в лаборатории. Подтверждение соответствия установленным требованиям.