

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Кафедра аналитической химии**

# **КОМПЬЮТЕРНАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

**Методические рекомендации  
по дисциплине «Аналитическая химия  
и физико-химические методы анализа»**

Минск 2010

УДК 004.9:543.6(075.8)

ББК 24.4я77

К63

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители:

*А. К. Болвако, Е. В. Радион*

Рецензент

кандидат технических наук, доцент кафедры информационных систем и технологий *А. А. Дятко*

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2010 год.

Предназначено для студентов химико-технологических специальностей.

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2010

## ВВЕДЕНИЕ

Отличительной особенностью современных физико-химических методов анализа является привлечение последних достижений информационных технологий и электроники для получения, сбора, накопления и анализа экспериментальной информации. Большинство современного химико-технологического оборудования производится с использованием компьютерных систем, а для обработки данных, полученных в ходе анализа, широко применяются различные компьютерные программы. При этом различное оборудование поставляется с программным обеспечением (ПО), которое имеет, как правило, различные интерфейсы пользователя, зачастую подходы и приемы работы с ПО в значительной степени зависят от метода, лежащего в основе определения.

Независимо от метода анализа все полученные результаты должны быть обработаны единым образом, для того чтобы можно было получить данные о правильности, воспроизводимости и точности метода или методики анализа. В простейшем случае такой обработкой является нахождение среднего значения и доверительного интервала для заданного уровня вероятности, оценка погрешностей при построении градуировочной зависимости по методу наименьших квадратов, нахождение и отсеивание грубых промахов и т. п. При углубленном анализе используется оценка погрешностей, включающая погрешность приготовления растворов, погрешность измерения объема с помощью мерной посуды, погрешности, обусловленные прочими факторами. В то же время подход и логика проведения вычислений при этом остаются такими же.

Для автоматизации рутинных вычислений при работе химиков-аналитиков разработаны специализированные пакеты ПО, осуществляющие сбор, накопление, анализ данных измерений и представление документации по проведенным измерениям, а также обеспечивающие необходимую метрологическую составляющую результатов выполнения измерений (например, DControl и QControl, LabWare и др.).

Автоматизация процессов, при которых планируются, выполняются, записываются, контролируются, хранятся и подаются в форме отчета результаты исследований, позволяет вывести на новый, высокий современный уровень как контроль качества, так и возможность принятия управленческих решений.

Пакеты прикладного ПО могут быть предназначены для автоматизации внутрилабораторного контроля качества химического анализа

и других сложных измерений, а также для выполнения иных расчетов в лабораториях – построения градуировочных кривых, оценки метрологических характеристик результатов измерений и ведения лабораторного журнала.

Специализированное ПО может осуществлять автоматизацию документооборота в лабораториях различного профиля с учетом требований нормативных документов, обеспечивающих единство измерений (ГОСТ, ИСО, МВИ, МИ и др.), а также вести документацию в соответствии с требованиями органов по аккредитации лабораторий. Прикладное ПО может использоваться в любой лаборатории: от лаборатории нефтехимического, фармацевтического или пищевого предприятия до медицинских и научно-исследовательских лабораторий.

Помимо этого, в аналитической химии используются универсальные программные продукты, такие как Statistica, Origin, PASW Statistics, DataFit и др.

Наиболее простым, доступным, но в то же время не менее мощным инструментом, позволяющим проводить все указанные расчеты, являются электронные таблицы (Microsoft Office Excel, Open Office Calc и т. п.).

В данном пособии будут рассмотрены основные приемы работы с приложением *«Практикум по ФХМА»* на базе электронных таблиц для проведения математической, графической и статистической обработки результатов анализа. *«Практикум по ФХМА»* разработан преподавателем А. К. Болвако.

## 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

С позиций метрологии – науки об измерениях – химический анализ есть измерение химического состава вещества. В этом определении понятие «измерение» использовано специально для того, чтобы подчеркнуть метрологический аспект химического анализа. В химическом анализе измеряемой величиной является число химических частиц (атомов, ионов, молекул) одного или нескольких видов в исследуемых образцах. В этом его несомненное сходство с другими метрологическими операциями – измерениями массы, длины, силы тока, напряженности магнитного поля и т. д.

**Измерение** – совокупность операций, выполняемых с помощью технического средства, хранящего единицу величины, позволяющего сопоставить измеряемую величину с ее единицей и получить значение величины. Это значение называют результатом измерений.

Результат измерений должен сопровождаться указанием погрешности, с которой он получен.

**Погрешность измерений** – отклонение результатов измерений от истинного (действительного) значения измеряемой величины.

**Систематическими** называются погрешности, которые при повторных измерениях остаются постоянными или изменяются закономерно, обычно прогрессируя.

Систематическая ошибка метода (рис. 1) является разностью между средним значением нескольких измеренных значений и эталонным значением. Систематическую ошибку оценивают, выполняя параллельные измерения на образце с известным или принятым эталонным значением, в идеале на стандартном образце, и сравнивая среднее значение измеренных результатов с эталонным значением.

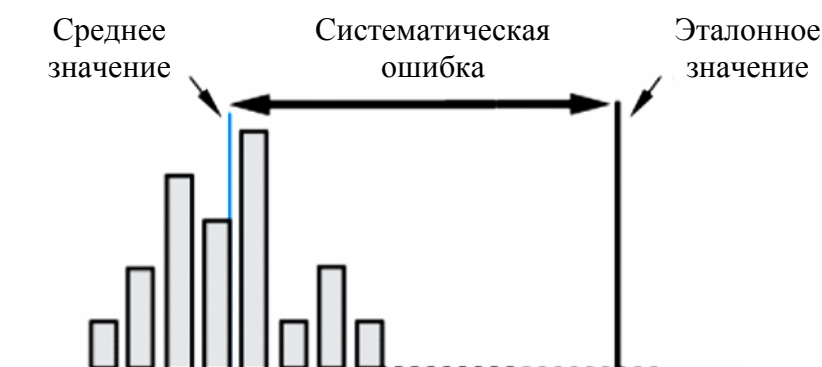


Рис. 1. Систематическая ошибка результатов измерений

Если эталонного образца нет, то можно оценить систематическую ошибку путем анализа образца с введенной стандартной добавкой (введение стандартной добавки включает введение известного количества анализируемого вещества в ранее исследованный образец).

**Случайными** называются погрешности, изменяющиеся при повторных измерениях непредвиденно, случайным образом.

**Истинное значение** физической величины неизвестно и применяется в теоретических исследованиях; **действительное значение** величины определяется экспериментально из предположения, что результат эксперимента (измерения) наиболее близок к истинному значению величины.

Цель любого измерения – это получение результата измерений с оценкой истинного значения измеряемой величины. Для этого проводится обработка результатов измерений, в большинстве случаев с помощью вероятностно-статистических методов.

**Правильность** определяется как близость друг к другу результатов одного измерения и принятого эталонного значения. Следует заметить, что правильность является свойством одного измерения и она подвержена влиянию как случайных, так и систематических погрешностей. Говорят, что результаты правильны, если они точны и не имеют систематической ошибки.

**Сходимость** – это мера разброса результатов, т. е. свидетельство, насколько близки друг к другу группы результатов. Эта величина не дает никаких сведений о том, насколько близки результаты к истинному значению. Сходимость аналитического метода оценивается путем выполнения повторных независимых измерений на идентичных образцах. Из наблюдаемого разброса результатов может быть рассчитано значение сходимости для данного метода. Оно обычно представляется в виде стандартного отклонения или относительного стандартного отклонения в процентах. На величину сходимости влияет величина случайных ошибок.

**Воспроизводимость** характеризует максимально возможное различие результатов при оценке сходимости. Она описывает разброс результатов в серии измерений, выполненных на одном образце в течение достаточно длительного временного периода в нескольких лабораториях разными операторами на различных приборах. Можно предположить, что воспроизводимость отражает разброс результатов метода, связанный со всеми возможными причинами. Данный тип сходимости характеризует ожидаемый разброс результатов, когда ме-

тод используется для анализа одного и того же образца в нескольких разных лабораториях.

**Повторяемость** характеризует минимально возможное различие результатов независимых параллельных измерений. Она отражает сходимость, которую можно ожидать для серии параллельных измерений, сделанных одно за другим в одной и той же лаборатории одним и тем же оператором на одном и том же приборе. Этот тип исследования сходимости полезен для оценки вероятного разброса результатов измерений, выполненных в одной и той же серии измерений.

Считается, что **однократные измерения** допустимы только в порядке исключения, т. к. они, по существу, не позволяют судить о достоверности измерительной информации. Если можно принять, что в погрешности результата измерений роль систематической погрешности пренебрежимо мала по сравнению со случайной погрешностью, то при определении необходимого количества измерений следует исходить из возможности проведения статистической обработки результатов измерений.

Известно, что при 7-8 измерениях оценки их результатов приобретают некоторую устойчивость. Если необходимо получение достоверных результатов измерений, то их число должно быть 25–30. Если объект измерений до этого не исследовался и, кроме предварительных, обычно расчетных значений величин, о нем мало что известно, число измерений должно быть увеличено до 50–100, а при необходимости нахождения законов распределения оцениваемых величин число измерений целесообразно увеличить на порядок.

Главная цель увеличения числа измерений (если систематическая составляющая погрешности исключена) состоит в уменьшении случайности результата измерений и, следовательно, в наилучшем приближении результата к истинному значению величины. Но увеличивать число измерений с целью найти истинное значение величины бессмысленно.

По результатам измерений чаще всего рассчитывают среднее арифметическое значение и статистическое среднее квадратическое отклонение (СКО) величины. Среднее арифметическое является оценкой математического ожидания величины, а статистическое СКО – оценкой теоретического СКО.

Пусть изучается некоторая случайная величина  $x$ . Произведено  $n$  независимых измерений с результатами  $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ . Для оценки

истинного значения измеряемой величины используется **среднее арифметическое** значение  $\bar{x}$ :

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

Несмещенной оценкой **дисперсии** является величина

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

Статистическое СКО (**стандартное отклонение**) рассчитывается по формуле

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}. \quad (3)$$

При обработке результатов измерений приходится встречаться с различными законами распределения измеряемых величин, рассматриваемых как случайные величины: нормальный закон распределения, равномерный закон распределения, треугольный закон распределения и др. Нормальный закон распределения, как правило, проявляется всегда, когда случайная величина является результатом действия большого числа различных факторов. К нормальному закону приближаются все остальные законы распределения.

Нормальный закон распределения (закон Гаусса) величины  $x$  представляется плотностью распределения

$$f(x) = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-m_x)^2}{2\sigma_x^2}}, \quad (4)$$

где  $\sigma_x$  – СКО (теоретическое);  $m_x$  – математическое ожидание случайной величины.

Кривая плотности распределения нормальной случайной величины симметрична относительно точки рассеивания, имеющей абсциссу  $m_x$  (рис. 2). Параметр  $\sigma_x$  характеризует форму кривой распределения. С увеличением значения  $\sigma_x$  кривая распределения «растягивается» вдоль ос абсцисс.



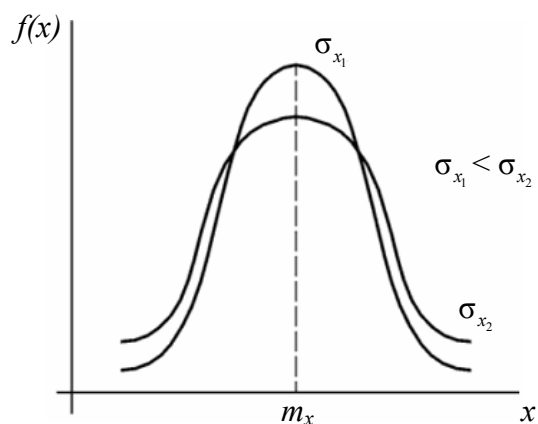


Рис. 2. Нормальный закон распределения

Для некоторого интервала значений от  $a$  до  $b$  вероятность того, что выполняется условие  $a < x < b$ , равна

$$P(a < x < b) = \int_a^b f(x) dx = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} \int_a^b e^{-\frac{(x-m_x)^2}{2\sigma_x^2}} dx. \quad (5)$$

При выполнении точных измерений целесообразно изучить реальную форму закона распределения результатов измерений и учитывать его свойства при обработке этих результатов.

С целью нахождения закона распределения той или иной величины (параметра) производятся сотни и тысячи измерений.

**Прямыми** называются измерения, результат которых позволяет непосредственно получить искомое значение величины.

**Равноточными (равнорассеянными)** называются прямые независимые измерения постоянной величины, результаты которых могут рассматриваться как случайные, распределенные по одному и тому же закону.

В большинстве случаев при обработке прямых равноточных измерений исходят из предположения нормального закона распределения результатов и погрешностей измерений.

Для решения вопросов об исключении из серии выпадающего результата (промаха) используется ряд приемов. Простейшим способом, применяемым при числе измерений больше 5, является отбрасывание наибольшего и наименьшего результатов.

Более строгий подход основан на обработке полученных экспериментальных данных с помощью различных статистических критериев. Для отсеивания грубых промахов целесообразно использовать **Q-критерий**.

При использовании  $Q$ -критерия находят отношение разности между выпадающим ( $x_i$ ), т. е. наибольшим или наименьшим, и ближайшим к нему результатом измерений ( $x_{i-1}$ ) к размаху варьирования – разности между максимальным и минимальным значениями в выборке:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{x_i - x_{i-1}}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}}. \quad (6)$$

Полученное значение  $Q_{\text{эксп}}$  сравнивают с табличным значением  $Q$ -критерия (табл. П1, Приложение 1) при заданной доверительной вероятности  $P$  и числе результатов  $n$ . Если  $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{табл}}$ , выпадающий результат **исключают**. В противном случае, если  $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{табл}}$ , результат исключать нельзя – он принадлежит выборке.

Если выборка очень мала ( $n = 3$ ), необходимо провести дополнительные измерения и включить их в выборку.

После исключения выпадающих результатов осуществляют статистическую обработку результатов измерений. Для этого по формуле (1) вычисляется наилучшая оценка математического ожидания  $m_x^*$  (среднее арифметическое  $\bar{x}$ ). Если известна систематическая погрешность и она постоянна, то ее исключают из найденной величины математического ожидания. Затем по формуле (3) определяется наилучшая оценка теоретического СКО –  $S_x$  (статистическая).

Помимо значений  $m_x^*$  и  $S$  как точечных оценок при обработке результатов измерений пользуются также интервальными оценками. Задав значение доверительной вероятности из ряда 0,90, 0,95, 0,99, результат измерений записывают в виде

$$x_{\text{изм}} = \bar{x} \pm t_x \frac{S_x}{\sqrt{n}}, \quad (7)$$

где  $t_x$  – коэффициент Стьюдента для заданного уровня вероятности (см. табл. П2, Приложение 1).

Величину  $\Delta\bar{x} = t_x \frac{S_x}{\sqrt{n}}$  называют **полушириной доверительного интервала**.

**Доверительный интервал** – интервал, в котором с заданной доверительной вероятностью  $P$  находится действительное значение определяемой величины – записывается следующим образом:

$$\bar{x} \pm \Delta\bar{x}. \quad (8)$$

**Относительная ошибка среднего результата** вычисляется по формуле

$$\varepsilon = \frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} 100\%. \quad (9)$$

**Косвенное измерение** – измерение, при котором значение физической величины определяют на основании результатов прямых измерений других физических величин, функционально связанных с искомой.

Пусть требуется оценить значение величины  $y$ , связанной с измеренными величинами  $x_1, x_2, \dots, x_n$  некоторой функциональной зависимостью

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (10)$$

где  $x_1, x_2, \dots, x_n$  – переменные, являющиеся источником погрешностей при измерениях.

Если функция нелинейна, используют метод линеаризации, по которому СКО результата измерений вычисляют по формуле

$$S^2(m_y^*) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 S_{x_i}^2}. \quad (11)$$

В приложении «Практикум по ФХМА» используется линейный регрессионный анализ для получения градуировочных зависимостей, наиболее полно соответствующих исходным экспериментальным данным. Линейный **регрессионный анализ** заключается в аппроксимации данных по методу наименьших квадратов в соответствии с уравнением

$$y = ax + b, \quad (12)$$

где  $a$  – угол наклона;  $b$  – координата пересечения оси ординат.

Одним из критериев точности построения градуировочного графика (12) может служить величина **квадрата смешанной корреляции (коэффициента детерминации)  $R^2$** . Величина  $R^2$  представляет собой число от 0 до 1, которое отражает близость значений линии регрессионного графика к фактическим данным. График наиболее точно соответствует значениям исходных данных в действительности, когда величина  $R^2$  близка к 1. Для вычисления значения  $R^2$  используется следующая формула:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}, \quad (13)$$

где  $\hat{y}_i$  – значение в  $i$ -й точке, полученное при аппроксимации;  $y_i$  – экспериментальные данные в  $i$ -й точке;  $\bar{y}$  – среднее значение.

Одна и та же величина коэффициента детерминации будет по-разному определять достоверность регрессионного уравнения для малых и больших выборок – с ростом количества параллельных опытов значение  $R^2$ , при котором данные будут описываться удовлетворительно, понижается.

На практике достаточная линейность графика и, как следствие, точность расчетов достигаются, когда величина  $R^2$  составляет не менее 0,9.

Коэффициент детерминации удобен тем, что его легко трактовать: высокое значение (близкое к 1) означает хорошую корреляцию. Однако его легко ложно интерпретировать, поскольку корреляция и линейность связаны слабо, и ложную корреляцию легко получить вследствие неудачной выборки данных. Необходимо, чтобы  $R^2$  был очень близок к 1 для надежного прогноза на основании градуировочной кривой. По этим причинам коэффициент детерминации всегда следует интерпретировать в сочетании с графиком, построенным на основании полученных данных.

Построение регрессионного уравнения для градуировочной кривой должно осуществляться только в рабочем диапазоне концентраций. **Рабочий диапазон** – это интервал между верхней и нижней концентрацией вещества в образце, для которого была показана применимость метода (т. е. интервал концентраций, в пределах которого результаты имеют приемлемый уровень погрешности) (рис. 3). Верхняя граница рабочего диапазона определяется концентрацией, при которой чувствительность метода значительно уменьшается (т. е. точкой, за которой больше не наблюдается достаточного изменения аналитического сигнала при изменении концентрации на единицу). Нижняя граница диапазона обычно определяется **пределом количественного определения**, за которым результаты не могут быть определены с приемлемой погрешностью.

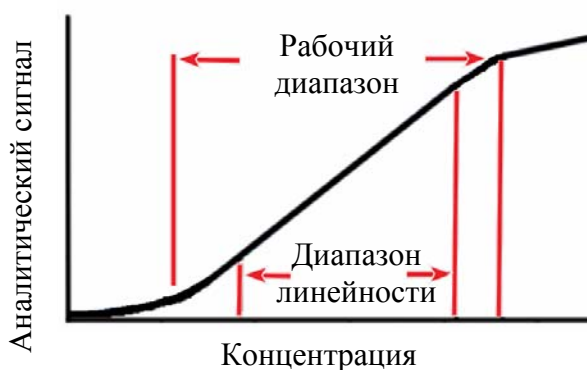


Рис. 3. Выбор рабочего диапазона для получения градуировочного графика

Каждый раз, когда проводится измерение, полученный результат – это только оценка истинного значения измеряемой величины. Много факторов вызывает отклонение результатов от истинного значения. Оценка неопределенности говорит о сомнении в результате измерения. Определение термина «неопределенность» в стандарте ИСО (ISO) следующее: «Параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий разброс значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине».

Неопределенность – это интервал значений, связанных с результатом измерения, который содержит истинное значение. Например, массовую концентрацию свинца в пробе почвы представляют как  $95 \pm 14 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ . Это следует интерпретировать как: «истинное значение для содержания свинца в пробе почвы находится между  $81 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$  и  $109 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$  (на данном уровне достоверности)».

В прошлом, чтобы дать информацию о достоверности результата, аналитики применяли доверительные интервалы, полученные на основе данных по прецизионности (т. е. разброса результатов, полученных из повторных измерений пробы). Однако доверительный интервал учитывает только случайные различия в результатах и не учитывает систематических эффектов. Оценка неопределенности измерения учитывает эффект всех значимых факторов, вызывающих различия в результатах, как случайных, так и систематических. В сравнении с доверительным интервалом неопределенность измерения является более устойчивым показателем достоверности результатов измерения.

При графическом представлении экспериментальных данных общепринятым является указание доверительного интервала. Для этого может быть использован регрессионный анализ с оценкой погрешностей. Пример такого представления данных приведен на рис. 4.

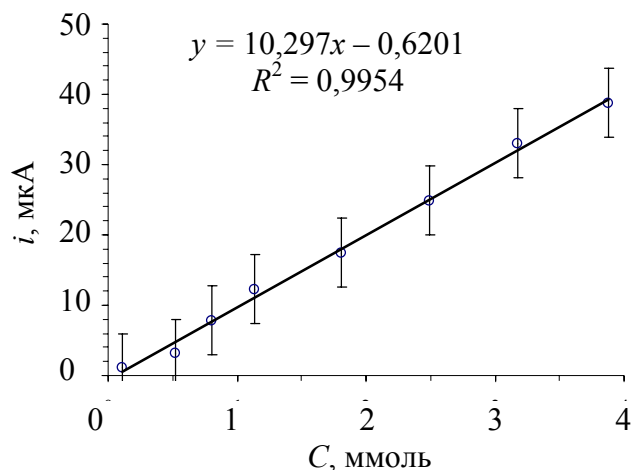


Рис. 4. Пример представления экспериментальных данных

Погрешности в химическом анализе могут возникать практически на любом из этапов, от отбора пробы и пробоподготовки до вычисления результатов анализа. Основными источниками погрешностей являются следующие:

- отбор представительной средней пробы;
- перевод пробы в удобоанализируемую форму;
- разделение компонентов пробы на группы;
- перевод определяемого компонента в аналитически активную форму;
- конечное определение;
- оценка содержания компонента по градуировочному графику;
- расчет и оценка надежности результата анализа.

Рассмотрим процесс приготовления стандартного раствора для построения градуировочной кривой. Этот процесс обычно включает взвешивание вещества, его растворение в соответствующем растворителе и доведение объема раствора до метки в мерной колбе. Концентрацию раствора рассчитывают исходя из известной массы и чистоты исходного вещества и конечного объема раствора.

Неопределенность концентрации раствора возникает из-за неопределенностей, связанных с операциями, проводимыми с целью приготовления раствора (рис. 5).

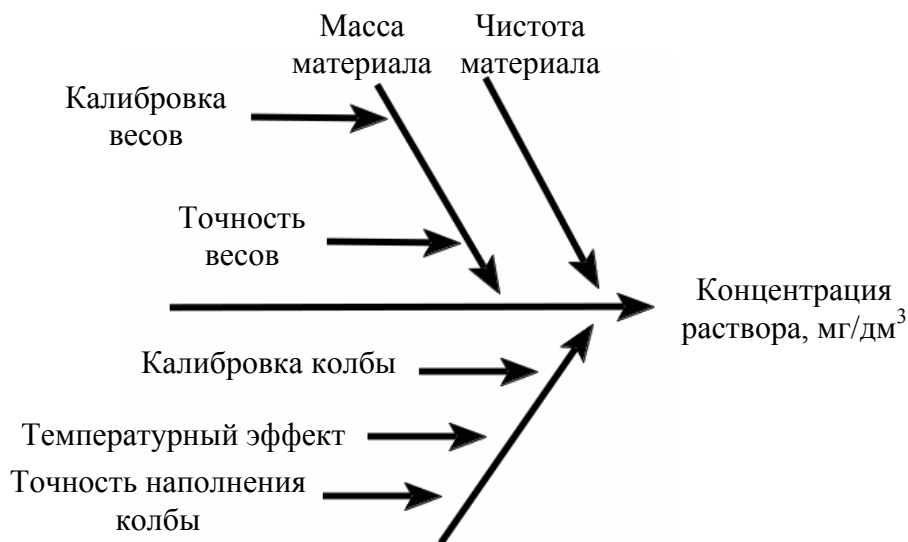


Рис. 5. Погрешности, возникающие при приготовлении раствора

Неопределенность измерения должна учитывать как случайные, так и систематические эффекты. Случайные погрешности вызывают различие в результатах отдельных измерений непредсказуемым обра-

зом. Величина случайных погрешностей определяет прецизионность результатов. Случайные погрешности присутствуют всегда, и на них нельзя внести поправку. Однако они могут быть уменьшены через увеличение числа произведенных измерений и представление среднего значения или путем использования лучшего оборудования, которое дает более точные результаты.

Систематические погрешности приводят к тому, что результаты отличаются от истинного значения на постоянную величину и в одном направлении каждый раз, когда производят измерение. Если величина систематической погрешности известна, на нее можно сделать поправку. Систематические погрешности приводят к смещению результатов измерений.

На рис. 5 указаны как систематические, так и случайные эффекты. Примером систематического эффекта является калибровка весов, используемых для взвешивания материала. Примером случайного эффекта является точность заполнения мерной колбы до метки: каждый раз, когда заполняют колбу до метки, имеет место небольшая вариация в оценке положения мениска. Хотя важно помнить, что при оценке неопределенности измерения надо учитывать как систематические, так и случайные эффекты, оба эффекта трактуются одинаково на этапе суммирования разных оценок неопределенности.

Следует заметить, что неопределенность измерения должна представлять ожидаемые различия в результатах, когда метод анализа производится корректно и находится под статистическим контролем. Следовательно, неопределенность не включает эффекта грубых погрешностей (или промахов).

С учетом того, что численное значение погрешности может быть найдено не для всех приведенных источников погрешностей, полная запись неопределенности результатов анализа может быть выполнена следующим образом:

$$\Delta = k\sqrt{\sum(\Delta_i)^2}, \quad (14)$$

где  $k$  – коэффициент;  $\Delta_i$  – погрешности каждой стадии выполнения анализа.

В результате выполнения статистической обработки данные анализа должны быть представлены в виде табл. 1. Пример оформления лабораторной работы, включающей расчет некоторых метрологических характеристик, приведен в Приложении 2.

Представление результатов измерений

Параметр	Обозначение	Пример записи
Исходные данные	$x_i$	4,83; 4,85; 4,87; 4,90
Число измерений	$n$	4
Среднее значение	$\bar{x}$	4,86
Стандартное отклонение	$S_x$	0,03
Полуширина доверительного интервала	$\Delta\bar{x}$	0,05 ( $P = 95\%$ )
Доверительный интервал	$\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$	4,86 $\pm$ 0,05
Относительная ошибка среднего	$\varepsilon$	1,03%

## 2. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ С ПРОГРАММОЙ

При работе с документом «Практикум по ФХМА» используются макросы, поэтому перед началом работы необходимо убедиться, что они не отключены в настройках программы. Для этого в Microsoft Excel 2003 выберите пункт меню **Сервис – Параметры**. В открывшемся диалоговом окне выберите вкладку **Безопасность – Безопасность макросов** и установите **Средняя** или **Низкая** (рис. 6). В первом случае при открытии книги будет задан вопрос, включать макросы или нет, а во втором – макросы будут включены изначально. Если макросы будут отключены, работа с элементами интерфейса и некоторые функции будут недоступны.

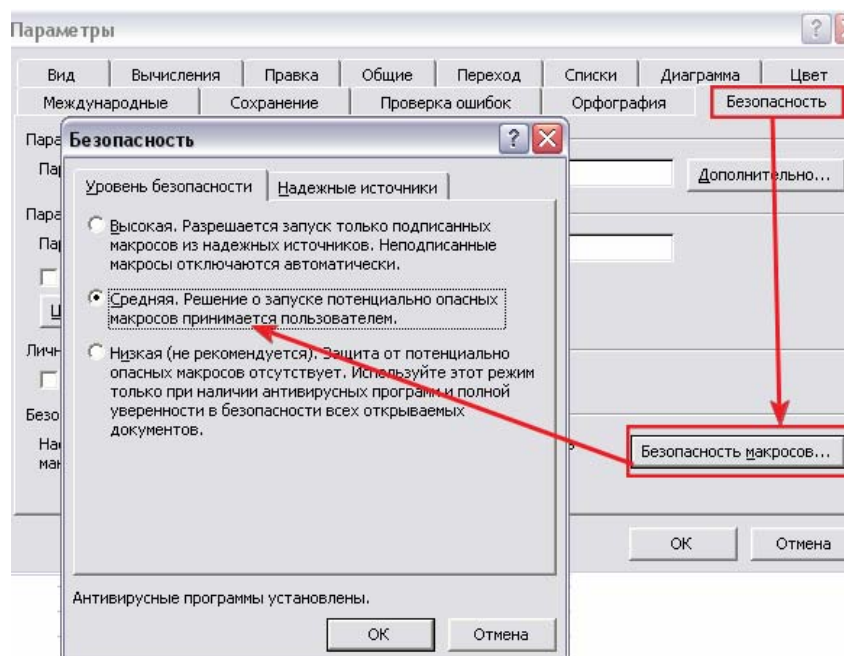


Рис. 6. Настройка уровня безопасности при работе с макросами



При работе с программой при открытии файла *Практикум по ФХМА.xls* на запрос об отключении макросов следует выбрать **Не отключать** (рис. 7).

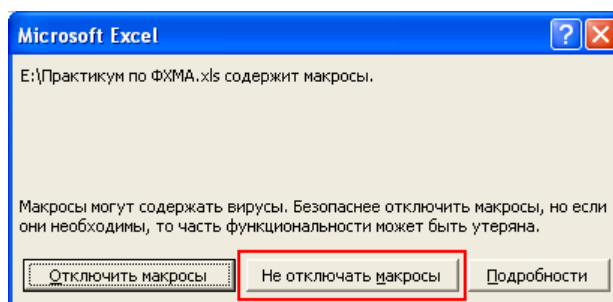


Рис. 7. Включение макросов при открытии документа

В более поздних версиях Microsoft Excel, а также в программах, позволяющих работать с документами Excel 2003 (например, Open Office Calc) работа с некоторыми элементами интерфейса может быть невозможна или ограничена.

### 3. РАБОТА С ПРИЛОЖЕНИЕМ «ПРАКТИКУМ ПО ФХМА»

Вид главного окна приведен на рис. 8. Навигация может осуществляться с использованием кнопок или с помощью ярлыков в нижней части окна. При наведении курсора мыши на кнопки в нижней части листа можно прочитать краткое описание каждого из модулей.

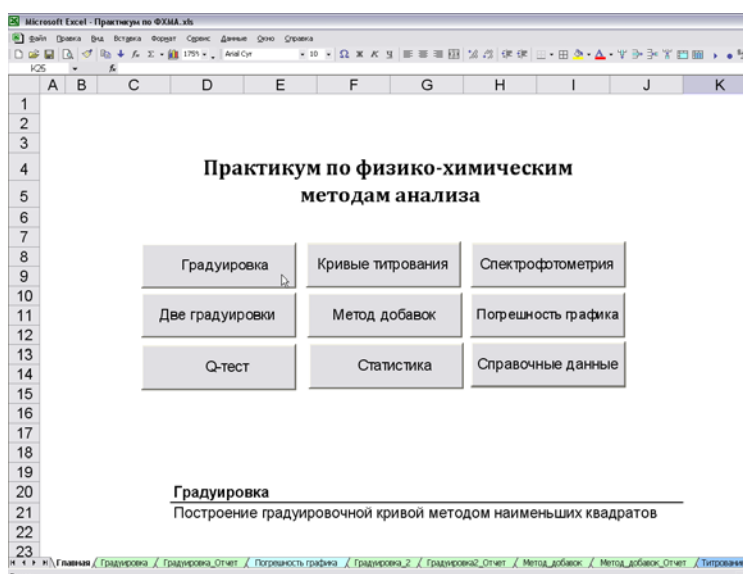


Рис. 8. Вид главного окна

*Примечание.* Для ввода данных следует использовать только поля, отмеченные зеленым цветом. В других ячейках содержатся расчетные формулы и их изменять нельзя.

В программе имеются следующие возможности:

- построение одного или нескольких градуировочных графиков методом наименьших квадратов с оценкой достоверности аппроксимации и расчет результатов анализа с использованием градуировочного графика;
- расчет погрешностей градуировочного графика;
- расчет статистических параметров для набора экспериментальных данных (среднее, среднее и стандартное отклонение, дисперсия, доверительный интервал для разного уровня доверительной вероятности и др.);
- отсеивание грубых промахов с помощью  $Q$ -теста;
- построение кривых титрования (в интегральном и дифференциальном виде);
- оптимизация условий спектрофотометрического анализа бинарных смесей по методу Фирордта.

Для всех работ предусмотрен вывод отчета для печати. Для распечатки отчета выберите пункт меню **Файл – Печать**, введите необходимое число копий и нажмите кнопку **ОК**.

#### 4. ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

Построение градуировочного графика для расчета неизвестной концентрации используется в лабораторных работах, указанных в табл. 2.

Таблица 2

**Лабораторные работы, в которых используется построение градуировочного графика для расчета неизвестной концентрации**

Раздел	Номер работы	Название работы
Ионометрия	3	Определение нитратов с использованием нитрат-селективного электрода
Фотоколориметрия	6.1	Определение $Fe^{3+}$ в виде тиоцианатного комплекса
Спектрофотометрия	7.2	Определение нитратов в УФ-области с предварительным ионообменным отделением мешающих катионов
Турбидиметрия и нефелометрия	8.1	Определение сульфатов в растворе. Вариант 1. Метод градуировочного графика (турбидиметрия)
	8.2	Определение хлоридов в электролите никелирования
Ионный обмен	11	Определение полной динамической обменной емкости сильнокислотного катионита

Для проверки линейности зависимости величины аналитического сигнала от концентрации с целью определения неизвестной концентрации по методу добавок и по методу стандартов построение градуировочного графика используется в работах, указанных в табл. 3.

Таблица 3

**Лабораторные работы, в которых используется построение градуировочного графика для проверки линейности зависимости величины аналитического сигнала от концентрации**

Раздел	Номер работы	Название работы
Эмиссионная фотометрия пламени	9.1	Раздельное определение натрия и калия в смеси. Вариант 2. Метод ограничивающих растворов; Вариант 3. Метод одного стандарта; Вариант 4. Метод серии добавок

Для построения и использования градуировочного графика перейдите на лист **Градуировка** (рис. 9).

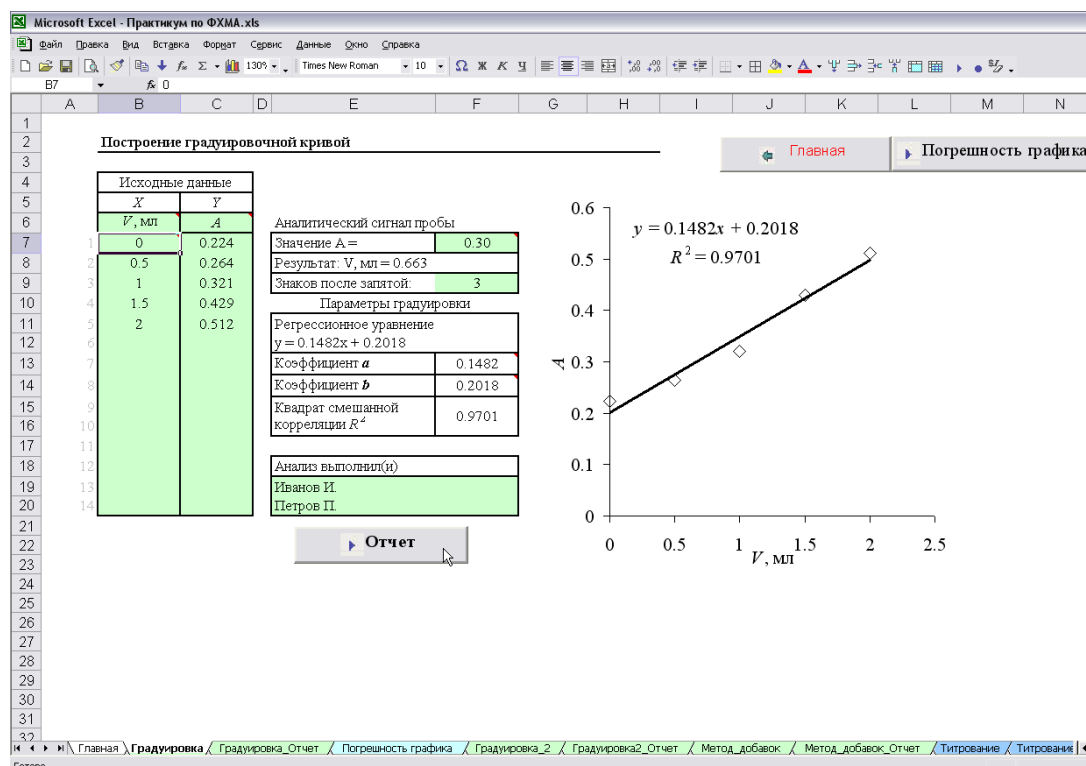


Рис. 9. Внешний вид листа **Градуировка**

Введите в ячейки В6:С6 название и размерность величин, заданных на осях абсцисс и ординат, а в ячейки В7:С20 – экспериментальные

данные. Для расчета результата анализа в ячейку F7 введите значение аналитического сигнала пробы, а в ячейку F9 – число знаков после запятой, с которым должен быть вычислен результат. Вид градуировочной зависимости автоматически отображается справа на графике. Коэффициенты  $a$  и  $b$  регрессионного уравнения (12), а также квадрат смешанной корреляции  $R^2$  (13) вводятся в соответствующие ячейки автоматически из графика.

Оцените линейность полученных графиков по значению величины  $R^2$  и визуально. В случае если какая-то точка будет выпадать из графика, рассмотрите необходимость повторного проведения эксперимента или исключения данной точки из анализируемых данных.

Для исключения выпадающей точки необходимо удалить ее значение из области C7:C20, при этом параметры градуировки будут пересчитаны автоматически.

Убедитесь, что коэффициенты регрессионного уравнения соответствуют приведенным на графике, введите свою фамилию и нажмите кнопку **Отчет**. Будет сформирован отчет, содержащий два экземпляра полученных графиков и результаты расчета (рис. 10).

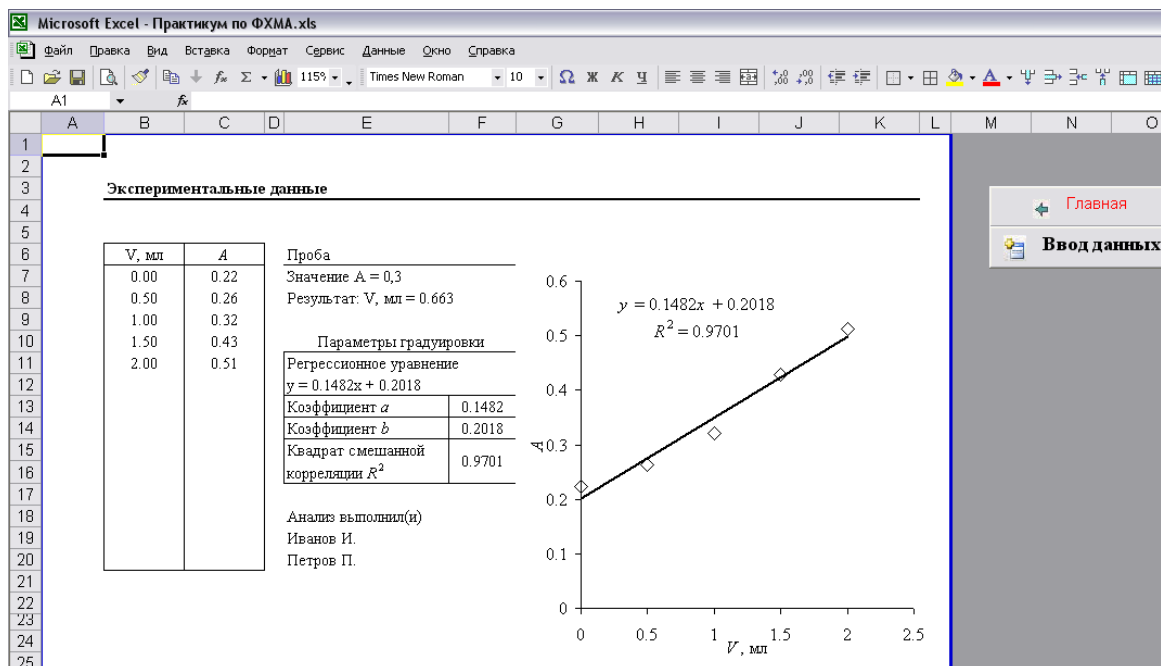


Рис. 10. Вид окна **Отчет** при построении градуировочного графика

Если необходимо, на страницу ввода данных можно вернуться с помощью кнопки **Ввод данных**.

## 5. ПОСТРОЕНИЕ НЕСКОЛЬКИХ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ГРАФИКОВ

Построение нескольких градуировочных графиков используется в лабораторных работах, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Лабораторные работы, в которых используется построение нескольких градуировочных графиков

Раздел	Номер работы	Название работы
Фотоколориметрия	6.2	Фотометрический анализ двухкомпонентных смесей
Эмиссионная фотометрия пламени	9.1	Раздельное определение натрия и калия в смеси. Вариант 1. Метод градуировочного графика
	9.2	Определение натрия и калия в почвенных вытяжках

Для проверки линейности зависимости величины аналитического сигнала от концентрации с целью определения неизвестной концентрации по методу добавок и по методу стандартов построение двух градуировочных графиков одновременно используется в работах, указанных в табл. 3.

Для построения нескольких градуировочных графиков перейдите на лист **Градуировка\_2** (кнопка **Две градуировки** на первом листе) (рис. 11).

Введите в ячейки B6:C6 и B24:C24 названия и размерность величин, заданных на осях абсцисс и ординат, для первого и второго графиков, а в ячейки B7:C20 и B25:C38 – экспериментальные данные. Для расчета результата анализа в ячейки F8 и F25 введите значение аналитического сигнала пробы для соответствующего графика, а в ячейки F10 и F27 – число знаков после запятой, с которым должен быть вычислен результат (требуемая точность – четыре значащие цифры).

Оцените линейность полученных графиков с помощью величины  $R^2$  и визуально. В случае, если какая-то точка будет выпадать из графика, рассмотрите необходимость повторного проведения эксперимента или исключения данной точки из анализируемых данных.

Для исключения выпадающей точки необходимо удалить ее значение из области исходных данных (B7:C20 и B25:C38), параметры градуировки будут пересчитаны автоматически.

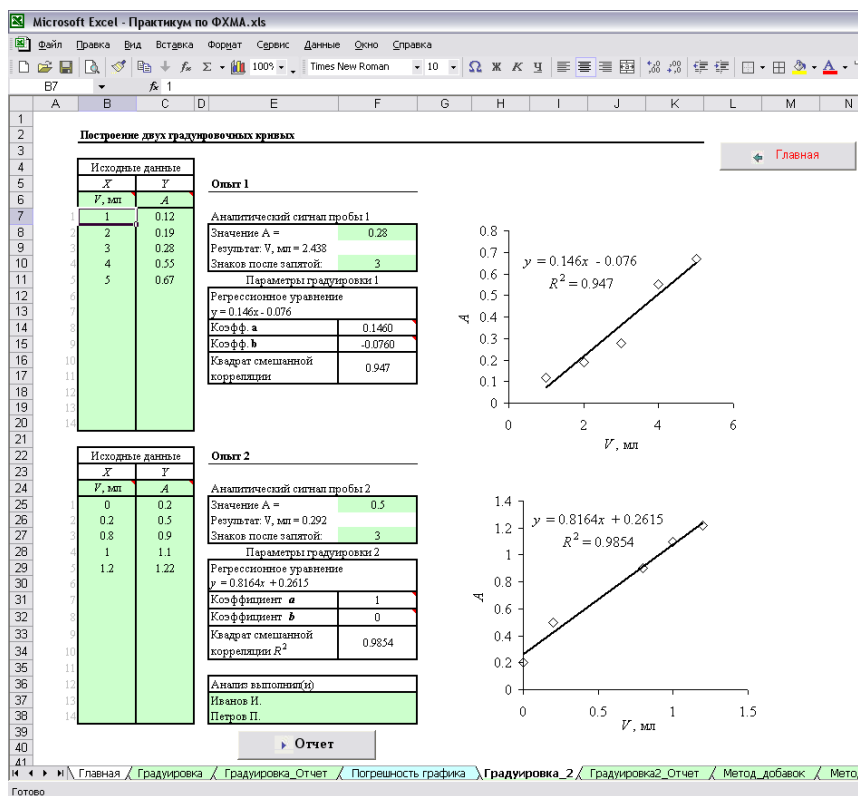


Рис. 11. Окно ввода данных при построении двух градуировочных графиков

Убедитесь, что коэффициенты регрессионного уравнения в ячейках F14:F16 и F31:F33 соответствуют приведенным на графиках, введите свою фамилию и нажмите кнопку **Отчет**. Будет сформирован отчет, содержащий два экземпляра полученных графиков и результаты расчета (рис. 12).

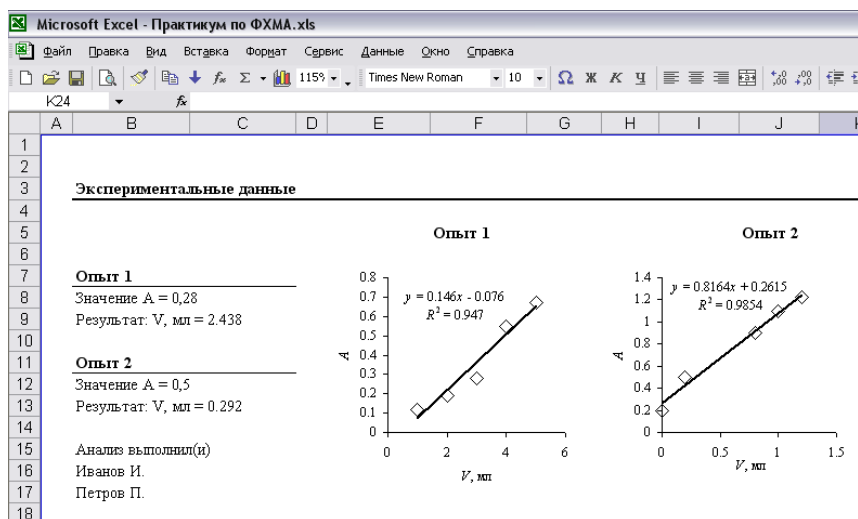


Рис. 12. Вид отчета при построении двух градуировочных графиков

В случае, если лабораторная работа предусматривает возможность определения неизвестной концентрации как с помощью метода градуировочного графика, так и с помощью метода добавок, можно сопоставить результаты, получаемые с использованием этих двух методов определения неизвестной концентрации.

## 6. ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

При использовании метода градуировочного графика в качестве способа определения неизвестной концентрации неизбежны погрешности, связанные с неточностью определения коэффициентов регрессионного уравнения.

Для оценки погрешностей используемого градуировочного графика перейдите на лист **Погрешность графика** (рис. 13) и введите исходные данные или нажмите кнопку **Погрешность графика** на листе **Градуировка** (рис. 9), и введенные на этом листе данные (не более 7 значений) будут перенесены для оценки погрешности автоматически.

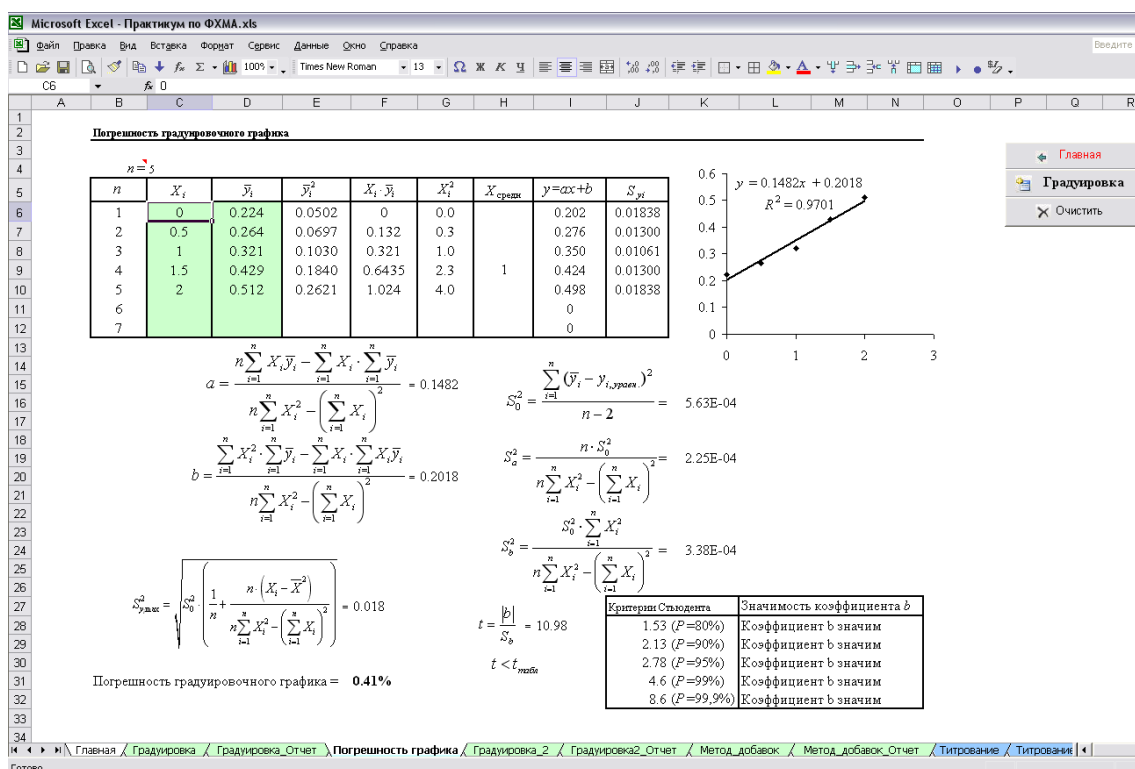


Рис. 13. Вид окна **Погрешность графика**

Введите исходные данные в ячейки C6:D12. Для введенных данных будут вычислены необходимые промежуточные значения и определены:

- коэффициенты  $a$  и  $b$  регрессионного уравнения;
- дисперсия оценки коэффициентов  $S_a^2$  и  $S_b^2$ ;
- дисперсия  $S_0^2$ ;
- среднее квадратичное отклонение погрешности аппроксимации  $S_{y, \max}^2$ .

Кроме того, будет осуществлена проверка значимости коэффициента  $b$  с помощью  $t$ -критерия Стьюдента при различном уровне доверительной вероятности.

В ячейке F31 будет выведено значение погрешности градуировочного графика (погрешности аппроксимации), которое может быть использовано как одна из составляющих при определении доверительных границ систематической погрешности по формуле (14).

## 7. ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

Построение кривых титрования с целью нахождения объема титранта в конечной точке титрования (к. т. т.) используется в лабораторных работах, указанных в табл. 5.

Таблица 5

**Лабораторные работы, в которых осуществляется построение кривых титрования**

Раздел	Номер работы	Название работы
Кондуктометрическое титрование	1.1.	Определение содержания $H_2SO_4$ и $NiSO_4$ в смеси
	1.2	Определение содержания $HCl$ и $H_3BO_3$ в смеси с использованием двух методов анализа
	1.3	Анализ аммофоса на содержание основных компонентов
Потенциометрическое титрование	2.1	Раздельное определение компонентов в бинарных фосфатных смесях
	2.2	Определение содержания йодидов и хлоридов в смеси с использованием двух методов анализа
	2.3	Определение солей методом рН-метрического титрования с использованием катионного обмена
	2.4	Определение $Co^{2+}$ и $Zn^{2+}$ в смеси с предварительным разделением на анионите
Фотоколориметрия	6.3	Определение $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ с использованием фотометрического индикаторного титрования
Турбидиметрия и нефелометрия	8.1	Определение сульфатов в растворе. Вариант 2. Метод нефелометрического титрования; Вариант 3. Метод турбидиметрического титрования



Для построения кривой титрования перейдите на лист **Титрование** (рис. 14) с помощью кнопки **Кривые титрования** на первом листе.

Введите в ячейки B12:C12 название и размерность величин, заданных на осях абсцисс и ординат, а в ячейки B13:C63 – экспериментальные данные. Введите в ячейку G6 концентрацию титранта, а в ячейки B8:B9 – фамилии и инициалы исполнителей.

Оцените ход полученных кривых титрования. В случае, если какая-то точка будет выпадать, рассмотрите необходимость исключения данной точки из анализируемых данных.

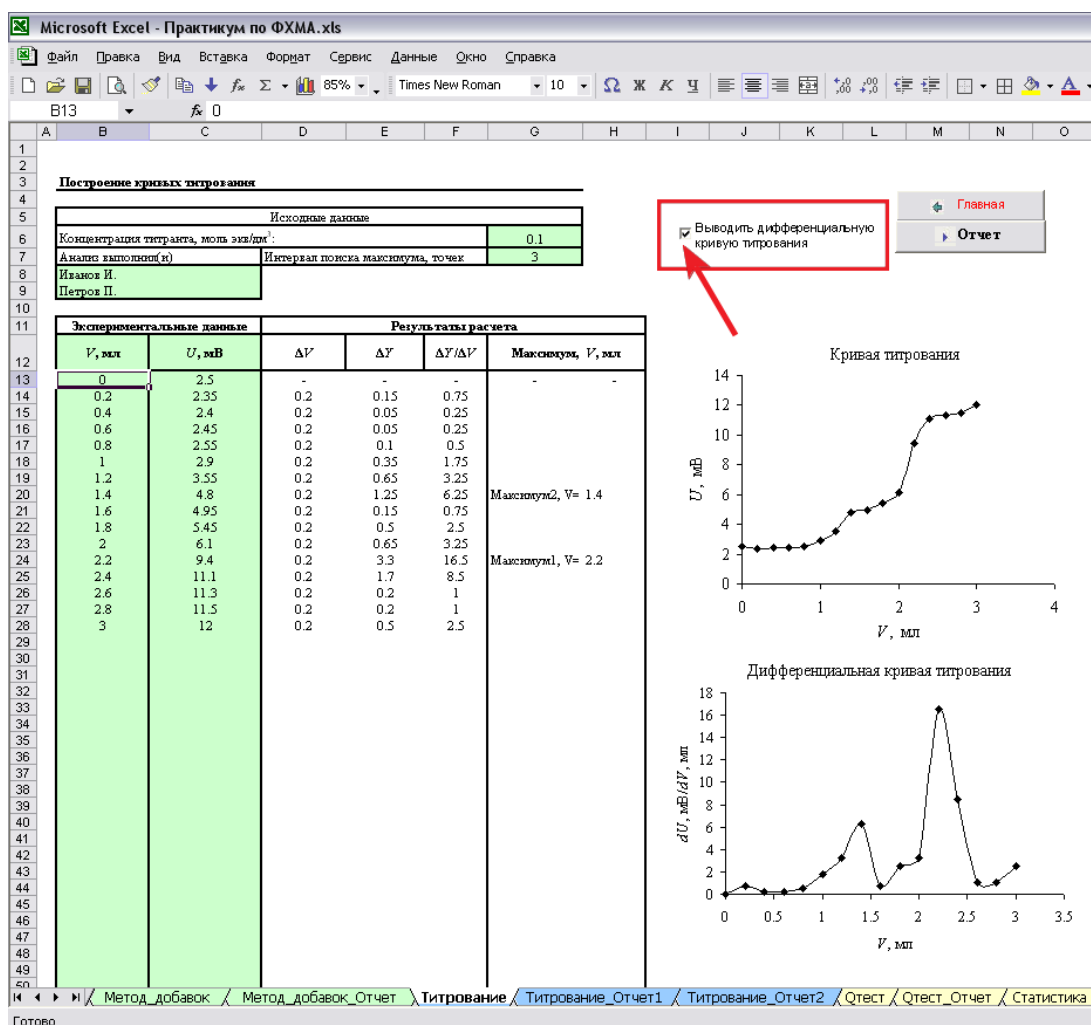


Рис. 14. Вид окна **Титрование**

Для исключения выпадающей точки необходимо удалить ее значение из области исходных данных (B13:C63) и расположить значения таким образом, чтобы в области ввода исходных данных не было не заполненных ячеек (рис. 15).

Экспериментальные данные		Экспериментальные данные		Экспериментальные данные	
V, мл	E, мВ	V, мл	E, мВ	V, мл	E, мВ
0,0	540	0,0	540	0,0	540
0,5	530	0,5	530	0,5	530
1,0	600	1,5	510	1,5	510
1,5	510	2,0	470	2,0	470
2,0	470	2,5	420	2,5	420
2,5	420	3,0	220	3,0	220
3,0	220	3,5	140	3,5	140
3,5	140	4,0	130	4,0	130
4,0	130	4,5	128	4,5	128
4,5	128	5,0	125	5,0	125
5,0	125				

Рис. 15. Последовательность удаления выпадающего значения при построении кривой титрования: *a* – исходные данные, содержащие выпадающее значение; *б* – выпадающее значение удалено; *в* – данные упорядочены (нет незаполненных ячеек)

После окончания ввода и корректировки данных справа будут отображены вид интегральной ( $Y-X$ ) и дифференциальной ( $\Delta Y/\Delta X-X$ ) кривых титрования. В столбце **Максимум** таблицы **Результаты расчета** будут автоматически определены первый и второй максимумы на дифференциальной кривой. Если второй максимум определяется некорректно, введите в ячейку G7 (**Интервал поиска максимума**) целое число, большее 2, чтобы изменить область поиска максимального значения.

В случае, если на кривой титрования наблюдается несколько скачков, для определения объема титранта в к. т. т. можно подвести курсор к максимуму на дифференциальной кривой и определить значение аргумента (первое число в скобках после названия ряда) (рис. 16).

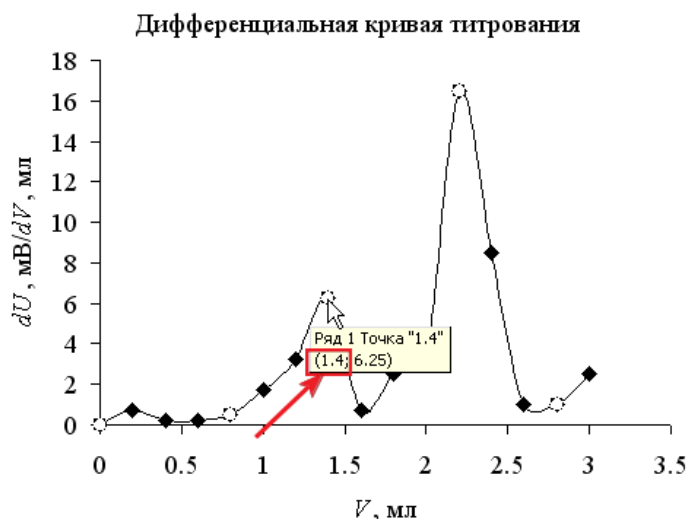


Рис. 16. Определение объема титранта в к. т. т. при наличии нескольких скачков на кривой титрования

На основании значений объемов титранта в к. т. т. необходимо рассчитать массы компонентов в анализируемом растворе по закону эквивалентов.

После нажатия на кнопку **Отчет** будет сформирован отчет о лабораторной работе, содержащий два экземпляра полученных кривых титрования. При этом можно сформировать отчет, содержащий как две кривые (интегральную и дифференциальную, рис. 17), так и только одну интегральную кривую титрования (рис. 18), в случае если построение дифференциальной кривой не требуется (например, кондуктометрическое титрование). Чтобы выводить обе кривые, установите переключатель **Выводить дифференциальную кривую титрования** на рабочей области листа **Титрование** (рис. 14).

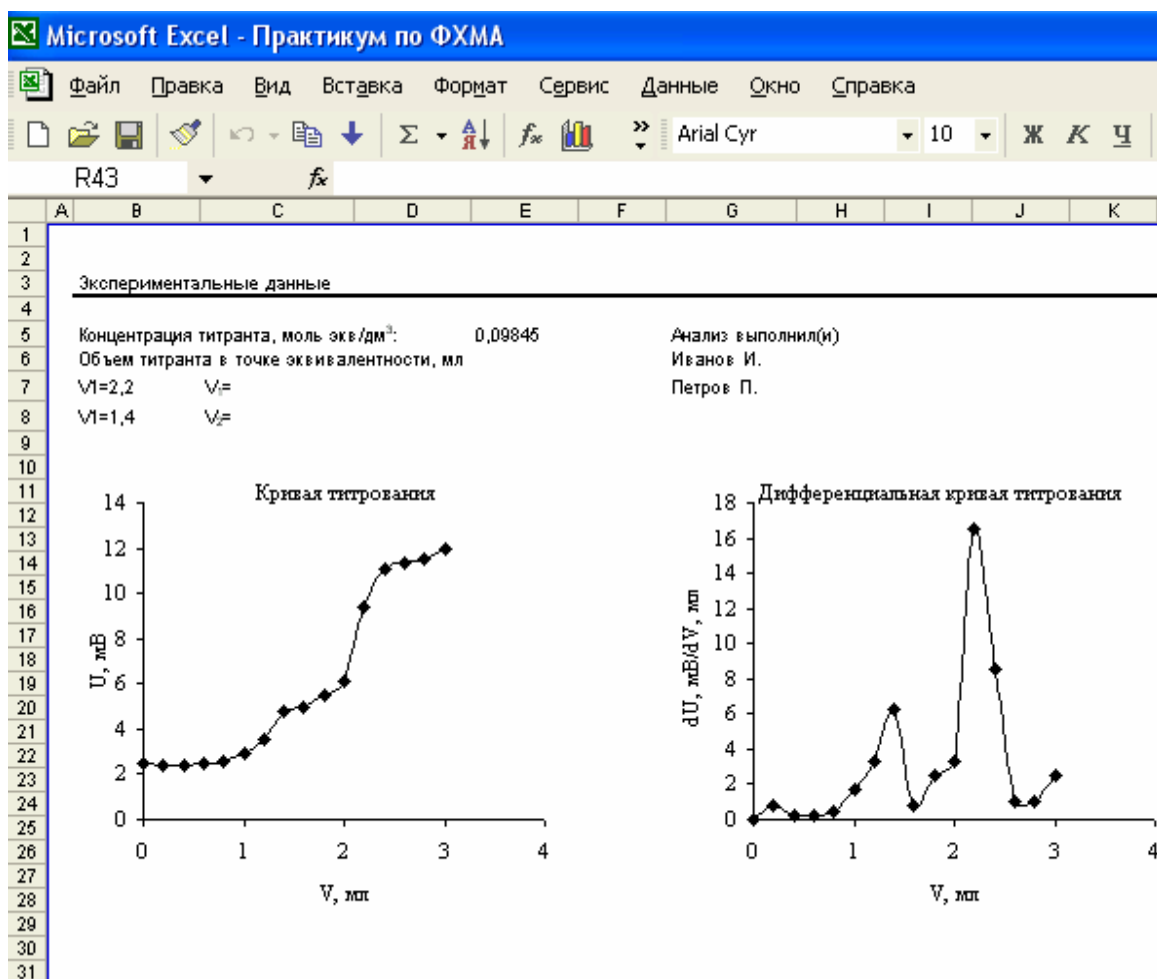


Рис. 17. Вид отчета при построении интегральной и дифференциальной кривых титрования

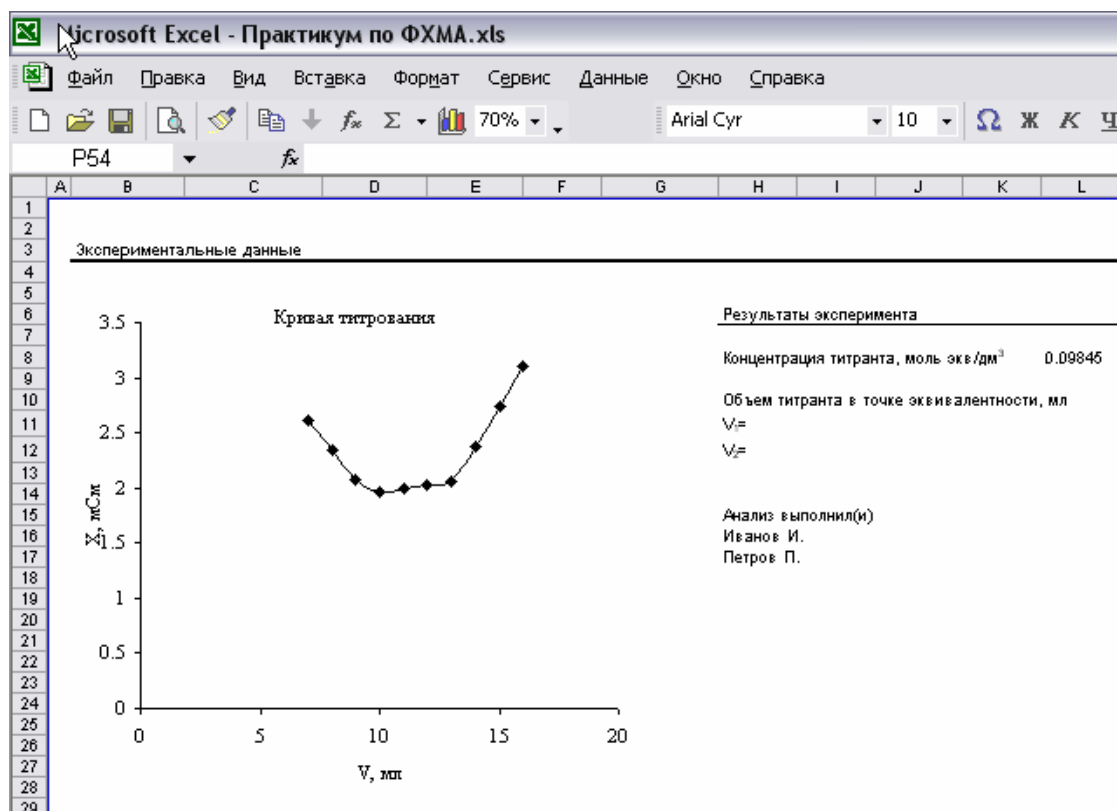


Рис. 18. Вид отчета при построении интегральной кривой титрования

В случае, когда построение дифференциальной кривой не используется, объем титранта в к. т. т. определяется по полученной интегральной кривой титрования (рис. 18).

## 8. ОТСЕИВАНИЕ ГРУБЫХ ПРОМАХОВ С ПОМОЩЬЮ Q-ТЕСТА

Для отсеивания из полученных экспериментальных данных грубых промахов используется  $Q$ -критерий. Анализ данных с помощью  $Q$ -теста выполняется в лабораторных работах, указанных в табл. 6.

Таблица 6

### Лабораторные работы, в которых выполняется $Q$ -тест

Раздел	Номер работы	Название работы
Рефрактометрия	10.1	Определение водорастворимых органических веществ
Перманганатометрия	16	Стандартизация рабочего раствора $\text{KMnO}_4$
	17	Перманганатометрическое определение железа (II)

Для выполнения  $Q$ -теста перейдите на лист  $Q$ -тест (рис. 19).

**Выявление грубых промахов в экспериментальных данных по Q-критерию**

Исходные данные

1	0.110
2	0.114
3	0.120
4	0.121
5	0.124
6	0.153

Результаты расчета  $Q$ -критерия для разной доверительной вероятности

Данные	$Q$	$P=90\%$	$P=95\%$	$P=99\%$
0.11	0.093			
0.114				
0.12				
0.121				
0.124				
0.153	0.674	Промаях	Промаях	

Число измерений: 6      Размах варьирования: 0.043  
 $Q_{табл}(P=90\%, n=6) = 0.56$   
 $Q_{табл}(P=95\%, n=6) = 0.64$   
 $Q_{табл}(P=99\%, n=6) = 0.74$

Рис. 19. Вид окна  $Q$ -тест

Введите в ячейки B7:B21 экспериментальные данные и нажмите кнопку **Вычислить**. После этого для минимального и максимального значений будут рассчитаны величины  $Q$ -критерия и произведено их сравнение с табличными значениями. В случае, если величина  $Q$ -критерия превысит табличное значение (результат является промахом), в столбце для соответствующего доверительного уровня вероятности (90, 95 или 99%) появится надпись **Промаях**. В этом случае нужно отбросить выпавшее значение и выполнить  $Q$ -тест заново.

Для удаления значения, являющегося промахом, удалите его из области исходных данных B7:B21 и нажмите кнопку **Вычислить**.

Очистить область ввода исходных данных для ввода других значений можно с помощью кнопки **Очистить**.

Для формирования отчета по результатам выполнения  $Q$ -теста введите фамилии исполнителей в ячейки J9:J10 и нажмите кнопку **Отчет**. Пример отчета приведен на рис. 20.

Microsoft Excel - Практикум по ФХМА.xls

Файл Правка Вид Вставка Формат Сервис Данные Окно Справка

J32

115%

Times New Roman 10

Ω Ж К Ч

Экспериментальные данные

Результаты расчета  $Q$ -критерия для разной доверительной вероятности

Данные	$Q$	$P=90\%$	$P=95\%$	$P=99\%$
0.1100	0.0930			
0.1140				
0.1200				
0.1210				
0.1240				
0.1530	0.6744	Промак	Промак	

Страница 1

Число измерений: 6      Анализ выполнил(и)  
 Qтабл( $P=90\%$ ,  $n=6$ ) = 0.56      Иванов И.  
 Qтабл( $P=95\%$ ,  $n=6$ ) = 0.64      Петров П.  
 Qтабл( $P=99\%$ ,  $n=6$ ) = 0.74  
 Размах варьирования: 0.043

Рис. 20. Вид отчета при выполнении  $Q$ -теста

Если обработанные с помощью  $Q$ -теста данные необходимо использовать для расчета статистических характеристик, нажмите кнопку **Статистика**. Исходные данные, а также фамилии исполнителей будут перенесены на лист **Статистика** для обработки (см. раздел 9).

## 9. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Статистическая обработка результатов измерений может быть использована во всех работах практикума, когда осуществляется полу-

чение нескольких параллельных результатов измерений или расчета. Как правило, целесообразно подвергать статистической обработке не менее 5 полученных значений.

Обработку экспериментальных данных целесообразно начинать с выявления и отсеивания грубых промахов. Для исключения данных, являющихся грубыми промахами, используется их обработка с помощью  $Q$ -теста (см. раздел 8). Когда грубые промахи исключены, приступают к вычислению статистических характеристик.

Для обработки данных перейдите на лист **Статистика** (рис. 21). Введите исходные данные в ячейки B7:B21 и нажмите кнопку **Вычислить**. Рассчитанные величины (среднее, среднее отклонение, максимальное и минимальное значения, дисперсия, стандартное отклонение и доверительный интервал) будут отображены справа.

**Статистическая обработка результатов анализа**

Исходные данные		Оценка достоверности результатов	
1	0.110	Число измерений:	6
2	0.114	Среднее:	0.124
3	0.120	Среднее отклонение:	0.010
4	0.121	Максимальное значение:	0.153
5	0.124	Минимальное значение:	0.110
6	0.153	Дисперсия:	0.000232
7		Стандартное отклонение:	0.015
8		Доверительный интервал:	0.009
9			0.013
10			0.016
11			0.025
12			0.043

$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$   
 $\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - \bar{y}|}{n}$   
 $S_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$   
 $S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

Критерии Стьюдента:

1.48	(P=80%)
2.02	(P=90%)
2.57	(P=95%)
4.03	(P=99%)
6.86	(P=99,9%)

$x_{изм} - \bar{x} = \pm t_x \frac{S_x}{\sqrt{n}}$

Рис. 21. Вид окна **Статистика**

Для формирования отчета введите фамилии исполнителей в ячейки I12:I13 и нажмите кнопку **Отчет**. Будет сформирован отчет, содержащий исходные и рассчитанные величины (рис. 22).

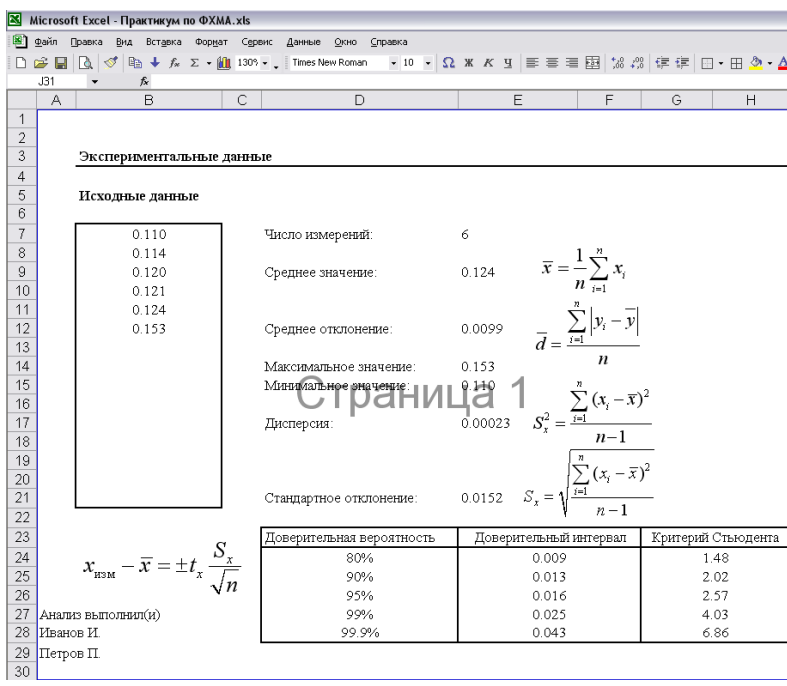


Рис. 22. Вид отчета при вычислении статистических величин

Для вычислений статистических величин используются встроенные статистические функции, позволяющие автоматизировать рутинные расчеты. Пример использования функций приведен на рис. 23.

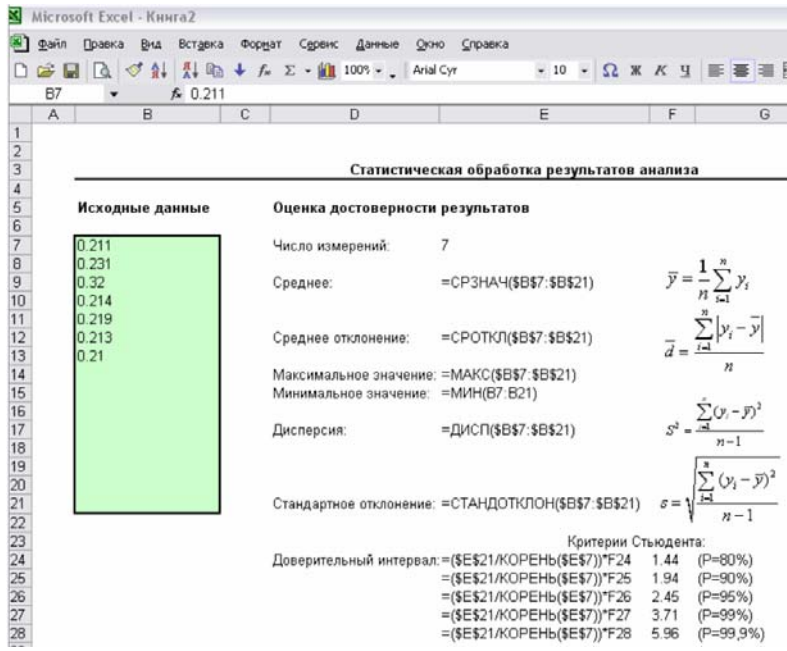


Рис. 23. Использование встроенных функций для статистической обработки результатов анализа



## 10. ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

Оптимизация условий спектрофотометрического анализа применяется в лабораторных работах, перечисленных в табл. 7.

Таблица 7

**Лабораторные работы, в которых используется оптимизация  
условий спектрофотометрического анализа**

Раздел	Номер работы	Название работы
Спектрофотометрия	7.1	Определение $\text{MnO}_4^-$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при совместном присутствии в растворе
	7.3	Определение органических красителей в бинарной смеси

Определение двух веществ, например, ионов  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , при совместном присутствии основано на использовании закона аддитивности светопоглощения и системы уравнений Фирордта

$$\begin{cases} A_{\text{смеси}} = A_{\text{MnO}_4} + A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}; \\ A_{\text{смеси}}^{\lambda_1} = A_{\text{MnO}_4}^{\lambda_1} + A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\lambda_1} = \varepsilon_{\text{MnO}_4}^{\lambda_1} \cdot l \cdot C_{\text{MnO}_4} + \varepsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\lambda_1} \cdot l \cdot C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}; \\ A_{\text{смеси}}^{\lambda_2} = A_{\text{MnO}_4}^{\lambda_2} + A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\lambda_2} = \varepsilon_{\text{MnO}_4}^{\lambda_2} \cdot l \cdot C_{\text{MnO}_4} + \varepsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\lambda_2} \cdot l \cdot C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}. \end{cases}$$

Точность определения концентраций двух веществ  $C_1$  и  $C_2$  тем выше, чем больше разность

$$\frac{\varepsilon_1^{\lambda_1}}{\varepsilon_2^{\lambda_1}} - \frac{\varepsilon_1^{\lambda_2}}{\varepsilon_2^{\lambda_2}} \quad \text{или} \quad \frac{\varepsilon_2^{\lambda_2}}{\varepsilon_1^{\lambda_2}} - \frac{\varepsilon_2^{\lambda_1}}{\varepsilon_1^{\lambda_1}}. \quad (15)$$

Для нахождения оптимальных рабочих длин волн осуществляется анализ полученных спектров в системе координат

$$\frac{\varepsilon_1^{\lambda}}{\varepsilon_2^{\lambda}} = f(\lambda). \quad (16)$$

Длины волн в максимуме и минимуме этой кривой отвечают наибольшей разности (15), и, следовательно, их можно использовать в качестве рабочих (рис. 24, а).

Однако при неполном перекрытии спектров компонентов эта кривая не имеет экстремумов. В этом случае в качестве рабочих используют длины волн, соответствующие максимальным по абсолютной величине значениям разностей

$$\varepsilon_1^{\lambda_1} - \varepsilon_2^{\lambda_1} \quad \text{или} \quad \varepsilon_2^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_2}. \quad (17)$$

Кривую (рис. 24, б) строят в координатах

$$\varepsilon_1^\lambda - \varepsilon_2^\lambda = f(\lambda).$$

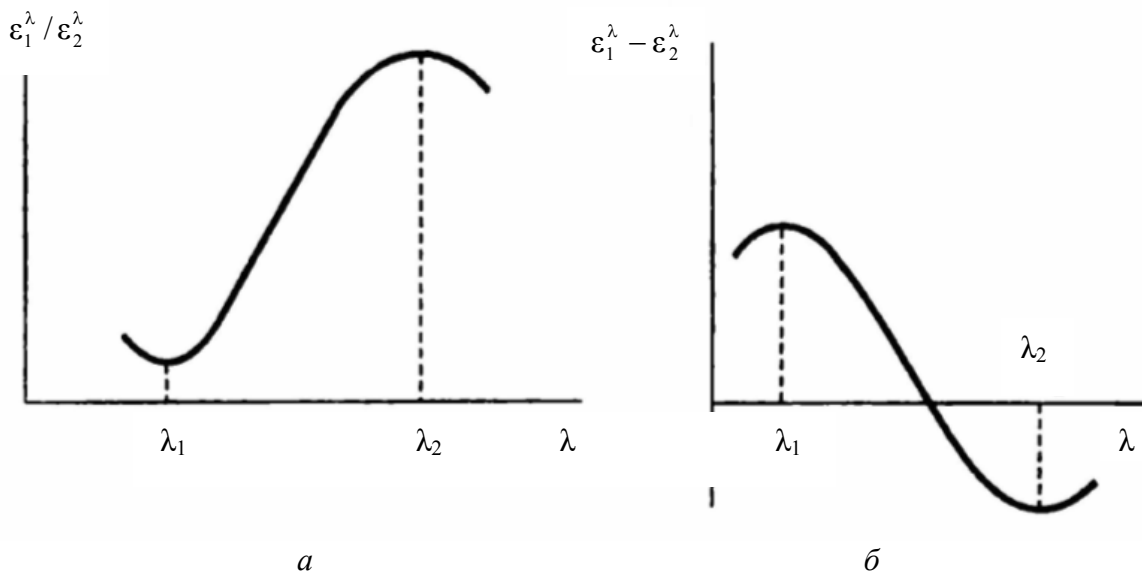


Рис. 24. Выбор длин волн для анализа двухкомпонентной смеси по методу Фирордта: *а* – с использованием критерия (16);  
*б* – с использованием критерия (18)

Однако при окончательном выборе рабочих длин волн следует руководствоваться не только полученными значениями длин волн, но и возможностью проведения анализа с позиции вида спектра в конкретной области, возможностей используемого оборудования и др.

Для критериального анализа полученного в результате эксперимента спектра перейдите на лист **Спектрофотометрия** (рис. 25). Введите фактические концентрации компонентов (моль/дм<sup>3</sup>) и длину кюветы (см) в ячейки D8 и D10. Величину оптической плотности стандартных растворов перманганата калия и дихромата калия при длинах волн 350–600 нм введите в ячейки C15:C45 и D15:D45 соответственно. Автоматически справа будут отображены спектры исследуемых веществ. Если на графике присутствуют явно выпадающие точки, рассмотрите необходимость их исключения.

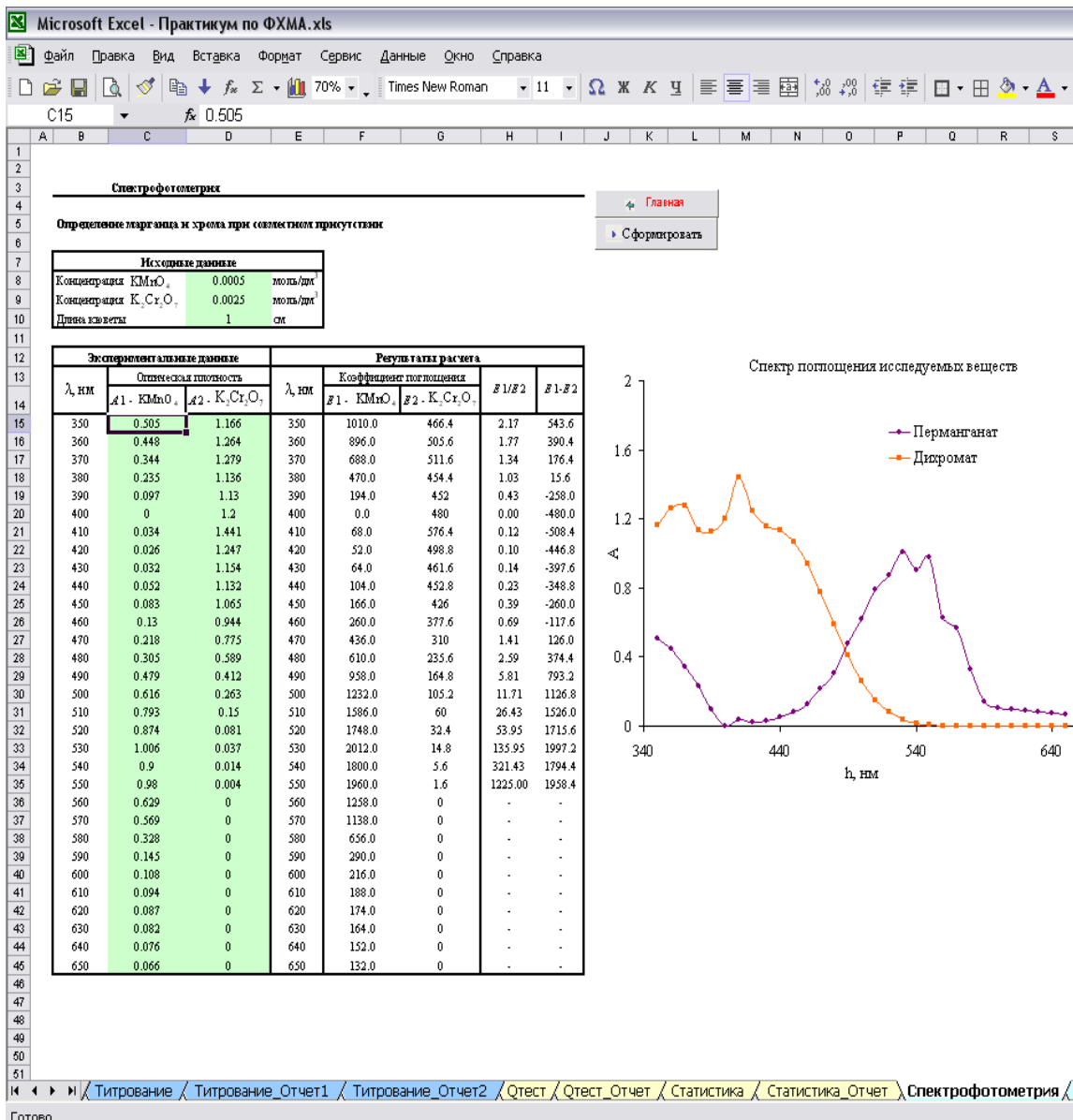


Рис. 25. Вид окна Спектрофотометрия

По окончании ввода в таблице **Результаты расчета** будут отображены значения молярных коэффициентов поглощения компонентов, а также вычислены необходимые критерии (16) и **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Для анализа полученных данных перейдите на лист **Графики СФМ** (графики спектрофотометрии), нажав кнопку **Сформировать**.

На листе **Графики СФМ** (рис. 26) будут показаны спектры поглощения исследуемых веществ в одной системе координат для оценки области перекрытия и графические зависимости расчетных критериев (16) и **Ошибка! Источник ссылки не найден.** от длины

волны, вычисленные как отношение и разность коэффициентов поглощения.

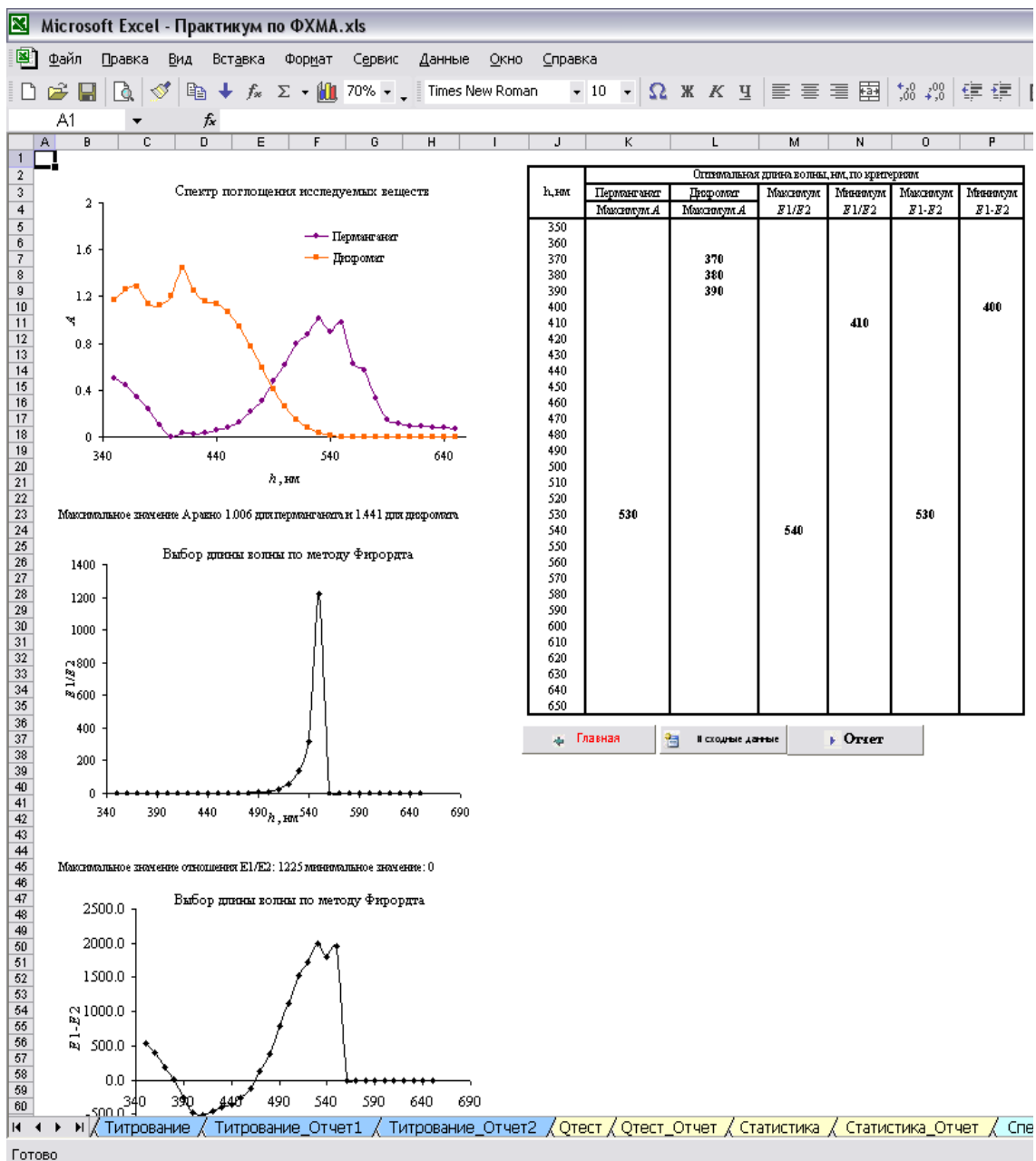


Рис. 26. Вид окна Графики СФМ

В таблице автоматически отображаются оптимальные значения длин волн на основании анализа всех критериев. Для вывода отчета (рис. 27) нажмите кнопку **Отчет**.

Используйте кнопку **Исходные данные**, если есть необходимость откорректировать введенные значения.

Экспериментальная часть

Отчет о работе лабораторной работы № 7.3 по теме: «Оптимизация условий спектрофотометрического анализа бинарных смесей»

Исходные данные			Оптимальные длины волн, рассчитанные					
Концентрация $K_2MnO_4$	0.0005 моль/дм <sup>3</sup>		$K_2MnO_4$	$K_2Cr_2O_7$	мм	мм	мм	мм
Концентрация $K_2Cr_2O_7$	0.0025 моль/дм <sup>3</sup>		мм	мм	E1/E2	E1/E2	E1-E2	E1-E2
Длина кюветы	1 см		530	390	5.40	41.0	5.30	400

$\lambda$ , нм	Оптическая плотность		Коэффициент поглощения			
	E1 - $K_2MnO_4$		E2 - $K_2Cr_2O_7$		E1/E2	E1-E2
	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$		
350	0.505	1.166	1010.0	466.4	2.166	543.6
360	0.448	1.264	896.0	505.6	1.772	390.4
370	0.344	1.279	688.0	511.6	1.345	176.4
380	0.235	1.136	470.0	454.4	1.034	15.6
390	0.097	1.13	194.0	452.0	0.429	-258.0
400	0	1.2	0.0	480.0	0.000	-480.0
410	0.034	1.441	68.0	576.4	0.118	-508.4
420	0.026	1.247	52.0	498.8	0.104	-446.8
430	0.032	1.154	64.0	461.6	0.139	-397.6
440	0.052	1.132	104.0	452.8	0.230	-348.8
450	0.083	1.065	166.0	426.0	0.390	-260.0
460	0.13	0.944	260.0	377.6	0.689	-117.6
470	0.218	0.775	436.0	310.0	1.406	126.0
480	0.305	0.589	610.0	235.6	2.589	374.4
490	0.479	0.412	958.0	164.8	5.813	793.2
500	0.616	0.263	1232.0	105.2	11.711	1126.8
510	0.793	0.15	1586.0	60.0	26.433	1526.0
520	0.874	0.081	1748.0	32.4	53.951	1715.6
530	1.006	0.037	2012.0	14.8	135.946	1997.2
540	0.9	0.014	1800.0	5.6	321.429	1794.4
550	0.98	0.004	1960.0	1.6	1225.000	1958.4
560	0.629	0	1258.0	0.0	-	-
570	0.569	0	1138.0	0.0	-	-
580	0.328	0	656.0	0.0	-	-
590	0.145	0	290.0	0.0	-	-
600	0.108	0	216.0	0.0	-	-
610	0.094	0	188.0	0.0	-	-
620	0.087	0	174.0	0.0	-	-
630	0.082	0	164.0	0.0	-	-
640	0.076	0	152.0	0.0	-	-
650	0.066	0	132.0	0.0	-	-

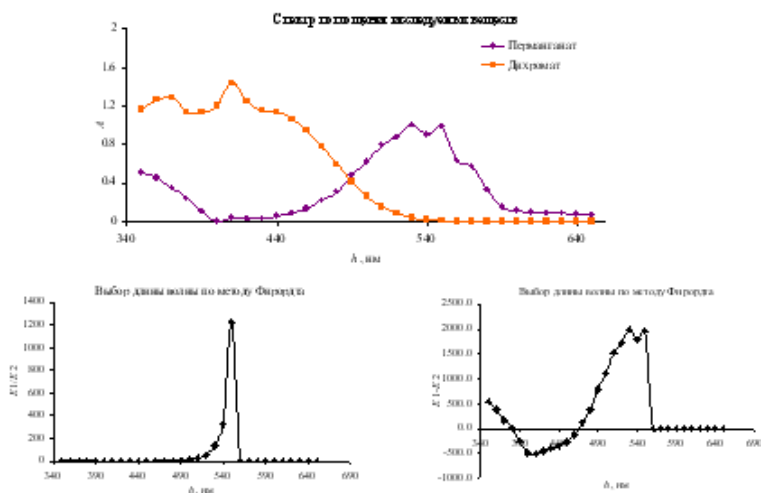


Рис. 27. Вид отчета для оптимизации условий спектрофотометрического анализа бинарных смесей

Сформированный отчет включает экспериментальные и расчетные данные, значения оптимальных длин волн для проведения спектрофотометрического определения, а также спектры поглощения и графические зависимости рассчитанных критериев от длины волны.

Выполнение лабораторной работы № 7.3 осуществляется аналогично.

## 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕИЗВЕСТНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТОДОМ ДОБАВОК

Определение неизвестной концентрации методом добавок может быть использовано в лабораторных работах, в которых используется построение градуировочного графика (например, работа № 9.1 «Раздельное определение натрия и калия в смеси. Вариант 4. Метод серии добавок»).

Для проверки возможности использования метода добавок до начала определения необходимо убедиться в том, что в рабочем диапазоне соблюдается линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации.

Для осуществления расчетов по методу добавок перейдите на лист **Метод\_добавок** (кнопка **Метод добавок** на первом листе) (рис. 28).

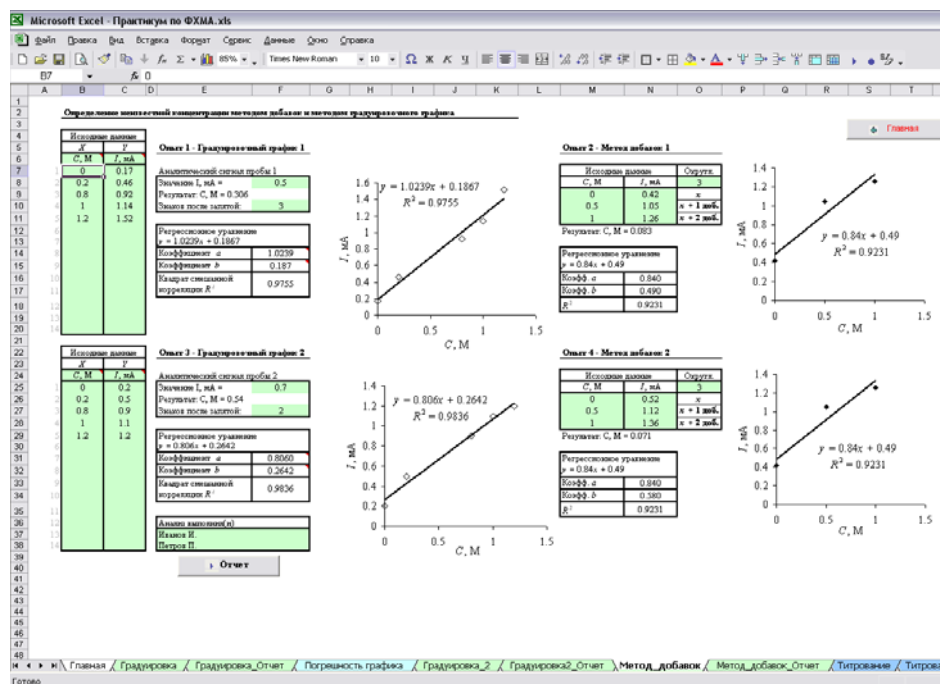


Рис. 28. Окно ввода данных при определении неизвестной концентрации методом добавок

Введите в ячейки B6:C6 и B24:C24 названия и размерность величин, заданных на осях абсцисс и ординат, для первого и второго градуировочных графиков (в область расчета по методу добавок они будут перенесены автоматически), а в ячейки B7:C20 и B25:C38 – экспериментальные данные.

Для расчета результата анализа в ячейки F8 и F25 введите значение аналитического сигнала пробы для соответствующего графика, а в ячейки F10 и F27 – число знаков после запятой, с которым должен быть вычислен результат (требуемая точность – четыре значащие цифры).

Оцените линейность полученных графиков с помощью величины  $R^2$  и визуально и сделайте вывод о возможности использования метода добавок для расчета неизвестной концентрации.

Для расчета по методу добавок введите в области M9:N11 и M26:N28 исходные данные для двух графиков (последовательно для раствора пробы ( $x$ ), раствора, содержащего одну добавку ( $x + 1$  доб.) и раствора, содержащего две добавки ( $x + 2$  доб.)).

Для вывода отчета (рис. 29) введите свою фамилию и нажмите кнопку **Отчет**. В отчете будут представлены коэффициенты детерминации  $R^2$  для графиков, полученных при проверке линейности зависимости аналитического сигнала от концентрации, а также графики, полученные по методу добавок, и результаты расчета по методу добавок.

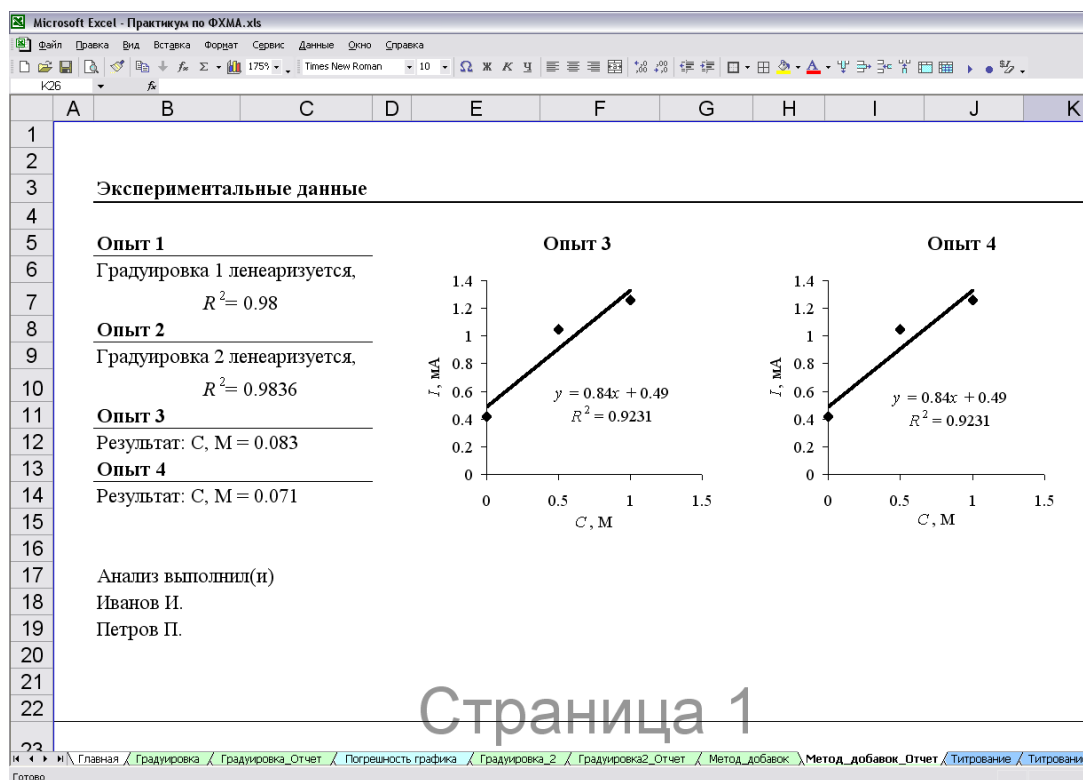


Рис. 29. Вид отчета при определении неизвестной концентрации методом добавок

Используя лист **Градуировка**, можно сопоставить результаты, полученные по методу градуировочного графика и по методу добавок.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1. Справочные величины

Таблица П1

#### Значения $Q$ -критерия

Доверительная вероятность, $P$ , %	Число измерений, $n$							
	3	4	5	6	7	8	9	10
90	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41
95	0,98	0,85	0,73	0,64	0,59	0,54	0,51	0,48
99	0,99	0,93	0,82	0,74	0,68	0,63	0,60	0,57

Таблица П2

#### Значения коэффициента Стьюдента для расчета доверительных границ

Число измерений, $n$	Число степеней свободы, $k = n-1$	Коэффициенты Стьюдента при значениях доверительной вероятности, $P$ , %				
		80	90	95	99	99,9
2	1	3,08	6,31	12,70	63,70	637,00
3	2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,60
4	3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,90
5	4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,60
6	5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
7	6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
8	7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,40
9	8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
10	9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
11	10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
12	11	1,36	1,80	2,20	3,11	4,44
13	12	1,36	1,78	2,18	3,06	4,32
14	13	1,35	1,77	2,16	3,01	4,22
15	14	1,34	1,76	2,14	2,98	4,14

### Приложение 2. Лабораторная работа ПЕРМАНГАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА СО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общая цель большинства работ лабораторного практикума по количественному анализу заключалась в освоении приемов выполнения и способов расчетов, используемых при приготовлении и стандартизации рабочих растворов, а также при применении этих растворов для титриметрического определения содержания заданных элементов в



растворах с неизвестной концентрацией определяемого элемента методами кислотно-основного и окислительно-восстановительного титрования.

Цель данной работы заключается не только в изучении широко используемого в аналитической практике перманганатометрического метода титрования, но и в ознакомлении с приемами статистической обработки экспериментальных аналитических данных.

Химический анализ включает большое число разнообразных операций, и даже при очень тщательном выполнении условий методики определения практически невозможно получить абсолютно одинаковые результаты. Для оценки достоверности полученных результатов и погрешности измерения проводят несколько параллельных определений одной и той же пробы в одинаковых условиях. Обработка полученных данных проводится на основе методов математической статистики, которые позволяют сначала выявить грубые промахи и исключить их из результатов анализа, а по оставшимся данным вычислить погрешность определения.

Поскольку для проведения статистической обработки необходимо иметь определенное количество однородных результатов измерений, принадлежащих одной выборочной совокупности, то для определения содержания железа в анализируемом растворе мы будем использовать несколько проб этого раствора.

### **Порядок выполнения работы**

1. Приготовление семи отдельных проб анализируемого раствора соли железа с разной концентрацией разбавлением исходного анализируемого раствора.

2. Перманганатометрическое титрование семи приготовленных растворов.

3. Расчет массовой концентрации железа ( $\text{г/дм}^3$ ) в каждом из семи приготовленных растворов.

4. Оценка годности первичных данных для статистической обработки результатов (выявление промахов с помощью  $Q$ -критерия).

5. Статистическая обработка результатов титриметрического определения содержания железа в исследуемом растворе: вычисление дисперсии, стандартного отклонения, доверительного интервала определения и др.

### **Получение анализируемого раствора**

Взять на рабочем месте мерную колбу вместимостью 100,0 мл и отнести в лаборантскую с заявкой. К полученному раствору добавить 20-40 мл 2 н. серной кислоты и довести дистиллированной водой до метки.

**1. Приготовление семи отдельных проб анализируемого раствора соли железа с разной концентрацией.** Для приготовления отдельных проб анализируемого раствора соли железа с помощью пипетки последовательно отмеряют в мерную колбу вместимостью 50,0 мл 7 разных объемов этого раствора (в пределах от 5 до 8 мл), доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Проведя анализ первого раствора, последовательно приготавливают еще 6 растворов и анализируют их по той же методике.

**2. Титрование приготовленных растворов.** Из приготовленного по п. 1 раствора отбирают с помощью пипетки 3-4 аликвотные части по 10,0 мл в конические колбы для титрования, добавляют в них 3-4 капли концентрированной фосфорной кислоты из капельницы. Содержимое всех колб тщательно перемешивают.

Оттитровывают содержимое колбы рабочим раствором перманганата калия до появления не исчезающей розовой окраски, записывают показания шкалы бюретки в таблицу по форме табл. ПЗ.

Таблица ПЗ

**Результаты титрования проб анализируемого раствора рабочим раствором перманганата калия**

№ п/п	$V(\text{Fe}^{2+})$ , мл	Показания шкалы бюретки, мл				
		$V_{\text{KMnO}_4}^1$	$V_{\text{KMnO}_4}^2$	$V_{\text{KMnO}_4}^3$	$V_{\text{KMnO}_4}^4$	$V_{\text{KMnO}_4}^{\text{средн.}}$
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						

Точно так же оттитровывают 6 следующих проб.

**3. Расчет массовой концентрации железа.** Зная молярную концентрацию эквивалента (нормальную концентрацию) стандартного раствора перманганата калия  $c(1/5 \text{ KMnO}_4)$ , вычисляют титр  $\text{KMnO}_4$  по определяемому металлу – железу:

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = \frac{c(1/5 \text{ KMnO}_4) \cdot M(1/1 \text{ Fe})}{1000}.$$

Содержание иона железа в семи взятых пробах вычисляют по формуле

$$m(\text{Fe}^{2+}) = T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} \cdot V_{\text{KMnO}_4}$$

По полученным данным рассчитывают массовую концентрацию ионов железа  $\rho(\text{Fe}^{2+})$  (г/дм<sup>3</sup>) в семи взятых пробах исследуемого раствора:

$$\rho(\text{Fe}^{2+}) = \frac{m_{\text{Fe}^{2+}}}{V_{\text{Fe}^{2+}}} \cdot 1000.$$

где  $V_{\text{Fe}^{2+}}$  – объем раствора  $\text{Fe}^{2+}$ , отобранный для приготовления раствора.

Полученные данные заносят в итоговую таблицу по форме табл. П4.

Таблица П4

**Результаты титрования проб анализируемого раствора**

№ п/п	$V(\text{Fe}^{2+})$ , мл	$V_{\text{KMnO}_4}^{\text{средн.}}$ , мл	$m(\text{Fe}^{2+})$ , г	$\rho(\text{Fe}^{2+})$ , г/дм <sup>3</sup>
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				

**4. Оценка годности первичных данных для статистической обработки результатов.** Для проверки годности первичных данных при статистической обработке прежде всего необходимо выявить грубые ошибки и исключить неправильные результаты из дальнейших расчетов. При небольшом количестве параллельных определений (3–8) обычно используют  $Q$ -критерий. После удаления из экспериментальных данных грубых промахов приступают к статистической обработке результатов измерений с нахождением среднего значения, дисперсии, стандартного отклонения и доверительного интервала.

#### **Пример расчета**

Для определения массовой концентрации железа было взято 7 проб анализируемого раствора. В табл. П5 приведены результаты титрования этих проб при использовании в качестве титранта рабочего раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента, равной  $c(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,0500$  моль экв/л.

## Результаты титрования проб анализируемого раствора соли железа

№ п/п	$V(\text{Fe}^{2+})$ , мл	$V(\text{KMnO}_4)$ , мл	$m(\text{Fe}^{2+})$ , г	$\rho(\text{Fe}^{2+})$ , г/дм <sup>3</sup>
1	5,0	3,8	0,01061	2,122
2	5,5	3,9	0,01089	1,980
3	6,0	4,3	0,01201	2,002
4	6,5	4,7	0,01312	2,018
5	7,0	5,0	0,01396	1,994
6	7,5	5,4	0,01508	2,011
7	8,0	5,7	0,01592	1,990

Для исключения промахов из числа результатов рассматриваемой выборочной совокупности по формуле (6) рассчитывают экспериментальные значения  $Q_1$  и  $Q_2$  для наибольшего (2,122) и наименьшего (1,980) значений из числа полученных экспериментальных результатов и сопоставляют эти величины с критическим значением  $Q_{\text{крит}}$  (см. табл. П1, Приложение 1).

$$Q_1 = \frac{1,990 - 1,980}{2,122 - 1,980} = 0,070 \text{ и } Q_2 = \frac{2,122 - 2,018}{2,122 - 1,980} = 0,732.$$

Для расчетов можно использовать приложение «Практикум по ФХМА», раздел **Q-тест**.

The screenshot shows the 'Практикум по ФХМА' application interface. It displays the following data and results:

**Исходные данные (Raw Data):**

1	1.980
2	1.990
3	1.994
4	2.002
5	2.011
6	2.018
7	2.122

**Результаты расчета Q-критерия для разной доверительной вероятности (Calculation Results):**

Данные	Q	P=90%	P=95%	P=99%
1.98	0.070			
1.99				
1.994				
2.002				
2.011				
2.018				
2.122	0.732	Промех	Промех	Промех

**Additional Information:**

- Число измерений: 7
- Размах варьирования: 0.142
- Qтабл(P=90%, n=7) = 0.51
- Qтабл(P=95%, n=7) = 0.59
- Qтабл(P=99%, n=7) = 0.68

The interface also includes buttons for 'Главная', 'Отчет', 'Статистика', 'Вычислить', and 'Очистить'.

Рис. П1. Пример выполнения Q-теста с использованием приложения «Практикум по ФХМА»

Поскольку в рассматриваемом случае для  $n = 7$  и  $P = 90\%$  значение  $Q_{\text{крит}} = 0,51$ , то величину 2,122 следует исключить из дальнейших расчетов. После исключения промаха оставшиеся данные выборочной совокупности можно обработать методами математической статистики.

**5. Статистическая обработка результатов перманганометрического определения содержания железа в исследуемом растворе.** Для вычисления дисперсии, стандартного отклонения и доверительного интервала определения оставшиеся данные сводят в таблицу, вычисляют среднее значение  $\bar{x}$ , стандартное отклонение  $S$  и доверительный интервал определения для заданного уровня вероятности.

Для рассматриваемого примера расчета эти вычисления представлены в табл. Пб.

Таблица Пб

Пример расчетов при статистической обработке

$n$	$x_i = \rho(\text{Fe}^{2+}), \text{ г/дм}^3$	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	1,980	-0,01917	0,000367
2	2,002	0,00283	0,000008
3	2,018	0,01883	0,000355
4	1,994	-0,00517	0,000027
5	2,011	0,01183	0,000140
6	1,990	-0,00917	0,000084
	$\bar{x} = 1,999$		$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 0,000981$

На основе полученных результатов по формуле (2) рассчитывают дисперсию

$$S_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{0,000981}{6-1} = 0,000196.$$

По формуле (3) вычисляют стандартное отклонение  $S_x$

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{S_x^2} = \sqrt{0,000196} = 0,0140.$$

Стандартное отклонение имеет ту же размерность, что и  $x$  (г/дм<sup>3</sup>).

Доверительный интервал, в котором при заданной вероятности  $P = 95\%$ , оставшемся числе выполненных определений  $n = 6$  и при от-

сутствии систематических погрешностей лежит истинное значение, рассчитывают по формуле (7)

$$x_{\text{изм}} - \bar{x} = \pm t_x \frac{S_x}{\sqrt{n}} = 2,57 \frac{0,014}{\sqrt{6}} = 0,0147.$$

Значение величины коэффициента Стьюдента  $t_x = 2,57$  для заданных параметров  $P$  и  $n$  определяют по таблице (см. табл. П2, Приложение 1).

Величину дисперсии, СКО и доверительного интервала можно вычислить с использованием приложения «Практикум по ФХМА», лист **Статистика** (рис. П2).

**Статистическая обработка результатов анализа**

Исходные данные		Оценка достоверности результатов	
1	1.980	Число измерений:	6
2	1.990	Среднее:	1.999
3	1.994	Среднее отклонение:	0.011
4	2.002	Максимальное значение:	2.018
5	2.011	Минимальное значение:	1.980
6	2.018	Дисперсия:	0.000196
7		Стандартное отклонение:	0.014
8		Доверительный интервал:	0.008
9			0.012
10			0.015
11			0.023
12			0.039
13			0.066
14			0.100
15			0.150
16			0.217
17			0.308
18			0.433
19			0.594
20			0.809
21			1.106
22			1.483
23			1.960
24			2.576
25			3.291
26			4.303
27			5.401
28			6.581
29			7.879

Критерии Стьюдента:

1.48	(P=80%)
2.02	(P=90%)
2.57	(P=95%)
4.03	(P=99%)
6.86	(P=99,9%)

Анализ выполнен(ы)  
Иванов И.  
Петров П.

Вычислить  
Очистить

Главная  
Q-тест  
Отчет

Рис. П2. Пример выполнения статистических расчетов с использованием приложения «Практикум по ФХМА»

Рассмотренный пример расчета является основой для обработки данных, полученных в ходе эксперимента. Кроме того, в аналитической практике зачастую выполняются и другие виды расчетов для получения достоверных результатов анализа.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитическая химия: метод. указания к выполнению лабораторных работ / Т. В. Беляева; науч. ред. Г. С. Зенин. – СПб.: СЗПИ, 2000. – 66 с.
2. Васильев, В. П. Аналитическая химия: в 2 кн. / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – 366 с.
3. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1994. – 268 с.
4. Дорохова, Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Мир, 2001. – 267 с.
5. Жарский, И. М. Планирование и организация эксперимента / И. М. Жарский, Б. А. Коледин, И. Ф. Кузьмицкий. – Минск : БГТУ, 2003. – 182 с.
6. Колесников, В. Л. Компьютерное моделирование в химической технологии / В. Л. Колесников, И. М. Жарский, П. П. Урбанович. – Минск: БГТУ, 2008. – 336 с.
7. Кузнецов, В. А. Основы метрологии / В. А. Кузнецов, Г. В. Ялунина. – М.: Издательство стандартов, 1995. – 279 с.
8. Основы аналитической химии: учебник для вузов: в 2 кн. / Ю. А. Золотов [и др.]; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. школа, 1996. – 2 кн.
9. Пилипенко, А. Т. Аналитическая химия: в 2 кн. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – 2 кн.
10. Селиванов, М. Н. Качество измерений. Метрологическая справочная книга / М. Н. Селиванов, А. Э. Фридман, Ж. Ф. Кудряшова. – Л.: Лениздат, 1987. – 295 с.
11. Физико-химические методы анализа. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей / Е. В. Радион [и др.]. – Минск: БГТУ, 2010. – 110 с.
12. Цитович, И. К. Курс аналитической химии: учебник для с.-х. вузов / И. К. Цитович. – М.: Высш. школа, 1994. – 495 с.
13. Чарыков, А. К. Математическая обработка результатов химического анализа / А. К. Чарыков. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Основные понятия.....	5
2. Подготовка к работе с программой.....	16
3. Работа с приложением «Практикум по ФХМА».....	17
4. Построение градуировочного графика.....	18
5. Построение нескольких градуировочных графиков.....	21
6. Оценка погрешности градуировочного графика.....	23
7. Построение кривых титрования.....	24
8. Отсеивание грубых промахов с помощью $Q$ -теста.....	28
9. Статистическая обработка результатов измерений.....	30
10. Оптимизация условий спектрофотометрического анализа бинарных смесей.....	33
11. Определение неизвестной концентрации методом добавок....	38
Приложения.....	40
Список использованной литературы.....	47



**КОМПЬЮТЕРНАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ  
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Составители: **Болвако** Александр Константинович  
**Радион** Елена Вадимовна

Редактор *О. А. Готовчик*  
Компьютерная верстка *О. А. Готовчик*  
Корректор *О. А. Готовчик*

Учреждение образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220006. Минск, Свердлова, 13а.  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.