

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ

РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования**

**«Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»**

Р.П. Арефьева

МЕТРОЛОГИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Учебное пособие

Рекомендовано Объединенной методической комиссией Института открытого образования и филиалов университета для слушателей, обучающихся по дополнительной профессиональной образовательной программе повышения квалификации «Физико-химические и химические методы анализа»

Нижний Новгород

2017

УДК 53.081 (035.5)

ББК 30.10 + 24.4

А-80

А-80 Метрология в химическом анализе. Автор: Арефьева Р.П. Учебное пособие. – Нижний Новгород: ННГУ, 2017. – 60 с.

Рецензент: советник директора ООО НПФ «Техмаш инжиниринг» Вяхирева С.А.

В пособии рассмотрены вопросы метрологии в химическом анализе, практика вычисления прецизионности измерений, внутрилабораторный контроль показателей качества результатов количественного химического анализа, статистический контроль стабильности показателей точности, применение международной системы единиц (СИ) в химии. Пособие предназначено для слушателей, обучающихся по дополнительной профессиональной образовательной программе повышения квалификации «Физико-химические и химические методы анализа».

Ответственный за выпуск:
председатель Объединенной методической комиссии Института открытого
образования и филиалов университета
к.т.н., доцент Назарова Н.Е.

УДК 53.081 (035.5)

ББК 30.10 + 24.4

© Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского, 2017

Содержание

Ведение	4
1. Термины и определения	5
2. Оценка прецизионности и статистическое тестирование выбросов. Пределы повторяемости и воспроизводимости	14
2.1. Оценка прецизионности конкретной методики	18
3. Внутрिलाбораторный контроль показателей качества результатов количественного химического анализа (КХА)	26
3.1. Общие положения	26
3.2. Организация контроля	26
3.2.1. Предупредительный контроль	27
3.2.2. Оперативный контроль	28
3.2.3. Статистический контроль стабильности показателей точности	30
4. Международная система единиц (СИ) в химическом анализе	31
4.1. Основные единицы международной системы (СИ)	32
4.2. Моль – единица количества вещества	32
4.3. Молярная масса	35
4.4. Относительная атомная масса	36
4.5. Относительная молекулярная масса	38
4.6. Примеры практического использования терминов «количество вещества», «молярная масса»	39
4.7. Стехиометрические числа компонентов реакции	40
4.7.1. Вычисление стехиометрических чисел компонентов окислительно-восстановительных реакций	40
4.8. Эквивалент. Фактор эквивалентности	43
4.8.1. Практические примеры определения эквивалента и фактора эквивалентности	43
4.9. Концентрация	45
4.9.1. Концентрация количества вещества или молярная концентрация	45
4.9.2. Моляльность	46
4.9.3. Массовая доля	46
4.9.4. Нормальный раствор	46
4.9.5. Практическое использование термина «нормальный раствор»	47
4.9.6. Практические задачи к разделу «Концентрация»	48
5. Карты Шухарта	50
5.1. Построение ККШ	52
6. Рекомендуемая литература	59

ВВЕДЕНИЕ

Химический анализ позволяет получать данные о химическом составе веществ, материалов, готовой продукции, объектов окружающей среды. При этом используют методики количественного химического анализа (МКХА). Эти методики являются одной из разновидностей методик измерений. Науку об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности принято называть метрологией. Все МКХА имеют общую специфику, связанную с наличием особых процедур, присущих количественному химическому анализу (КХА). К таким процедурам относят пробоотбор и пробоподготовку, концентрирование и разделение различных компонентов в пробе, экстракцию и многое другое. Каждая из этих процедур может обуславливать свой существенный вклад в погрешность результатов измерений КХА.

Настоящее пособие описывает процедуру оценки прецизионности измерений в химическом анализе, внутрилабораторный контроль показателей качества результатов КХА, статистическое тестирование выбросов и статистический контроль стабильности показателей точности. Для обеспечения единства измерений необходимо соблюдение требований к единицам величин. Под единством измерений понимают состояние измерений, при котором их результаты выражены в допущенных к применению в Российской Федерации единицах величин, а показатели точности измерений не выходят за установленные границы (Закон РФ от 26.06.2008 №102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»).

В нашей стране применяют единицы величин Международной системы единиц (СИ), принятые Генеральной конференцией по мерам и весам и рекомендованные к применению Международной организацией законодательной метрологии. Кроме того, правительством РФ допущены к применению на территории России некоторые внесистемные единицы величин. Рассмотрению вопроса системных и внесистемных единиц и правил их применения в химическом анализе посвящена значительная часть данного учебного пособия.

Вопрос применения системных и внесистемных единиц важен ещё и потому, что в последнее время в химическом анализе изъяты из употребления ранее широко применяемые термины и определения. Так сейчас не используют такие термины как «молярность», «нормальность», «сходимость» и многие другие. Вместе с тем введён целый ряд новых понятий, такие как «принятое опорное значение», «фактор эквивалентности», «базовый элемент (ячейка) в эксперименте по оценке прецизионности».

В настоящее время изменилось определение эквивалента. Это привело к большим изменениям относительно целого ряда положений в метрологии химического анализа. Все эти вопросы рассматриваются в настоящем учебном пособии, которое может быть полезно как слушателям ИОО, так и специалистам химических лабораторий промышленных предприятий и организаций.

1. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

«Точное и логическое определение понятий – главнейшее условие истинного знания». Это высказывание Сократа характеризует важность терминов метрологии химического анализа. Разберём важнейшие из них.

Измерение – нахождение значения физической величины опытным путём с помощью специальных технических средств.

В химической лаборатории мы ежедневно выполняем множество измерений. Измеряется концентрация, оптическая плотность, показатель преломления, температура, влажность и многие другие характеристики. Вместе с тем термин «измерение» созвучен с другим термином, определение которого приводится ниже.

Испытание – экспериментальное определение количественных (или качественных) характеристик свойств продукции как результата заданного воздействия на неё при функционировании изделия или при моделировании испытуемого образца.

Рассмотрим примеры некоторых видов испытаний.

Биологические испытания – испытания на воздействие биологических факторов.

Контрольные испытания – испытания, проводимые для проверки соответствия продукции установленным требованиям.

Механические испытания – испытания на воздействие механических факторов.

Сертификационные испытания – контрольные испытания продукции, проводимые с целью установления соответствия характеристик её свойств национальным или международным нормативным документам.

Аттестация методик измерения – процедура установления или подтверждения соответствия методики предъявленным к ней метрологическим требованиям (ГОСТ Р 8.563-2009).

Это определение существенно отличается от того, которое давалось в ГОСТ 8.010-72, где аттестация методик определялась как экспериментально-расчётное исследование для нахождения характеристик погрешности измерений. Теперь же в процедуру аттестации методики вкладывается определённый юридический смысл и то юридическое содержание, без которого употребление самого термина «аттестация» невозможно.

Химический анализ вещества – получение опытным путём данных о химическом составе вещества.

Этот термин распространяется на любые методы, позволяющие получить данные о химическом составе вещества. Метод анализа вещества – это краткое определение принципов, положенных в основу анализа вещества. Например: полярографический метод анализа, газохроматографический, рефрактометрический, титриметрический, гравиметрический, потенциометрический, кулонометрический, вольтамперометрический.

Количественный анализ вещества - экспериментальное определение (измерение) концентрации компонентов в анализируемом веществе, выраженное в виде границ доверительного интервала или числа с указанием стандартного отклонения.

Методика анализа – подробное описание всех условий и операций, которые обеспечивают регламентированные характеристики правильности и воспроизводимости.

Методика (метод) измерений – совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности (Федеральный закон от 26.06.2008г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений», статья 2, термин 11).

Проба – часть анализируемого материала, представительного отражающего его химический состав. На стадии пробоотбора погрешность в химическом анализе может достигать более 50 процентов.

В зависимости от способа получения различают такие виды проб: разовая, точечная (единичная), мгновенная, суточная. В зависимости от назначения различают следующие пробы: контрольная, рабочая, резервная, арбитражная.

Аналитический сигнал – среднее (математическое ожидание) результатов измерения физической величины в заключительной стадии анализа, функционально связанное с содержанием определяемых компонентов.

Градуировочная характеристика – зависимость аналитического сигнала от содержания определяемого компонента, которая устанавливается опытным или расчётным путём и выражается в виде формул, таблиц или графиков.

Чувствительность – значение первой производной градуировочной функции при данном определяемом содержании. Так, например, имеем градуировочный график вида

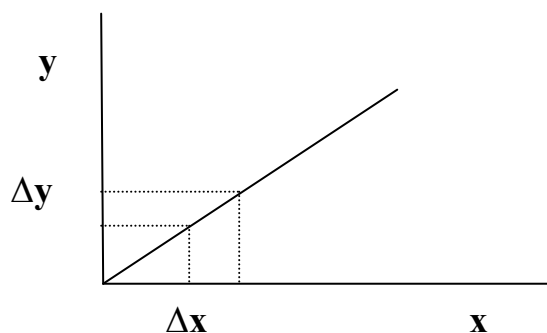


Рис.1. Градуировочный график для определения чувствительности

Можно предположить, что изменение концентрации на величину Δx вызовет изменение концентрации на величину Δy . Тогда отношение $\Delta y/\Delta x$ является чувствительностью данного градуировочного графика. Чем больше угол наклона графика к оси x , тем больше чувствительность графика при прочих равных условиях.

Диапазон определяемых содержаний – предусмотренная данной методикой область значений определяемых содержаний. Эта характеристика должна быть указана в каждой методике количественного анализа.

Нижняя (верхняя) граница определяемых содержаний – наименьшее (наибольшее) значение определяемого содержания, ограничивающее диапазон определяемых содержаний.

Предел обнаружения – наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие определяемого компонента с заданной доверительной вероятностью. Пределом обнаружения обычно считают содержание аналита, равное сумме результата холостого определения и его стандартного отклонения, умноженного на коэффициент, соответствующий заданной доверительной вероятности.

Доверительная вероятность – вероятность того, что истинное значение измеряемой величины находится в данном доверительном интервале. Для обычных физико-химических измерений доверительная вероятность принимается 95%.

Единичное определение – однократное проведение всей последовательности операций, предусмотренных методикой анализа.

Результат единичного определения – значение содержания определяемого компонента, найденное при единичном определении.

Параллельные определения – получение нескольких результатов единичных определений для одной пробы практически в одинаковых условиях при фиксированной градуировочной характеристике.

Результат определения – среднее значение результатов параллельных определений.

Генеральная совокупность – совокупность бесконечно большого числа результатов определений, проведенных в идентичных условиях. На практике химик-аналитик всегда имеет дело только с выборочной совокупностью.

Выборочная совокупность – совокупность результатов измерения аналитических сигналов или определяемых содержаний, рассматриваемых как случайная выборка из генеральной совокупности, полученной в указанных условиях.

Дисперсия – характеристика рассеяния результатов единичных определений относительно среднего значения:

$$S^2 = \frac{\sum(\bar{X} - x_i)^2}{n-1},$$

где \bar{x} – среднее значение измеряемой величины;
 x_i – единичное значение измеряемой величины;
 n – число измерений.

Стандартное отклонение (среднее квадратическое отклонение или С.К.О.) – характеристика рассеяния результатов единичных определений, которая

рассчитывается как корень квадратный из дисперсии, взятый с положительным знаком.

$$S = \sqrt{\frac{\sum(\bar{X} - x_i)^2}{n-1}}$$

где \bar{x} - среднее значение измеряемой величины;
 x_i - единичное значение измеряемой величины;
 n - число измерений.

Метод измерений – совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов с известной точностью.

Таким образом, согласно ГОСТ Р 5725- 2002 понятие «метод измерений» адекватно понятию «методика выполнения измерений». Термин «метод измерений» в Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 29-99 трактуется в более узком смысле. Согласно РМГ 29-99 «метод измерений» - это совокупность приёмов сравнения измеряемой физической величины с её единицей в соответствии с реализованным принципом измерений.

Точность – степень близости результата измерений к принятому опорному значению. Термин «точность» выражает суммарное отклонение результата от принятого опорного значения, вызванное как случайными, так и систематическими погрешностями.

Принятое опорное значение – значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения. Оно может быть получено следующими способами:

1. Путем теоретических исследований, основанных на научных принципах;
2. Это может быть аттестованное значение, базирующееся на экспериментальных работах какой-либо организации или инженерной группы;
3. Это может быть математическое ожидание измеряемой величины, то есть среднее значение заданной совокупности результатов измерений.

Истинное значение физической величины – значение физической величины, которое идеальным образом отражает в качественном и количественном отношениях соответствующую физическую величину.

Понятие истинного значения физической величины необходимо как теоретическая основа представления о погрешности измерений. На практике мы можем знать только действительное значение физической величины. Истинное значение физической величины нам никогда не известно.

Действительное значение физической величины – значение физической величины, найденное экспериментальным путём и настолько близкое к истинному значению, что для поставленной измерительной задачи может его заменить.

На практике за действительное значение физической величины обычно принимают среднее арифметическое из ряда значений величины, полученных при равноточных измерениях, или арифметическое среднее взвешенное при неравноточных измерениях. При поверке различных средств измерений

действительным значением является значение образцовой меры или показание образцового средства измерений.

Таким образом, термин «принятое опорное значение» по существу совпадает с используемым ранее термином «действительное значение физической величины».

Равноточные измерения – ряд измерений какой-либо величины, выполненных одинаковыми по точности средствами измерений и в одних и тех же условиях.

Неравноточные измерения – такой ряд измерений какой-либо величины, когда измерения выполнялись несколько различными по точности средствами измерений или в несколько разных условиях.

Наблюдаемое значение – значение характеристики, полученное в результате единичного наблюдения.

Результат измерений - значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений.

В нормативном документе на метод измерений должно быть указано сколько единичных наблюдений нужно выполнить, способы их усреднения и способы представления в качестве результата измерений или результата испытаний. Результат измерений может быть представлен как результат, рассчитанный из нескольких наблюдаемых значений. В простейшем случае результатом измерений может быть, собственно, наблюдаемое значение.

Результаты измерений характеристик образцов проб, взятых в качестве выборки из партии продукции, являются основой для получения результатов испытаний всей партии. Но если объектом испытаний является конкретный образец, то результаты измерений и испытаний могут совпадать.

Уровень испытаний в эксперименте по оценке прецизионности – общее среднее значение результатов испытаний, полученных от всех лабораторий для одного конкретного испытуемого материала или образца.

Базовый элемент (ячейка) в эксперименте по оценке прецизионности – совокупность результатов испытаний на одном уровне, полученных одной лабораторией.

Это понятие в отечественных документах ранее использовалось как «общее среднее значение совокупности результатов испытаний, полученных одной лабораторией на одном и том же образце в ходе проведения эксперимента».

Правильность – степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений, к принятому опорному значению.

Показателем правильности считают значение систематической погрешности.

Систематическая погрешность – разность между математическим ожиданием результатов измерений и истинным (или принятым опорным) значением физической величины.

В химическом анализе различают неисключенную систематическую погрешность (она складывается из отдельных составляющих) и исключаемую

систематическую погрешность, которая обусловлена несовершенством принятого метода измерений. Чтобы убрать влияние исключаемой систематической погрешности на результат измерений следует использовать более совершенный метод измерений или применять поправочный коэффициент.

Систематическая погрешность лаборатории при реализации конкретного метода измерений (конкретной методики) – разность между математическим ожиданием результатов измерений в отдельной лаборатории и истинным (или принятым опорным) значением измеряемой характеристики.

Термин «систематическая погрешность лаборатории» впервые в отечественной метрологии был введён в 2004 году. Однако значение систематической погрешности лаборатории при реализации конкретной методики и стабильность этого значения в течение определённого периода времени в международной практике является одним из основных показателей компетентности испытательных лабораторий. Этим показателем руководствуются заказчики и органы по аккредитации при подтверждении или признании компетентности испытательной лаборатории в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2009, а также при формировании сети лабораторий высокого рейтинга. Поэтому «систематическая погрешность лаборатории» является показателем качества выполнения измерений в данной лаборатории и его необходимо внедрять в практику контроля точности измерений в соответствии с процедурами, регламентированными ГОСТ Р ИСО 5725-2002 (часть 4).

Систематическая погрешность метода измерений – разность между математическим ожиданием результатов измерений, полученных во всех лабораториях, применяющих данный метод, и истинным (или принятым опорным) значением измеряемой характеристики.

Систематическая погрешность метода измерений зависит от значений измеряемой величины, то есть может быть различной на разных уровнях (разных диапазонах определяемых концентраций).

Лабораторная составляющая систематической погрешности – разность между систематической погрешностью лаборатории при реализации конкретного метода измерений и систематической погрешностью метода измерений (конкретной методики).

Лабораторная составляющая систематической погрешности при реализации конкретного метода измерений характеризует качество выполнения измерений по данной методике в конкретной лаборатории. Следует отметить, что лабораторная составляющая систематической погрешности при реализации конкретной методики относится к общему среднему значению результата измерений, но не к истинному (и не к принятому опорному) значению измеряемой величины.

Прецизионность – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

Прецизионность иногда выражают в терминах *неточности* и вычисляют как стандартное отклонение результатов измерений. Чем меньше прецизионность, тем больше стандартное отклонение.

Прецизионность зависит лишь от случайных погрешностей и не имеет отношения к истинному (или принятому опорному) значению измеряемой величины.

Значение величины прецизионности существенно зависит от регламентированных условий выполнения измерений. Крайними случаями таких условий являются условия повторяемости и условия воспроизводимости.

Повторяемость – прецизионность в условиях повторяемости. Ранее в отечественных документах этот термин заменяли термином *сходимость*.

Условия повторяемости (сходимости) – условия, при которых независимые результаты измерений (или испытаний) получают одним и тем же методом, в одной и той же лаборатории, одним и тем же исполнителем, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени.

Под коротким промежутком времени понимают такой интервал времени, в течение которого все условия измерения остаются постоянными. Такими условиями измерения следует считать:

1. Наличие одного и того же исполнителя;
2. Одно и то же оборудование, используемое для измерения;
3. Наличие одной и той же калибровки используемого оборудования (то есть оборудование не должно подвергаться перекалибровке в промежутке времени между измерениями, если только это не является обязательной частью каждого измерения);
4. Параметры окружающей среды (температура, влажность, давление и прочее) должны быть строго постоянными.

На практике измерения в условиях повторяемости должны проводиться в течение как можно менее продолжительного периода времени, чтобы перечисленные выше факторы не могли оказать существенное влияние на результат измерения.

Существует, однако, обстоятельство, которое может потребовать увеличить интервал времени между измерениями. Дело в том, что результаты измерений должны быть независимыми. Но если имеется опасение, что предшествующие результаты измерения могут повлиять на последующие результаты (и тем самым снизить оценку дисперсии повторяемости), то следует принять соответствующие меры.

Например, ряд образцов, возможно, следует зашифровать. Таким образом, исполнитель, выполняющий измерения, не будет знать, какие из представленных образцов идентичны. При этом следует проинструктировать исполнителя относительно порядка, в котором данные образцы должны подвергаться измерениям.

Однако могут иметь место случаи, когда в промежутке между измерениями отдельный образец может подвергаться изменениям. В этом случае вся серия измерений должна быть завершена в течение короткого интервала времени. Таким образом, при учете всех условий эксперимента, предпочтение должно отдаваться здравому смыслу.

Стандартное (среднеквадратическое) отклонение повторяемости – стандартное (среднеквадратическое) отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости).

Стандартное отклонение повторяемости является мерой рассеяния результатов измерений в условиях повторяемости (сходимости).

Символом для обозначения стандартного отклонения повторяемости является S_r .

Предел повторяемости – значение, которое с доверительной вероятностью 95% не превышает абсолютной величиной разности между результатами двух измерений, полученными в условиях повторяемости (сходимости).

Предел повторяемости обозначается r .

Воспроизводимость – прецизионность в условиях воспроизводимости.

Условия воспроизводимости – условия, при которых результаты измерений получают одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний, но в разных лабораториях, разными исполнителями, с использованием различного оборудования.

Эти условия имеют очень большое значение при возникновении спорных ситуаций между лабораториями поставщика и покупателя при контроле качества или безопасности продукции.

Стандартное (среднеквадратическое) отклонение воспроизводимости – стандартное (среднеквадратическое) отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Стандартное отклонение воспроизводимости является мерой рассеяния результатов измерений в условиях воспроизводимости.

Предел воспроизводимости – значение, которое с доверительной вероятностью 95% не превышает абсолютной величиной разности между результатами двух измерений, полученными в условиях воспроизводимости.

Предел воспроизводимости обозначается R .

Совместный оценочный эксперимент – межлабораторный эксперимент, в котором показатели работы каждой лаборатории оценивают в условиях применения одного и того же стандартного метода измерений на идентичном материале.

Стандартный метод измерений (ранее использовали термин «стандартизованный») – метод измерения, на который имеется письменный документ (методика), устанавливающий во всех подробностях как должно выполняться измерение, включающий в себя процедуру отбора и подготовки образцов для выполнения измерений. Стандартный метод измерений предполагает существование организации, которая несет ответственность за его разработку.

Стандартный метод измерений должен быть устойчивым (робастным). Это означает, что небольшие отклонения в процедуре не должны быть причиной слишком больших изменений результатов. При разработке стандартного метода измерений нужно приложить все усилия, чтобы устранить или уменьшить

систематические погрешности. При этом очень полезными могут быть приемы релятивизации и рандомизации.

Идентичные объекты испытаний – такие объекты (или образцы), измеряемые характеристики которых не изменяются в процессе всего времени, необходимого для выполнения полного комплекса измерений.

Так в эксперименте по оценке точности, пробы определённой продукции рассылаются из центрального пункта определённому числу лабораторий, расположенных в разных местах, разных странах и даже на разных континентах. Определение условий повторяемости (сходимости) относится к моменту, когда эти измерения фактически осуществляются. Другими словами, измерения в этих лабораториях должны проводиться на идентичных объектах. А это означает следующее:

1. Образцы должны быть идентичными при их рассылке в лаборатории;
2. Образцы должны оставаться идентичными во время транспортирования и на протяжении любых интервалов времени, которые могут предшествовать периоду фактического выполнения измерений. Следует особо отметить, что при оценке точности измерений оба условия должны быть тщательно соблюдены.

Материалы, которые предназначаются для использования в эксперименте по определению точности метода измерений, должны быть именно теми материалами, для которых этот метод и был разработан. Как правило, достаточно широкий диапазон уровней для адекватного установления значения точности обычно обеспечивают **пять различных материалов**. Меньшее количество может быть использовано при первом рассмотрении недавно разработанного метода измерений (когда еще нет уверенности в том, что не потребуется его модернизировать по результатам дальнейших экспериментов).

Аналит – компонент, искомый или определяемый в пробе вещества или материала объекта аналитического контроля.

Аликвота – объём жидкого, газообразного, или сыпучего гомогенного вещества, представляющий собой часть целого.

Аккредитованная аналитическая лаборатория – аналитическая лаборатория, получившая в результате её проверки органом по аккредитации аттестат аккредитации, подтверждающий её компетентность в выполнении аналитических работ, вошедших в область её аккредитации.

Контрольные вопросы.

1. Отличие терминов «методика анализа» и «метод измерений».
2. Что такое чувствительность МКХА?
3. Отличие термина «принятое опорное значение» от понятия «истинное значение измеряемой величины».
4. Что такое повторяемость?
5. Что такое предел воспроизводимости?

2. ОЦЕНКА ПРЕЦИЗИОННОСТИ И СТАТИСТИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ ВЫБРОСОВ. ПРЕДЕЛЫ ПОВТОРЯЕМОСТИ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Для оценки *прецизионности* исходные результаты измерений представляют в соответствующую таблицу (см. табл. 1). Затем рассчитывают средние значения в базовых элементах (базовый элемент или ячейка – это сочетание лаборатории и уровня **pq**):

$$\bar{y}_{ij} = \frac{1}{n_{ij}} \cdot \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk}$$

где n_{ij} – это количество результатов измерений в базовом элементе (ячейке) (см. табл. 2).

Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 под лабораторией подразумевают сочетание таких факторов, как исполнитель, оборудование и место выполнения измерений. Таким образом, в одной лаборатории (в общепринятом значении этого слова) можно оборудовать несколько лабораторий, если имеется в наличии несколько исполнителей, каждый из которых располагает своим рабочим местом с комплектом оборудования и условиями, в которых должна выполняться работа.

Далее рассчитывают значения внутриэлементных стандартных отклонений (табл. 3 – 6).

$$s_{ij} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2}{n_{ij} - 1}}$$

где y_{ijk} – единичное значение, полученное в одной лаборатории на одном уровне;

\bar{y}_{ij} – среднее значение, полученное в одной лаборатории на одном уровне;

n_{ij} – число измерений в одной лаборатории на одном уровне.

Если базовый элемент ij содержит лишь два результата измерений, то внутриэлементное расхождение (аналог стандартного отклонения) равно:

$$s_{ij} = \frac{|y_{ij1} - y_{ij2}|}{\sqrt{2}}$$

Таким образом, если во всех базовых элементах содержится по два результата измерений, то для простоты вместо стандартных отклонений могут быть использованы абсолютные расхождения.

После оценки прецизионности проводят анализ данных на совместимость и наличие выбросов.

Выброс – это элемент совокупности значений, который несовместим с остальными элементами данной совокупности.

Термин «выброс» аналогичен ранее широко применяемому термину «анормальный результат» (или «промах»).

Для выявления выбросов среди исходных результатов применяют так называемое статистическое тестирование выбросов.

При этом используют критерий Кохрена и критерий Граббса.

Критерий Кохрена предназначен для обработки внутрилабораторных расхождений, но может применяться и для обработки межлабораторных расхождений, т.к. предполагается, что между лабораториями существуют лишь небольшие различия. Критерий Граббса используют для обработки и межлабораторных расхождений.

Тестовая статистика критерия Кохрена рассчитывается по формуле:

$$g_{\text{кох}} = \frac{S_{\text{max}}^2}{p \sum_{i=1}^p S_i^2},$$

где S_{max}^2 - наивысшее значение дисперсии в данной совокупности значений.

Рассчитанное значение критерия Кохрена (табл. 7) сравнивают с табличным (см. табл. 4 ГОСТ Р ИСО 5725 часть 2). Если значение тестовой статистики Кохрена меньше (или равно) 5%-го критического значения (т.е. меньше табличного), то тестируемую позицию признают корректной.

Если значение тестовой статистики больше 5%-ного критического значения, но меньше (или равно) 1%-ного значения, то тестируемую позицию называют квазивыбросом и отмечают одной звёздочкой.

Если значение тестовой статистики больше 1%-ного критического значения, то тестируемую позицию называют статистическим выбросом и отмечают двумя звёздочками.

Критерий Кохрена применяется на каждом уровне отдельно (табл. 8). Кроме того надо помнить, что критерий Кохрена применяют лишь тогда, когда в каждой лаборатории выполнено равное число параллельных определений. Если наивысшее значение стандартного отклонения классифицировано как выброс, то оно должно быть исключено, а проверка с использованием критерия Кохрена должна быть повторена на оставшихся значениях.

Из таблицы 7 следует, что рассчитанные значения критерия Кохрена меньше табличных значений. Значит в конкретной методике выбросов и квазивыбросов нет.

При помощи критерия Кохрена проверяют только наивысшие значения в совокупности стандартных отклонений. Поэтому такая проверка является односторонней.

После статистического тестирования выбросов с критерием Кохрена исследуют наличие выбросов по критерию Граббса. Сначала ведут проверку на один выброс.

Статистику Граббса в этом случае вычисляют по формуле:

$$g_{gp} = (x_p - \bar{x}) / S,$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^p x_i}{p}; \quad S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{p-1}},$$

где x_p – наибольшее значение измеряемой величины.

Так проверяется по критерию Граббса значимость наибольшего значения.

Для проверки значимости наименьшего значения результата наблюдения статистику Граббса вычисляют по формуле:

$$g_1 = (\bar{x} - x_1) / S,$$

где x_1 - наименьшее значение результата наблюдения.

Если при проверке с использованием критерия Граббса для *одного* выброса обнаруживается, что средние значения базовых элементов не имеют выбросов, то применяют критерий Граббса для двух выбросов.

Для проверки на два выброса по критерию Граббса используют следующую формулу:

$$g_{gp} = \frac{S_{p-1,p}^2}{S_0^2}, \quad \text{где} \quad S_{p-1,p}^2 = \sum_{i=1}^{p-2} (x_i - \bar{x}_{p-1,p})^2,$$

$$S_0^2 = \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2 \quad \bar{x}_{p-1,p} = \frac{\sum_{i=1}^{p-2} x_i}{p-2}$$

Так вычисляют статистику Граббса для двух наибольших значений определяемой величины. Чтобы проверить два наименьших результата наблюдений вычисляют статистику Граббса так:

$$g_{gp} = \frac{S_{1,2}^2}{S_0^2},$$

где

$$S_{1,2}^2 = \sum_{i=3}^p (x_i - \bar{x}_{1,2})^2 \quad \bar{X}_{1,2} = \frac{\sum X_i}{p-2}$$

Вычисленные значения критерия Граббса сравнивают с табличными (критическими значениями, см. табл. 5, ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002).

Далее для каждого уровня рассчитывают три дисперсии:

- 1) дисперсию повторяемости;
- 2) межлабораторную дисперсию;
- 3) дисперсию воспроизводимости.

Для вычисления этих дисперсий используют следующие формулы. Дисперсия повторяемости S_{rj}^2 равна:

$$S_{rj}^2 = \frac{\sum_{j=1}^p (n_{ij} - 1) \cdot S_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)},$$

где $i = 1, 2, 3 \dots p$ (лаборатории); $j = 1, 2, 3 \dots$ (уровни).

Межлабораторная дисперсия S_{Lj}^2 равна:

$$S_{Lj}^2 = \frac{S_{dj}^2 - S_{rj}^2}{\bar{n}_j},$$

где

$$S_{dj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij} - \bar{\bar{y}}_j)^2}{p-1},$$

\bar{y}_{ij} - средний результат в i -ой лаборатории на j -ом уровне

$\bar{\bar{y}}_j$ - средний результат всех лабораторий на j -ом уровне.

$$\bar{n}_j = \frac{1}{p-1} \cdot \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]$$

Если $n_{ij} = n = 2$, то эти формулы упрощаются и принимают вид

$$S_{rj}^2 = \frac{1}{2p} \cdot \sum (y_{ij1} - y_{ij2})^2 \quad S_{Lj}^2 = \frac{1}{p-1} \cdot \sum (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2 - \frac{S_{rj}^2}{2}$$

Если S_{Lj}^2 получается отрицательной (вследствие случайных эффектов), то её следует принять равной нулю (ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002).

Дисперсия воспроизводимости рассчитывается:

$$S_{Rj}^2 = S_{rj}^2 + S_{Lj}^2$$

Для оценки меры прецизионности данной методики рассчитывают:

- 1) стандартное отклонение повторяемости данной методики

$$\sigma_r = \sqrt{S_{rj}^2}$$

- 2) стандартное отклонение воспроизводимости для данной методики

$$\sigma_R = \sqrt{S_{Rj}^2}$$

где σ_r - истинное значение стандартного отклонения повторяемости;
 σ_R - истинное значение стандартного отклонения воспроизводимости.

σ_r и σ_R рассчитываются на основании данных, полученных от многих лабораторий (обычно используют 6 – 8 лабораторий).

Для нахождения пределов повторяемости и воспроизводимости используют следующие формулы. Предел воспроизводимости для двух измерений рассчитывается так:

$$R = 2,8 \cdot \sigma_R ,$$

где σ_R – стандартное отклонение воспроизводимости;
 2,8 – коэффициент критического диапазона при n=2.

Предел повторяемости равен:

$$r = 2,8 \cdot \sigma_r ,$$

Где σ_r – стандартное отклонение повторяемости.

2.1. ОЦЕНКА ПРЕЦИЗИОННОСТИ КОНКРЕТНОЙ МЕТОДИКИ

Рассмотрим алгоритм вычисления прецизионности на примере методики сульфосалицилового определения железа в питательной воде тепловых электростанций. При этом были получены результаты анализа восьми лабораторий на четырёх уровнях. Исходные данные сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Исходные данные. Сульфосалициловый метод определения
железа в питательной воде

Лаборатории	Уровень j , мг/л			
	1	2	3	4
1	2,08	5,20	10,10	20,20
	2,06	5,18	10,12	20,15
	2,09	5,22	10,08	20,17
2	2,13	5,08	10,20	20,05
	2,18	5,10	10,18	20,10
	2,10	5,12	10,16	20,15
3	2,12	5,04	10,02	19,95
	2,17	5,02	10,05	19,90
	2,15	5,06	10,08	19,98
4	2,03	5,08	9,98	20,13
	2,00	5,12	10,02	20,17
	2,06	5,10	9,96	20,20
5	2,02	5,22	10,05	19,80
	2,04	5,15	10,08	19,90
	1,99	5,20	10,10	19,85
6	1,98	5,02	9,95	20,08
	2,02	4,98	9,98	20,02
	2,03	4,95	9,96	20,09
7	2,10	5,13	10,14	19,90
	2,12	5,05	10,10	19,98
	2,13	5,08	10,08	20,05
8	2,10	5,30	10,21	20,10
	2,09	5,28	10,15	20,15
	2,11	5,20	10,17	20,20

На основании данных таблицы 1 выполнен расчёт средних значений в базовых элементах. Результат этого расчёта представлен в таблице 2.

Таблица 2

Расчет средних значений для базовых элементов.
Сульфосалициловый метод определения железа в питательной воде

Лаборатории	Уровень j , мг/л			
	1	2	3	4
1	2.077	5.200	10.100	20.173
2	2.137	5.100	10.180	20.100
3	2.147	5.040	10.050	19.943
4	2.030	5.100	9.987	20.167
5	2.017	5.190	10.077	19.850
6	2.010	4.983	9.963	20.063
7	2.117	5.087	10.107	19.977
8	2.100	5.260	10.177	20.150
\bar{y}_{ij}	2.079	5.120	10.080	20.053

На основании данных, представленных в таблицах 1 и 2 были рассчитаны значения стандартных отклонений для первого, второго, третьего и четвёртого уровней. Расчёты сведены в таблицы 3,4,5,6.

Таблица 3

Расчет стандартных отклонений для 1^{ого} уровня
в разных лабораториях

Лабо- ратории	y_{ijk}	\bar{y}_{ij}	Δy_{ijk}	$\Delta y_{ijk}^2 \cdot 10^{-6}$	$\sum \Delta y_{ijk}^2 \cdot 10^{-6}$	$S^2 \cdot 10^{-6}$	S
1	2,08	2,077	0,003	9	467	233,5	0,0153
	2,06		0,017	289			
	2,09		0,013	169			
2	2,13	2,137	0,007	49	3267	1633,5	0,0404
	2,18		0,043	1849			
	2,10		0,037	1369			
3	2,12	2,147	0,027	729	1267	633,5	0,0252
	2,17		0,023	529			
	2,15		0,003	9			
4	2,03	2,030	0,000	0	1800	900	0,0300
	2,00		0,030	900			
	2,06		0,030	900			
5	2,02	2,017	0,003	9	1267	633,5	0,0252
	2,04		0,023	529			
	1,99		0,027	729			
6	1,98	2,010	0,030	900	1400	700	0,0265
	2,02		0,010	100			
	2,03		0,020	400			
7	2,10	2,117	0,017	289	467	233,5	0,0153
	2,12		0,003	9			
	2,13		0,013	169			
8	2,10	2,100	0,000	0	200	100	0,0100
	2,09		0,010	100			
	2,11		0,010	100			

Таблица 4

Расчет стандартных отклонений для 2^{ого} уровня
в разных лабораториях

Лабо- ратории	y_{ijk}	\bar{y}_{ij}	Δy_{ijk}	$\Delta y_{ijk}^2 \cdot 10^{-6}$	$\sum \Delta y_{ijk}^2 \cdot 10^{-6}$	$S^2 \cdot 10^{-6}$	S
1	5,20	5,200	0,000	0	800	400	0,0200
	5,18		0,020	400			
	5,22		0,020	400			
2	5,08	5,100	0,020	400	800	400	0,0200
	5,10		0,000	0			
	5,12		0,020	400			
3	5,04	5,040	0,000	0	800	400	0,0200
	5,02		0,020	400			
	5,06		0,020	400			

4	5,08	5,100	0,020	400	800	400	0,0200
	5,12		0,020	400			
	5,10		0,000	0			
5	5,22	5,190	0,030	900	2600	1300	0,0361
	5,15		0,040	1600			
	5,20		0,010	100			
6	5,02	4,983	0,037	1369	2467	1233,5	0,0351
	4,98		0,003	9			
	4,95		0,033	1089			
7	5,13	5,087	0,043	1849	3267	1633,5	0,0404
	5,05		0,037	1369			
	5,08		0,007	49			
8	5,30	5,260	0,040	1600	5600	2800	0,0529
	5,28		0,020	400			
	5,20		0,060	3600			

Таблица 5
 Расчет стандартных отклонений для 3^{ого} уровня
 в разных лабораториях

Лабо- ратории	y_{ijk}	\bar{y}_{ij}	Δy_{ijk}	$\Delta y_{ijk}^2 \cdot 10^{-6}$	$\sum \Delta y_{ijk}^2 \cdot 10^{-6}$	$S^2 \cdot 10^{-6}$	S
1	10,10	10,100	0,000	0	800	400	0,0200
	10,12		0,020	400			
	10,08		0,020	400			
2	10,20	10,180	0,020	400	800	400	0,0200
	10,18		0,000	0			
	10,16		0,020	400			
3	10,02	10,050	0,030	900	1800	900	0,0300
	10,05		0,000	0			
	10,08		0,030	900			
4	9,98	9,987	0,007	49	1867	933,5	0,0306
	10,02		0,033	1089			
	9,96		0,027	729			
5	10,05	10,077	0,027	729	1267	633,5	0,0252
	10,08		0,003	9			
	10,10		0,023	529			
6	9,95	9,963	0,013	169	467	233,5	0,0153
	9,98		0,017	289			
	9,96		0,003	9			
7	10,14	10,107	0,033	1089	1867	933,5	0,0306
	10,10		0,007	49			
	10,08		0,027	729			

8	10,21	10,177	0,033	1089	1867	933,5	0,0306
	10,15		0,027	729			
	10,17		0,007	49			

Таблица 6
Расчет стандартных отклонений для 4^{ого} уровня
в разных лабораториях

Лабо рато рии	y_{ijk}	\bar{y}_{ij}	Δy_{ijk}	$\Delta y_{ijk}^2 \cdot 10^{-6}$	$\sum \Delta y_{ijk}^2 \cdot 10^{-6}$	$S^2 \cdot 10^{-6}$	S
1	20,20	20,17 3	0,027	729	1267	633,5	0,0252
	20,15		0,023	529			
	20,17		0,003	9			
2	20,05	20,10 0	0,050	2500	5000	2500	0,0500
	20,10		0,000	0			
	20,15		0,050	2500			
3	19,95	19,94 3	0,007	49	3267	1633,5	0,0404
	19,90		0,043	1849			
	19,98		0,037	1369			
4	20,13	20,16 7	0,037	1369	2467	1233,5	0,0351
	20,17		0,003	9			
	20,20		0,033	1089			
5	19,80	19,85 0	0,050	2500	5000	2500	0,0500
	19,90		0,050	2500			
	19,85		0,000	0			
6	20,08	20,06 3	0,017	289	2867	1433,5	0,0379
	20,02		0,043	1849			
	20,09		0,027	729			
7	19,90	19,97 7	0,077	5929	11267	5633,5	0,0751
	19,98		0,003	9			
	20,05		0,073	5329			
8	20,10	20,15 0	0,050	2500	5000	2500	0,0500
	20,15		0,000	0			
	20,20		0,050	2500			

На основании данных, приведённых в вышеназванных таблицах, было выполнено статистическое тестирование выбросов, что отражено в таблице 7. Полученные значения критерия Кохрена (таблица 7) сравнивали с табличными критическими значениями (таблицы 8,9). Такое сравнение показывает, что среди исходных результатов всех восьми лабораторий выбросов и квазивыбросов нет, а

значит все исходные данные можно использовать для оценки точности данной методики.

Таблица 7

Статистическое тестирование выбросов
по критерию Кохрена

	1 ^й уровень		2 ^{ой} уровень		3 ^й уровень		4 ^й уровень	
	S_{ij}	$S_{ij}^2 \cdot 10^{-6}$	S_{ij}	$S_{ij}^2 \cdot 10^{-6}$	S_{ij}	$S_{ij}^2 \cdot 10^{-6}$	S_{ij}	$S_{ij}^2 \cdot 10^{-6}$
1	0,0153	233,5	0,0200	400	0,0200	400	0,0252	633,5
2	0,0404	1633,5	0,0200	400	0,0200	400	0,0500	2500
3	0,0252	633,5	0,0200	400	0,0300	900	0,0404	1633,5
4	0,0300	900	0,0200	400	0,0306	933,5	0,0351	1233,5
5	0,0252	633,5	0,0360	1300	0,0252	633,5	0,0500	2500
6	0,0265	700	0,0351	1233,5	0,0153	233,5	0,0379	1433,5
7	0,0153	233,5	0,0404	1633,5	0,0306	933,5	0,0751	5633,5
8	0,0100	100	0,0529	2800	0,0306	933,5	0,0500	2500
$\sum S_{ij}^2$		5067,5		8567		5367,5		18067,5
$g_{кох}$		0,3223		0,3268		0,1740		0,3118

Таблица 8

Критические значения для критерия Кохрена

<i>p</i>	<i>n</i> =2		<i>n</i> =3		<i>n</i> =4		<i>n</i> =5		<i>n</i> =6	
	1	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
2	-	-	0,995	0,975	0,979	0,939	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,786	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,598	0,633	0,544	0,588	0,506
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,308	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,515	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,243
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,452	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,288	0,240	0,249	0,209	0,223	0,189
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174
21	0,465	0,377	0,318	0,261	0,255	0,212	0,220	0,185	0,197	0,167
22	0,450	0,365	0,307	0,252	0,246	0,204	0,212	0,178	0,189	0,160
23	0,437	0,354	0,297	0,243	0,238	0,197	0,204	0,172	0,182	0,155
24	0,425	0,343	0,287	0,235	0,230	0,191	0,197	0,166	0,176	0,149
25	0,413	0,334	0,278	0,228	0,222	0,185	0,190	0,160	0,170	0,144
26	0,402	0,325	0,270	0,221	0,215	0,179	0,184	0,155	0,164	0,140
27	0,391	0,316	0,262	0,215	0,209	0,173	0,179	0,150	0,159	0,135
28	0,382	0,308	0,255	0,209	0,202	0,168	0,173	0,146	0,154	0,131
29	0,372	0,300	0,248	0,203	0,196	0,164	0,168	0,142	0,150	0,127
30	0,363	0,293	0,241	0,198	0,191	0,159	0,164	0,138	0,145	0,124
31	0,355	0,286	0,235	0,193	0,186	0,155	0,159	0,134	0,141	0,120
32	0,347	0,280	0,229	0,188	0,181	0,151	0,155	0,131	0,138	0,117
33	0,339	0,273	0,224	0,184	0,177	0,147	0,151	0,127	0,134	0,114
34	0,332	0,267	0,218	0,179	0,172	0,144	0,147	0,124	0,131	0,111
35	0,325	0,262	0,213	0,175	0,168	0,140	0,144	0,121	0,127	0,108
36	0,318	0,256	0,208	0,172	0,165	0,137	0,140	0,118	0,124	0,106
37	0,312	0,251	0,204	0,168	0,161	0,134	0,137	0,116	0,121	0,103
38	0,306	0,246	0,200	0,164	0,157	0,131	0,134	0,113	0,119	0,101
39	0,300	0,242	0,196	0,161	0,154	0,129	0,131	0,111	0,116	0,099
40	0,294	0,237	0,192	0,158	0,151	0,126	0,128	0,108	0,114	0,097

p – количество лабораторий для данного уровня;

n – количество результатов измерений в базовом элементе (ячейке).

Таблица 9

Критические значения для критерия Граббса

p	Одно наибольшее или одно наименьшее		Два наибольших или два наименьших	
	Свыше 1%	Свыше 5%	Ниже 1%	Ниже 5%
3	1,155	1,155		
4	1,496	1,481	0,0000	0,0002
5	1,764	1,715	0,0018	0,0090
6	1,973	1,887	0,0116	0,0349
7	2,139	2,020	0,0308	0,0708
8	2,274	2,126	0,0563	0,1101
9	2,387	2,215	0,0851	0,1492
10	2,482	2,290	0,1150	0,1864
11	2,564	2,355	0,1448	0,2213
12	2,636	2,412	0,1738	0,2537
13	2,699	2,462	0,2016	0,2836
14	2,755	2,507	0,2280	0,3112
15	2,806	2,549	0,2530	0,3367
16	2,852	2,585	0,2767	0,3603
17	2,894	2,620	0,2990	0,3822
18	2,932	2,651	0,3200	0,4025
19	2,968	2,681	0,3398	0,4214
20	3,001	2,709	0,3585	0,4391
21	3,031	2,733	0,3761	0,4556
22	3,060	2,758	0,3927	0,4711
23	3,087	2,781	0,4085	0,4857
24	3,112	2,802	0,4234	0,4994
25	3,135	2,822	0,4376	0,5123
26	3,157	2,841	0,4510	0,5245
27	3,178	2,859	0,4638	0,5360
28	3,199	2,876	0,4759	0,5470
29	3,218	2,893	0,4875	0,5574
30	3,236	2,908	0,4985	0,5672
31	3,253	2,924	0,5091	0,5766
32	3,270	2,938	0,5192	0,5856
33	3,286	2,952	0,5288	0,5941
34	3,301	2,965	0,5381	0,6023
35	3,316	2,979	0,5469	0,6101
36	3,330	2,991	0,5554	0,6175
37	3,343	3,003	0,5636	0,6247
38	3,356	3,014	0,5714	0,6316
39	3,369	3,025	0,5789	0,6382
40	3,381	3,036	0,5862	0,6445

p – количество лабораторий для данного уровня

Контрольные вопросы

1. Что такое внутриэлементное стандартное отклонение?
2. Как рассчитать тестовую статистику критерия Кохрена?
3. Когда необходим расчёт наличия выбросов по критерию Граббса?

3. ВНУТРИЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА (КХА)

Внутрилабораторный контроль – это внутрилабораторная деятельность, направленная на обеспечение требуемой точности результатов КХА, основанная на применении определенных алгоритмов контроля.

3.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Внутрилабораторный контроль показателей качества результатов КХА проводится в каждой лаборатории при реализации конкретной методики с установленными показателями качества (то есть с установленными характеристиками погрешности).

Внутрилабораторный контроль показателей качества результатов КХА (внутренний контроль) – это система внутренних проверок деятельности лаборатории, которые проводятся периодически и в соответствии с предварительно установленным графиком и процедурой.

Целью внутреннего контроля является обеспечение стабильности и повышение качества результатов КХА, оперативное обсуждение недостатков в деятельности лаборатории, улучшение её работы.

Внутренний контроль проводится согласно инструкции (или положению), где описываются организация и порядок проведения этого контроля. Инструкцию разрабатывает начальник лаборатории и утверждает директор по качеству или главный инженер предприятия.

Все виды внутреннего контроля проводятся на основе информации, получаемой в процессе контрольных измерений. Качество результатов анализа, выполняемых в лаборатории, оценивают на основе выводов о достоверности результатов контрольных измерений. Достоверность выводов о качестве результатов анализа зависит от ряда факторов: формы контроля стабильности результатов анализа, количества контрольных процедур, частоты их проведения.

Требования к проведению контрольных измерений аналогичны тем требованиям, которые предъявляются к проведению анализа рабочих проб. Они указаны в нормативном документе (НД) на методику анализа.

3.2. ОРГАНИЗАЦИЯ КОНТРОЛЯ

Работы по контролю качества результатов КХА являются обязательной частью деятельности лаборатории, осуществляющей КХА. Контроль качества

результатов КХА осуществляется для **каждой методики**, используемой в данной лаборатории.

В лаборатории должен быть назначен сотрудник, ответственный за организацию и проведение внутреннего контроля качества результатов анализа. Указанные функции могут быть возложены на управляющего по качеству лаборатории. Он несёт ответственность за внедрение системы качества лаборатории и её постоянное функционирование.

Для контроля качества аналитических работ могут использоваться аттестованные смеси, контрольные пробы, ГСО, СО, СОП, химически чистые реактивы, используемые в качестве добавок и позволяющие сравнивать результаты КХА с нормативами контроля для оценки достоверности полученных результатов.

Внутренний контроль показателей качества результатов КХА включает следующие виды контроля:

- предупредительный (т.е. проверка соблюдения процедуры проведения анализа);
- оперативный контроль;
- статистический (контроль стабильности показателей точности результатов КХА).

3.2.1. Предупредительный контроль

Предупредительный контроль обеспечивает соответствие выполнения алгоритма проведения измерений всем требованиям, которые регламентирует данная методика. При этом проверяют следующее:

- соответствие используемых средств измерений (СИ), вспомогательного оборудования, посуды, реактивов, материалов тексту методики;
- обоснованность замены СИ, оборудования, реактивов, материалов на другие, которые по своим характеристикам не уступают тем, что указаны в МВИ;
- техническое состояние СИ и вспомогательного оборудования, в том числе наличие свидетельств о поверке; отсутствие очевидных неисправностей;
- соблюдение требований техники безопасности;
- соответствие тексту методики последовательности и правильности выполнения исполнителями всех предусмотренных операций (пробоотбор и пробоподготовка, эксплуатация и хранение средств измерений, вспомогательного оборудования и реактивов, порядок выполнения измерения);
- правильность расчетов и обозначения размерностей физико-химических величин;
- контроль параметров окружающей среды. Перед проведением КХА исполнитель должен записать в рабочий журнал вместе с датой параметры окружающей среды (температуру, влажность и прочее). Если эти параметры не соответствуют тем, что требует данная методика, то исполнитель приостанавливает проведение КХА и сообщает об этом начальнику лаборатории.

Проведение КХА возобновляется после соответствующих указаний со стороны руководителя лаборатории;

- квалификацию и гарантийный срок хранения используемых материалов и реактивов;

- соблюдение техники лабораторных работ;

- число проводимых параллельных измерений и последовательность взвешиваний при доведении навески до постоянной массы;

- чистоту посуды. При внешнем осмотре химической посуды должно быть установлено соответствие посуды требованиям нормативных документов на неё. Стеклянные меры признаются чистыми, если при визуальном осмотре отсутствуют механические загрязнения на стенках посуды, а при сливе вода не собирается на внутренних стенках в виде струек, полос или капель. Если для мытья посуды применялись двухромовокислый калий, серная кислота, бикарбонат натрия или другие химикаты, то после споласкивания сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой, исполнитель проверяет слив воды с посуды с помощью индикаторов на нейтральную среду (то есть на отсутствие кислоты или щёлочи). Ответственным за контроль чистоты посуды является исполнитель КХА;

- качество используемой дистиллированной воды. Контроль дистиллированной воды на соответствие ГОСТ 6709-72 осуществляется 1 раз в год в аккредитованной для этой работы лаборатории. Протоколы исследования дистиллированной воды хранятся в помещении для приготовления реактивов (препараторских). Если обнаружено несоответствие качества дистиллированной воды требованиям ГОСТ 6709-72, то исполнитель выясняет причину этого несоответствия и устраняет её. Дистиллированную воду, не соответствующую ГОСТ 6709-72 сливают в канализацию, дистиллятор разбирают, очищают нагревательные элементы и рабочую камеру от накипи и промывают. Вновь полученную дистиллированную воду контролируют по указанному ГОСТ.

3.2.2. Оперативный контроль

Оперативный контроль необходим для оценки качества результатов анализа каждой серии рабочих проб. Оперативный контроль включает в себя контроль повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности результатов измерений.

Внутрилабораторная прецизионность – это прецизионность в условиях, при которых результаты получают по одной и той же методике, на идентичных образцах, в одной лаборатории, но при вариации всех факторов (время, исполнитель, реактивы и прочее).

Контроль повторяемости предусматривает выполнение параллельных определений и проводится каждым исполнителем самостоятельно. Записи и результаты этого контроля периодически проверяют ведущий инженер или начальник лаборатории. Для проведения контроля повторяемости используются обычные рабочие пробы.

Если абсолютное расхождение между результатами параллельных определений (r_k) не превышает предела повторяемости (r), то оба результата параллельных определений признают приемлемыми и в качестве результата принимают среднее арифметическое. Пределом повторяемости является допустимое расхождение между результатами параллельных определений. Это значение приводится в НД на методику выполнения измерения.

Алгоритм проведения контроля повторяемости следующий. Рассчитывают фактическое расхождение r_k между результатами параллельных определений по формуле:

$$r_k = X_{\max} - X_{\min} ,$$

где X_{\max} и X_{\min} - соответственные максимальный и минимальный результаты параллельных определений.

Повторяемость признают удовлетворительной, если выполняется неравенство:

$$r_k \leq r ,$$

где r – предел повторяемости, указанный в НД на методику выполнения измерений.

Если $r_k > r$, то эксперимент повторяют. При повторном превышении предела повторяемости измерения приостанавливают, выясняют причины, приведшие к получению неудовлетворительных результатов, и устраняют эти причины.

Все результаты измерений (в том числе и неудовлетворительные по повторяемости) исполнители регистрируют в рабочих журналах.

Контроль внутрилабораторной прецизионности выполняют с использованием предела воспроизводимости R , который приводится в НД на методику выполнения измерений. При этом сначала рассчитывают фактическое расхождение (R_k) между результатами двух определений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности $R_k = \bar{x}_{\max} - \bar{x}_{\min}$,

где \bar{x}_{\max} и \bar{x}_{\min} - это максимальный и минимальный результаты определения, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Внутрилабораторная прецизионность признается удовлетворительной, если выполняется неравенство: $R_k \leq R_L$, где R_L – предел внутрилабораторной прецизионности.

Предел внутрилабораторной прецизионности рассчитывается по формуле $R_L = 0,84R$.

При необходимости выполняют проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях **воспроизводимости**. При этом результаты измерений получают одним и тем же методом, одного и того же материала, но в разных лабораториях, разными исполнителями, с использованием различного оборудования. Контроль воспроизводимости проводят с периодичностью 1 раз в квартал.

Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости выполняют так.

Каждая лаборатория получает два результата измерения в условиях повторяемости. Абсолютное расхождение между двумя результатами R_{ϕ} сравнивают с пределом воспроизводимости R . Абсолютное расхождение результатов не должно превышать предела воспроизводимости:

$$R_{\phi} = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| < R.$$

Если расхождение результатов КХА, полученных при анализе одной и той же пробы не превышает R (приводится в НД на методику анализа), то результат контроля признаётся удовлетворительным. Если R_{ϕ} превышает регламентированный норматив, то результат контроля признается неудовлетворительным и процедура контроля повторяется. Если результат повторного контроля признаётся неудовлетворительным, то разрешение противоречий между результатами двух лабораторий ведётся в соответствии с п.5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Данный ГОСТ предусматривает для разрешения таких противоречий участие третьей стороны.

3.2.3. Статистический контроль стабильности показателей точности

А). Контроль стабильности стандартного отклонения повторяемости.

Стабильность стандартного отклонения повторяемости контролируют с помощью контрольных карт Шухарта в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (раздел 6.2.2).

При этом производят расчёт средней линии, предела предупреждения (П.П.) и предела действия (П.Д.).

$$\text{П.П.} = r$$

$\text{П.Д.} = 1.3 r$ (по МИ2335-2003 вместо 1,3 берут 1,28), где r – предел повторяемости. И строят карту Шухарта.

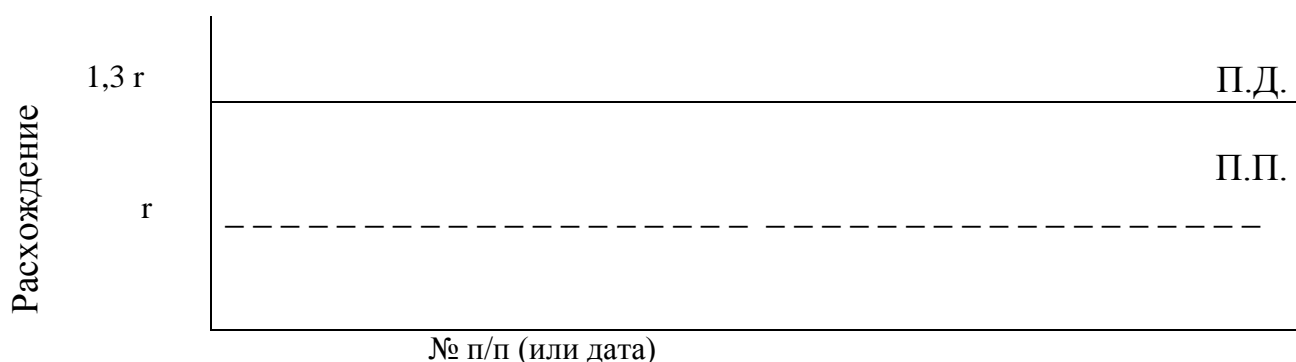


Рис.2. Координаты для построения карты Шухарта для контроля повторяемости

Расхождение между результатами измерений, полученными в условиях

повторяемости наносят на карту Шухарта. Появление на картах Шухарта точек выше П.П. и, тем более, выше П.Д. свидетельствует о нестабильности результатов измерений. Тогда необходимо изучить причины отклонений и принять меры к их устранению.

Б). Контроль стабильности стандартного отклонения внутрилабораторной прецизионности.

Оценку стандартного отклонения внутрилабораторной прецизионности выполняют при помощи карт Шухарта (ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, раздел 6.2.2).

Вычисляют расхождение между \bar{x}_1 и \bar{x}_2 :

$$\omega = | \bar{x}_1 - \bar{x}_2 |$$

\bar{x}_1 – это результат, полученный в данной лаборатории до того, как изменились все условия проведения эксперимента.

\bar{x}_2 – результат, полученный после изменения условий проведения эксперимента.

Стабильность стандартного отклонения внутрилабораторной прецизионности оценивают сравнением расхождения результатов измерений (ω), полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, с пределами предупреждения и действия.

$$\omega = | \bar{x}_1 - \bar{x}_2 | \leq \text{П.П.}$$

$$\text{П.П.} = R^* ,$$

$$R^* = 0.84 \cdot R ,$$

где R – предел воспроизводимости данной методики.

Предел действия рассчитывают по формуле: $\text{П.Д.} = 1,3 \cdot R^*$ (по МИ 2335-2003 вместо 1,3 принимают 1,28).

Расхождения между результатами измерений, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности наносят на карту Шухарта. Появление на карте точек выше П.П. и, тем более, выше П.Д. свидетельствует о нестабильности результатов измерений. В этом случае необходимо изучить причины отклонений и принять меры к их устранению.

Контрольные вопросы

1. Для каких методик необходим внутренний контроль?
2. Что такое предупредительный контроль?
3. Для чего необходим оперативный контроль?
4. Контроль внутрилабораторной прецизионности.
5. Что такое контрольная карта Шухарта?

4. МЕЖДУНАРОДНАЯ СИСТЕМА ЕДИНИЦ (СИ) В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Вначале остановимся на некоторых определениях, касающихся системы единиц. Мы часто употребляем такие понятия, как масса, длина, количество

вещества, концентрация, время. Все эти понятия объединяет такой термин, как «физическая величина».

Физическая величина – характеристика одного из свойств физического объекта, общая в качественном отношении многим физическим объектам, но в количественном отношении индивидуальная для каждого объекта.

Единица физической величины – физическая величина фиксированного размера, которой условно присвоено числовое значение, равное единице, и применяемые для количественного выражения однородных физических величин.

Пример: 1 метр – единица длины;
1 килограмм – единица массы;
1 секунда – единица времени.

Система единиц физических величин – совокупность основных и производных единиц физических величин, образованная в соответствии с принятыми принципами для заданной системы физических величин.

Основная единица системы единиц – единица основной физической величины в данной системе единиц.

Пример: метр (м) – основная единица международной системы единиц (СИ).

Производная единица системы единиц – единица производной физической величины системы единиц, образованная в соответствии с уравнением, связывающим ее с основными единицами или же с основными и уже определенными производными.

Пример: 1 м/с – единица скорости, которая образована из основных единиц СИ (метра и секунды).

Аддитивная величина – однородная физическая величина, разные значения которой могут быть суммированы, умножены на числовой коэффициент, разделены друг на друга.

Пример: длина, масса, время.

Неаддитивная величина – физическая величина, для которой умножение на числовой коэффициент или деление друг на друга её значений не имеет физического смысла.

Пример: температура, твердость, активность водородных ионов (рН).

4.1. ОСНОВНЫЕ ЕДИНИЦЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ СИСТЕМЫ (СИ)

До 1971 года в международной системе СИ, принятой XI Генеральной конференцией по мерам и весам в 1960 году, было шесть основных единиц и 27 производных. Основными единицами системы СИ являлись:

- метр – единица длины, м;
- килограмм – единица массы, кг;
- секунда – единица времени, с;
- ампер – единица силы тока, А;
- Кельвин – единица температуры, К;
- кандела – единица силы света, кд.

С 1 января 1963 года международная система единиц СИ была введена и в нашей стране (ГОСТ 9867-61 «Единицы физических величин»). И только в 1971 году XIV Генеральная конференция по мерам и весам утвердила в качестве седьмой основной единицы Международной системы СИ единицу количества вещества – моль (ГОСТ 8.417-2002).

Несмотря на то, что понятие «количество вещества» было введено в науку давно, однако до недавнего времени считалось, что количество вещества особой, самостоятельной величиной не является и практически не отличается от понятия массы вещества. Представление о равнозначности количества и массы вещества было основано на том убеждении, что все молекулы и атомы данного вещества во всех отношениях тождественны, и что их масса (то есть масса молекул, атомов) постоянна и, следовательно, масса любого вещества пропорциональна числу содержащихся в них молекул, атомов или других условных или реальных частиц. Но, как показали открытия первой половины двадцатого столетия, атомы и молекулы могут пребывать в различных стационарных состояниях. При этом энергия атомов и молекул, находящихся в различных состояниях, различна:

$$E=m \cdot c^2,$$

где c – скорость света;
 m – масса (величина переменная).

Отсюда следует, что массы молекул одного и того же вещества, находящихся в разных стационарных состояниях, различны, а поэтому масса тела не пропорциональна числу молекул. А это значит, что количество вещества есть величина, принципиально отличная от массы.

4.2. МОЛЬ – ЕДИНИЦА КОЛИЧЕСТВА ВЕЩЕСТВА

Основной единицей количества вещества в системе СИ является моль. Но если раньше моль рассматривали как определенную массу, причем совершенно индивидуальную для каждого конкретного вещества, то в настоящее время моль используют совершенно в другом, более точном смысле.

Моль – количество вещества системы, которая содержит столько реальных или условных частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода ^{12}C .

Символ количества вещества – n . Количество вещества X записывается: $n(X)$. В определении моля есть понятие «реальная частица», «условная частица». Под реальными следует понимать реально существующие частицы: молекулы, атомы, ионы, электроны, радикалы и другие. Под условными частицами понимают такие, как $1/5$ часть молекулы KMnO_4 , $1/2$ часть молекулы I_2 и так далее.

Современному термину моль соответствует определенное значение числа частиц, равное постоянной Авогадро, которая обозначается символом N_A .

Постоянная Авогадро – это величина, равная отношению числа частиц, содержащихся в системе, к количеству вещества данной системы, то есть:

$$N_A = N/n.$$

Так как единицей количества вещества является моль, то из этой формулы следует, что размерность постоянной Авогадро - моль⁻¹. Наиболее достоверным значением постоянной Авогадро в настоящее время считается следующая величина:

$$N_A = (6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

В большинстве практических расчетов это значение округляют до $6,02 \cdot 10^{23}$. Следовательно, моль вещества соответствует числу $6,02 \cdot 10^{23}$ условных или реальных частиц.

Для более четкого понимания современного термина «моль» следует напомнить, что данное слово происходит от латинского «moles», что означает «счетное множество». Так как раньше моль рассматривали как индивидуальную массу вещества, то и размер этой единицы для каждого конкретного вещества был свой, особый. Для калия его считали равным 39 г, для кислорода 32 г, для железа 56 г и так далее. В современном смысле моль – величина вполне определенная, однозначная для любых частиц, количество которых соответствует 1 моль. Так, выражение 1 моль калия означает, что речь идет о количестве вещества калия, соответствующее $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов. Записывается это так:

$$n(\text{K}) = 1 \text{ моль}.$$

Число атомов железа, равное $6,02 \cdot 10^{23}$, также составляет 1 моль. Выражение $n(\text{Fe}) = 2$ моль означает, что имеется в виду такое количество железа, которому соответствует число $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ атомов.

Если система неоднородна и содержит различные частицы, то общее их число можно выразить как сумму:

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_i,$$

где N_i – число структурных единиц i -й группы, входящей в систему. Разделив обе части равенства на постоянную Авогадро, получим количество вещества данной системы в молях:

$$\frac{N}{N_A} = \frac{N_1}{N_A} + \frac{N_2}{N_A} + \dots + \frac{N_i}{N_A}$$

или

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i,$$

n – количество вещества системы в молях;

n_i – количество вещества i -й группы, входящей в систему.

Важно подчеркнуть, что слово «моль» после числа и в заголовках таблиц не склоняется. Поэтому следует писать: семь моль серной кислоты, 10 моль оксида водорода, 3 моль гидроксида натрия и так далее.

Нужно обратить внимание, что выражение 1 моль вещества рассматривает не только систему, состоящую из молекул. Так при современном понимании термина моль могут иметь место следующие формы записи:

$$\begin{aligned}n(\text{H}^+) &= 10^{-6} \text{ моль}; \quad n(\text{Mg}^{2+}) = 5 \text{ моль}; \\n(\text{Cl}^-) &= 3 \text{ моль}; \quad n(\text{}^{1/6} \text{KIO}_3) = 0,1 \text{ моль}.\end{aligned}$$

Моль можно применять и для выражения количества электронов:

$$n(\bar{e}) = 1 \text{ моль}.$$

В данном случае речь идет о количестве электронов с массой $0,5486 \cdot 10^{-3} \text{ г}$.

Согласно Международной системе единиц (СИ) основной единицей для измерения количества вещества является моль. Вместе с тем, для измерения количества вещества можно использовать также дольные единицы (миллимоль и микромоль):

- миллимоль (ммоль) = 10^{-3} моль,
- микромоль (мкмоль) = 10^{-6} моль.

Используется также кратная единица количества вещества:

- киломоль (кмоль) = 10^3 моль.

Примеры формы записи:

$$\begin{aligned}n(\text{HCl}) &= 2 \text{ моль}; \quad n(\text{Ca}^{2+}) = 3 \text{ ммоль}; \\n(\text{HCl}) &= 6 \text{ мкмоль}; \quad n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ кмоль}.\end{aligned}$$

Таким образом, в настоящее время моль, как единица количества вещества, применяется для любых реальных или условных частиц. Например, выражение один моль эквивалентов серной кислоты означает, что речь идёт о количестве серной кислоты, число молекул которой равно постоянной Авогадро.

Как известно, эквивалент сложного вещества может быть различным. Это зависит от того, какова схема реакции, в которой участвует данное вещество. Поэтому один моль эквивалентов сложного вещества зависит от того, по какой схеме протекает реакция.

4.3. МОЛЯРНАЯ МАССА

Молярная масса – масса одного моля вещества.

Молярная масса вещества X записывается $M(X)$.

Молярную массу находят как отношение массы (m) вещества к его количеству в молях:

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}$$

Единицами измерения молярной массы являются кг/моль, г/моль. Это не основные, а производные единицы системы СИ.

При использовании термина «молярная масса» следует указывать вид частиц, молярная масса которых определяется:

$$M(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 472 \text{ г/моль}; \quad M(\text{Ca}^{2+}) = 40,08 \text{ г/моль}; \\ M(\text{H}) = 0,00108 \text{ кг/моль}; \quad M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ г/моль}.$$

Приведенные здесь примеры читаются так: молярная масса молекулы хлористой ртути, молярная масса иона кальция, молярная масса атома водорода, молярная масса железа.

Молярная масса вещества численно равна относительной молекулярной массе, если структурными единицами вещества являются молекулы. Молярная масса вещества также может быть численно равна относительной атомной массе, если структурными единицами вещества являются атомы.

Для индивидуальных химических элементов молярная масса равна массе одного моля отдельных атомов этого элемента, то есть массе атомов вещества, взятых в количестве, равном Числу Авогадро. В данном случае молярная масса элемента, выраженная в грамм на моль, численно совпадает с массой атома элемента, выраженной в атомных единицах массы (а.е.м.). Однако надо чётко представлять разницу между молярной массой и относительной молекулярной массой, так как они равны лишь численно, но отличаются по размерности.

Молярные массы сложных молекул можно определить, суммируя молярные массы входящих в них элементов. Например, молярная масса воды, состоящей из двух атомов водорода и одного атома кислорода, равна 18 грамм на моль. Однако, молярная масса атомарного кислорода равна 16 грамм на моль, а молярная масса молекулярного кислорода составляет 32 грамм на моль.

Молярная масса смеси веществ определяется как среднее арифметическое взвешенное молярной массы массовых долей индивидуальных веществ, входящих в данную смесь. Допустим, что воздух состоит (в массовых долях) из: 23% кислорода, 76% азота, 1% аргона. Молярные массы кислорода, азота, аргона соответственно равны 32; 28; 40 грамм на моль. Простой расчёт показывает, что молярная масса воздуха составляет 29,04 грамм на моль.

4.4. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА

Общеизвестно, что атомы разных элементов отличаются друг от друга своей массой. Так, массы атомов углерода, кислорода, водорода, серы (в граммах) соответственно равны:

$$M_a(\text{C}) = 1,99 \cdot 10^{-23}; \quad m_a(\text{O}) = 2,66 \cdot 10^{-23}; \\ M_a(\text{H}) = 1,67 \cdot 10^{-24}; \quad m_a(\text{S}) = 5,33 \cdot 10^{-23}$$

Практически пользоваться такими числовыми значениями атомных масс весьма затруднительно. По этой причине введено понятие «относительная атомная масса».

Относительная атомная масса – это средняя масса атома элемента при его природном изотопном составе, отнесенная к 1/12 массы атома углерода – 12.

Относительная атомная масса – величина безразмерная.

Примеры формы записаны:

$$A_r(\text{Br}) = 79,90; A_r(\text{Nb}) = 92,91; A_r(\text{Fe}) = 55,85.$$

Термин «относительная атомная масса» введен вместо устаревших терминов «атомный вес» и «атомная масса», пользоваться которыми сейчас не рекомендуется ввиду возможности двоякого толкования их физического смысла. При необходимости употребления термина «атомная масса» следует иметь в виду, что речь идет о массе атома данного элемента, выраженной в единицах массы. Так, например, относительная атомная масса кислорода равна 16, в то время как его атомная масса составляет величину $2,66 \cdot 10^{-23}$ г.

В периодической системе Д.И.Менделеева приведены значения относительных атомных масс химических элементов. Например, для химического элемента углерода относительная атомная масса равна 12,011, относительная масса кислорода равна 15,999, а для хлора она составляет 35,453. Относительная атомная масса не имеет единиц измерения. Численное значение молярной массы углерода совпадает с численным значением относительной атомной массы. Однако молярная масса имеет единицы измерения, а относительная атомная масса – величина безразмерная.

При вычислении атомных масс изначально (с начала 19 века) принимали массу атома водорода и по отношению к нему вычисляли массы других элементов. Но так как атомные массы большинства элементов определяются исходя из состава их кислородных соединений, то фактически вычисления производились по отношению к атомной массе кислорода, которая принималась равной 16. Отношение между атомными массами кислорода и водорода определяли как 16 : 1. Впоследствии было установлено, что это отношение равно 16 : 1,0079. Таким образом, за единицу атомной массы принималась 1/16 часть массы атома кислорода, которая получила название *кислородной единицы*. Но так как природный кислород представляет собой смесь изотопов, то единица массы характеризует среднее значение массы атомов природных изотопов кислорода. Для атомной физики такая единица оказалась неприемлемой, и специалисты этой отрасли науки за единицу атомной массы принимали 1/16 часть массы атома кислорода 16. В результате сформировались две шкалы атомных масс – химическая и физическая. Наличие двух шкал создавало определённые неудобства.

Введение углеродной шкалы атомных масс вместо кислородной обусловлено различием эталонов физической и химической шкалы атомных масс.

Кислородная химическая единица равна 0,999957 новой углеродной единицы атомной массы. В современной шкале относительные атомные массы кислорода и водорода соответственно равны 15,9994 : 1,0079.

4.5. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА

Относительная молекулярная масса – это средняя масса «формульного» состава соединения, включающего атомы отдельных элементов в их природном изотопном составе, отнесенная к 1/12 массы атома углерода – 12.

Символ относительной молекулярной массы соединения записывается: M_r (X). Относительная молекулярная масса – величина безразмерная.

Примеры формы записи:

$$M_r(\text{KCl}) = 74,56; M_r(\text{HCl}) = 36,5; M_r(\text{MgO}) = 40,3.$$

В настоящее время не рекомендуется употреблять устаревшие термины «молекулярный вес» и «молекулярная масса».

Численное значение «относительной молекулярной массы» равно «молярной массе», для вычисления которой используют значения относительной атомной массы, приведенные в периодической системе Д.И.Менделеева. Однако следует помнить, что когда речь идет о «молярной массе», то всегда ей соответствует вполне определенная единица измерения, например $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$, в то время как относительная молекулярная масса является величиной безразмерной.

По аналогии с относительной атомной массой в расчётах химических реакций пользуются *относительной молекулярной массой вещества*. Относительной молекулярной массой вещества называется масса молекулы вещества, выраженная в углеродных единицах. Относительная молекулярная масса вещества показывает, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше 1/12 массы атома углерода. Для определения относительной молекулярной массы вещества суммируют относительные атомные массы всех элементов, составляющих молекулу.

Масса молекулы вещества – это масса одной молекулы вещества, определяемая как произведение атомной единицы массы и относительной молекулярной массы вещества. Таким образом, необходимо чётко различать безразмерную величину «относительная молекулярная масса» и размерную величину «молярная масса».

Индивидуальное химическое вещество состоит из одного определённого типа молекул. Молекулой называется мельчайшая частица индивидуального вещества, способная существовать самостоятельно и сохраняющая химические свойства вещества. Каждая молекула имеет определённую массу, которая характеризуется числом и массой входящих в её состав атомов. *Относительная молекулярная масса* вещества и относительная атомная масса вещества – это масса молекулы и, соответственно, атома, выраженная в условных атомных единицах.

4.6. ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕРМИНОВ «КОЛИЧЕСТВО ВЕЩЕСТВА», «МОЛЯРНАЯ МАССА»

Пример 1. Вычислить, сколько граммов содержат 3 моль газа озона.

Решение: так как «грамм» является единицей массы, значит, требуется вычислить массу вещества, которая определяется по формуле:

$$m = M \cdot n.$$

Вычисляется молярная масса озона:

$$M(\text{O}_3) = 16 \cdot 3 = 48 \text{ (г/моль)}.$$

Затем находится масса данного количества вещества:

$$m(\text{O}_3) = 48 \text{ г / моль} \cdot 3 = 144 \text{ (г)}.$$

Ответ: 3 моль озона содержат 144 грамма.

Пример 2. Сколько граммов оксида серы SO_2 нужно взять, чтобы иметь столько же молей, сколько их содержат 4 грамма газа кислорода?

Решение: находят количество кислорода по формуле:

$$n = \frac{m}{M}; n(\text{O}_2) = 4 \text{ г} : 32 \text{ г / моль} = 1 / 8 \text{ моль}.$$

Учитывая, что по условию задачи количество кислорода равно количеству оксида серы, вычисляют массу оксида серы:

$$m(\text{SO}_2) = 64 \text{ г / моль} \cdot 1 / 8 \text{ моль} = 8 \text{ г}.$$

Ответ: нужно взять 8 граммов оксида серы.

Пример 3. В какой массе хлорида натрия содержится столько же молей, сколько их в 6 граммах молекулярного водорода?

Решение. Вычисляют количество молекулярного водорода:

$$n(\text{H}_2) = 6 \text{ г} : 2 \text{ г / моль} = 3 \text{ моль}.$$

Учитывая, что молярная масса хлорида натрия равна 58,5 г/моль, определяют массу этого вещества:

$$m(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль} \cdot 3 \text{ моль} = 175,5 \text{ г}.$$

Ответ: масса хлорида натрия равна 175,5 г.

Пример 4. Одинаковые ли количества вещества в 8 граммах газа водорода и 128 граммах газа кислорода?

Решение. Из формулы $n = \frac{m}{M}$ находят количество указанных веществ:

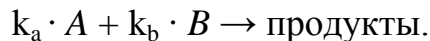
$$n(\text{H}_2) = 8 \text{ г} : 2 \text{ г / моль} = 4 \text{ моль}; n(\text{O}_2) = 128 \text{ г} : 32 \text{ г / моль} = 4 \text{ моль}$$

Ответ: 8 граммов газа водорода и 128 граммов газа кислорода содержат одинаковые количества вещества – 4 моль.

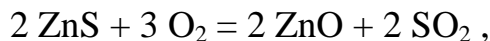
4.7. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ЧИСЛА КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИИ

Стехиометрическими числами компонентов реакции называются такие числа, которые показывают соотношение между количествами вступающих в реакцию реагентов и образующихся продуктов.

Основной тип химической реакции между веществами A и B может быть записан в общем виде:



Величины k_a и k_b являются стехиометрическими числами компонентов реакции (то, что ранее определяли как стехиометрические коэффициенты). Так для реакции



стехиометрические числа компонентов реакции равны 2, 3, 2, 2.

4.7.1. Вычисление стехиометрических чисел компонентов окислительно-восстановительных реакций

Вычисление стехиометрических чисел компонентов окислительно-восстановительных реакций в некоторых случаях вызывает определенные трудности. Поэтому данный вопрос требует определенных разъяснений.

Классическим примером окислительно-восстановительного процесса является реакция образования сложного вещества из простых веществ:



В процессе данной реакции атом железа, теряя два электрона, окисляется, превращаясь в ион железа:



а атом серы, принимая два электрона, восстанавливается:



Окисление железа в этом случае произошло за счет серы, к которой перешли его электроны. Окислившееся железо выполнило в этой реакции роль восстановителя, а восстановившаяся сера – роль окислителя.

Для вычисления стехиометрических чисел компонентов окислительно-восстановительной реакции необходимо установить такое соотношение между числом молекул окислителя и восстановителя, при котором количество электронов, приобретаемых окислителем, равно количеству электронов, теряемых восстановителем. При этом нужно учитывать степень окисления элемента.

При определении степени окисления атомов в соединениях исходят из условного предположения, что все связи в молекуле окислителя и восстановителя являются ионными, и руководствуются следующим:

1. Водород в подавляющем большинстве соединений (за исключением гидридов металлов NaN , KH , CaH_2 и т.д.) проявляет степень окисления 1^+ .

2. Кислород во всех соединениях, за исключением пероксидов и фторида кислорода, обладает степенью окисления 2^- .

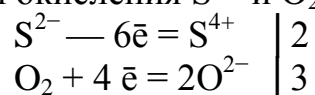
3. Алгебраическая сумма произведений чисел атомов, входящих в молекулу, на их степень окисления равна нулю. Исходя из этого положения можно определить неизвестную степень окисления одного из атомов молекулы сложного соединения. Так, в формуле гидроксиламина NH_2OH степень окисления азота равна 1^- , так как произведение степени окисления водорода на число его атомов составляет 3^+ , а соответствующее произведение для кислорода 2^- .

Точно так же находят, что степень окисления фосфора в фосфорноватистой кислоте H_3PO_2 равна 1^+ , а степень окисления серы в дитиновой кислоте $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ равна 5^+ .

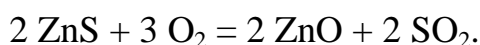
При этих вычислениях важно помнить, что степень окисления элемента очень часто не совпадает с его валентностью, которая определяется числом электронов, принимающих участие в перекрывании электронных облаков в образовании общего электронного облака связи.

4. Степени окисления атомов в элементарных веществах (H_2 , Cl_2 , O_2 , сера, графит, железо и др.) принимаются равными нулю. С учетом вышеизложенного рассмотрим конкретные примеры вычисления стехиометрических чисел компонентов реакции.

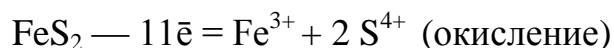
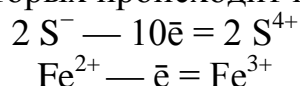
Пример 1. Обжиг ZnS протекает с образованием ZnO и SO_2 . При этом имеет место изменение степени окисления S^{2-} и O_2 согласно схеме:



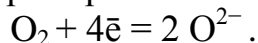
Отсюда следует, что для баланса электронов на две молекулы необходимо участие трех молекул кислорода. Поэтому уравнение химической реакции запишется так:



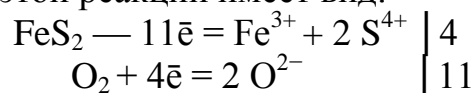
Пример 2. При обжиге пирита образуются Fe_2O_3 и SO_2 . Этот процесс интересен тем, что пирит FeS_2 представляет собой сочетание двух восстановителей, окисление которых происходит по схеме:



Процесс восстановления в этом примере запишется так:

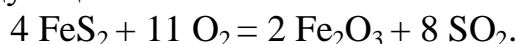


Ионно-электронная схема этой реакции имеет вид:



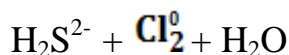
Исходя из того, что молекула FeS_2 теряет в общей сложности 11 электронов, а молекула кислорода O_2 принимает 4 электрона, нетрудно вычислить, что для окисления четырех молекул FeS_2 необходимо затратить

одиннадцать молекул O_2 . Поэтому уравнение реакции окисления пирита кислородом воздуха следующее:

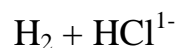


Пример 3. Определить стехиометрические числа компонентов реакции окисления H_2S хлорной водой; продуктами реакции являются серная и соляные кислоты.

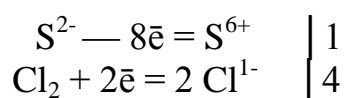
Исходные вещества:



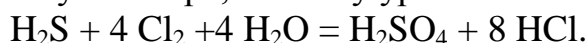
Продукты реакции:



Ионно-электронная схема реакции:



Из приведенной схемы видно, что для окисления одной молекулы H_2S расходуется четыре молекулы хлора, поэтому уравнение этой реакции имеет вид:



Пример 4. Составить уравнение реакции окисления сульфата железа (II) $FeSO_4$ бихроматом калия в сернокислой среде; продуктами реакции являются сульфаты железа (III) $Fe_2(SO_4)_3$, хрома $Cr_2(SO_4)_3$, калия K_2SO_4 и вода.

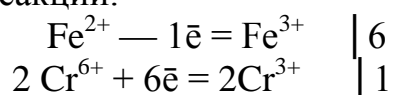
Исходные вещества:



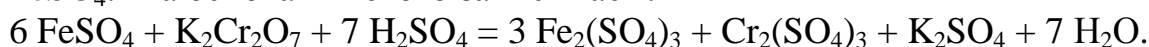
Продукты реакции:



Ионно-электронная схема реакции:



Таким образом, одна молекула $K_2Cr_2O_7$ способна окислить шесть молекул $FeSO_4$. На основании этого записываем:



В заключении надо отметить, что рассмотренный здесь метод определения стехиометрических чисел компонентов окислительно-восстановительных реакций, основанный на измерении степени окисления, применим для любых систем. Он может быть использован для окислительно-восстановительных процессов в растворах, расплавах, в твердых системах.

4.8. ЭКВИВАЛЕНТ. ФАКТОР ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

Понятие об эквивалентности играет чрезвычайно важную роль в аналитической химии. Однако в настоящее время термин «эквивалент» имеет совершенно не тот смысл, к которому привыкли химики.

Эквивалентом называется некая реальная или условная частица, которая может присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

При использовании термина «эквивалент» всегда необходимо указывать к какой конкретной реакции он относится.

Символ записи эквивалента вещества x :

$$f_{\text{ЭКВ}}(x)x.$$

Например: $f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{H}_2\text{SO}_4 = 1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$;
 $f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4 = 1/5\text{KMnO}_4$;
 $f_{\text{ЭКВ}}(\text{KOH})\text{KOH} = 1 \text{KOH}$
 $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Cu}^{2+})\text{Cu}^{2+} = 1/2\text{Cu}^{2+}$.

С термином «эквивалент» тесно связано понятие «фактор эквивалентности».

Фактор эквивалентности (величина безразмерная) – это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества x эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Символ записи фактора эквивалентности вещества x :

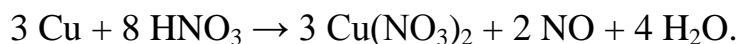
$$f_{\text{ЭКВ}}(x).$$

Примеры: $f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$; $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Cu}^{2+}) = 1/2$; $f_{\text{ЭКВ}}(\text{KOH}) = 1$; $f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$.

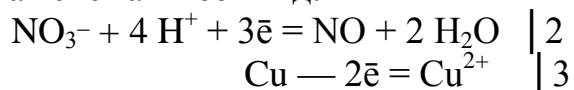
Фактор эквивалентности рассчитывают на основании стехиометрии данной реакции. Реакция обязательно должна быть указана. Фактор эквивалентности может быть равен или меньше единицы.

4.8.1. Практические примеры определения эквивалента и фактора эквивалентности

Пример 1. Окислитель (кислота) выполняет одновременно функцию солеобразователя:



Ионно-электронная схема имеет вид:

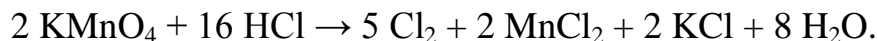


Следовательно, фактор эквивалентности HNO_3 в данной окислительно-восстановительной реакции равен $1/3$, а фактор эквивалентности Cu составляет $1/2$. Значит, эквиваленты реагирующих веществ могут быть записаны следующим образом:

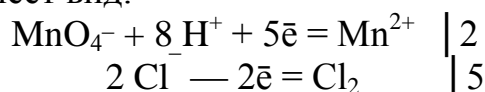
$$f_{\text{эКВ}}(\text{HNO}_3)\text{HNO}_3 = 1/3\text{HNO}_3 ,$$

$$f_{\text{эКВ}}(\text{Cu})\text{Cu} = 1/2 \text{ Cu} .$$

Пример 2. Восстановитель (кислота) выполняет одновременно функцию солеобразователя:



Ионно-электронная схема имеет вид:

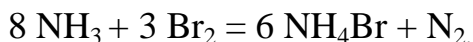


Откуда следует, что фактор эквивалентности KMnO_4 равен $1/5$, а фактор эквивалентности HCl равен 1. Значит, эквиваленты реагирующих веществ могут быть записаны:

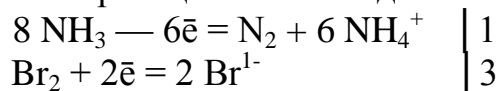
$$F_{\text{эКВ}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4 = 1/5 \text{ KMnO}_4 ,$$

$$F_{\text{эКВ}}(\text{HCl})\text{HCl} = 1 \text{ HCl}.$$

Пример 3. Восстановитель (основание) выполняет одновременно функцию солеобразователя:



Ионно-электронная схема этой реакции имеет вид:

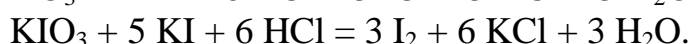
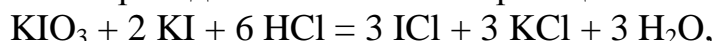


Рассматривая эту схему, казалось бы, можно сделать вывод, что фактор эквивалентности NH_3 равен $4/3$, так как в реакцию вступают 8 молекул аммиака и расходуется шесть электронов. В действительности в данном случае окисляются только две молекулы NH_3 с образованием двухатомной молекулы азота N_2 . Поэтому фактор эквивалентности аммиака окислительно-восстановительной реакции равен $1/3$, а фактор эквивалентности брома составляет $1/2$. Таким образом, справедлива следующая запись:

$$F_{\text{эКВ}}(\text{NH}_3)\text{NH}_3 = 1/3 \text{ NH}_3 ,$$

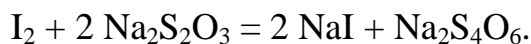
$$F_{\text{эКВ}}(\text{Br}_2)\text{Br}_2 = 1/2\text{Br}_2 .$$

Пример 4. Рассмотрим две аналитические реакции:



Фактор эквивалентности йодата калия в первой реакции равен $1/4$, так как степень окисления йода в данной реакции изменяется от $+5$ до $+1$.

Несколько сложнее рассчитывать фактор эквивалентности второй реакции, так как выделившийся при этом элементный йод оттитровывается тиосульфатом натрия:



Полная стехиометрия реакции восстановления йода соответствует изменению его степени окисления от +5 до -1, то есть передаче шести электронов. Отсюда следует, что фактор эквивалентности KIO_3 для второй аналитической реакции соответствует 1/6.

И в заключении этого раздела надо подчеркнуть, что для установления фактора эквивалентности важно определение возможности и направления протекания окислительно-восстановительной реакции. В связи с этим следует иметь в виду, что мерой окислительно-восстановительной способности веществ служат их окислительно-восстановительные потенциалы, значение которых зависит от многих факторов, в том числе и от реакции среды. Этот материал изложен в специальной литературе и в настоящих рекомендациях не рассматривается, так как для практического определения численного значения фактора эквивалентности известной аналитической реакции достаточно знать величину степени окисления атомов.

4.9. КОНЦЕНТРАЦИЯ

4.9.1. Концентрация количества вещества или молярная концентрация

Под концентрацией количества вещества понимают количество вещества, деленное на объем раствора. Символ для обозначения концентрации количества вещества: C .

Вместо термина «концентрация количества вещества» можно использовать термины «молярная концентрация» и «концентрация».

Единицами измерения молярной концентрации являются:

моль/ м^3 – производная единица СИ,

моль/ дм^3 – дольная производная единица СИ,

моль/ см^3 – дольная производная единица СИ.

Согласно рекомендации Научного совета АН России по аналитической химии допустимо использование следующих единиц измерения молярной концентрации:

моль/ м^3 – производная единица СИ,

моль/ дм^3 – дольная производная единица СИ,

моль/ см^3 – дольная производная единица СИ,

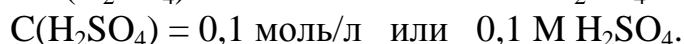
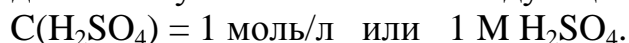
моль/мл – производная внесистемная,

моль/л – производная внесистемная.

Совершенно очевидно, что моль/ дм^3 и моль/л – идентичные единицы, так как 1 л определяется как 1 дм^3 . То же самое можно сказать и относительно двух других единиц измерения молярной концентрации: моль/ см^3 и моль/мл.

На практике растворы с молярной концентрацией, равной 1 моль/ дм^3 и 0,1 моль/ дм^3 , называют соответственно «молярным» и «0,1 – молярным». Такие сокращения вполне допустимы.

Форма записи в данном случае может быть следующей:



Следует обратить внимание, что использование термина «молярность» в настоящее время не рекомендуется, так как по звучанию его можно спутать с термином «моляльность», имеющим совершенно иной смысл. Вместе с тем прилагательное «молярный» по-прежнему сохраняется.

4.9.2. Моляльность

Моляльностью раствора называют отношение количества растворенного вещества « x » к массе « m » растворителя « y ».

Символ для обозначения моляльности записывается: $b(x)$.

Связь моляльности с количеством вещества выражается формулой:

$$b(x) = \frac{n(x)}{m(y)}$$

Примеры формы записи:

$$b(\text{ацетон/вода}) = 0,02 \text{ моль/кг},$$

$$b(\text{HCl/H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ моль/кг}.$$

Термином «моляльность» предпочтительнее пользоваться в случае реакций, протекающих в неизотермических условиях.

4.9.3. Массовая доля

Массовая доля – это отношение массы данного компонента, содержащегося в системе, к общей массе этой системы.

Массовую долю обозначают символом « ω ». Это относительная единица измерения концентрации, выражаемая в долях единицы или в процентах (%).

Массовая доля широко применяется в практических расчетах химического анализа.

4.9.4. Нормальный раствор

В методических указаниях РД 50-150-79 к СТ СЭВ 1052-78 «Метрология. Единицы физических величин» указано, что использование термина «нормальность» не рекомендуется. Однако учитывая тот факт, что данный термин является в настоящее время очень распространенным понятием, которое продолжают применять во многих химико-аналитических лабораториях, необходимо дать по этому поводу соответствующие разъяснения.

Вместо термина «нормальность» сейчас следует использовать термин «нормальный раствор».

Нормальный раствор – это раствор, содержащий 1 моль эквивалентов x в 1 литре раствора.

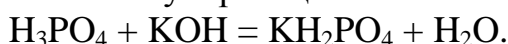
Символ для обозначения однонормального раствора вещества x записывается:

$N(x)$.

А так как эквивалентом называется определенная реальная или условная частица, то по существу термин «молярный раствор» включает в себя понятие «нормальный» (7). Поэтому с полной определенностью можно сказать, что понятие о нормальном растворе сохранится только на некоторый период времени, требующийся для того, чтобы в практику химического анализа прочно вошли те изменения в основных терминах и единицах измерения, которые вызваны введением Международной системы единиц (СИ).

4.9.5. Практическое использование термина «нормальный раствор»

Рассмотрим кислотно-основную реакцию:

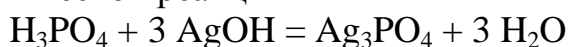


Для данной реакции фактор эквивалентности H_3PO_4 равен единице, значит, эквивалент можно записать так:



В этом случае нормальным раствором фосфорной кислоты следует считать такой раствор, в литре которого содержится 1 моль частиц H_3PO_4 , что соответствует массе 98 г.

Для другой аналитической реакции



нормальным раствором фосфорной кислоты является раствор, содержащий только $98 : 3 \approx 33$ г H_3PO_4 , так как для этой реакции эквивалент фосфорной кислоты равен:



Рассматривая различные окислительно-восстановительные реакции, в которые вступает йодат калия, можно отметить, что данное вещество в одной реакции имеет $F_{\text{экв}}(\text{KIO}_4) = 1/4$, а в другой $f_{\text{экв}}(\text{KIO}_3) = 1/6$.

Поэтому, если один и тот же стандартный раствор используется в обеих аналитических реакциях, то могут возникнуть ошибки в том случае, если будет указана только концентрация нормального раствора, но не будет сведений относительно значения фактора эквивалентности.

Таким образом, эквивалент вещества не всегда является постоянным и может меняться в зависимости от реакции, в которой это вещество участвует. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо указывать соответствующую реакцию, кроме тех случаев, когда вероятность ее двусмысленного толкования отсутствует.

4.9.6. Практические задачи к разделу «Концентрация»

Задача 1. Вычислить молярную концентрацию соляной кислоты в растворе с массовой долей ее $\omega = 36,2\%$, плотность раствора $\rho = 1,18$ г/мл.

Решение. Молярную концентрацию соляной кислоты вычисляют по формуле:

$$C(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{V(\text{раствора})}.$$

Учитывая, что количество вещества $n(\text{HCl})$ равно отношению массы $m(\text{HCl})$ к молярной массе $M(\text{HCl})$, записываем:

$$C(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl}) \cdot V(\text{раствора})}.$$

А так как $V(\text{раствора}) = \frac{m(\text{раствора})}{\rho(\text{раствора})}$, то:

$$C(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl}) \cdot \rho(\text{раствора})}{M(\text{HCl}) \cdot m(\text{раствора})}.$$

Из выражения $\omega(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 100\%}{m(\text{раствора})}$ находим:

$$M(\text{HCl}) = \frac{\omega(\text{HCl}) \cdot m(\text{раствора})}{100\%}.$$

Поэтому формула для расчета молярной концентрации примет вид:

$$C(\text{HCl}) = \frac{\omega(\text{HCl}) \cdot m(\text{раствора}) \cdot \rho(\text{раствора})}{M(\text{HCl}) \cdot m(\text{раствора}) \cdot 100\%}.$$

В окончательном виде эта формула записывается:

$$C(\text{HCl}) = \frac{\omega(\text{HCl}) \cdot \rho(\text{раствора})}{M(\text{HCl}) \cdot 100\%}.$$

Подставив в это выражение численные значения соответствующих величин, получим:

$$C(\text{HCl}) = \frac{36,2\% \cdot 1,18 \frac{\text{ГМ}}{\text{Л}}}{36,5 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 100\%} = 0,0117 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Мл}} .$$

Ответ: $C(\text{HCl}) = 11,7$ моль/л.

Задача 2. Требуется приготовить 2 л раствора серной кислоты с молярной концентрацией $0,25 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{л}}$. Вычислить необходимый для этого объем раствора серной кислоты, массовая доля которого составляет 96% ().

Решение. Объем раствора серной кислоты находят по формуле:

$$V(96\% \text{ раствора}) = \frac{m(96\% \text{ раствора})}{\rho(96\% \text{ раствора})} .$$

Учитывая, что $m(96\% \text{ раствора}) = \frac{m(\text{H}^2\text{SO}^4) \cdot 100\%}{\omega(\text{H}^2\text{SO}^4)}$,

объем можно выразить в виде:

$$V(96\% \text{ раствора}) = \frac{m(\text{H}^2\text{SO}^4) \cdot 100\%}{\omega(\text{H}^2\text{SO}^4) \cdot \rho(96\% \text{ раствора})} .$$

Масса находится: $m(\text{H}^2\text{SO}^4) = n \cdot M$

Принимая во внимание, что:

$$n = C \cdot V \text{ (разбавл. раствора)},$$

можно записать:

$$m = C \cdot V \text{ (разбавл. раствора)} \cdot M.$$

Поэтому выражение для нахождения объема 96%-й серной кислоты примет вид:

$$V(96\% \text{ раствора}) = \frac{C(\text{H}^2\text{SO}^4) \cdot V \text{ (разбавл. раствора)} \cdot M(\text{H}^2\text{SO}^4) \cdot 100\%}{\omega(\text{H}^2\text{SO}^4) \cdot \rho(96\% \text{ раствора})} .$$

Подставив численные значения, получим:

$$V(96\% \text{ раствора}) = \frac{0,25 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 2 \text{ л} \cdot \frac{98 \text{ Г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 100\%}{96\% \cdot \frac{1,84 \text{ Г}}{\text{МОЛЬ}}}$$

Ответ: $V(96\% \text{ раствора}) = 27,74 \text{ мл}$.

Задача 3. Определить массу кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, выделяющегося при упаривании 200 мл раствора сульфата натрия; массовая доля равна 0,15; плотность 1,14 г/моль.

Решение: Масса кристаллогидрата находится по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}).$$

Совершенно очевидно, что:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Na}_2\text{SO}_4).$$

Количество частиц Na_2SO_4 определяется:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}$$

Масса соли находится:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot \rho \cdot V \text{ (раствора)}.$$

Поэтому выражение для определения количества вещества примет вид:

$$n = \frac{\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot \rho \cdot V \text{ (раствора)}}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}.$$

Подставив это выражение в первоначальную формулу, получим:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot \rho \cdot V \text{ (раствора)} \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}.$$

Находим массу кристаллогидрата:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,15 \cdot 1,14 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 200 \text{ мл} \cdot 322 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{142 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 77,55 \text{ г}.$$

Ответ: $m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 77,55 \text{ г}$.

Контрольные вопросы

1. Что такое эквивалент, фактор эквивалентности?
2. Какие способы выражения концентрации изъяты из употребления?
3. Что такое «нормальный раствор»?
4. Что называется молярной концентрацией?
5. В каких единицах измеряется массовая доля?

5. КАРТЫ ШУХАРТА

В начале прошлого (20-го) века при телефонизации Америки возникли определённые трудности. В то время полупроводники еще не применялись, поэтому при прокладке телефонных сетей через каждые 500 метров приходилось

вставлять в линию связи усилительную подстанцию размером с кубический метр и закапывать ее в землю. Проблема заключалась в том, что лампы в этих усилителях перегорали не совершенно хаотично. Из-за этого у ремонтников возникали большие трудности, так как не удавалось заранее определить требуемое количество ремонтных бригад, их потребность в транспорте и запасах ламп для замены. При этом имел место большой разброс времени наработки на отказ усилительных ламп.

И хотя завод-изготовитель определял нормативный срок непрерывной работы, лампы почему-то перегорали как попало. Поэтому возникало много вопросов. Было не ясно, почему разброс такой большой и нерегулярный, и что надо сделать, чтобы ввести этот разброс в определённые рамки. Вот этими вопросами и пришлось заниматься молодому физику Уолтеру Шухарту, который в 1923 году был принят на работу в знаменитую Bell-лабораторию (это лаборатория А.Белла-изобретателя телефона).

В результате этих исследований Уолтер Шухарт разработал так называемую теорию вариабельности, которую можно сформулировать так: **все виды продукции и услуг, а также все процессы, в которых они создаются или преобразуются, подвержены отклонениям от заданных значений, называемых вариациями.**

Своим происхождением вариации обязаны двум принципиально разным источникам, которые принято разделять на:

- а) общие причины вариаций;
- б) специальные причины вариаций.

Общими причинами вариаций называют такие причины, которые являются неотъемлемой частью конкретного процесса и внутренне ему присущи. Они связаны с неабсолютной точностью поддержания параметров и условий осуществления процесса, с неабсолютной идентичностью условий на его входах и выходах и т.д. Другими словами, это – результат совместного воздействия большого числа случайных факторов, каждый из которых вносит определённый вклад в общую вариацию и, влияние которых не требуется отделять друг от друга.

Специальными причинами вариаций называют такие причины, которые возникают из-за внешних по отношению к процессу воздействий на него и не являются его неотъемлемой частью. Эти причины связаны с приложением к процессу незапланированных воздействий, которые не предусмотрены его нормальным ходом. То есть, это – результат целого ряда случайных воздействий на процесс.

Разделение причин вариаций на эти два вида (общие и специальные) очень важно потому, что борьба с вариабельностью процесса в этих двух случаях требует различного подхода.

А чтобы найти правильное решение для борьбы с вариациями необходимо организовать процесс мониторинга, который направлен на постоянную

диагностику ситуации. Мониторинг призван представить текущую информацию в такой форме, чтобы руководству было ясно, какие решения следует принимать на ее основе. Таким инструментом, позволяющим разделить причины вариаций на общие и специальные, и являются контрольные карты, изобретенные Шухартом в 1924 году.

Контрольная карта Шухарта (ККШ) – это временной график, показывающий расположение последовательных значений некоторой характеристики (или параметра) процесса относительно центральной линии и одной или двух контрольных границ.

Общие причины вариаций вызывают такие отклонения, которые на ККШ находятся внутри заданных границ. В этом случае процесс называют **статистически управляемым** или **стабильным**.

Специальные причины вариаций вызывают такие отклонения, которые на ККШ соответствуют точкам, выходящим за контрольные границы. Если специальные причины вариаций присутствуют на ККШ, то процесс называют **статистически неуправляемым** или **нестабильным**.

5.1. ПОСТРОЕНИЕ ККШ

Для построения контрольной карты Шухарта в течение месяца ежедневно измеряли содержание нефтепродуктов в сточной воде (мг/л) весовым методом с использованием приемов экстрагирования и высаливания. Получение данные сведены в таблицу 10.

Таблица 10

Исходные данные для построения контрольной карты Шухарта

№ п/п	Параллельные измерения, мг/л				Сумма	Среднее \bar{x}	Размах R
	1	2	3	4			
1	40	43	41	47	171	42,75	7,0
2	43	41	40	45	169	42,25	5,0
3	42	42	41	50	175	43,75	9,0
4	40	43	43	40	166	41,50	3,0
5	42	36	36	36	150	37,50	6,0
6	42	43	42	36	163	40,75	7,0
7	41	33	45	45	164	41,00	12,0
8	42	44	39	41	166	41,50	5,0
9	40	45	42	42	169	42,25	5,0
10	42	38	44	38	162	40,50	6,0
11	36	36	38	45	155	38,75	9,0
12	43	43	43	45	174	43,50	2,0
13	42	46	42	46	176	44,00	4,0

14	42	45	37	38	162	40,50	8,0
15	42	47	46	43	178	44,50	5,0
16	37	33	36	39	145	36,25	6,0
17	44	36	41	46	167	41,75	10,0
18	35	40	42	42	159	39,75	7,0
19	41	43	38	42	164	41,00	5,0
20	38	41	46	36	161	40,25	10,0
21	43	41	45	38	167	41,75	7,0
22	40	46	41	39	166	41,50	7,0
23	43	37	41	45	166	41,50	8,0
24	43	45	38	43	169	42,25	7,0
25	38	45	36	38	157	39,25	9,0
26	34	42	37	39	152	38,00	8,0
27	40	43	40	41	164	41,00	3,0
28	41	40	38	38	157	39,25	3,0
29	43	42	42	36	163	40,75	7,0
30	43	43	42	39	167	41,75	4,0
Среднее						41,03	6,47

Имея данные таблицы 10 построим карту хода процесса (карту поведения).

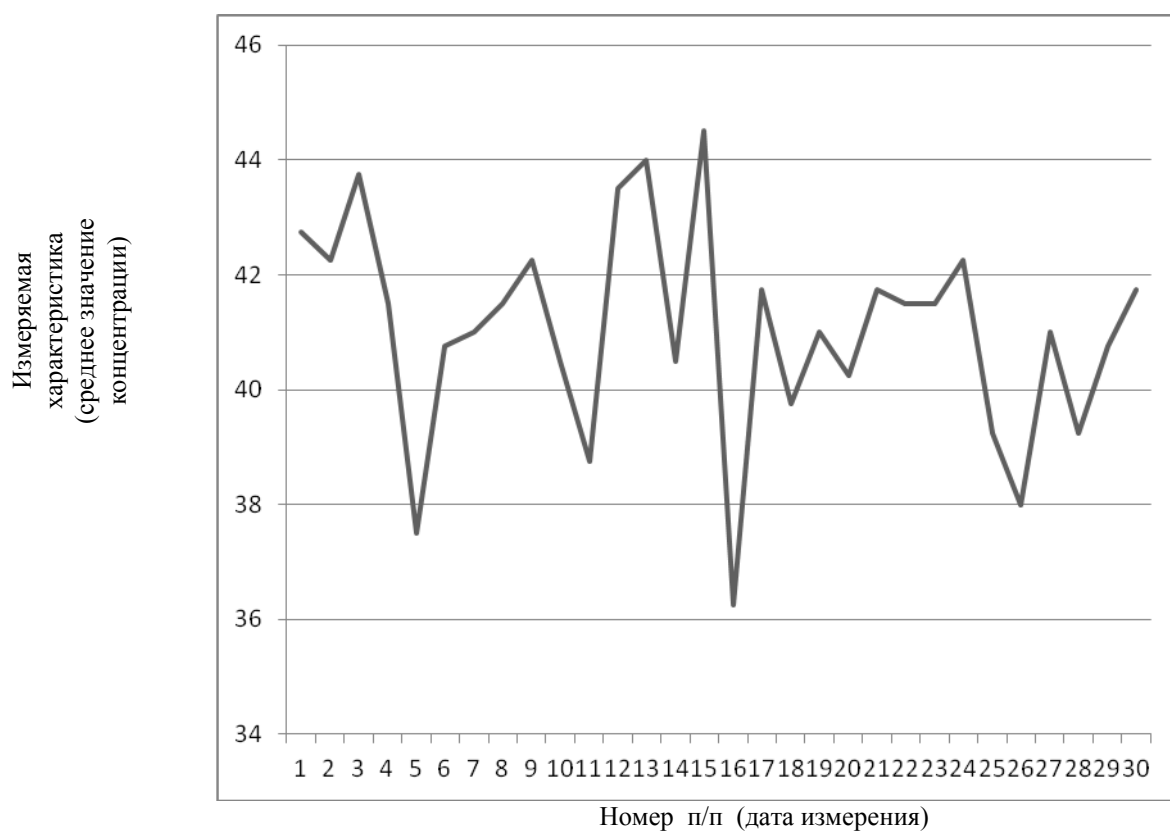


Рис. 3. Карта хода процесса

Для того, чтобы карта хода превратилась в ККШ, к ней надо добавить среднюю линию процесса, верхнюю и нижнюю контрольные линии (пределы).

Надо отметить, что классическая ККШ состоит из двух карт: на одной из них (обычно верхней) откладываются средние значения, на другой (нижней) – значения размахов.

Заметим, что контрольные карты были изобретены Шухартом в 1924 году. Тогда вычисление величины σ было чрезвычайно трудной задачей, так как не было той вычислительной техники, которой мы владеем сейчас. Поэтому для построения контрольных карт Шухарт предложил пользоваться специальными таблицами (см. ГОСТ Р 50779.42-99 Контрольные карты Шухарта). В эти таблицы сведены коэффициенты, необходимые для расчета: **ВКП** (верхний контрольный предел) и **НКП** (нижний контрольный предел).

$$\text{ВКП} = \bar{\bar{x}} + A_2 \cdot R ,$$

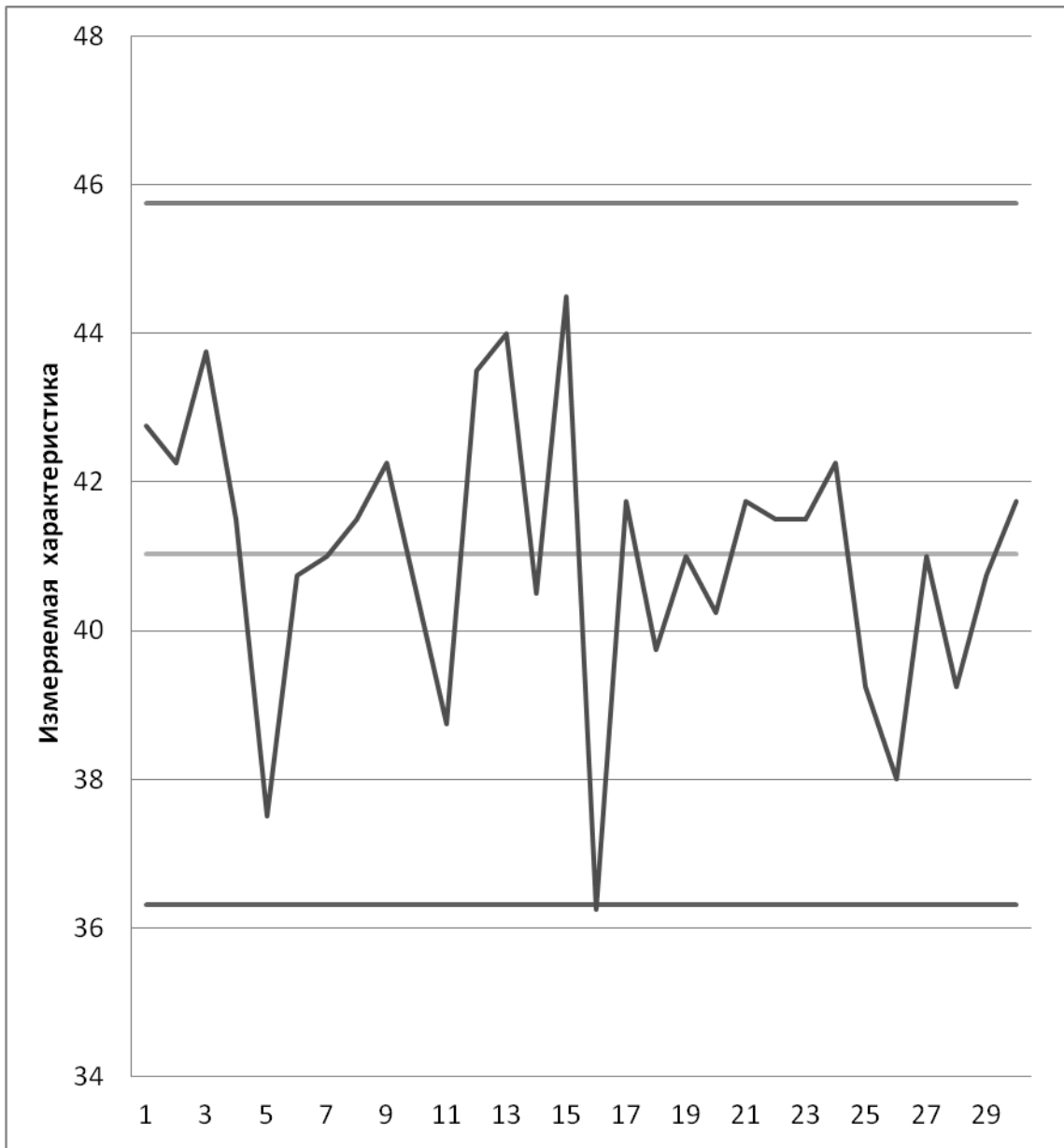
$$\text{НКП} = \bar{\bar{x}} - A_2 \cdot R .$$

Коэффициент $A_2 = 0,729$. Поэтому для данных таблицы 1 эти пределы равны:

$$\text{ВКП} = 41,03 + 0,729 \cdot 6,47 = 45,75,$$

$$\text{НКП} = 41,03 - 0,729 \cdot 6,47 = 36,31.$$

Затем построим карту средних.



Номер п/п (дата измерения)

Рис.4. Карта средних

Теперь построим карту **размахов**. Размахи несут информацию о вариабельности системы. Для **построения карты размахов** используются следующие формулы для вычисления **ВКП** и **НКП**:

$$\text{ВКП} = D_4 \cdot \bar{R},$$

$$\text{НКП} = D_3 \cdot \bar{R},$$

где: $D_4 = 2,282$, $D_3 = 0$

С учетом данных таблицы 1 и используя таблицу (ГОСТ Р 50779.42-99) найдем коэффициенты D_4 и D_3 вычислим пределы:

$$ВКП = D_4 \cdot \bar{R} = 2,282 \cdot 6,468 = 14,76,$$

$$НКП = D_3 \cdot \bar{R} = 0 \cdot 6,467 = 0 .$$

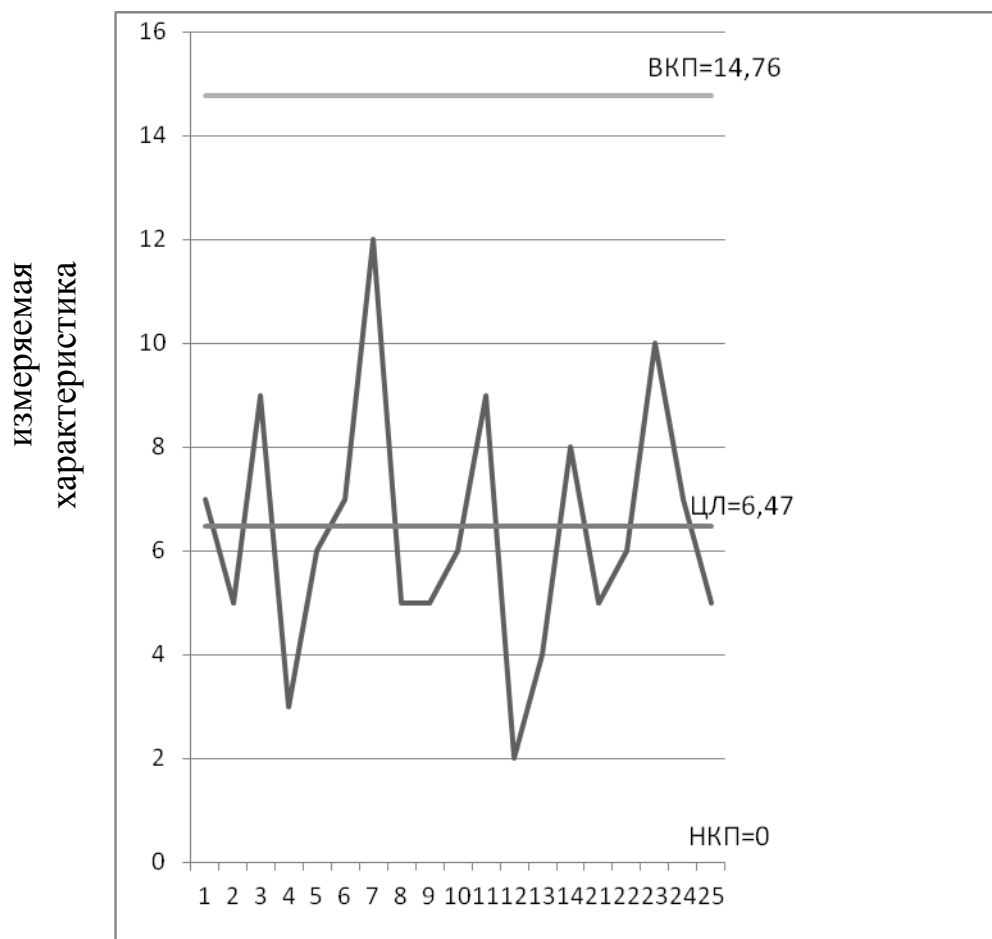


Рис. 5. Карта размахов

Теперь объединяем карты средних и размахов в единую карту, которую называют $\bar{X} - \bar{R}$ картой или классической картой Шухарта.

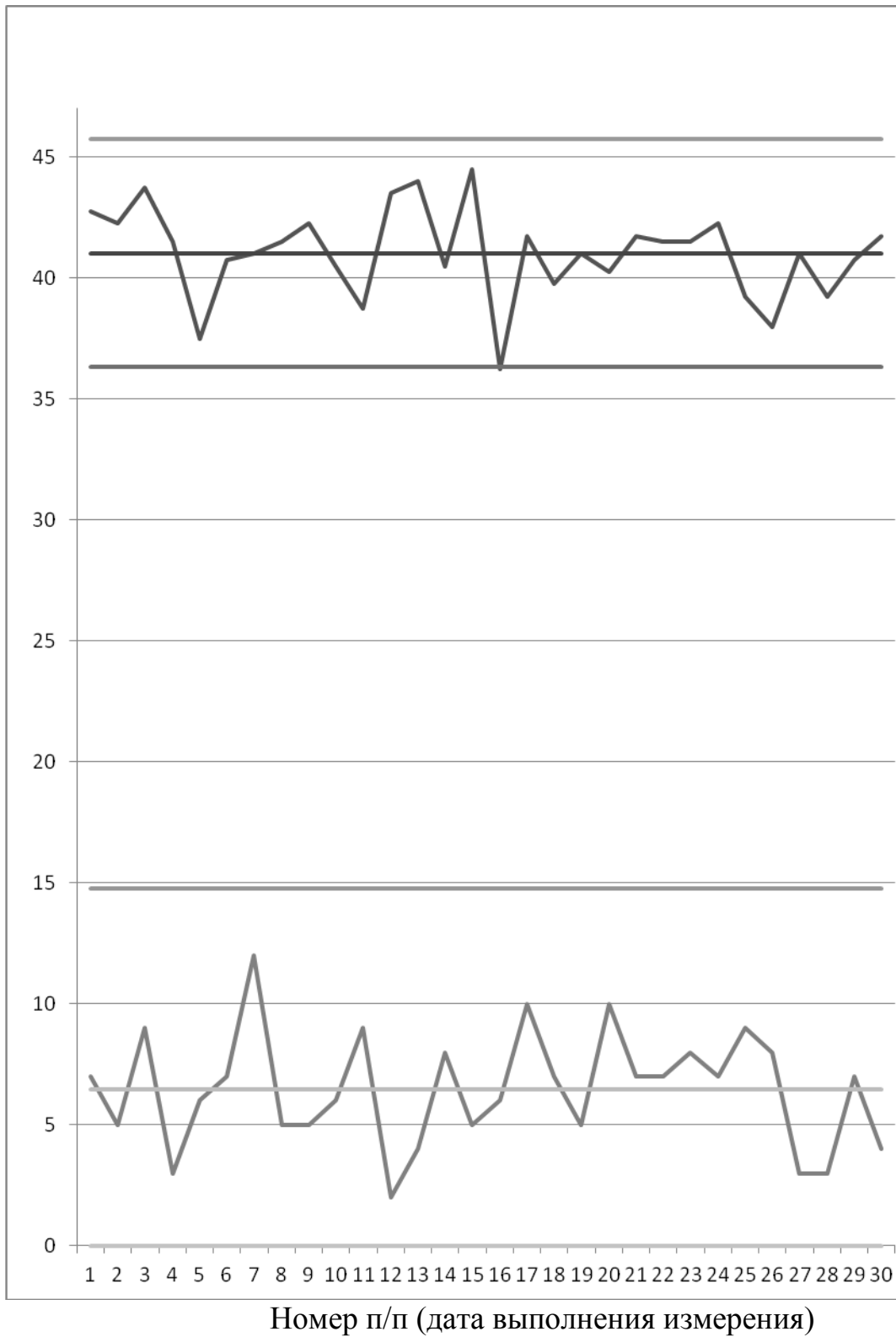


Рис.6. Классическая карта Шухарта

Контрольные вопросы

- 1.Что такое теория вариабельности?
- 2.Какие причины называют общими причинами вариаций?
- 3.Дать определение специальных причин вариаций.

4. Какие отклонения на карте Шухарта вызывают общие причины вариаций?
5. Что такое карта хода процесса?
6. Что такое карта размахов?
7. Что называется классической картой Шухарта?

6. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Об аккредитации в национальной системе аккредитации: [федер.закон: принят Гос. Думой 23 дек. 2013г.]. – «Российская газета» - Федеральный выпуск № 6272.
2. ГОСТ Р 8.692-2009 ГСИ. Требования к компетентности провайдеров проверок квалификации испытательных лабораторий посредством межлабораторных сравнительных испытаний.
3. ГОСТ Р ИСО 13528-2010 Статистические методы. Применение при экспериментальной проверке компетентности посредством межлабораторных сравнительных испытаний.
4. РМГ 61-2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа.
5. РМГ 76-2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.
6. МИ 3281-2010 ГСИ. Оценка результатов измерений – пояснение к «Руководству по выражению неопределённости».
7. ГОСТ 8.563-2009 ГСИ. Методики (методы) измерений. Общие требования к их разработке, аттестации, стандартизации и метрологическому контролю над ними.
8. РМГ 91-2009 ГСИ. Совместное использование понятий «погрешность измерения» и «неопределённость измерения».
9. ГОСТ Р 54500.3-2011 Руководство по выражению неопределённости измерения.
10. МИ 3281-2010 Пояснения к «Руководству по выражению неопределённости».
11. РМГ 134-2015 Проверка квалификации лабораторий посредством межгосударственных межлабораторных сравнительных испытаний.
12. Алов, Н.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2-х т.: Учебник / Н.В. Алов.- М.: ИЦ Академия, 2012.- 786 с.
13. Иванова, М.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учебное пособие / М.А. Иванова.- М.: ИЦ РИОР, 2013.-289 с.

Римма Павловна Арефьева

МЕТРОЛОГИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Учебное пособие

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».
603960, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.