

Analytická chemie

(jako předmět vyučovaný na FT UTB ve Zlíně)

Prezenční studium: TP3AC – 2/2/0, z, zk, 4 kred.

+ laboratoře TP3LA – 0/0/3, klz, 3 kred.

Kombinované studium: TK3AC – 8/8/0, z, zk, 4 kred.

+ laboratoře TK3LA – 0/0/12, klz, 3 kred.

Zkouška kombinovaná = písemná část + ústní část

Studijní materiály k předmětu: <http://analchem.cz/>

Vyučující: doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.
e-mail: bednarik@utb.cz , pracovna: U11/319

Analytická chemie

(jako vědní obor)

Analytická chemie je vědní obor zabývající se zkoumáním chemického složení látek.

Chemie je věda, která se zabývá vlastnostmi, složením, přípravou, strukturou a vzájemnými interakcemi látek.

Chemická analýza je soubor pracovních postupů, jimiž se zjišťuje složení látek.

Analýza (obecně) = rozbor, rozklad, rozdělení celku na jeho jednotlivé části a zkoumání těchto částí, opak syntézy.

Základní pojmy

- **Vzorek** – reprezentativní část analyzovaného materiálu odebraná k analýze
- **Analyt** – látka, jejíž přítomnost ve vzorku se analýzou zjišťuje
- **Matrice** – látka nebo směs látek, která není analytem a tvoří podstatnou část hmoty analyzovaného materiálu
- **Analytické činidlo** – látka nebo směs látek, která je ke vzorku při analýze přidávána
- **Analytický experiment** – experiment vedoucí k získání informace o výskytu analytu ve vzorku
- **Analytický signál** – fyzikální veličina, která je přímým výstupem analytického experimentu a nese informaci o výskytu analytu ve vzorku
- **Šum** – náhodné kolísání analytického signálu
- **Analytická informace** – výsledek analýzy; získá se zpracováním analytického signálu a je předávám zadavateli analýzy
- **Analytický proces** – zahrnuje přijetí zadání analýzy, volbu analytického experimentu, odběr vzorku, jeho skladování a úpravy, vlastní analytický experiment, zpracování analytického signálu a předání analytické informace zadavateli

Rozdělení metod chemické analýzy

1.) Podle informace získané analýzou

- **Kvalitativní analýza** – zjistíme jaké analyty (prvky, sloučeniny, ionty atd.) vzorek obsahuje = **důkaz**
- **Kvantitativní analýza** – zjistíme kolik analytu (absolutní množství nebo koncentraci) vzorek obsahuje = **stanovení**

2.) Podle povahy analytu

- **Anorganická analýza**
- **Organická analýza**

3.) Podle strukturální úrovně hmoty analytu

- **Prvková analýza** (elementární analýza) – analytem jsou chemické prvky
- **Molekulová analýza** – analytem jsou sloučeniny
- Analýza iontů, izotopů, izomerů, funkční skupin, makromolekul atd.
- Analýza skupin podobných látek – např. CHSK, PCDD/F
- Strukturní analýza – např. XRD
- ...

Rozdělení metod chemické analýzy

4.) Podle povahy analytického signálu

- **Chemické metody** – analytickým signálem je pozorovatelný projev chemické reakce (např. vznik sraženiny resp. její hmotnost)
- **Instrumentální metody** – analytickým signálem je fyzikální veličina měřená přístrojem (např. světelný tok ve spektrofotometrii)
- **Biochemické metody** – analytickým signálem je chování živého organismu, případně jeho části nebo produktu jeho metabolismu (např. ELISA = Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay)

5.) Podle velikosti vzorku

- **Makroanalýza** $\sim 10^2$ g
- **Semimikroanalýza** $\sim 10^1$ g
- **Mikroanalýza** $\sim 10^{-3}$ g
- **Ultramikroanalýza** $\sim 10^{-6}$ g

6.) Podle obsahu analytu

- **Analýza majoritních složek** 1 – 100 %
- **Analýza minoritních složek** 0,01 – 1 %
- **Stopová analýza (analýza mikrosložek)** < 0,01 %

Rozdělení metod chemické analýzy

7.) Podle skupenství vzorku

- **Analýza pevných látek**
- **Analýza kapalin**
- **Analýza plynů**

8.) Podle narušení vzorku

- **Analýza destruktivní**
- **Analýza nedestruktivní**

9.) Podle účelu použití výsledků analýzy

- **Provozní metody**
- **Kontrolní metody**
- **Arbitrážní metody**

10.) ...

Uvedená kritéria jsou nezávislá, tj. analýza může být současně např. kvalitativní, anorganická, prvková, instrumentální, semimikroanalýza majoritních složek pevného vzorku, nedestruktivní a kontrolní.

Kvantitativní analýza

Výsledkem je množství nebo koncentrace analytu ve vzorku – tj. číslo (s příslušnou fyzikální jednotkou) ...

... a toto číslo bychom měli vhodně zaokrouhlit!

The lack of mathematical education shows in nothing as clearly as in unlimited precision in numerical calculations. C. F. Gauss, 1816

Základní pravidlo pro zaokrouhlování (nejen) výsledků chemické analýzy:
Výsledek by měl být vyjádřen jen takovým počtem platných číslic, jaký má nejméně spolehlivý údaj použitý k výpočtu.

Číslo	Počet desetinných míst	Počet platných číslic
1,079453	6	7
0,003912	6	4
203,1	1	4
3,89	2	3
0,000389	6	3
$3,89 \cdot 10^{-4}$	2	3
$\log(X) = -3,41$	2	2 *

* logaritmická veličina (např. pH) – počet platných číslic určuje mantisa, část před desetinnou čárkou udává řád

Příklad na zaokrouhlení výsledku analýzy

Navážka vzorku 10,1273 g byla rozpuštěna ve vodě, kvantitativně převedena do 500ml odměrné baňky a objem byl destilovanou vodou doplněn na 500 ml. K analýze bylo pipetováno 50 ml takto připraveného roztoku vzorku a z tohoto množství vzorku bylo získáno 0,2004 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Kolik hmotnostních % P_2O_5 původní pevný vzorek obsahoval?

Gravimetrické stanovení – vzorec se naučíme odvodit později.

$$w_{\text{P}_2\text{O}_5} = m_1 \times f_g \times f_a \times \frac{100 \%}{m_0}$$

$$w_{\text{P}_2\text{O}_5} = m_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \times \frac{M_{\text{P}_2\text{O}_5}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} \times \frac{V_{vz}}{V_a} \times \frac{100 \%}{m_{vz}}$$

$$w_{\text{P}_2\text{O}_5} = 0,2004 \text{ g} \times \frac{141,9445 \text{ g/mol}}{222,553 \text{ g/mol}} \times \frac{500 \text{ ml}}{50 \text{ ml}} \times \frac{100 \%}{10,1273 \text{ g}}$$

$$w_{\text{P}_2\text{O}_5} = 12,62086 \% \doteq \text{ **Jak zaokrouhlit?**}$$

Příklad na zaokrouhlení výsledku analýzy

Navážka vzorku 10,1273 g byla rozpuštěna ve vodě, kvantitativně převedena do 500ml odměrné baňky a objem byl destilovanou vodou doplněn na 500 ml. K analýze bylo pipetováno 50 ml takto připraveného roztoku vzorku a z tohoto množství vzorku bylo získáno 0,2004 g $Mg_2P_2O_7$. Kolik hmotnostních % P_2O_5 původní pevný vzorek obsahoval?

Gravimetrické stanovení – vzorec se naučíme odvodit později.

$$w_{P_2O_5} = m_1 \times f_g \times f_a \times \frac{100 \%}{m_0}$$

$$w_{P_2O_5} = m_{Mg_2P_2O_7} \times \frac{M_{P_2O_5}}{M_{Mg_2P_2O_7}} \times \frac{V_{vz}}{V_a} \times \frac{100 \%}{m_{vz}}$$

$$w_{P_2O_5} = 0,2004 \text{ g} \times \frac{141,9445 \text{ g/mol}}{222,553 \text{ g/mol}} \times \frac{500,0 \text{ ml}}{50,00 \text{ ml}} \times \frac{100,000 \dots \%}{10,1273 \text{ g}}$$

$$w_{P_2O_5} = 12,62086 \% \doteq \underline{\underline{12,62 \%}}$$

Adekvátní zaokrouhlení pouze odstraní „neplatné číslice“, ale nic neříká o tom, jak se výsledek měření (analýzy) shoduje se skutečnou hodnotou měřené veličiny (obsahu analytu ve vzorku).

Příčiny chyb při chemické analýze

- Proměnlivost složení analyzovaného materiálu v prostoru
- Proměnlivost složení analyzovaného materiálu v čase
- Odchytky v samotném měření
 - Hrubá chyby
 - Selhání pracovníka
 - Selhání přístroje
 - Použití nevhodné metody→ Vyhnout se jim, umět odhalit a odstranit
 - Soustavná chyby
 - Má stálou velikost i směr odchylky
 - Kalibrace přístroje, odměrného skla, vah ...
 - Nekvantitativní průběh reakce→ Překalibrování, korekce
 - Náhodná chyba
 - Příčina není známa, nelze odstranit→ Opakované měření + statistické vyhodnocení

Přesnost výsledků – definice dle ČSN ISO 5725 (z roku 2018)

Pravdivost (též **správnost**, anglicky **trueness**)

Těsnost souhlasu mezi střední hodnotou (**m**) získanou z velkého počtu výsledků měření a referenční hodnotou (**μ**).

Je mírou systematických chyb.

Preciznost (dříve shodnost, anglicky **precision**)

Těsnost shody mezi jednotlivými výsledky opakovaných měření.

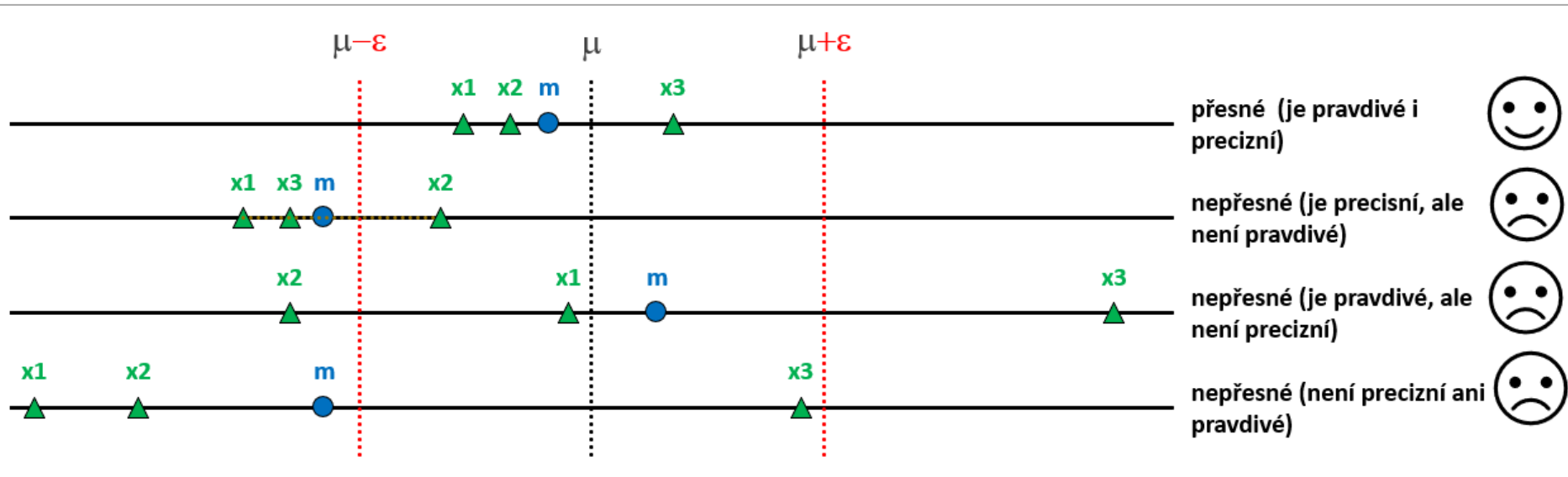
Je mírou náhodných chyb.

Přesnost (anglicky **accuracy**)

Kombinace pravdivosti a preciznosti – výsledky měření jsou přesné, jsou-li současně precizní i pravdivé.

Ve starší literatuře se pod pojmem „přesnost“ rozuměla dnešní „preciznost“.

Přesnost výsledků (pravdivost a preciznost)



μ – skutečná hodnota měřené veličiny nebo dohodnutá referenční hodnota

x_i – výsledky jednotlivých opakovaných měření

m – střední hodnota měřené veličiny (průměr z výsledků jednotlivých měření x_i)

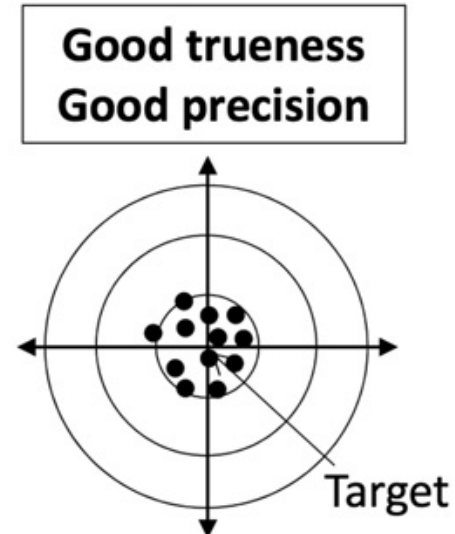
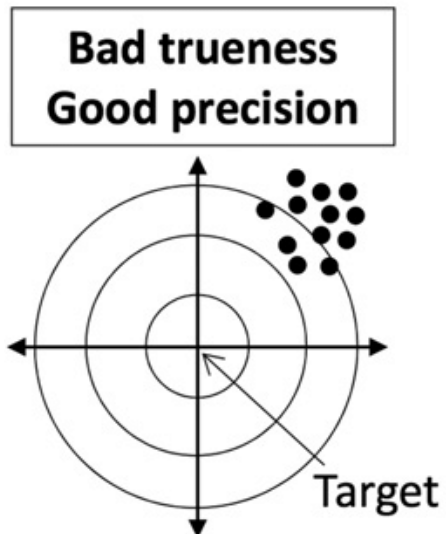
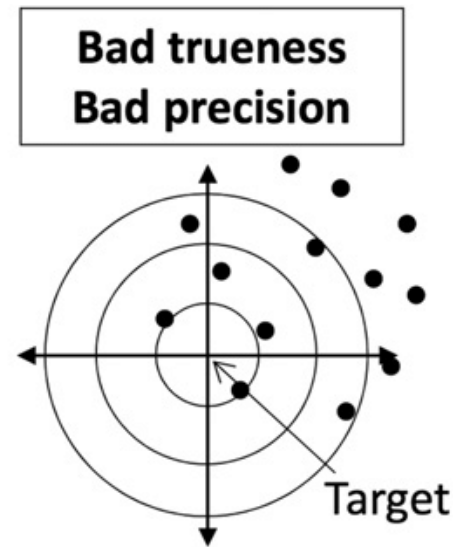
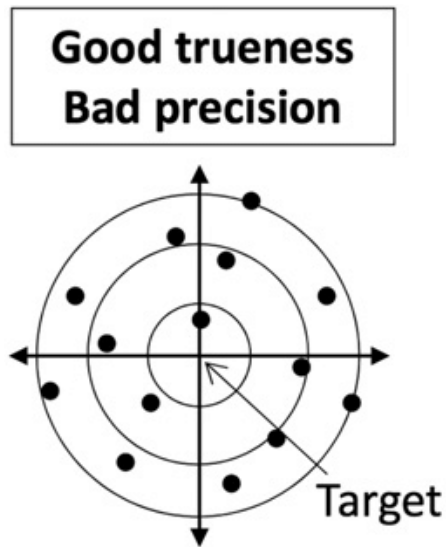
$\pm \epsilon$ – zvolený interval přípustné chyby

Přesné výsledky – všechny x_i leží v intervalu $\mu \pm \epsilon$

Precizní výsledky – všechny x_i leží v intervalu $m \pm \epsilon$

Pravdivé výsledky – střední hodnota m leží v intervalu $\mu \pm \epsilon$

Přesnost výsledků (pravdivost a preciznost)



Statistické hodnocení výsledků – chyba měření

Absolutní chyba

$$d_i = x_i - \mu$$

x_i – výsledek (našeho) i -tého měření

μ – referenční hodnota - to, co považujeme za skutečnou hodnotu měřené veličiny (skutečnou hodnotu nezná nikdo, k dispozici máme jen výsledky více či méně přesných měření)

Relativní chyba

$$e_i = \frac{d_i}{\mu} \times 100 \% = \frac{x_i - \mu}{\mu} \times 100 \%$$

Příklad:

μ	x_1	d_1	e_1
200 mg	199 mg	-1 mg	-0,5 %
2 mg	3 mg	+1 mg	+50 %

Statistické hodnocení výsledků – odhad střední hodnoty

Aritmetický průměr

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

n – počet měření

Aritmetický průměr je často nejlepším odhadem střední hodnoty.

Medián – hodnota uprostřed řady výsledků seřazených dle velikosti

Modus – hodnota, která se v řadě výsledků měření nejčastěji opakuje

Vážený průměr

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

w_i – váha i -tého výsledku

Geometrický průměr

$$G = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n x_i}$$

např. v přímé potenciometrii

Harmonický průměr

$$\bar{x}_h = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{x_i}\right)}$$

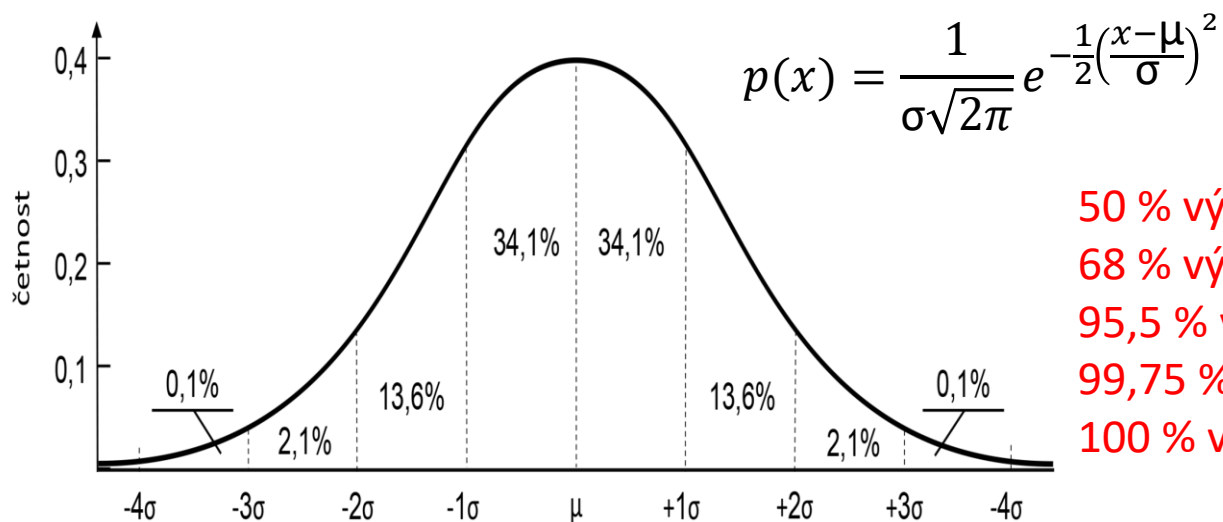
např. u nehomogenního vzorku

Kvadratický průměr

$$K = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n}}$$

např. u chyb měření

Statistické hodnocení výsledků – normální rozdělení



50 % výsledků v intervalu $\pm 0,67\sigma$
68 % výsledků v intervalu $\pm\sigma$
95,5 % výsledků v intervalu $\pm 2\sigma$
99,75 % výsledků v intervalu $\pm 3\sigma$
100 % výsledků v intervalu $\pm\infty$

σ – směrodatná odchylka

μ – skutečná hodnota

Další možná rozdělení v analytické chemii:

- logaritmicko-normální – např. ve stopové analýze ($\sigma > \mu$ by znamenalo záporný výsledek)
- Poissonovo rozdělení – diskrétní měřená veličina, např. v rentgenové spektroskopii

Směrodatná odchylka

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}}$$

Odhad směrodatné odchylky **pro $n \geq 10$**

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Odhad směrodatné odchylky pro malý počet měření

$$s = k_n \cdot R$$

R – rozpětí, rozdíl největší a nejmenší hodnoty

n – počet měření

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
k_n	0,886	0,591	0,486	0,430	0,395	0,370	0,351	0,337	0,325

Variační koeficient = odhad relativní směrodatné odchylky

$$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 [\%]$$

Interval spolehlivosti = interval, v němž s pravděpodobností α leží μ

$$I = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$$

Výsledek pak lze zapsat jako $z = \bar{x} \pm I$

Obvykle se volí $\alpha = 95 \%$

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t/\sqrt{n}	9,00	2,48	1,59	1,24	1,05	0,92	0,84	0,75	0,72

Testování odlehlých hodnot

Dean-Dixonův test (Q-test)

- Seřadit výsledky podle velikosti $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$

- Vypočítat rozpětí $R = x_n - x_1$

- Vypočítat parametry Q

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{R} \qquad Q_n = \frac{x_n - x_{n-1}}{R}$$

- Porovnat s kritickou hodnotou Q_K

Pro $\alpha = 95 \%$:

n	3	4	5	6	7	8	9	10
Q_K	0,941	0,765	0,642	0,560	0,507	0,468	0,437	0,412

Je-li $Q_i \geq Q_K$, výsledek je možno vyloučit jako odlehlý

Chod výsledků

Nastává, pokud výsledky opakovaných měření soustavně rostou nebo klesají.

- Výsledky neseřazovat, nechat v takovém pořadí, jak byly získány

$$W = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} (x_i - x_{i+1})^2}{(n-1) \cdot s^2}$$

- Porovnat s kritickou hodnotou W_K

Pro $\alpha = 95 \%$:

n	4	5	6	7	8	9	10	11
W_K	0,7805	0,8204	0,8902	0,9359	0,9825	1,0244	1,0623	1,0965

Je-li $W \leq W_K$, nastal chod výsledků

Testování shody výsledků (Studentův test, t-test)

- Porovnání dvou sad nezávislých měření téhož vzorku.
- Porovnání dvou různých vzorků téhož materiálu.

V případě stejného počtu měření v obou sadách měření:

$$t = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B| \cdot \sqrt{n-1}}{\sqrt{s_A^2 + s_B^2}} \quad v = 2n-2$$

Porovnání s referenční hodnotou:

$$t = |\bar{x} - \mu| \cdot \frac{\sqrt{n}}{s} \quad v = n-1$$

Je-li $t > t_\alpha$, jsou výsledky **statisticky významně odlišné**

Pro $\alpha = 95 \%$:

v	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t_α	12,706	4,303	3,182	2,776	2,571	2,447	2,365	2,306	2,262	2,228

v – počet stupňů volnosti