**ПРИНИПЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ**

Все количественные аналитические определения основаны на функциональной зависимости аналитических свойств определяемых веществ от их структуры и концентрации, а также на эквивалент­ности взаимодействия веществ в химических реакциях. Можно выделить три основных принципа количественных определений.

1. **Измерение физических свойств веществ или продуктов их хими­ческих реакций.** Из физических свойств используют плотность, цвет, электрическую проводимость растворов веществ и др. Интен­сивность физического свойства (например, интенсивность окраски раствора) пропорциональна количеству (концентрации) вещества.
2. **Измерение количества продукта химической реакции вещества с каким-либо реагентом (по массе осадка, объему газа).** Используя закон эквивалентов, по количеству продукта реакции можно рас­считывать количество (концентрации или массу) определяемого вещества.
3. **Измерение объема реагента (газа или раствора реактива), израсходованного на химическое взаимодействие с определяемым веществом**. При этом, например, реагент - раствор реактива добавляют небольшими порциями и устанавливают точку эквива­лентности химической реакции. Зная концентрацию и объем реа­гента, по закону эквивалентов рассчитывают количество (концен­трацию или массу) определяемого вещества.

**МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.**

**ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

Различают химические и инструментальные методы количе­ственного анализа. В **химических** методах проводят химическую реакцию и измеряют либо массу полученного продукта гравиметрические методы, либо объем реагента, израсходованный на взаимодействие с веществом, - волюмометрические методы.

Гравиметрические методы по способу получения продукта реакции делят на: химиогравиметрические - измерение массы продукта химической реакции; электрогравиметрические - измерение массы продукта электрохимической реакции и термогравиметрические ­измерение массы образца при термическом воздействии. Основная операция гравиметрического анализа - взвешивание на аналити­ческих весах.

Волюмометрические методы в зависимости от характера ве­щества делят на газоволюмометрические - измерение объема газа и ликвидоволюмометрические, или титриметрические, - измере­ние объема жидкого реагента, израсходованного на взаимодействие с веществом. Термин «титриметрический» получил название от слова титр, обозначающий концентрацию веществ в граммах в 1 см3 ра­створа. Растворы реактивов (жидкие реагенты) с точной концен­трацией, используемые в титриметрическом анализе, называют титрантами (вторичными стандартами или рабочими растворами). Концентрацию титрантов устанавливают с помощью специальных веществ, обладающих подходящими химическими свойствами, по­стоянством состава, устойчивостью и называемых стандартами (первичными стандартами или установочными веществами). На­пример, для титриметрического определения оснований применяют титрант - раствор НСl с точной концентрацией, которую уста­навливают по точной навеске стандарта Nа2СО3 или Na2B4О7 .10Н2О.

Определение точки эквивалентности в титриметрическом ана­лизе проводят титрованием - постепенным добавлением титранта к раствору определяемого вещества. При этом точку эквивалент­ности фиксируют с помощью индикаторов химического или инстру­ментального типа. Химические индикаторы изменяют свой цвет в зависимости от рН, окислительно-восстановительного потен­циала, при появлении в растворе избытка реагента или исчезнове­нии определяемого вещества. Это служит сигналом о наступлении эквивалентности реакции и окончании титрования. В качестве инструментальных индикаторов используют приборы, фиксирующие рН, окислительно-восстановительный потенциал, электриче­скую проводимость раствора или другие свойства среды. Методы, в которых используют инструментальные индикаторы, называют инструментальным или физико-химическим титрованием и отно­сят к группе инструментальных методов анализа.

Методы титриметрического анализа основаны на реакциях кислотно-основных, осаждения, окисления - восстановления, ком­плексообразования. В соответствии с применяемой реакцией их называют кислотно-основным, осадительным, окислительно-вос­становительным и комплексонометрическим титрованием. В свою очередь их подразделяют по применяемым реагентам на ацидиме­трическое, перманганатометрическое, иодометрическое титрование и т. д.

Титрование можно выполнять различным путем. **Различают прямое, обратное и заместительное титрование.** При **прямом** титровании к раствору определяемого вещества добавляют небольшими порциями титрант (рабочий раствор). Иногда используют ревер­сивное титрование - титрование раствором определяемого веще­ства точного объема титранта. При **обратном** титровании исполь­зуют два титранта. Сначала к анализируемому раствору добавляют избыток титранта 1. Непрореагировавший титрант 1 оттитровы­вают другим титрантом 2. Количество израсходованного на взаи­модействие с веществом титранта 1 определяют по разнице между добавленным и оттитрованным его объемом. Например, NaCl в ра­створе можно определить прямым титрованием раствором АgNОз. Хлорид натрия также можно определить обратным титрованием, добавив к его раствору избыток титранта 1 - раствора АgNО3 и оттитровав непрореагировавшую часть АgNО3 титрантом 2 раствором NH4SCN. Количество израсходованного на взаимодействие с NaCl раствора нитрата серебра V определяют по разнице между добавленным его объемом V1 и объемом V2, оттитрованным раствором NH4SCN : V = V1 - V2.

**Заместительное** титрование применяют в тех случаях, когда прямое или обратное титрование вещества невозможно или вызы­вает затруднения. К веществу добавляют какой-либо реагент, при взаимодействии с которым количественно выделяется продукт реакции. Его титруют подходящим титрантом. Например, К2Сr2О7 определяют путем добавления КI и H2S04 Выделившийся в ре­зультате реакции окисления - восстановления J2 титруют раство­ром Nа2S2О3.

Инструментальные методы количественного анализа делят на физические - определение веществ по их физическим свойствам, и физико-химические - проведение химической реакции с веще­ствами и их определение либо по физическим свойствам продукта реакции, либо с помощью физической индикации точки эквивалент­ности реакции.

В развитие методов количественного анализа громадный вклад внесен русскими и советскими учеными. Все химические методы количественного анализа базируются на законе сохранения массы веществ, открытом М. В. Ломоносовым. Многие методы количе­ственного анализа, особенно оптические и электрометрические, развились благодаря работам И. П. Алимарина, С. Б. Саввина, И. М. Коренмана, Ю. А. Золотова, А. И. Бусева, В. д. Безуглого и др.

**ОСНОВНЫЕ УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА**

Чтобы результаты количественного анализа были точными и правильными, необходимо соблюдать ряд условий. Должна быть подобрана подходящая аналитическая реакция или физическое свойство вещества, правильно выполнены все аналитические про­цедуры, применены достаточно надежные способы измерения ре­зультатов анализа. К реакциям, применяемым в количественном анализе, предъявляют следующие требования:

1. Реакция должна быть стехиометричной, и результат реакции должен отражать- количество анализируемого вещества. Это требо­вание необходимо для того, чтобы можно было рассчитать количе­ство вещества, вступающего в реакцию. Например, калий нельзя определять гравиметрическим путем, осаждая в виде КНС4Н4О6 вследствие высокой растворимости осадка в воде - 3,2 г/л (осаж­дается не количественно). С другой стороны, осаждение BaS04, имеющего низкую растворимость (1,0.10-5 г/л), широко исполь­зуется в гравиметрическом анализе благодаря полноте осаждения.

2. Для количественного анализа используют аналитические реакции с выраженным и устойчивым аналитическим эффектом. Например, титрование слабых кислот в воде раствором NaOH не применяют для их количественного определения вследствие малого изменения рН, которое трудно точно зафиксировать инди­катором. Титрование сильных кислот, наоборот, сопровождаетсязначительными изменениями рН, что позволяет провести их опре­деление этим методом.

3. Окончание реакции должно определяться достаточно легко и точно. Если оно определяется не точно, то возрастает ошибка анализа. Например, окончание реакции между сильной кислотой и сильным основанием надежно определяется специальными при­борами - pH-метрами. Достаточно в этом случае достигнуть ней­тральной среды (рН=7) в точке эквивалентности.

4. При проведении количественного анализа применяют растворы реактивов с точной концентрацией. Концентрацию титрантов необходимо определять с высокой точностью, для чего применяют стандарты, к которым предъявляются высокие требования: 1) они должны иметь большую молярную массу, так как это позволяет снизить ошибки, возникающие при их взвешивании; 2) постоянный состав, отвечающий определенной формуле и не изменяющийся при хранении, высушивании, взвешивании; 3) они должны легко очищаться кристаллизацией; 4) быть устойчивыми к окислению, не поглощать влагу и С02 из воздуха.

Для приготовления титрантов и растворов стандартов приме­няют также специальные стандарт-титры - фиксаналы. Фикса­нал представляет собой запаянную ампулу, в которую помещено точно 0,1 моля вещества, которое при растворении в 1 дм3 воды образует 0,1 н. раствор. Чтобы приготовить титрант с точной кон­центрацией, достаточно вставить в мерную колбу воронку, разбить в нее ампулу, а затем смыть содержимое ампулы водой в воронку в мерную колбу и довести раствор в мерной колбе до метки. В на­стоящее время применяют фиксаналы почти всех титрантов и стан­дартов.

5. Все процедуры количественного анализа проводят с особой точностью и аккуратностью. При этом необходимо помнить, что любые потери при проведении процедур анализа приведут к иска­жению его результатов. Отмеривание всех растворов в количе­ственном анализе осуществляют с помощью специальных объемных измерителей - бюреток, пипеток, мерных колб. Объем растворов замеряют с точностью до 0,01 – 0,02 мл, используют титранты с концентрацией не выше 0,1 н. Навески веществ берут с точностью до четвертого знака и не менее 0,2 г. Для отмеривания, сжигания, высушивания, фильтрования применяют специальную аналитиче­скую посуду - бюксы, тигли, воронки, фильтры, стаканы, колбы, чашки. Вся химическая аналитическая посуда должна быть идеально чистой.

6. Перед проведением измерений в мерной посуде, на аналити­ческих приборах - весах, фотоколориметрах, спектрофотометрах, pH-метрах и др. - сначала необходимо провести **калибровку** мерной посуды и настройку приборов. Калибровка и настройка проводятся специальными приемами с помощью стандартов растворов веществ с известными свойствами: рН, электрической проводимостью, оптическим поглощением, концентрацией и др. Часто при проведении инструментальных определений такие стан­дарты применяют для построения калибровочного графика, с по­мощью которого затем определяют концентрацию вещества.

7. При выполнении инструментального анализа используют достаточно интенсивные свойства веществ, что позволяет снизить ошибку, или применяют реакции, приводящие к получению про­дуктов с интенсивными свойствами.

8. Результаты количественного определения подвергают мате­матической обработке, устанавливая воспроизводимость и правильность анализа.

**МЕТРОЛОГИЯ**

**В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ**

**ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТРОЛОГИИ**

Метрологией называют науку, изучающую методы измерения величин. Под измерением понимают определение числового значе­ния измеряемой величины, выраженного в определенных единицах.

Вопросы метрологии в аналитической химии имеют первостепенное значение. При химическом анализе получают метрологические характеристики веществ и выясняют их соответствие определенным стандартным нормам.

Нормирование качественных и количественных характеристик веществ в России осуществляется системой стандартизации, включаю­щей нормативно-техническую документацию – Государственные стандарты - ГОСТ, стандарты предприятий - СТП, технические условия ­ТУ. Любое вещество или материал допускается к применению только при наличии утвержденной государственными организациями нормативно-технической документации

В фармации и медицине основным государственным документом, нормирующим качество лекарственных препаратов, является Госу­дарственная Фармакопея России (ГФ). В ГФ находятся фармакопей­ные статьи (ФС) на лекарственные препараты, в которых излага­ются официальные (утвержденные государством и включенные в ГФ) методики качественного и количественного анализа, оценки при­месей, основные физические константы, дозировки, применение препаратов. Государственная Фармакопея кроме лекарствен­ных препаратов нормирует методики приготовления химических реактивов, применяемых в анализе, общие методы химического и инструментального анализа лекарств.

Аналитическая химия обладает специфическим математическим аппаратом, позволяющим провести метрологическую оценку ве­щества и определить его соответствие требованиям нормативно-­технической документации. При проведении количественного ана­лиза важное место принадлежит его правильности и воспроизводи­мости. Они тесно связаны с метрологическими параметрами хими­ческих реакций, аналитических приборов и измерителей. Все ана­литические приборы регулярно подвергаются обязательной госу­дарственной проверке в специальных метрологических лаборато­риях. В случае необходимости проводят настройку и калибровку приборов-измерителей.

Задачи аналитической химии как метро­логической науки входит следующее:

1) расчет количественного содержания веществ в материалах элементов, функциональных групп в веществах;

2) определение и расчет правильности и воспроизводимости химического анализа;

3) оценка правильности аналитических приборов и измерителей и их калибровка;

4) разработка метрологических документов, нормирующих качественные и количественные химические показатели веществ и материалов, - ГОСТ, ТУ, фармакопейных статей

5) метрологическая оценка применимости химических реакций для анализа.

**ОТБОР ПРОБ ДЛЯ АНАЛИЗА**

Существенное место в химическом анализе занимает отбор проб веществ и материалов. Различают несколько видов проб:

а) первичную, или генеральную пробу отбирают на первом этапе от большой массы материала;

б) лабораторную, или паспортную, пробу получают после уменьшения генеральной пробы до массы, необходимой для проведения полностью всего анализа;

в) анали­тическую пробу - отбирают от лабораторной для проведения еди­ничного определения.

В пробе различают определяемое вещество и основу. Определяемых веществ в пробе может быть несколько. Например, в стали, определяют железо, хром, углерод и т. д.

Перед отбором генеральной пробы необходимо определить ее представительность, рассчитать массу пробы, позволяющую провести весь анализ. Под **представительностью** понимают соответствие состава пробы среднему составу анализируемого материала. Методы отбора представитель­ной пробы зависят от характера материала.

**Отбор пробы газов.** Вследствие большой однородности газов и их смесей, генеральная проба может быть относительно небольшой. Пробу отбирают, измеряя объем при помощи вакуумной мерной колбы или бюретки с запорной жидкостью, или при помощи специальной ловушки.

В замкнутом пространстве (цех и.т.п.) газ отбирают из разных точек, смешивают и анализируют.

Из потока газа отбирают пробу методом продольных струй и методом поперечных сечений. Метод продольных струй применяется тогда, когда состав газа вдоль потока не меняется. Поток делят на ряд струй и отбирают через одну. Если состав меняется, то используют метод поперечных сечений (используя отверстия на трубе на определенных расстояниях). В зависимости от требований анализа пробы смешивают или анализируют по отдельности.

**Отбор проб жидкости.** Способы отбора различаются для гомогенных и гетерогенных жидкостей.

Для гомогенных, однородных по составу жидкостей, находящихся в большой емкости, производят процесс перемешивания. При отборе пробы из несколь­ких емкостей жидкость в каждой из них перемешивают, отбирают из каждой емкости одинаковые объемы жидкости и смешивают их друг с другом. Если жидкие материалы расфасованы (например, жидкие лекарства во флаконах или ампулах), из определенного числа упаковок каждой серии отбирают по несколько флаконов или ампул, содержимое которых достаточно для проведения трех контрольных и трех арбитражных анализов (в случае проверки серийной заводской продукции). Флаконы вскрывают и жидкость смешивают. Жидкости с осадком перед взятием проб тщательно перемешивают, стремясь, чтобы осадок равномерно распределился по всему объему жидкости, и быстро отбирают пробу. Для отбора проб жидкостей применяют специальные пробоотборники колбы, бюретки или пипетки, которые погружают на определенную глубину и захватывают ими порции жидкости. В объектах природы – река, озеро пробы отбирают через определенные промежутки времени и на различной глубине. Если анализируются сбросы, стоки промышленных предприятий, то отбор производится ниже, в месте и выше по течению от мести стока или сброса.

Для неоднородных гетерогенных жидкостей, и вязких материалов пробы отбирают после тщательного пере­мешивания (если возможно, если невозможно, то посте отстаивания) из верхней, средней и нижней частей массы (из каждого расслоившегося слоя).

Пробы твердых и сыпучих материалов отбирают из разных мест упаковки, стремясь, чтобы были захвачены наружные и внутренние слои материала, которые могут отличаться составом вследствие выве­тривания, увлажнения и т. д. Так как твердые и сыпучие материалы часто неоднородны и имеют частицы разного размера, рассчитывают представительность пробы. Массу m представительной пробы сыпучих неоднородных материалов определяют по формуле, учи­тывающей размер частиц г, содержащих определяемое вещество, плотность этих частиц р, вероятность нахождения частиц в мате­риале Р, относительное стандартное отклонение распределения частиц в массе материала σ:

m = р(4/3)πR3 (1-Р/Рσ2)

Например, если в материале по данным предварительного хими­ческого и фазового (по размерам частиц) анализа находится 20 % частиц (Р = 0,2) с определяемым веществом, 80 % - частиц, не со­держащих вещества (1 - Р = 0,8), частицы имеют размер r = 0,2 см, плотность р = 2,0, то при стандартном отклонении, например σ = 0,02 (2,0 %), масса представительной пробы, достаточно пра­вильно отражающей состав материала, равна:

m=2,0(4/3) 3,14 0,23(0,8/0,2 0,022) = 670 г

При определении представительности пробы подобным образом предварительно проводят фазовый анализ материала, определяя в нем количество (в %) и стандартное отклонение частиц, содержа­щих определяемое вещество, их размер и плотность материала.

Если твердое вещество находится в виде целого, учитывая, возможную неоднородность материала, объект дробят если он хрупкий, распиливают через равные промежутки или высверливают в разных местах.

Если анализу подвергается биологический материал (растения, части животных), то среднюю пробу отбирают из разных мест биологического материала: берут все части растений, стремясь, чтобы они равномерно были представлены в пробе. Опытным путем установлено, что средняя проба является представительной, если отбираются следующие количества, например, растительного мате­риала: кора и корни цельные - 600-650 г; кора и корни измель­ченные - 150-200; листья, травы цельные - 400-600; листья, травы измельченные - 200; цветки - 300 г.

Отобрав представительную первичную пробу сухих материалов, ее измельчают, перемешивают и сокращают до размеров лаборатор­ной пробы. Сокращение обычно проводят квартованием. При квар­товании измельченную пробу высыпают на ровную поверхность, перемешивают, разравнивают в форме квадрата и делят квадрат по диагонали на четыре части. Две противоположные части отбра­сывают, затем с остатком повторяют квартование до получения необходимой лабораторной пробы. Масса лабораторной пробы зависит от содержания определяемого вещества и чувствительности применяемой методики анализа. Чем чувствительнее методика, тем меньше масса лабораторной пробы. Подготовив лабораторную пробу, для проведения отдельных анализов из нее отбирают ана­литические пробы, которые взвешивают на аналитических или тех­нических весах и подвергают дальнейшей аналитической обработке.

**Потери и загрязнения при отборе. Хранение пробы.**

1. Потери при измельчении – 3% массы объекта.
2. Потеря летучих продуктов – в зависимости от состава объекта.
3. адсорбция объекта на поверхности емкости хранения.
4. Химические реакции, меняющие состав объекта.

 Для избежания данных потерь и погрешностей анализа, хранение и консервация объектов проводится согласно соответствующим и выбранным вами методикам анализа. Природную воду анализируют спустя 1-2 часа после отбора. Пробы можно стабилизировать охлаждением до 00С на несколько часов и резким замораживанием на несколько месяцев (-200С). Хранят пробы в условиях гарантирующих постоянство их состава.

**ПРОБОПОДГОТОВКА**

Выделяют три основных операции пробоподготовки – высушивание, разложение, устранение влияния мешающих компонентов.

Объект содержит переменное количество воды, (чаще всего несвязанную воду: адсорбированную, окклюдированная полостями минералов, руд и горных пород). Также может содержатся кристаллизационная или конституционная (выделяющаяся при разложении вещества) вода (химически связанная). Для правильности анализа, необходимо удалить влагу из объекта, высушить его до постоянной массы и ли определить содержание влаги. До постоянной массы высушивают при температуре 105 – 1100С в течении экспериментально установленного времени (когда вес перестает изменяться на 0,1 г).

Способы разложения делят на «сухие» и «мокрые», устранение влияния мешающих компонентов (см. ранее).

**Количественный анализ.**

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ ВЕСЫ**

Все измерения в химическом анализе проводятся с помощью аналитических приборов и мерной посуды. Правильность и вос­производимость аналитических приборов и измерителей существенно влияет на адекватность результатов химического анализа истинным данным. Химик-аналитик осуществляет текущий контроль за пра­вильностью и воспроизводимостью показаний аналитических при­боров и измерителей.

Основным аналитическим прибором являются лабораторные тех­нические и лабораторные аналитические весы. (Повторить материал первого курса и подготовится к коллоквиуму по посуде и технической безопасности).

**Метрологические основы аналитической химии.**

Химический анализ - сложный многостадийный процесс. Можно выделить следующие этапы анализа любого объекта: постановка задачи, выбор метода и схемы анализа, отбор пробы, подготовка к анализу, проведение измерения, обработка результатов. Основная задача химического анализа – определение количества вещества, и следовательно, прежде чем перейти рассмотрению этапов анализа, необходимо рассмотреть используемые в аналитической химии единицы измерения.

**Единицы количества вещества и способы выражения концентрации.**

Моль, молярный объем, молярная масса, молярный заряд (Q) – это общий заряд 1 моль вещества. Для однозарядных частиц Q = 96485 Кл/моль (число Фарадея), для z зарядных частиц Q = zF.

***Расчеты в аналитической химии.***

Закон эквивалентов – основной закон аналитической химии.

n1=n2, ; V1C1 = V2C2.

РАСЧЕТЫ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Титриметрический анализ проводят для определения процент­ного или массового содержания веществ в образце, который может быть сухой пробой или раствором.

**Способы выражения концентрации.**

В аналитической химии часто имеют дело с определенным количеством вещества растворенном в некотором объеме, т.е. с определенной концентрацией вещества.

Молярность, массовая доля, объемная доля, моляльность, эквивалент или нормальность (закон эквивалентов Дальтона – это основа количественных расчетов аналитической химии).

В практике титриметрического анализа концентрацию растворов чаще всего выражают в виде молярной, нормальной (эквивалентной) концентраций и титра.

Молярная концентрация – основной способ выражения концентрации растворов в соответствии с требовании Международной системы измерений (СИ). Это отношение количества молей вещества к объему раствора в литрах.

Нормальная концентрация – это содержание количества эквивалентов вещества в 1 л раствора.

Эквивалентом вещества называется некая реальная или условная частица, которая может образовывать связь с 1 атомом водорода или 1 электроном (в окислительно-восстановительных реакциях).

Титр раствора – масса вещества, содержащаяся в 1 мл раствора.

Т = (Сн ⋅М)/1000, где С = эквивалентная концентрация, М - молярная эквивалентная масса вещества, 1000 мл.

Титр соответствия или по определяемому веществу – масса определяемого вещества в граммах, взаимодействующая с 1 мл данного раствора.

Т = (Сраствора А ⋅М определяемого вещества В)/1000.

*Пример.* Вычислить титр КMnO4 по железу, если нормальная эквивалентная концентрация раствора перманганата 0,1200 моль/л.

*Решение* пишем уравнение реакции

5Fe2+ + MnO4- + 8H+ = 5Fe3+ + Mn2+ + 4H2О

Эквивалентная масса железа = 1⋅55,85 = 55,85 г/моль.

Т КMnO4/ Fe = (СКMnO4 ⋅М Fe2+)/1000 = (0,1200⋅55,85)/1000= 0,006702 г/мл

***Вычисления при приготовлении растворов.***

Навеску вещества *(т)* для приготовления определенного объема раствора с заданной молярной концентрацией с(х) или молярной концентрацией эквивалента c(fэкв(X)⋅ х) рассчитывают, используя формулы:

*т= c(x)* ⋅*M(x)* ⋅*V,*

*т= с(fэкв(Х)* ⋅*Х)* ⋅ *M(fэкв(X)* ⋅*X)* ⋅ *V,* где *V* - вместимость колбы, *Л; М(х)-* молярная масса вещества, *г/моль; M(fэкв(x)* ⋅ х) - молярная масса эквивалента вещества, *г/моль.*

Пример. Сколько К2Сr2O7, необходимо взять для приготовления 250,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,100 моль/л (К2Сr2O7) = 1/6

Решение: Навеску К2Сr2O7, находим, используя формулу: m = 0,100⋅1/6⋅294,2⋅0,25= 1,2258г.

Пример. Сколько *мл* 20%-й *H2SO4. (ρ=1,14г/см3)* следует взять, чтобы приготовить 500 *мл* раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 *моль/л*, если *(H2S04)* = ½.

Решение: Вычислим, сколько безводной (100%-й) *H2SO4* требуется для приготовления данного раствора. По формуле рассчитываем *т* = *c(1/2 H2SO4)⋅M(1/2 H2SO4)⋅ V* = 0,1⋅1/2⋅98⋅0,5= *2,45г*

Далее рассчитываем, какую массу 20% - й *H2SO4* нужно взять, чтобы она содержала 2,45 *г* кислоты ω,%= (*траств.в-ва/mраствора)*100;

*m раствора = (*2,45⋅100)/20 = 12,25 *г*

Чтобы найти объём кислоты, делим найденную массу на плотность 20%-го раствора H2SО4: V = m/ ρ = 12,25/1,14 = 10,7 мл.

Пример. Какой объём раствора НСl с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/л необходимо взять для приготовления 250 мл раствора с С(НСl) = 0,1 моль/л.

Решение: При разбавлении раствора его объём и молярная концентрация эквивалента будут меняться, но общее количество моль эквивалентов растворенного вещества остается постоянным. Поэтому справедливо равенство: С1V1= = C2V2 (индекс 1 относится к раствору до разбавления, индекс 2 – после разбавления). Применяя его к рассматриваемому случаю, получим: V⋅2,0 = 0,1⋅250; V = (0,1⋅250)/2,0 = 12,5 мл. Таким образом, необходимо взять 12,5мл раствора НСl С= 2 моль/л.

***Вычисления результатов анализа.***

В основе расчетов в титриметрическом методе анализа лежит принцип эквивалентности: количество молей эквивалента определяемого вещества А в точке эквивалентности равно количеству молей эквивалента титранта В т.е.

c(fэкв(A) ⋅ А) ⋅ V(A) = c(fэквВ) ⋅ В) ⋅ V(В)

Из этого соотношения можно найти молярную концентрацию эквивалента определяемого вещества, массу вещества в граммах по формуле:

*т= с(fэкв(Х)* ⋅*Х)* ⋅ *M(fэкв(X)* ⋅*X)* ⋅ *V,*

Пример. Сколько граммов соды Na2CO3 было взято для анализа, если после растворения навески в мерной колбе емкостью 100 мл и разбавления раствора водой до метки на титрование 10,00мл полученного раствора с образованием Н2СО3 израсходовано 11,25 мл раствора НCl (C = 0,1132моль/л)?

Решение: Nа2СО3 + 2НСl = NаСl + Н2СО3, fэкв(Nа2СО3) = 1/2, (НСl) = 1.

Находим С(1/2Nа2СО3) по формуле c(fэкв(A) ⋅ А) ⋅ V(A) = c(fэквВ) ⋅ В) ⋅ V(В) = (0,1132⋅11,25)/10,00 = 0,1274 моль/л. Затем рассчитываем массу соды в колбе на 100.0мл:

m=С(1/2Nа2СО3)⋅ M(1/2Nа2СО3)⋅vколбы = 0,1274 ⋅ (1/2) ⋅ 106⋅0,1 = 0,6752г.

В данных расчетах используются числа с четырьмя значащими цифрами.

РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

При гравиметрическом анализе проводят с веществом ряд хими­ческих операций, получая так называемую гравиметрическую и осаждаемую форму вещества.

***1. Вычисление результатов анализа.***

При анализе вещества гравиметрическим методом определяемый компонент выделяют в осадок (осаждаемая форма), который затем отфильтровывают, промывают, прокаливают до постоянной массы и взвешивают (гравиметрическая форма). Зная величину навески *(а),* массу полученного осадка *(т) и* его химическую формулу, вычисляют содержание определяемого элемента (ω, %).

Пример. При определении содержания Са3(РО4)2 в удобрении кальций выделили в виде СаС2О4.Осадок прокалили и взвесили в виде СаО*.* Масса СаО равна 0,2800 *г* при навеске удобрения в 1,0000 *г* . Вычислить содержание Са3(РО4)2 в удобрении в %.

Решение: 1 моль Са3(РО4)2 дает 3 моль СаО

 х - 0,2800 г

х = 0,2800 = mF, где F - называется фактором пересчета или гравиметрическим фактором (множителем). Если известен фактор пересчста *F,* то содержание вещества в % вычисляют по формуле:

ω,% = (mF100)/а, где m – масса гравиметрической формы, а – масса навески вещества для анализа.

F = 1,8444; ω,% = 51,64%.

***2. Расчет навески для анализа.***

При работе с бумажным фильтром обычно берут такую навеску вещества дляанализа, чтобы масса прокаленного осадка была ≈ 0,1 *г* при осаждении аморфных осадков типа *Fе(ОН)3, Аl(ОН)3 и≈ 0,2 г* при осаждении кристаллических осадков, например, CaC2O4. Если осадок тяжелый и легко прокаливается (например, *BaS04),* то можно допустить, чтобы масса после прокаливания была.0,5 *г;* Навеску вещества для анализа рассчитывают, зная приблизительно содержание вещества в анализируемом образце.

Пример. Рассчитать навеску вещества для определения железа, если известно, что в нём содержится около 10% железа.

Решение: Гравиметрической формой при определении железа является *Fе2О3.*

Из 2⋅56 *г Fe3+* образуется 160 *г* Fе2О3

Из *х* - 0,1 *г* (масса гравиметрической формы)

х = (112⋅0,1­)/160 = 0,07 г

0,07 *г* - 10%

у - 100%,

(0,07⋅100)/10 = 0,7 *г*

Навеску для анализа можно рассчитать, используя формулу:

 а = (m⋅F⋅100 % )/ω = (0,1⋅0,6994⋅100)/10= 0,7 *г, где F* = 0.6994

***3. Расчет количества осадителя***.

Осаждение считается практически полным, когда остающееся в растворе количество осаждаемого соединения не превышает погрешность взвешивания (0,0002 г). Для более полного выделения в осадок определяемого иона в раствор вводят избыток осадителя по сравнению с рассчитанным значением по стехиометрии реакции. Если осадитель полностью удаляется при прокаливании, то рекомендуется его 100 % - й избыток, в случае нелетучего осадителя ограничиваются введением 20 - 30%-ного избытка.

Пример. Вычислить объем 2%-ного раствора аммиака, необходимого для осаждения железа в виде *Fe(OH)3*. (Гравиметрическая форма).

Решение: При расчете навески для анализа была задана масса *Fе2О3* равная 0,1 *г.* В соответствии со схемой анализа рассчитываем стехиометрическое количество NH4OH, необходимое для осаждения железа:

2Fe3+ + NH4OH → 2Fe(OH)3↓ прокаливание → Fe2О3

6 моль или 6⋅35 г (NH4OH) - 1 моль или 160 г (Fe2O3)

х г - 0,1 г

х = (6⋅35⋅0,1)/160 = 0,14 г

Для получения 0,1 г Fe2O3 необходимо взять 0,14 г. NH4OH.

Вычислим объем 2%-ного раствора аммиака.

ω = (mрастворенного вещества/mраствора) ⋅100%

mраствора = (0,14⋅100)/2 = 7,0 г. Плотность 2%-ного раствора аммиака ≈1г/см3. V = m⋅ρ = 7,0 мл. Т.к. аммиак летучее вещество, для полного осаждения надо взять 100%-ный избыток – 14,0 мл.

***4. Пересчет на сухое вещество.***

Медная руда содержит по массе 3,93% меди и 12,44% влаги. Вычислить массовую долю меди в сухом образце. Масса влажной навески в 100/(100-12,44) = 1,1421 раз. Во столько же раз увеличаться и массовые доли компонентов после высушивания: 1,1421х3,93 = 4,4884%.

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА.**

**Значащие цифры.**

Одно и тоже число можно записать двумя способами: 0,0231 = 2,31х10-2. Вторая форма дает четкое представление о количестве значащих цифр. Нули предшествующие первой цифре отличной от нуля, не значащие цифры, а лишь указывают на порядок числа (0,00054=5,4х10-4, 0,005=5х10-3). Нули в середине числа всегда значащие цифры (65005 = 6,5005х104). Последние нули стоящие после запятой всегда значащие цифры (100,0 = 1,000х102). Для целых чисел после 10 и выше нули могут быть значащими и незначащими цифрами, в зависимости от точности анализа (12100=1,21х104, 12100=1,210х104).

**ОШИБКИ АНАЛИЗА.** Чтобы результаты химического анализа достоверно отображали состав анализируемого материала, необходимо учесть возможные отклонения результатов анализа. Методы химического анализа в связи с этим характеризуют правильностью и воспроизводи­мостью. Правильность определяет степень близости результата анализа к действительному содержанию вещества. Так как при анализе обычно проводят несколько измерений, то правильность отражает разницу среднего арифметического и действительного значения. В учебной и научной литературе правильность часто называют систематической ошибкой. Систематические ошибки воз­никают постоянно и вызваны неточностью аппаратуры, мерной посуды. Их устраняют, проверяя и калибруя аппаратуру и посуду, а также с помощью стандартных веществ и образцов.

Воспроизводимость характеризует отклонение отдельных изме­рений от их среднего арифметического значения. Часто воспроиз­водимость называют случайной ошибкой, так как она возникает вследствие случайных причин. Среди случайных отклонений выде­ляют промахи - отклонения с большими значениями, резко отли­чающиеся от других.

Различают также абсолютные и относительные ошибки. Абсо­лютные ошибки выражают в абсолютных цифрах, относительные ­в процентах от результата анализа. Например, если абсолютная ошибка определения 0,2030 г сульфата железа составила 0,0030 г, то относительная ошибка равна:

0,2030-100 = 0,0030.100 -147

Ошибки анализа появляются вследствие различных причин.

**Ошибки измерений**. Применяемые в анализе аналитические весы и мерные приборы имеют погрешности. Например, аналити­ческие весы обычно имеют точность до четвертого знака после запятой, мерные приборы - пипетки, бюретки, цилиндры, мер­ные колбы - также обычно имеют погрешность в несколько деся­тых и сотых долей кубического сантиметра. Поэтому перед прове­дением анализа рекомендуется определить точность аналитических весов и откалибровать мерную посуду. На точность анализа сильно влияют масса навески вещества и измеряемый объем раствора. При отвешивании на аналитических весах не рекомендуется брать навески меньше 0,1000 г, иначе сильно возрастает ошибка. Ана­логично при использовании бюреток необходимо учитывать, что максимальная точность отмеривания на них находится в преде­лах 0,02 см3 и определяется объемом капли (0,05 см3). При отме­ривании на бюретках небольших объемов раствора (меньше 10 см3) ошибка может достигать долей процента. Поэтому при работе с бюретками объемы отмериваемых растворов должны быть не ме­нее 20 см3.

**Химические ошибки**. Они возникают вследствие неполноты протекания химической реакции. Чаще всего возникают индикаторные, кислотно-основные, окислительно-восстановительные и дру­гие типы химических ошибок. Более подробно они описаны в соот­ветствующих разделах. В качестве примера рассмотрим причины возникновения индикаторных ошибок. Индикаторы, применяемые в объемном анализе для определения точки эквивалентности, изменяют свою окраску в некотором интервале возле точки экви­валентности. Например, метиловый оранжевый, применяемый при титровании сильных кислот, изменяет окраску при рН 4 раньше точки эквивалентности, наступающей при рН 7. Это вызывает появление индикаторной ошибки, так как раствор кислоты недотитровывается щелочью. Поэтому при титровании кислот и осно­ваний необходимо применять индикаторы, дающие переход окраски в области, близкой к точке эквивалентности, и проводить расчет индикаторных ошибок.

Для уменьшения ошибок различного рода титрование проводят не менее трех раз и используют так называемый контрольный опыт, который выполняется в одинаковых условиях со стандарт­ным веществом, или же проводят слепой опыт без определяемого вещества. К определенному объему воды добавляют индикатор(и другие реагенты) и титруют до изменения окраски индикатора. Объем титранта, израсходованный на титрование воды до изме­нения окраски индикатора, потом вычитают из результатов ана­лиза. Ошибки можно уменьшить, аккуратно выполняя титрование. Последние порции титранта необходимо добавлять по каплям, чтобы не перетитровывать анализируемый раствор. Целесообразно также использовать бюретки, дающие капли маленького объема (0,02 см3 и меньше), или применять насадки на бюретки в виде капиллярных трубок, опущенных в титруемый раствор и обеспе­чивающих медленное истечение титранта.

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА.**

**Виды погрешностей при анализе.** Анализ невозможно выполнить абсолютно точно из-за отсутствия идеально точных измерительных приборов, вследствие несовершенства методики и др. Поэтому результаты анализа всегда содержат некоторую погрешность. Различают 3 вида погрешностей: грубые, систематические и случайные.

Грубые погрешности (промахи) - это погрешности, значительно искажающие результаты анализа. Результат, содержащий грубую погрешность, резко отличается по величине от результатов остальных измерений. Причины появления грубых погрешностей - неправильный отсчет по шкале бюретки при титровании, проливание части раствора, неверная запись результатов измерений и т.п.

Систематические погрешности возникают под действием постоянных причин; неправильной настройки прибора, неправильного приготовления стандартного раствора, непригодности данной методики и т.д. Систематические погрешности можно выявить, устранить или учесть.

Случайные погрешности возникают в результате неконтролируемых изменений в условиях измерения (температуры, влажности воздуха и т.д.). В отличие от систематических погрешностей случайных погрешностей не могут быть, учтены или устранены введением каких-либo поправок. Они могут быть значительно уменьшены при увеличении числа параллельных измерений или определений. Величину случайной погрешности можно оценить с помощью методов математической статистики.

**Оценка результатов анализа**. Так как получать истинное значение определяемой величины практически невозможно из-за наличия погрешностей, задачей анализа является нахождение наиболее вероятного значения определяемой величины. При отсутствии систематических погрешностей, когда число измерений (n) очень велико (n→к бесконечности) в большинстве случаев наблюдается так называемой нормальное или Гауссово распределение случайной величины, графически представленное на рис.



РИС. Кривая нормального распределении случайной величины.

Здесь у = f(х) - функция плотности вероятности нормального распределения для всех значений Х от - бесконечности до +бесконечности ; σ -стандартное отклонение от случайной величины Х (в нашем случае - результата анализа), которое характеризует погрешность метода анализа. Из приведенной на рисунке кривой видно:

а) наиболее вероятным значением определяемой величины является среднее арифметическое: 

б) отклонения от среднего со знаком (+) и (-) одинаково вероятны (кривая симметрична), причем малые отклонения более вероятны, чем большие;

в) имеются две точки перегиба Х1 и Х2 которые находятся на расстоянии ±σ от х.

Из теории погрешностей следует, что в области ±σ находятся 68,3% результатов. Говорят, что с вероятностью Р = 0,683 можно утверждать; случайная погрешность определений не выйдет за пределы ±σ; т .е. из 100 результатов около 30 могут быть вне границ ±σ. Внутри пределов±2σ находится 95 % результатов. Вероятность того, что величина х окажется за пределами этого интервала Р = 0,95, т.е. из 100 результатов только 5 значений могут находиться вне этого интервала. Соответственно, при Р = 0,997 результат х, выходящий за пределы ±3σ. может получиться только в 3 - х случаях из 1000 определений.

Таким образом, практически все случайные колебания определяются значениями х, заключающимися в пределах ±3σ. Поэтому погрешности, превышающие 3σ, следует рассматривать как промахи. Приведенные выше выводы, основанные на классической теории погрешностей, справедливы при большом числе определений n→ к бесконечности. В практике обычно имеют дело с небольшим (конечным) числом определений. В этом случае полученные результаты рассматривают как случайную выборку из некоторой генеральной совокупности. Стандартное отклонение выборки подчиняется не нормальному распределению Гаусса, а tp - распределению Стьюдента. Обработку результатов при малом числе определений проводят по приведенной ниже схеме.

Схема обработки результатов анализа.

1. Оценка грубого отклонения. Если среди данных анализа есть результат, резко отличающийся от других, необходимо провести объективную оценку, является ли данный результат грубым отклонением. Если этот результат, действительно содержит грубую погрешность, он отбрасывается при обработке результатов.

Оценку грубого отклонения обычно проводят по Q – критерию (табл.8.1)

Таблица 8.1

|  |  |
| --- | --- |
| n (число опытов) | Р (доверительная вероятность) |
| 0,95 | 0,99 |
| 34567 | 0,940,770,640,560,51 | 0,990,890,760,700,64 |

Сначала результаты располагают по возрастанию или убыванию. Затем проверяемый результат, а он окажется крайним, сравнивается с соседним с ним. Qр -критерий рассчитывают по уравнению:

Qp = , где Хn – Х n-1 - разность соседних результатов, один из которых проверяется; Хn – Х 1 - разница между крайними значениями (размах варьирования). Вычисленный по экспериментальным данным критерий Qр сопоставляют с табличным значением при заданной доверительной вероятности Р при данном числе опытов. Если Qp < Qт, то грубой погрешности нет. В противном случае она присутствует, и данный результат надо отбросить.

**Пример**. При определении магния в водной вытяжке из почвы получены следующие результаты (в мг на 100 г почв): 14,5; 13,5; 14,0; 14,3. Проверить, не является ли результат 13,5 грубым отклонением.

Решение: Располагают результаты по возрастанию: 13.5; 14.0; 14.3; 14.5

 Qр - критерий: Qp =  = 0,5

Находят табличное значение Qт (р = 0,95; n = 4) = 0,77, Ор < Qт, следовательно, проверяемый результат не содержит грубой погрешности и его следует учесть при обработке результатов анализа.

Расчет среднего значения по формуле:



Расчет стандартного отклонения по формуле:



 Определение доверительного интервала и представление результата анализа. Так как истинное значение определяемой величины (μ) установить невозможно, с помощью методов математической статистики устанавливают пределы области вокруг экспериментально найденного среднего х, внутри которого следует ожидать с данной степенью надежности нахождения истинного значения. Эта область называется доверительным интервалом.

Для нахождения доверительного интервала для  при заданной вероятности (Р) необходимо умножить S на коэффициент tp (коэффициент Стьюдента), который зависит не только от значения Р, но и числа определений n:

εр = 

Границы, внутри которых может заключаться определяемая величина μ (истинное значение) определяются по формуле:

μ = ±εр

Значение коэффициента tp находится по табл.8.2

Таблица 8.2.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| n | tp | n | tp |
| 23456 | 12,714,33,182,782,57 | 78910 | 2,452,362,312,26 |

**Пример.**При определении фосфора в пробах были получены следующие результаты (%):

36,20; 36,35; 36,43; 36,60; 36,45; 37,90; 36,36.

Обработать результаты методом математической статистики (Р = 0,95).

Решение: Выделяется значение 37,90. Рассчитываем его Qр. Он равен 0,77. при сравнении с табличными данными 0,77больше табличного 0,54. Среднее значение 36,40. Стандартное отклонение 0,13. Доверительный интервал – 0,14.

Ответ: содержание фосфора с вероятностью 95% находится в интервале W% = (36,40±0,14)%. В таблице представлены результаты статистической обработки.

Таблица 8.3.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| n | хi | хi  - хсреднее | (хi  - хсреднее)2 |
| 123456 | 36,2036,3536,4336,6036,4536,3636,40 среднее | -0,20-0,05+0,03+0,20+0,05-0,04 | 0,0400,0030,0010,0400,0030,0020,089 – сумма всех результатов |

**Выбор метода анализа.** Для выбора метода анализа, необходимо четко знать цель анализа, задачи, которые при этом нужно решить, оценить достоинства и недостатки доступных методов анализа.

Давайте введем понятия методика и метод. Метод – это совокупность принципов, положенных в основу анализа безотносительно к конкретному объекту и определяемому веществу. Методика – подробное описание всех условий и операций проведения анализа определенного объекта. Например, в основу гравиметрического метода анализа положено определение массы соединения, содержащегося или реже теряющего определяемый компонент. В методику гравиметрического анализа входят: способы отделения осадков, способы осаждения, способы перевода осадков вещества в удобную форму для анализа, условия анализа и т.д.

Рассмотри основные факторы, которые нужно принимать во внимание, выбирая метод и методику анализа.

1. Содержание компонента. При выборе метода анализа необходимо учитывать ожидаемое содержание определяемого компонента. Причем важно также соотношение процентного содержания компонента и массы пробы, которую можно взять на анализ.

Разброс концентрации компонента в веществах различной природы бывает очень велик, достигая до 10–8 %, а количество вещества может быть ограничено. Вследствие, этого учитывается такой показатель метода анализа как чувствительность или минимальный порог определения.

Сопоставляя чувствительности различных методов и оценивая примерное содержание компонента в образце, химик выбирает тот или иной метод анализа.

Избирательность метода.

При проведении анализа имеют дело с разнообразными объектами, которые обладают как сложным составом, так и различными физическими и химическими свойствами компонентов. Это также необходимо учитывать при выборе метода анализа. Зная химические свойства основы ожидаемых компонентов анализируемого объекта, оценив возможные помехи, выбирают как можно более избирательный метод, т.е. метод, с помощью которого в данных условиях можно обнаружить или определить нужные компоненты без помех со стороны других присутствующих компонентов. Наряду с понятием избирательный метод в аналитической химии используется понятие селективный метод. Это родственные понятия, означающие, что при реакции определения несколько веществ, дают положительный эффект. Чем меньше этих веществ, тем выше избирательность реакции или метода, их селективность.

Повысить избирательность анализа можно изменением условий (рН среды, концентрация реагента, растворитель т.д.). Особенно ценно для анализа – универсальность метода или методики – возможность из одной пробы определить и обнаружить многие компоненты смеси (атомно-эмиссионная спектрометрия, хроматография и т.д.).

**Точность** анализа - это собирательная характеристика метода или ме­тодики, включающая их правильность и воспроизводимость. Когда говорят о высокой точности предполагают, что результаты правильные и разброс дан­ных анализа незначителен. Точность часто характеризуют относительной погрешностью (ошибкой) определения в процентах.

Требования к точности анализа обычно определяются целью и задачами анализа, природой объекта. Необязательно всегда стремиться к высокой точ­ности. Например, при текущем контроле многих металлургических и хими­ческих производств определение компонентов можно проводить с погреш­ностью в *10-15%.* В том случае, когда важно более точно знать как содер­жание основного компонента, так и содержание вредных примесей (например, в фармацевтической и пищевой промышленности), погрешность недолжна, быть выше 0,1-1 %. для полупроводников же погрешность опреде­ления основных компонентов должна быть ниже 0,1%, а по возможности и 0,01 %, так как физические свойства этих соединений в значительной степени зависят от постоянства их стехиометрического состава.

Достаточно точны гравиметрический и титриметрический методы, по­грешность которых обычно составляет соответственно 0,05 – 0,2 и 0,1-0,5%. Из современных методов наиболее точен кулонометрический, позволяющий проводить определение компонентов с погрешностью 0,001-0,01 %. Как правило, требования к точности химического анализа диктуют тех­нологи, геологи, медики, физики и т. д.

Но у химиков-аналитиков всегда должно быть собственное понимание необходимости достижения той или иной точности при проведении анализа. Неоправданное требование высокой точности определения обычно удлиняет и удорожает химический анализ Так, при увеличении точности определения ряда компонентов с 2 до 0,2% время анализа увеличивается более чем в 20 раз. Завышение требований точности часто приводит к необходимости использовать сложную и дорогостоящую аппаратуру. Таким образом, у исследователя должен быть трезвый подход к выбору более менее точного метода, особенно при проведении массовых химических анализов.

**Экспрессность** метода. Требование, к *экспрессностu,* т. е. быстроте, проведения анализа, часто выдвигается как при выборе метода или так методики. Задачи анализа иногда присутствует необходимость выбора экспрессного, метода. Есть методы, которые позволяют проводить анализ очень быстро: 20 элементов за несколько секунд.

При прочих равных условиях следует выбирать для уменьшения времени анализа наиболее избирательные, не требующие специальной пробоподготовки, методики.

**Стоимость**. При выборе метода анализа нередко большую роль, особенно при проведении серийных и массовых анализов, играет *стоимость химического анализа,* куда входит стоимость используемой аппаратуры, реактивов, рабочего времени аналитика, цена самой анализируемой пробы.

Оценивая стоимость анализа, учитывают также стоимость и доступность метода.