

Sőre Ferenc–Tihanyi Péter–Vámos István

Laboratóriumi gyakorlatok

Műszeres analitikai és környezetvédelmi mérések

Tankönyv

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés a műszeres analitikai eljárásokba	6
1.1. Statisztikai módszerek a kémiai analízisben	7
1.1.1. Alapfogalmak	7
1.1.2. A mérési hibák fajtái	7
1.1.3. A mérési eredmények becslései	9
1.1.4. Mérési görbék illesztése	11
1.1.5. Következtetések	13

1. Bevezetés a műszeres analitikai eljárásokba

A kémiai analízis klasszikus módszerei többségükben kémiai reakciókon és műveleteken alapulnak. Ezek a módszerek – a komplexképződéssel járó reakciók kivételével – a századfordulóra már ismertek voltak. A klasszikus analitikai módszerek igen széles körűek, de általában hosszadalmasak, szelektivitásuk és érzékenyséjük nem növelhető, a mai igényeknek már sok esetben nem felelnek meg. További hátrányuk, hogy nem automatizálhatók. A gyártási folyamatok, a nagyszámú elemzések és a magas tisztasági követelmények előtérbe helyezték a műszeres elemzéseket.

A gyorsabb, szelektívebb és automatizálható mérésekre az anyagok fizikai tulajdonságainak mérése ad (többnyire) lehetőséget. Minden olyan jól mérhető tulajdonság, amely összefügg az anyag minőségével és mennyiségével, alapja lehet a meghatározásnak. E módszerek elméleti alapjaival és gyakorlati problémáival foglalkozik a **műszeres analízis**.

Bár a mérési módszerek jelentős része elméletben már a múlt század végén ismert volt, mérés technikai okok miatt azonban csak a század húszas éveitől kerültek alkalmazásra. Újabb lendületet adott a műszerek analitikai alkalmazásának az elektronika, azon belül a félvezetőipar elmúlt negyven évben tapasztalt rohamos fejlődése. Az eszközök kisebbek, olcsóbbak és főleg pontosabbak lettek. Néhány új mérési módszer is kidolgoztak, a régebbieket az új elektronikai eszközök segítségével tökéletesítették. A mérések szubjektív elemeit mindenütt felváltotta az elektronika. Napjainkban a fejlődésnek újabb lendületet adott a digitális technika térhódítása. Az új fejlesztésű műszerek kivétel nélkül alkalmasak számítógépekhez való csatlakoztatásra. Ez lehetőséget ad az adatok korszerű, mágneslemezekre való rögzítésére, telekommunikációs eszközökkel való továbbítására, csatlakozásra a központi adatbankokhoz.

A korszerű, laboratóriumokban használható számítógéppel és automatikus mintaadagolóval kiegészített műszerek mellett mindinkább terjednek az egyre kisebb és könnyebb, ugyanakkor nagy pontosságú kézi műszerek, amelyek gyors helyszíni méréseket tesznek lehetővé. Ez pl. a környezetvédelem területén lényeges szempont.

Könyvünk célja, hogy összefoglaljuk a leggyakrabban használatos műszeres analitikai eljárások elvét. A mérési elvek leírásakor az érthetőség érdekében kerültük a bonyolult matematikai levezetéseket. Nem célunk konkrét műszerek kezelésének leírása. A gyakorlatban sokféle, különböző gyártótól származó műszer van forgalomban, amelyek kezelése alapjaiban ugyan nem, de részleteiben eltérő lehet. Konkrét műszerkezelési utasítást a könyv csak a szükséges mértékig tartalmaz.

1.1. Statisztikai módszerek a kémiai analízisben

1.1.1. Alapfogalmak

Minden mérés célja egy adott mennyiség valódi értékének meghatározása. Ugyanakkor tény, hogy méréseink során mindig követünk vagy követhetünk el hibát. A mérési hiba fogalma tehát:

$$\text{mérési hiba} = \text{mérési eredmény} - \text{valódi érték}.$$

Ha igaz, hogy minden mérésnek van hibája, akkor hogyan tudhatjuk meg a valódi értéket? A valódi érték matematikai módszerekkel becsülhető, miként a mérés hibája is becsülhető. Megfelelő mérési módszerek és eszközök kiválasztásával, helyesen alkalmazott statisztikai módszerekkel a hiba csökkenthető.

Az előbbi definíció szerinti hibát **abszolút hibának** nevezzük. Az abszolút hiba lehet pozitív, ha a mérési eredmény nagyobb a valódi értéknél és negatív, ha a mérési eredmény kisebb a valódi értéknél. Gyakran nem az elkövetett hiba értéke a fontos, hanem a mért értékhez viszonyított mértéke. Ezt **relatív hibának** nevezzük:

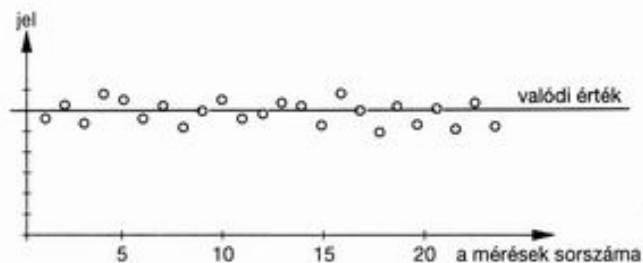
$$\text{relatív hiba} = \frac{\text{hiba}}{\text{mérési eredmény}}.$$

1.1.2. A mérési hibák fajtái

Véletlen hibák

A véletlen hibák jellemzője, hogy a mért értékek a valódi érték körül helyezkednek el (1.1. ábra).

Véletlen hibát okoznak a mérési körülmények kiszámíthatatlan ingadozásai: légáramlat (huzat), elektromos készülékekben a feszültség-ingadozás, mechanikus mérleg esetén a súrlódás, rázkódás stb. A véletlen hibák ellen a mérések megismétlésével



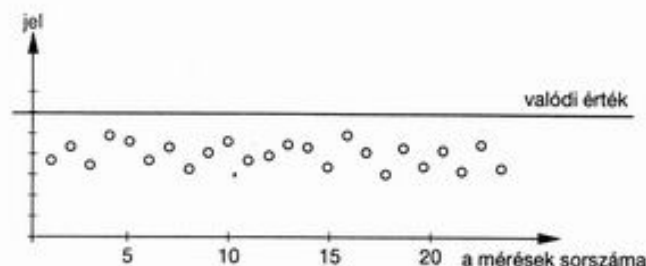
1.1. ábra. A véletlen hiba

védekezhetünk. Nagyszámú független mérés esetén (ha más jellegű hiba nincs), a mérési eredmények számtani átlaga közelít a valódi értékhez. Fontos követelmény, hogy a mérések valóban egymástól függetlenek legyenek; pl. azonos bemérésből végzett titrálások eredményei egymástól nem függetlenek!

Rendszeres hibák

Előfordulhat, hogy az összes mérési adat egy meghatározott érték közelében van, a mérések átlaga mégis eltér a valódi értéktől (1.2. ábra).

Erre példa, ha egy lemezszkálás hőmérőben a lemez a helyéről lecsúszik, így minden leolvasás azonos mértékben és irányban tér el a valódi értéktől. A rendszeres hibát a mérések számának növelésével nem lehet kiküszöbölni.



1.2. ábra. A rendszeres hiba

A rendszeres hibákból származó eltérések csökkentésére a következő módszerek használhatók:

- **kalibráció:** a mérési eszköz ellenőrzése egy pontosabb (hiteles) eszközzel;
- **vakminták alkalmazása:** a mérési eljárást olyan mintával is elvégezzük (pl. az oldószerrel), amelyben nincs a meghatározandó komponensből. A vakmintára mért értékkel korrigáljuk a minta mérési eredményeit;
- **standardok alkalmazása:** a mérést ismert összetételű mintával is elvégezzük. A standardra kapott mérési eredmény és a standard tényleges (ismert) adata közti eltérés a rendszeres hibát adja.

Durva hibák

A mérések ismétlésénél előfordulhat, hogy egy érték jelentősen eltér a többi mért értéktől. (Arra, hogy mit tekintünk „jelentős” eltérésnek, nincs általános szabály.) A szélsőségesnek vélt mérési adatokat többnyire ki is hagyjuk az értékelés során, bár ez csak megfelelő statisztikai elemzés esetén indokolt.

Durva hibát okozhat pl. az, ha sorozattitrálás esetén egy alkalommal a bürettát figyelmetlenségből nem állítjuk nullára, és a fogyás esetleg több cm³-rel tér el.

Szubjektív és objektív hibák

A hibákat osztályozhatjuk aszerint is, hogy a hiba honnan ered. Ha a hibát a mérést végző személy követi el, akkor az **szubjektív hiba**. Ha a hiba a mérőeszközben van (vagyis nem a mérést végző személy okozta), akkor **objektív hibáról** beszélünk.

A szubjektív hiba a mérést végző személy érzékszerveinek nem kellő megbízhatóságából adódik. Például a színáncsapáson alapuló végpontjelzés esetén az átmeneti szint nem mindenki tudja egyformán érzékelni. A műszeres analitika egyik nagy előnye éppen a szubjektív hibák kiküszöbölésében van. Objektív hibára példa: egy műszer mutatója folyamatosan rezeg a közeli forgalmas utcán áthaladó gépjárművek, villamosok okozta rezgések miatt, de rendellenességet okozhat érintkezési hiba is.

1.1.3. A mérési eredmények becslései

Középérték

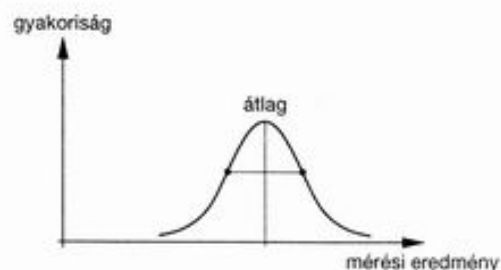
A mérési eredmények várható értéke n számú mérés esetén a mérések számtani átlaga:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Már utaltunk rá, hogy a középérték, ha rendszeres hiba nincs, kellően nagyszámú mérés esetén a mérések számának növelésével közelít a valódi értékhez. Ez azonban csak akkor igaz, ha a mérések egymástól függetlenek és normális eloszlásúak.

A szórás

Megfigyelhető, hogy egy mérési sorozat mért értékei egy adott érték körül csoportosulnak. Nagyszámú mérés esetén minden mérési eredmény adott valószínűséggel fordul elő. Ha ezt a valószínűséget ábrázoljuk a mérési eredmények függvényében, akkor az 1.3. ábrán látható függvényhez jutunk.



1.3. ábra. Gyakorisági görbe

A mérések átlagtól való eltérését az **elméleti szórással** (standard deviáció) jellemezzük:

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

ahol x_i a mért értékeket, n a mérések számát jelöli.

Példa. Tíz egymást követő titrálás fogyásai a következők: 20,0; 20,1; 20,0; 19,7; 20,6; 20,0; 19,7; 19,8; 19,9; 20,2 cm³. Számítsuk ki a mérés szórását!

Sorszám	Mért adat	Az átlagtól való eltérés	Az eltérések négyzete
1.	20,0	0,0	0,00
2.	20,1	0,1	0,01
3.	20,0	0,0	0,00
4.	19,7	-0,3	0,09
5.	20,6	0,6	0,36
6.	20,0	0,0	0,00
7.	19,7	-0,3	0,09
8.	19,8	-0,2	0,04
9.	19,9	-0,1	0,01
10.	20,2	0,2	0,04
Átlag: 20,0		Négyzetösszegek: 0,64	

$$\text{Szórás: } s = \sqrt{\frac{0,64}{10-1}} = 0,267$$

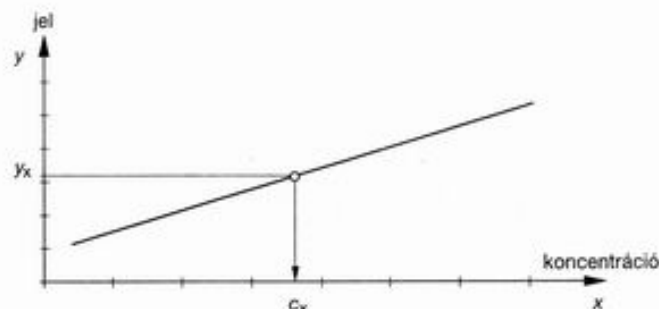
Megjegyzés: A tárgyalt példa matematikai értelemben az ún. normális (Gauss-) eloszlású mérési adatokra fennáll.

A mérés megbízhatósági határai

Az átlag jól jellemzi a mérést, mégsem ad elegendő információt egy mérésre. Többet mond két olyan szám, amelyekről elmondhatjuk, hogy a valódi értéket adott valószínűséggel közrefogják. Az adott valószínűséget 95%-nak vagy 99%-nak szoktuk választani. A mérések **megbízhatósági határain** (konfidenciahatárok) azt értjük, hogy a valódi érték adott valószínűséggel a megadott határokon belül van.

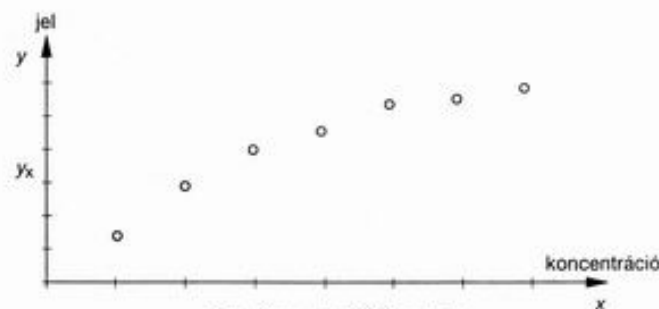
1.1.4. Mérési görbék illesztése

Az analitikában (különösen a műszeres analitikában) gyakori a kalibrációs görbe készítése. Ismert koncentrációjú oldatsorozatok valamilyen tulajdonságát (törésmutató, fényelnyelés, vezetés stb.) meghatározva grafikusán ábrázoljuk az adott tulajdonság és a koncentráció közti összefüggést, majd ezt felhasználva határozzuk meg az ismeretlen koncentrációt (1.4. ábra).



1.4. ábra. Kalibrációs egyenes

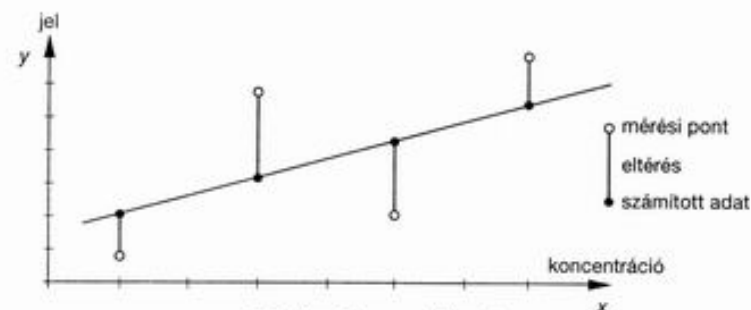
Bár a koncentráció és az adott tulajdonság között az esetek többségében matematikailag is leírható összefüggés (általában egyenes) van, a mérési hibák miatt a felvett pontok nem esnek pontosan egybe egy meghatározható görbével. Jellemző esetet mutat az 1.5. ábra.



1.5. ábra. A mérési pontok

Egyenes illesztése

Adott mérési pontokhoz azon az elven illesztünk egyenest, hogy a mért értékek és az illesztett egyenes egyenletéből számítható értékek különbségeinek négyzetösszege minimális legyen. (Az illesztést a „legkisebb négyzetek” módszerének is nevezik.)



1.6. ábra. Egyenes illesztése

Az 1.6. ábra erősen eltúlzott arányai szerencsére nem jellemzőek. Az esetek nagy többségében az illesztés egy átlátszó vonalzóval még szabad szemmel sem okoz nehézséget. Azokban a műszerekben, amelyek számítógéppel vannak összekötve vagy egybeépítve, általában megtalálható az illesztést elvégző program. A táblázat- és adatbázis-kezelő programok általában szintén ismerik ezt a lehetőséget.

Ha az adott mérési pontokhoz legjobban illeszkedő egyenes egyenlete $y = ax + b$, ahol a az egyenes meredeksége, b pedig a tengelymetszete, akkor a paraméterek a következő képlettel számíthatók ki:

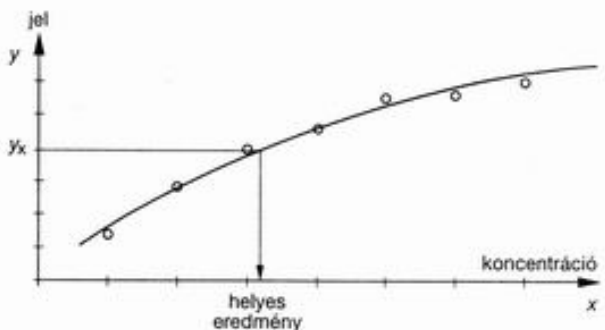
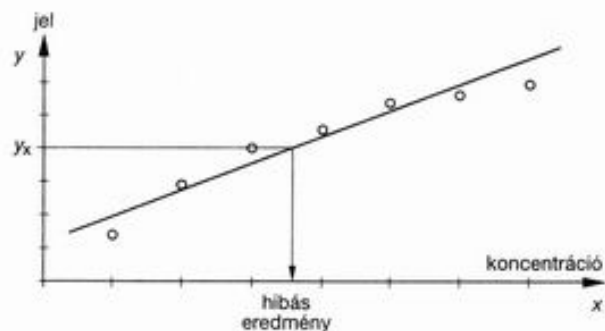
$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{és} \quad b = \bar{y} - a\bar{x},$$

ahol $\bar{x}$ és $\bar{y}$ (a föl húzott értékek) a mérési adatok átlagát; Σ pedig a szórásnál leírt példához hasonlóan az n darab mérési adatnak megfelelő szorzatok összegzését jelenti.

Parabola illesztése

Tekintsük meg ismét az 1.5. ábrát! Jól látható, hogy a mérési pontok szórnak, de az is belátható, hogy egyenest illesztve a mérési pontokhoz (1.7. ábra felső része) nem kapunk megnyugtató eredményt. A mérési pontok ugyanis mintha nem véletlenszerűen helyezkednének el az egyenes alatt és felett! Ez még olyankor is előfordul, ha a mérés elve szerint egyenest kellene kapni, de a kalibráció valamilyen okból eltér az egyenestől. Ennek oka lehet a detektor kifáradása, nem megfelelő koncentrációtartomány, zavaró komponens stb. Ilyenkor lehet magasabb rendű, másod-, esetleg harmadfokú polinomot (parabolát) illeszteni a mérési pontokhoz (1.7. ábra alsó része).

A parabola illesztés elve azonos az egyenes illesztésének elvével. Természetesen értelmét veszti a hitelesítő görbe, ha a legjobban illeszkedő parabolának a mérési tartományon belül szélsőértéke van.



1.7. ábra. Parabola illesztése

1.1.5. Következtetések

A mérési hibákra vonatkozó gondolatok alapján a következő gyakorlati megfontolásokat kell betartani:

- „Egy mérés nem mérés” – szokták mondani. Valóban, egy mérésnek nincs szórása, és semmilyen támpontunk nincs arról, hogy a mérés mennyire közelíti meg a valódi értéket. Általában igaz, hogy több (legalább három) független, párhuzamos mérést kell végezni. Komolyabb statisztikai számításokat azonban csak nagyszámú (tíznel több) mérési pont esetén érdemes elvégezni.
- Minden mérőeszközt és mérési módszert jellemez egy olyan mérési tartomány, amelyen belül a mért értékek megfelelő pontossággal megközelítik a valódi értéket.
- A mérési adatokat csak olyan pontossággal (annyi értékes jegyre) szabad megadni, amit a mérési módszer garantáltan tud.
- Ha a legkisebb gyanú is felmerül egy mérőeszköz pontosságát illetően, azonnal kalibrálni kell.
- A mérési körülményeket, előírásokat nem elegendő betartani, azokat a mérési jegyzőkönyvben rögzíteni kell. Csak így lehet a mérési adatokat értékelni.

Kérdések és feladatok

1. Mondjunk példákat rendszeres és véletlen hibákra!
2. Kalibrációs görbe felvételénél miből látszik, hogy a mérésnek van rendszeres hibája?
3. Hitelesítő görbe felvétele esetén a valódi érték meghatározását zavarja-e a rendszeres hiba?
4. Kalibrációs görbe készítésénél az origót mikor nem kell belevenni a mérési pontok közé?
5. Milyen jellegű hibának tekinthető egy fáradtság miatti hibás műszerleolvasás?
6. Mekkora a relatív hibája a buretta leolvasásának egy 50 cm³-es buretta esetén, ha a fogyás 20 cm³ és mekkora, ha a fogyás 10 cm³? A buretta leolvasási pontossága $\pm 0,05$ cm³.