**Точность фотометрических измерений**

Проводя фотометрические измерения, аналитики, как правило, не очень задумываются над тем, с какой точностью проводятся измерения. Понять такое положение дел несложно, так как погрешность измерений не составляет главную задачу фотометрии. Однако в некоторых случаях умение оценить ошибку бывает очень полезным!

Широко известным является тот факт, что случайная погрешность фотометрических измерений почти полностью определяется случайной абсолютной погрешностью измерения коэффициента светопропускания (a ). Коэффициентом светопропускания называется доля не поглощенного потока света, проходящего через исследуемый раствор. Если исследуемый раствор не поглощает света, то a =1. Поглощение потока света вызывает снижение a . Но коэффициент светопропускания не используется в фотометрическом анализе, поскольку закон Бугера-Ламберта-Бера предполагает использование другой оптической характеристики - оптической плотности. Напомним, что закон Бугера-Ламберта-Бера говорит о том, что оптическая плотность раствора прямопропорциональна концентрации анализируемого вещества. Оптической плотностью называется отрицательный логарифм коэффициента светопропускания, т.е.

|  |  |
| --- | --- |
| D = -lg a . | (1) |

Исходя из этого, несложно вычислить погрешность измерения оптической плотности. Для этого надо вычислить производную по a :

|  |  |
| --- | --- |
| D D = (0,4343/10-D) D a , | (2) |

D D - погрешность измерения оптической плотности;

D a - погрешность измерения коэффициента светопропускания.

Из этого выражения видно, что погрешность оптической плотности неравномерно распределена по шкале. Чем больше оптическая плотность исследуемого раствора, тем больше абсолютная погрешность!

Особый интерес представляет относительная погрешность измерения оптической плотности (d ).

|  |  |
| --- | --- |
| d = (0,4343/D10-D) D a . | (3) |

Анализ закономерности (3) показывает, что есть область оптической плотности, где относительная погрешность минимальна. На рис.1 (синяя линия) показана закономерность изменения погрешности для самого распространенного случая D a =0,0005. Из рисунка видно, что минимальная относительная погрешность может быть достигнута при D =0,434. Из этого следует, что планировать эксперимент лучше таким образом, чтобы измеряемая величина была в области D=0,4-0,5.

|  |
| --- |
|  |

Рис.1.

Однако использование шкалы оптической плотности не позволяет в полной мере достичь той точности, которая была оценена выше. Дело в том, что в некоторой области оптической плотности минимальное деление шкалы огрубляет получаемый результат. Использование же шкалы светопропускания в этой области позволяет производить измерения точнее. На рис.1 (красная линия) показан вклад цены деления шкалы в общую погрешность измерения оптической плотности. Две кривые, изображенные на рисунке, пересекаются. Точка пересечения отражает то значение оптической плотности, после которого цена деления шкалы меньше случайной погрешности измерения. Таким образом, в интервале оптической плотности 0 - 0,36 лучше пользоваться шкалой светопропускания, так как получаемый результат будет точнее! (Считаю нужным еще раз напомнить, что вышеприведенные расчеты выполнены для самого распространенного случая: D a =0,0005, D D=0,0005.)

Одним из самых важных этапов фотометрического определения является калибровка. Небрежно проведенная калибровка существенно будет влиять на точность определения. В связи с этим мы рассмотрим одно обстоятельство, которое обычно не рассматривается в общеобразовательной литературе, посвященной фотометрическим измерениям.

Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера калибровочная прямая должна выходить строго из нуля координат графика, отражающего зависимость оптической плотности от концентрации определяемого вещества. На практике часто бывает так, что прямая не выходит из нуля. С чем это может быть связано? Такое положение дел может быть вызвано 3-мя причинами.

Во-первых, различием оптических характеристик кювет, которые используются для анализируемого раствора и раствора сравнения. Выходом из положения является вычисление поправки. Для этого обе кюветы заполняются раствором сравнения, и измеряется оптическая плотность одного раствора относительно другого при той длине волны светы, при которой в дальнейшем будет проводиться анализ. Измеренная оптическая плотность является поправкой, которую в дальнейшем следует вычитать из результатов измерения. Кюветы помечаются карандашом для того, чтобы не перепутать кювету, которая заполняется раствором сравнения с той, что заполняется анализируемым раствором.

Во-вторых, случайным сочетанием положения точек калибровочной прямой. Против этого есть только один способ - воспроизвести процесс калибровки еще раз.

В-третьих, побочной реакцией продукта разложения реагента, что образует с анализируемым веществом окрашенное соединение. В зависимости от индивидуальных свойств этой побочной реакции, калибровочная прямая может пересекать ось оптической плотности либо выше нуля, либо ниже. Чаще встречается вариант, когда прямая располагается выше нуля. Некоторые исследователи совершенно напрасно не придают значения положению калибровочной прямой. Опыт показывает, что всегда нужно стремиться к тому, чтобы прямая выходила из нуля. В противном случае может быть значимой систематическая погрешность анализа в связи с непредсказуемыми свойствами побочной реакции. Никому не известно как будет себя вести побочное соединение при изменении состава примесей от пробы к пробе. Если же состав пробы постоянен, то можно мириться с тем, что калибровочная прямая не выходит из начала координат.