

## VÝPOČET MEZÍ DETEKCE A STANOVITELNOSTI U TITRAČNÍCH METOD

PETR PRAUS a ANNA KNAPÍKOVÁ

Hydroanalytická laboratoř, Ostravské vodárny a kanalizace a.s., Dvořákova 15, 729 71 Ostrava 1

Došlo dne 26.III.1997

### Úvod

Výpočet mezí detekce a stanovitelnosti je založen na zvolení kritéria pro odlišení signálu od šumu (slepého stanovení) tak, aby bylo možno signál detegovat, resp. kvantitativně vyhodnotit s danou pravděpodobností. Pro výpočet se používají Kaiserovy a Currieho definice limitních koncentrací<sup>1</sup>, které obecně odpovídají signálu  $X_D$ , resp.  $X_{ST}$  podle vztahů:

$$X_D = \bar{X}_S + 3 s_S, \quad (1)$$

$$X_{ST} = \bar{X}_S + 10 s_S, \quad (2)$$

kde  $\bar{X}_S$  je střední hodnota a  $s_S$  je směrodatná odchylka signálu slepého pokusu. V případě stanovení s konstantní absolutní hodnotou směrodatné odchylky<sup>2</sup> se vztahy (1) a (2) zjednodušují na

$$X_D = 3 s_X, \quad (3)$$

$$X_{ST} = 10 s_X, \quad (4)$$

kde  $s_X$  je směrodatná odchylka signálu  $X$ . Alternativní postupy stanovení mezí detekce a stanovitelnosti, vycházející z konstrukce kalibrační křivky a z predikce signálu slepého stanovení, řeší tento problém extrapolací kalibračního grafu na nulovou hodnotu stanovované složky<sup>3</sup>.

Každá laboratoř, která stála před úkolem validovat své analytické postupy dospěla k problému určení těchto limitních hodnot. Cílem této práce bylo určení meze detekce a stanovitelnosti u běžně v laboratořích používaných titračních metod. Pro demonstraci byla zvolena metoda stanovení chloridů podle Mohra<sup>4</sup>.

### Experimentální část

#### Chemikálie a přístroje

Na přípravu všech roztoků byla použita destilovaná voda a chemikálie čistoty p.a.: Chlorid sodný, dusičnan stříbrný, chroman draselný (vše Lachema, Brno). Odměrný roztok dusičnanu stříbrného ( $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ ) byl připraven navážením 8,4937 g dusičnanu stříbrného a rozpuštěním v 1 000 ml destilované vody. Chromanový indikátor o koncentraci  $100 \text{ g.l}^{-1}$  byl připraven rozpuštěním 50 g chromanu draselného v 500 ml destilované vody. Standardní srovnávací roztok chloridů ( $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ ) pro ověření faktoru odměrného roztoku dusičnanu stříbrného byl připraven navážením 2,9222 g chloridu sodného a rozpuštěním v 1 000 ml destilované vody a standardní roztok chloridů o koncentraci  $100 \text{ mg.l}^{-1}$  byl připraven navážením 0,1648 g chloridu sodného a rozpuštěním v 1000 ml destilované vody. Všechny navažované chemikálie byly předem sušeny při  $105^\circ\text{C}$  po dobu 2 hodin.

Byla užitá byreta 10 ml s hodnotou dílku 0,05 ml a s největší dovolenou chybou  $\pm 0,02 \text{ ml}$  (cit. <sup>5</sup>). Statistické výpočty byly prováděny na hladině spolehlivosti  $\alpha = 0,05$  programem ADSTAT verze 1.25 (TriloByte, Pardubice) pomocí PC 486.

#### Výsledky a diskuse

Odměrná stanovení jsou principiálně zatížena druhy nejistot, které lze obecně vyjádřit směrodatnými odchylkami: nejistota výrobcem deklarovaného objemu byrety ( $s_1$ ), nejistota odečtu objemu ( $s_2$ ), nejistota vizuální indikace bodu ekvivalence ( $s_3$ ) a konečně nejistota plynoucí z rozdílu teploty v laboratoři s teplotou kalibrace byrety ( $s_4$ ). První uvedená nejistota je dána objektivně typem byrety. Zbývající zdroje nejistot závisejí na podmínkách stanovení v laboratoři. Celkovou nejistotu ( $s_C$ ) stanovení objemu lze za předpokladu nezávislosti dílčích nejistot definovat jako součet jejich čtverců:

$$s_C^2 = s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 + s_4^2. \quad (5)$$

Odměrná stanovení patří mezi analytické postupy, kdy absolutní hodnota směrodatné odchylky signálu je konstantní v celém rozsahu koncentrací<sup>2</sup>. Pro výpočet limitních

hodnot lze využít rovnic (3) a (4), kde  $s_X = s_C$ . Dále bude věnována pozornost výpočtu celkové nejistoty  $s_C$ .

Při titraci lze odečítat pouze diskrétní hodnoty objemů, které jsou dány přesností byrety. Budeme-li apriorně považovat rozdělení těchto hodnot za rovnoměrné<sup>6</sup>, potom nejistotu objemu byrety  $s_1$  lze definovat vztahem:

$$s_1 = \frac{h}{\sqrt{3}}, \quad (6)$$

kde  $h$  je největší dovolená chyba objemu byrety. V případě, že pro výše uvedenou byretu je  $h = 0,02$  ml (cit. <sup>5</sup>) je nejistota hodnot objemů v celém rozsahu byrety  $s_1 = 0,012$  ml.

Nejistoty  $s_2$  a  $s_3$  nelze určit mnohonásobným opakováním titrace téhož roztoku, protože s danou přesností stanovení by byl odměřován stále stejný objem titračního činidla. Vzhledem k tomu, že obě nejistoty vznikají při odečtu objemů během vlastní titrace, byla jejich celková nejistota odhadnuta jako směrodatná odchylka  $s_V$  závislosti objemu odměrného činidla ( $V$ ) na koncentraci ( $c$ ) v rozsahu 0–10,0 mg Cl<sup>-</sup>.l<sup>-1</sup> (obr. 1) vyjádřená jako:

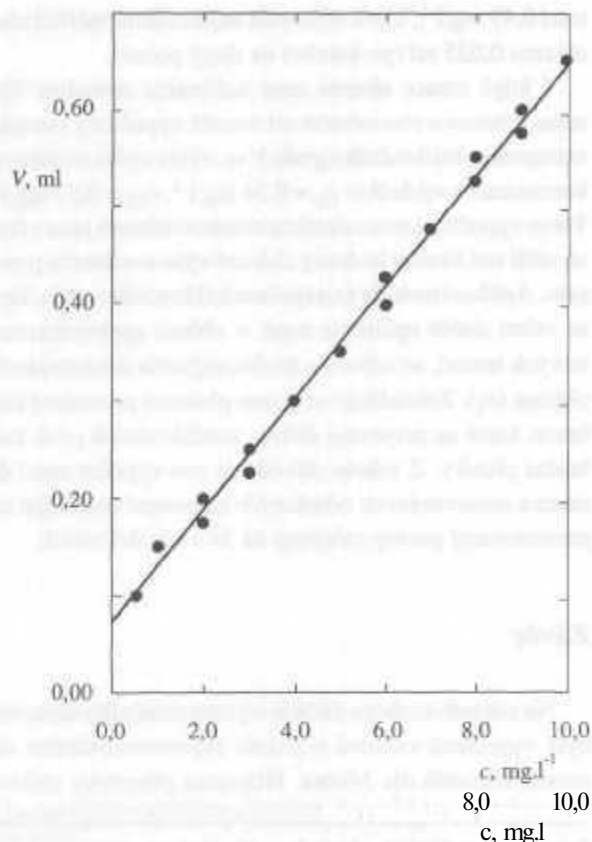
$$s_V = \sqrt{\frac{\sum (V_i - \bar{V}_i)^2}{n-2}} \quad (7)$$

kde  $V_i$  je  $i$ -tý naměřený objem, regresní hodnota  $\bar{V}_i = a + b \cdot c$ ,  $n$  je počet bodů v regresi. Byly nalezeny parametry  $b = 0,0745 \pm 0,01003$  ( $\pm st(\alpha, n-2)$ ),  $a = 0,0571 \pm 0,00169$ , regresní koeficient  $r = 0,9980$  a  $s_V = 0,012$  ml. Interval spolehlivosti parametru  $b$  zahrnuje hodnotu objemu titrace slepého pokusu, který byl experimentálně zjištěn jako 0,075 ml (deset stanovení této hodnoty). Interval spolehlivosti vypočtené směrnice  $a$  zahrnuje hodnotu koeficientu z rovnice:

$$V = \frac{cV_0}{f \cdot c_{AgNO_3} \cdot 1000 A_{Cl}} + V_S = c \cdot 0,0577 + V_S, \quad (8)$$

kde  $V_0 = 100$  ml je objem vzorku,  $V_S$  (ml) je spotřeba na titraci slepého pokusu,  $f = 0,9772$  je titrační přepočítávací faktor,  $c_{AgNO_3} = 0,05$  mol.l<sup>-1</sup> je molární koncentrace odměrného činidla,  $A_{Cl} = 35,453$  g.mol<sup>-1</sup> je molární hmotnost atomu chloru.

Správnost odhadu regresních parametrů  $a$  a  $b$  dokazuje



Obr. 1. Závislost objemu odměrného roztoku na koncentraci chloridů

správnost použití regresního vztahu, pomocí něhož byla nejistota  $s_V$  vypočtena. Regresní parametry byly určeny metodou nejmenších čtverců (MNC), a proto byla daná závislost nejprve podrobena testům na splnění základních kritérií použití MNC: homoskedasticita, nepřítomnost autokorelace, normalita reziduí a nepřítomnost odlehlých bodů<sup>3</sup>.

Príspevek nejistoty daný rozdílem teplot vychází z objemové závislosti na teplotě, t.j. teplotní objemové roztažnosti. Změna objemu je úměrná velikosti původního objemu, a tedy pro malé spotřeby odpovídající titraci limitních koncentrací ji lze spoučasně s nejistotou  $s_4$  zanedbat. Rovnice (5) se zjednodužuje na:

$$s_C^2 = s_1^2 + s_V^2. \quad (9)$$

Dosazením do (9) dostaneme  $s_C = 0,017$  ml. Ze vztahů (3) a (4) lze již vypočítat  $X_D = 0,051$  ml a  $X_{ST} = 0,170$  ml. Mez detekce a stanovitelnosti vypočteme z rovnice (8) jako  $c_D = X_D/0,0577 = 0,88$  s  $0,9$  mg.l<sup>-1</sup> a analogicky  $c_{ST} = X_{ST}/0,0577 = 2,95$  s  $3,0$  mg.l<sup>-1</sup>. Realnost těchto hodnot je zřejmá při srovnání vypočtených hodnot  $c_D$  a  $c_{ST}$  s koncen-

trací  $0,43 \text{ mg.l}^{-1}$ , která odpovídá nejmenšímu měřitelnému objemu  $0,025 \text{ ml}$  (po korekci na slepý pokus).

I když titrace obecně není kalibrační metodou, byly meze detekce a stanovitelnosti rovněž vypočteny metodou extrapolace kalibračního grafu  $V$  vs.  $c$  (viz výše) na nulovou koncentraci s výsledky:  $c_D = 0,34 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $c_{ST} = 0,92 \text{ mg.l}^{-1}$ . Takto vypočtené meze detekce a stanovitelnosti jsou výrazně nižší než limitní hodnoty získané výše uvedeným postupem. Aplikací metody extrapolace kalibračního grafu, která se velmi dobře uplatňuje např. v oblasti spektrofotometrických metod, se nebere v úvahu nejistota deklarovaného objemu ( $s_1$ ). Zohledňuje se pouze přesnost provedení kalibrace, která se projevuje šířkou konfidenčních pásů kalibrační přímky. Z tohoto důvodu je pro výpočet mezí detekce a stanovitelnosti odměrných stanovení vhodnější zde prezentovaný postup založený na  $3s$  a  $1\sigma$  definicích.

## Závěr

Na základě rozboru dílčích nejistot titračního stanovení byla vypočtena celková nejistota argentometrického stanovení chloridů dle Mohra. Hlavními příspěvky celkové nejistoty byly nejistota deklarovaných objemů byrety a nejistoty odpovídající vlastnímu titračnímu stanovení. Posledně jmenované nejistoty byly odhadnuty výpočtem směrodatné odchylky objemu použitím metody lineární regrese pro závislost objemu odměrného činidla na koncentraci chloridů v titrovaného standardním roztoku. Byla vypočtena mez detekce  $0,9 \text{ mg Cl.l}^{-1}$  a mez stanovitelnosti  $3,0 \text{ mg Cl.l}^{-1}$ .

## LITERATURA

1. ACS Committe on Environmental Improvement: Anal. Chem. 52, 2242 (1980).
2. Doerffel K, Eckschlager K.: *Optimální postup chemické analýzy*, str.62. SNTL, Praha 1988.
3. Meloun M., Militký M.: *Statistické zpracování experimentálních dat*, str. 504. PLUS s.r.o., Praha 1994.
4. ČSN ISO 9297. Český normalizační institut, Praha 1995.
5. ČSN 70 4130. Vydavatelství ÚNM, Praha 1985.
6. Plzák Z., Suchánek M.: Chem. Listy 89, 687 (1995).

### **P. Praus and A. Knapíková (Hydroanalytical Laboratory of Ostrava Water and Sewage Company, Ostrava): Calculation of the Detection and Determination Limits of Volumetric Methods**

A procedure for calculation of the detection and determination limits of volumetric methods is presented. The calculation is demonstrated on the argentometric determination of chlorides according to Mohr. The procedure is based on recognition of all important steps of the method and their characterization by uncertainties represented by the standard deviations: uncertainty of burette and uncertainty of the volumetric determination. The latter was calculated from a linear regression of the measured volumes vs. concentrations of chlorides. The overall uncertainty was calculated by the method of error propagation. The detection limit was calculated at  $0.9 \text{ mg.l}^{-1}$  and the determination limit at  $3.0 \text{ mg.l}^{-1}$  chlorides.