Державний вищий навчальний заклад

“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

Затверджена на засіданні кафедри хімії

Протокол від “28” серпня 2019 р. № 1

Завідувач кафедри хімії \_\_\_Миронюк І.Ф.

## *Навчально-методичний посібник*

**Лабораторний практикум з дисципліни**

**«*Метрологічні основи хімічного аналізу*»**

Спеціальність 102 «Хімія»

Розроблено

доцентом кафедри хімії, к.ф.-м.н. Складанюк М.Б.

Івано-Франківськ,

2019 рік

**ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1**

## Повірка мірного аналітичного посуду

У хімічних лабораторіях найчастіше використовують наступний мірний посуд: піпетки, бюретки, колби, циліндри, мензурки.

Піпетки застосовують для точного вимірювання (дозування) об'єму рідини. Випускають різні типи мірних піпеток для різноманітних цілей, різних класів точності і на різні об'єми. Відлік звичайних розчинів проводиться по нижньому меніску рідини.

Традиційні скляні піпетки для аналітичної хімії випускають двох типів:

1. Мірна піпетка Мора (неградуйована), на заданий об'єм (1, 5, 10, 20, 50, 100, 200 мл тощо). Піпетки Мора мають одну кругову мітку у верхній частині і призначені для відбирання проб рідин певного об'єму. Такі піпетки звичайно забезпечують меншу похибку вимірювання, ніж градуйовані. ГОСТ 29169-91 визначає границі допустимих похибок піпеток, які залежать від номінального об'єму піпетки та класу точності піпетки. Піпетки Мора з однією міткою іноді називають аліквотними піпетками.
2. Градуйовані (звичайно циліндричні, на 1, 2, 10 мл та ін.). Наприклад, піпетки на 5 мл зазвичай градуюють через 0,5 мл. Градуйовані піпетки дозволяють вимірювати об'єм зазвичай з точністю ± 0,1 або 0,2 мл.

Бюретка - скляна градуйована трубка, призначена для точного відмірювання рідини і має по всій своїй довжині однаковий діаметр, який зменшується в неградуйованій нижній частині і закінчується скляним краном, гумовою трубкою із затискачем Мора чи скляною кулькою, щільно вставленою у просвіт гумової трубки (затвор Бунзена). Бюретки як правило розраховані на ємність 10; 25; 50 і 100 мл. В аналітичній бюретці градуювання починається з «0», що знаходиться зверху, а далі йдуть поділки шкали до значення ємності, цифрове позначення якої знаходиться в нижній частині. Для титрування та відмірювання невеликої кількості рідини застосовують бюретки невеликого об’єму — мікробюретки з ємністю 1–5 мл, калібровані по 0,01 мл.

Мірні колби служать для приготування розчину точної концентрації. Існують мірні колби на 50, 100, 250, 500 і 1000 мл. Вони є плоскодонними і мають дове вузьке горло, на якому нанесена тонка мітка, що вказує межу рідини, яка за вказаної температури займає об'єм вказаний на колбі. Горло мірної колби роблять вузьким, тому порівняно невелика зміна об'єму рідини в колбі помітно відбивається на положенні меніска. Мірні колби мають притерті корки.

Мірні градуйовані циліндри і мензурки використовують для наближеного вимірювання об'єму рідини чи сипучої речовини. Їх виготовляють на 5, 10, 25, 50, 100, 150, 250, 500, 1000 і 2000 мл і градуюють на певні об'єми, наносячи поділки. Мірні циліндри бувають з пришліфованою пробкою, носиком.

В аналітичній лабораторії не повинен використовуватися неперевірений мірний посуд. Перевірка мірного посуду полягає у визначенні його дійсного вмісту.

Перед перевіркою мірний посуд ретельно миють і висушують. Висушений мірний посуд, що використовують на "виливання" (піпетки і бюретки), перед перевіркою змочують дистильованою водою: наливають її в посуд, який перевіряють, і дають постояти 1-2 хв, після чого виливають, як і при звичайному використанні. Перевірка мірного посуду полягає у визначенні маси дистильованої води, налитої в посуд до мітки (мірні колби і пікнометри) або вилитої з неї (піпетки і бюретки) при даній температурі і атмосферному тиску. Для перевірки мікропіпеток і мікробюреток замість води застосовують ртуть. За знайденою масою води або ртуті визначають дійсну місткість мірного посуду, використовуючи таблиці густини води або ртуті для визначених температури та тиску. При перевірці піпеток воду з них спускають у бюкс із кришкою і зважують. Не виливаючи воду з бюкса, спускають у нього знову повну піпетку і зважують. Так роблять і втретє. Із

трьох значень маси води беруть середнє. При перевірці бюреток вимірюють масу всього її об'єму, а потім - масу води через кожні 10 мл. Для точного калібрування перевіряють масу кожного мілілітра.

За масою води (m) обчислюють об'єм мірного посуду (V) з врахуванням температури t і густини води *.*

## Реагенти, обладнання та апаратура

1.Вода дистильована 2.Термометр 3.Мірна колба

4.Мірна піпетка Мора 5.Стакан

6. Ваги аналітичні

5. Ваги технохімічні

1. Різноважки
2. Скляний бюкс

## Хід роботи

* 1. **Калібрування мірної колби (циліндра).**

Бездоганно чисту суху колбу (циліндр) зважують (щонайменше тричі) і знаходять середнє значення її маси. Дистильованою водою заповнюють колбу до мітки (за нижнім краєм меніску). Попередньо визначають температуру води. З верхньої частини горловини фільтрувальним папером видаляють краплини води, що залишились на стінках і зважують заповнену колбу на технохімічних терезах щонайменше 3 рази. За масою води в колбі

(m) обчислюють об'єм (V) з врахуванням температури і густини води (1)

V=m/ (1).

Обчислений об'єм і буде справжнім значенням об'єму колби, яким слід користуватися. У випадку калібрування при температурі відміній від 200С, її об’єм приводять до об’єму при 200С.

## Калібрування піпеток Мора (чи бюреток).

Скляний бюкс чи стакан старанно миють, сушать, а тоді зважують (послідовно на технохімічних та на аналітичних терезах). Піпетку заповнюють дистильованою водою до мітки (за нижнім краєм меніску), вміст виливають у бюкс і зважують. За різницею мас визначають масу води обчислюють об'єм піпетки (бюретки).

Всі визначення проводять що найменше тричі і обчислюють середнє значення та похибки.

Таблиця 1

## Густина та питома вага води при різній температурі

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Температура, °С | Густина, г/см3 | Маса води, що займає об'єм  1000 см3 при 20°С |
| 12 | 0,99952 | 999,52 |
| 13 | 0,99946 | 999,46 |
| 14 | 0,99927 | 999,27 |
| 15 | 0,99913 | 999,13 |
| 16 | 0,99897 | 998,97 |
| 17 | 0,99880 | 998,80 |
| 18 | 0,99862 | 998,62 |
| 19 | 0,99843 | 998,43 |
| 20 | 0,99823 | 998,23 |
| 21 | 0,99802 | 998,02 |
| 22 | 0,99780 | 997,80 |
| 23 | 0,99756 | 997,56 |
| 24 | 0,99732 | 997,32 |
| 25 | 0,99707 | 997,07 |
| 26 | 0,99681 | 996,81 |

**ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2**

## Використання сторонніх стандартів для повірки спектрофотометра

Точність вимірювань і визначення вмісту речовин у розчинах залежить від наладки спектрофотометрів. Для повірки правильності вимірювань оптичної густини існують стандарти спектрального пропускання (т.з. сторонні стандарти). Цими стандартами є водні розчини деяких солей: Купрум сульфата, Кобальт-Амоній сульфата та Калій хромата. Перші два розчини служать стандартами спектрального пропускання для видимой області спектра. Використання стандартів дозволяє здійснити перерахунок показів будь-якого приладу до показів приладу, на якому розроблялась методика визначення.

При використанні стороннього стандарту на приладі вимірюють поглинання (оптичну густину) розчину стандартного взірця речовини і обчислюють його питоме поглинання Е. На цьому ж приладі вимірюють поглинання точного розчину стороннього стандарту. При проведенні аналізу речовин на іншому приладі (чи в інший час) вимірюють поглинання як її розчину, так і розчину стороннього стандарту. На основі даних обчислюють поправочний коефіцієнт і вводять його у формулу для розрахунку концентрацій:

де А- поглинання; Р – розведення;

а – наважка;

*A*  *P*  *K* 100

*с*  **  *a*

(1)

 - питоме поглинання речовини;

*Ap*

К - поправочний коефіцієнт;

*K*  *c*

*Ac*

*p*

*A*

*c* - поглинання розчину стороннього стандарту на приладі, на якому

вимірювалась величина ;

Aс - поглинання розчину стороннього стандарту на використаному приладі.

## Реагенти, обладнання та апаратура

1. K2CrO4, CuSO4۰5H2O CoSO4۰(NH4)2SO4۰6H2O, «х.ч.»
2. Вода дистильована
3. Мірна колба об'ємом 500 см3
4. Ваги технохімічні
5. Ваги аналітичні
6. Різноважки
7. Спектрофотометр (СФ-10, СФ- 18, СФ-26, СФ-46 або інший).
8. Кювети кварцеві товщиною 1 см

## Хід роботи

* 1. **Приготування стандартних розчинів для повірки**

а) Розчин Калій хромату. Розчинити 0.02 г K2CrO4 в 0.05 н розчині КОН. Перенести в мірну колбу об’ємом 500 мл і довести до мітки тим же розчином. Після перемішування використовують нефільтрований розчин.

б) Розчин Кобальт-Амоній сульфату. Наважку CoSO4۰(NH4)2SO4۰6H2O (14,481 г) помістити в стакан і залити дистильованою водою, до якої додали 10 мл сульфатної кислоти (густиною 1,835 г/мл). Після розчинення наважки розчин перенести в мірну колбу об’ємом 1 л і довести дистильованою водою до мітки. Розчин перемішати і використовувати нефільтрованим.

в) Розчин Купрум сульфату. Наважку CuSO4۰5H2O (20 г) помістити в стакан і залити дистильованою водою, до якої додали 10 мл сульфатної кислоти (густиною 1,835 г/мл). Після розчинення наважки розчин перенести в мірну колбу об’ємом 1 л і довести дистильованою водою до мітки. Розчин перемішати і використовувати нефільтрованим.

* 1. Записують спектр поглинання стандартного розчину в кюветі з товщиною шару 1 см у вказаних викладачем межах та інтервалом (як правило, 10-20 нм).

Порівнюють значення оптичної густини з табличними (додаток1), обчислюють значення молярних коефіцієнтів поглинання (при різних довжинах хвиль) за формулою:

**  *A l*  *C*

(2)

Тоді розраховують поправочний коефіцієнт при максимальній довжині хвилі.

Дані вносять в таблицю:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ,нм | p  Ac | Ac |  | K |
| 200 |  |  |  |  |
| … |  |  |  |  |

Таблиця 2

## Оптична густина стандартних розчинів хромату калію, сульфату кобальту-амонію та сульфату купруму (товщина шару 1 см)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ,нм | K2CrO4 | ,нм | K2CrO4 | ,нм | K2CrO4 | (NH4)2Co(SO4)2 | CuSO4 |
| 215 | 1.4318 | 280 | 0.7235 | 345 | 0.4202 | — | — |
| 220 | 0.4559 | 285 | 0.5952 | 350 | 0.5528 | 0.0038 | 0.0090 |
| 225 | 0.2218 | 290 | 0.4295 | 355 | 0.6948 | — | — |
| 230 | 0.1675 | 295 | 0.2782 | 360 | 0.8297 | 0.0040 | 0.0063 |
| 235 | 0.2076 | 300 | 0.1518 | 365 | 0.9393 | — | — |
| 240 | 0.2993 | 305 | 0.0809 | 370 | 0.9914 | 0.0050 | 0.0046 |
| 245 | 0.3893 | 310 | 0.0458 | 375 | 0.9872 | — | — |
| 250 | 0.4962 | 315 | 0.0434 | 380 | 0.9281 | 0.0065 | 0.0035 |
| 255 | 0.5719 | 320 | 0.0620 | 385 | 0.8281 | — | — |
| 260 | 0.6345 | 325 | 0.0915 | 390 | 0.6840 | 0.0088 | 0.0028 |
| 265 | 0.6968 | 330 | 0.1475 | 395 | 0.5229 | — | — |
| 270 | 0.7447 | 335 | 0.2187 | 400 | 0.3872 | 0.0125 | 0.0023 |
| 275 | 0.7620 | 340 | 0.3143 | 404.7 | 0.2840 | 0.0144 | 0.0021 |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ,нм | K2CrO4 | (CoSO4۰(NH4)2SO4 | CuSO4 | ,нм | CoSO4۰(NH4)2SO4 | CuSO4 |
| 410 | 0.1972 | 0.0168 | 0.0019 | 560 | 0.0496 | 0.0390 |
| 420 | 0.1261 | 0.0224 | 0.0016 | 570 | 0.0308 | 0.0487 |
| 430 | 0.0841 | 0.0340 | 0.0014 | 578 | 0.0219 | 0.0518 |
| 435.8 | 0.0650 | 0.0437 | 0.0013 | 580 | 0.0207 | 0.0680 |
| (Hg) |  |  |  | 587.6 | 0.0167 | 0.0885 |
| 440 | 0.0535 | 0.0522 | 0.0012 | (Hе) |  |  |
| 450 | 0.0325 | 0.0730 | 0.0011 | 590 | 0.0158 | 0.1125 |
| 460 | 0.0173 | 0.1031 | 0.0011 | 600 | 0.0137 | 0.1430 |
| 470 | 0.0083 | 0.1213 | 0.0012 | 610 | 0.0124 | 0.0038 |
| 480 | 0.0035 | 0.1349 | 0.0014 | 620 | 0.0115 | 0.0055 |
| 490 | 0.0009 | 0.1472 | 0.0018 | 630 | 0.0112 | 0.0079 |
| 491.6 | — | 0.1497 | 0.0019 | 640 | 0.0110 | 0.180 |
| (Hg) | — |  |  | 650 | 0.0105 | 0.224 |
| 500 | — | 0.1635 | 0.0026 | 660 | 0.0097 | 0.274 |
| 501.6 | — | 0.1661 | 0.0028 | 670 | 0.0087 | 0.332 |
| (He) | — |  |  | 680 | 0.0076 | 0.392 |
| 510 | — | 0.1742 | 0.011 | 690 | 0.0066 | 0.459 |
| 520 | — | 0.1689 | 0.0135 | 700 | 0.0054 | 0.527 |
| 530 | — | 0.1452 | 0.0155 | 710 | 0.0046 | 0.592 |
| 540 | — | 0.1113 | 0.0219 | 720 | 0.0038 | 0.656 |
| 546.1 | — | 0.0910 | 0.0292 | 730 | 0.0032 | 0.715 |
| (Hg) | — |  |  | 740 | 0.0030 | 0.768 |
| 550 | — | 0.0775 | 0.0368 | 750 | 0.0028 | 0.817 |

**Лабораторна робота №3**

## Метод визначення вологи та сухих речовин в цукрі

**Реагенти, обладнання та апаратура**

1. Стаканчики з кришками
2. Ексикатор
3. Термометр
4. Годинник механічний
5. Шафа сушильна
6. ексикаторимачі для стаканчиків
7. Силікагель чи кальцій хлорид.

## Хід роботи

* 1. Пусті відкриті стаканчики для зважування разом з кришками ставлять у попередньо нагріту до температури 105±1°С сушильну шафу та витримують протягом 30 хв. Потім стаканчики виймають, закривають кришками і поміщають в ексикатор, заповнений силікагелем або безводним (прожареним протягом 1 год) . Коли термометр, вставлений у кришку ексикатора, покаже температуру, яка на 2 °С вища за температуру навколишнього повітря, стаканчики виймають і зважують з похибкою рівною 0,0001 г. Під час вимірювання температури термометр повинен торкатися до одного із стаканчиків для зважування.
  2. У стаканчики поміщають 20-30 г цукру-піску чи попередньо швидко подрібненого цукру-рафінаду, чи 30 гр цукру-сирцю, закривають кришкою і зважують з похибкою 0.0001 г. Товщина шару цукру у стаканчику не повинна перевищувати 10 мм(що регулюється діаметром стаканчика).
  3. Наважки висушують з відкритою кришкою стаканчика у сушильній шафі. Стаканчики для зважування з наважками у сушильній шафі ставлять таким чином, щоб температура повітря на рівні 2,5±0,5 см над стаканчиками становила 105±1°С. Тривалість висушування-3 години.

Потім стаканчики з пробами закривають кришками,виймають із сушильної шафи,вміщують в ексикатор, охолоджують відповідно до п. 1, і зважують з похибкою 0,0001 г.

* 1. Якщо масова частка вологи у цукрі-сирці вища ніж 0,5%, висушування до постійної маси проводять до того часу, доки різниця між результатами двох паралельних визначень не перевищує 0,0001 г. Перед кожним зважуванням стаканчики з наважками охолоджують у ексикаторі відповідно до п. 1. У всіх випадках необхідно зважувати у можливо короткий час.

Масову частку вологи W у відсотках обчислюють за формулою:

**W= ** **,**

де –маса стаканчика для зважування з наважкою цукру перед висушуванням, г.

–маса стаканчика для зважування з наважкою цукру після висушування, г.

- маса стаканчика для зважування, г.

За кінцевий результат випробування приймають середнє арифметичне результатів трьох паралельних визначень, допущена розбіжність між якими не повинна перевищувати 0,01% у абсолютному значенні. Якщо розбіжність перевищує цю величину, то випробування повторюють.

Розбіжність між результатами визначення, виконаними у двох різних лабораторіях, не повинна перевищувати 0,02% у абсолютному значенні.

Масову частку сухих речовин Х у відсотках,обчислюють за формулою:

## X=100-W.

де W – масова частка вологи, %.

Вимірювання повторюють щонайменше тричі, після чого проводять статистичну обробку результатів, обчислюючи наступні метрологічні параметри:

1. Середнє значення (Х):
2. Стандартне відхилення (S):



(3)

(4)

1. Відносне стандартне відхилення (S):

 (5)

1. Інтервал достовірних значень (імовірність Р=0,95):

де tP,n - коефіцієнт Стюдента при Р=0,95.

1. Відносну похибку визначення (W):



1. Результати аналізу представляють у вигляді:

(7)

(6)



## Лабораторна робота №4

**Визначення масової частки оцтової кислоти в харчовому продукті „Оцет столовий”**

Масову частку оцтової кислоти визначають за кількістю натрій гідроксиду, що витрачається на титрування проби оцту. Діапазон вимірювань від 0,1 до 12,5 %.

Точка еквівалентності посунута в область лужного середовища (pH=9), тому найкраще скористатись індикатором фенолфталеїном. Попередньо розчин лугу стандартизують за оксалатною кислотою (з цим же індикатором).

## Реагенти, обладнання та апаратура

* 1. Оксалатна кислота H2C2O4∙2H2O,

«х.ч.»

* 1. Гідроксид натрію NaOH
  2. Мірні колби об`ємом 100, 250, 500 мл
  3. Колби для титрування
  4. Бюретка
  5. Мірна піпетка
  6. Ваги технохімічні
  7. Ваги аналітичні
  8. Різноважки
  9. Скляний бюкс (стакан)
  10. Індикатор фенолфталеїн
  11. Препарат «оцет столовий»

## Хід роботи

* + 1. **Стандартизація розчину лугу.**

Для встановлення точної концентрації лугу в конічну колбу на 100 см3 відбирають піпеткою аліквотну частину стандартного розчину оксалатної кислоти з концентрацією 0,05 моль/л, добавляють до розчину 2-3 краплі фенолфталеїну і титрують із бюретки розчином NaOH до появи блідо- рожевого забарвлення. Роблять 3-4 паралельних титрування і для підрахунку беруть середнє із результатів, що добре сходяться.

Розрахунок концентрації розчину NaOH проводять за формулою:

*N* 2 *V*2 20



*N*

1

*V*

1

де N1 - концентрація розчину лугу, моль-екв/л; V1 - об’єм лугу, взятого для титрування, мл;

N2 - концентрація розчину кислоти, моль-екв/л; V2 - об’єм кислоти, витраченої на титрування, мл.

## Визначення вмісту оцтової кислоти в зразку.

Хімічний стакан ретельно зважують спочатку на технохімічних, а тоді аналітичних терезах. Вносять 4-6 г досліджуваного оцту і знову зважують. Наважку кількісно переносять в мірну колбу місткістю 100 мл доводять об’єм до мітки дистильованою водою, перемішують вміст. Мірною піпеткою відбирають 10 мл розчину в конічну колбу, добавляють 2-3 краплі розчину фенолфталеїну і титрують стандартизованим розчином натрій гідроксиду до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 30 с.

Масову частку оцтової кислоти розраховують за формулою:

**(*CH*

3*COOH* ) 

*NNaOH* *VNaOH*  *MCH COOH* *Vk* 100

1000 *m* *Va*

3

(2)

Зробити щонайменше 3 паралельні визначення та провести статистичну обробку результатів за алгоритмом, наведеним в роботі №3.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5

**Оцінка чутливості визначення Феруму (ІІІ) з сульфосаліциловою кислотою фотометричним методом**

Межа визначення – число, що характеризує найменший концентраційний рівень речовини, який можна визначити як статистично відмінний від сигналу холостої проби:

(1)

(2)

де - найменший аналітичний сигнал проби, - середнє значення сигналу холостого досліду (n>20); - стандартне відхилення сигналу холостого досліду:

 (3)

Для фотометричних методів, де сигналом є оптична густина, отримуємо рівняння:

(4)

Використання значення k=3 забезпечує рівень імовірності 99,86%, при якому

(5)

Такий сигнал вважається мінімально визначуваним.

В даній лабораторній роботі необхідно оцінити чутливість спектрофотометричним методу визначення Феруму (ІІІ) сульфосаліциловою кислотою.

## Реагенти, обладнання та апаратура

1. Стандартний розчин Феруму (ІІІ) з концентрацією 100 мкг∕см3
2. 10% розчин сульфосаліцилової кислоти
3. 10% водний розчин аміаку
4. Мірні колби на 100 мл
5. Мірні піпетки на 1 та 10 мл
6. Фотоколориметр КФК-2 (ФЕК-56) чи спектрофотометр СФ-46
7. Кювети з товщиною шару 2 см

## Хід роботи

В мірну колбу місткістю 100 см3 вносять 0,1 та 1,0 см3 стандартного розчину солі Феруму (ІІІ) з концентрацією 100 мкг∕см3, добавляють 10 см3 10% розчину сульфосаліцилової кислоти, перемішують, добавляють 10 см3 10% водного розчину аміаку, доводять дистильованою водою до мітки, перемішують і через 5 хвилин фотометрують при 416 нм відносно дистильованої води. Проводять щонайменше 5 паралельних вимірів, знаходять A та SA.

Паралельно проводять вимірювання сигналу холостої проби, що містить всі компоненти проби, крім Феруму. Проводять щонайменше 10 паралельних вимірів, знаходять A та SA. Дані записують у таблицю.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Концентрація Fe(ІІІ),  мкг∕см3 | A | SA |
| 0 |  |  |
| 0,1 |  |  |
| 1,0 |  |  |

Обчислюють мінімальне значення аналітичного сигналу:

 (6)

Тоді значення

 (7)

де k - зв'язок між концентрацією і оптичною густиною (рівняння 2) визначають за даними, приведеними у таблиці.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6

**Розрахунок рівняння калібрувального графіка із використанням методу найменших квадратів при фотометричному визначенні Фосфору**

При взаємодії ортофосфатів із амоній молібдатом в кислому середовищі (рН~1) утворюється забарвлена в жовтий колір фосфомолібденова гетерополікислота:

Н3РО4 + 12(NH4)2МоO4 + 24HNO3↔

↔Н3[Р(Мо3О10)4] + 24NH4NO3+ 12Н2O.

При дії відновника, наприклад сульфіту чи аскорбінової кислоти, молібден(VІ) у гетерополікислоті відновлюється до середнього ступеня окислення +5,5, який відповідає суміші еквівалентних кількостей Мо(VІ) і Мо(V). Внаслідок цього утворюється сполука синього кольору − молібденова синь. Інтенсивність забарвлення розчину пропорційна концентрації ортофосфатів.

Найчастіше калібрувальний графік є лінійною залежністю, яка виражається рівнянням:

y = a + bx (1)

Значення коефіцієнтів a i b обчислюють методом регресійного аналізу (метод найменших квадратів, МНК).

Якщо в результаті аналізу отримано n пар відповідних значень величин y та x, то залежність між ними має вигляд:

Y = f(ai, x) (2)

Необхідно з n пар величин xi, yі знайти такий оптимальний набір параметрів , щоб всі n рівнянь виконувались найбільш точно. Цій умові відповідає найменша сума квадратів відхилень:

2 = min (3) Тобто, завдання полягає в тому, щоб сума квадратів відхилень

експериментальних точок (хі, уі) вздовж ординати від проведеної прямої виявилась мінімальною. Для цього знаходять параметри a i b:

b =  (4)

a =  (5)

Параметри a i b є випадковими величинами, тому для них слід вирахувати дисперсію (стандартне відхилення). Для цього, перш за все, знаходять дисперсію, що характеризує відмінність виміряних значень уі відносно вирахуваних Yi:

Звідси:



(6)

(n – 2) = (7)

Тоді дисперсії для параметрів a i b обчислюють за формулами:

 (8)

 (9)

Довірчий інтервал для величин a i b обчислюють:

∆b = tP,fSb (10)

∆a = tP,fSa (11)

де tP,f – коефіцієнт Стьюдента при ймовірності Р (як правило, Р = 0,95) і числу ступенів волі f = n – 2.

## Реагенти, обладнання та аппаратура

* 1. Стандартний розчин дигідрофосфату калію, 0,01 мг Р/мл.
  2. 10% розчин солі Мора
  3. 5% розчин амоній молібдату.
  4. Мірні колби на 50 мл.
  5. Мірні піпетки на 10 мл.
  6. Фотоколориметр КФК-2 (ФЕК- 56) чи спектрофотометр СФ-46.
  7. Кювети з товщиною шару 5 см.

## Хід роботи

В мірні колби місткістю 50 см3 вводять відповідні кількості 0,5; 1,0; 2,5;

5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0 см3 стандартного розчину дигідрофосфату калію з

концентрацією 0,01 мг Р/мл, додають 10 мл води, 5 мл 5% розчину амоній молібдату і при енергійному перемішуванні по краплинах доливають 2 мл 10% розчин солі Мора, доводять риски дистильованою водою. Вміст колб перемішують і через 10 хвилин фотометрують на фотоколориметрі (КФК-2 чи ФЕК-56) або спектрофотометрі при довжині хвилі 670 нм в кюветах з товщиною поглинального шару 5 см. Розчином порівняння є дистильована вода. Для кожного розчину оптичну густину вимірюють 3-5 раз, обраховують середнє значення.

Отримані дані записують в таблицю:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| xi (CР, мг/л) | yi (Ai) |  |  | xiyi | xi + yi | (xi+ yi)2 |
| 0,01 |  |  |  |  |  |  |
| 0,02 |  |  |  |  |  |  |
| … |  |  |  |  |  |  |
| 0,40 |  |  |  |  |  |  |

З рівнянь (4, 5) обчислюємо параметри b i a.

Тоді знаходимо суму квадратів для дисперсії, що характеризує близькість виміряних і обчислених значень (рівняння 6, 7).

Дисперсії параметрів a i b обчислюємо з рівнянь (8, 9).

Для ймовірності Р=0,95 знаходимо значення коефіцієнту Стьюдента t (f=n-2), а тоді з рівнянь (10, 11) вираховуємо довірчий інтервал параметрів a і b.

Записуємо рівняння градуювального графіку для визначення Купруму, обчислене методом найменших квадратів:

A = (a ±∆a) + (b ± ∆b)C (12)

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №7

**Оцінка метрологічних характеристик йонселективного електрода**

В основі всіх методів з використанням йонселективних електродів (ICE) лежить рівняння Нернста. Для того, щоб перевірити, наскільки точно відповідає робота електрохімічного ланцюга рівнянню Нернста, слід отримати калібрувальні графіки для розчинів з точно відомими активностями. В аналітичній практиці здебільшого користуються емпіричною формою рівняння Нернста:

E=E0 + Slgаx , (1)

де Е - е.р.с. електродного ланцюга;

Е0 - е.р.с. електродного ланцюга в розчині з lg ах=0; тобто ах =1; S - кутовий коефіцієнт із знаком (+) для катіонів і (-) для аніонів.

Це рівняння в напівлогарифмічних координатах можна розглядати як рівняння прямої.

Для перевірки функції електроду необхідно отримати калібрувальну криву. Для цього, виходячи з 0,1 М розчину йону, що визначають, готують поступовим розведенням розчини меншої концентрації доти, доки вимірювальний пристрій не перестане реагувати на ефект розведення (зміну активності). Зрозуміло, що йонна сила розчину має підтримуватись сталою.

Після проведених вимірювань наносять значення е.р.с. в лінійному масштабі на вісь ординат, а концентрації (в логарифмічному масштабі) - на вісь абсцис.

Кут нахилу кривої (S) визначається зарядом йону і рівний 58/z (для однозарядної частинки - 58, для двозарядної частинки 29).

Згідно рекомендацій ІUPAC, межею визначення вважається така концентрація визначуваного йону, при якій виміряний сигнал вдвічі більший (менший) сигналу фону. Це відповідає відхиленню від рівняння Нернста 18/z (58/z lg2).

Важливою метрологічною характеристикою електродів є їх селективність. Вплив сторонніх йонів на е.р.с. гальванічного ланцюгу може бути кількісно охарактеризований величиною коефіцієнту селективності. Комісією ІUPAC рекомендовано використовувати метод для визначення коефіцієнту селективності при сталій активності сторонніх йонів і змінній – тих, що визначають.

Для розрахунку визначають точку перетину на кривій (тобто точку, де обидві величини логарифмічного виразу в рівнянні Нернста рівні). За активністю визначуваних йонів (ах), що визначається по осі абсцис і сталій активності сторонніх йонів (аs) обчислюють коефіцієнт селективності:

Kх-s = ax/as (2)

## Реагенти, обладнання та апаратура

* + 1. Стандартний розчин хлориду амонію з концентрацією 0,1 моль/л. Готують зважуванням на аналітичних терезах 5,35 г препарату NH4C1 маркування "х.ч." і розчиненням в дистильованій воді (об’єм розчину 1000 мл).
    2. 1 М розчин натрій хлориду
    3. Потенціометр рH-121 чи йонометр EB-74
    4. Йонселективний електрод ЕМ - NH4-01
    5. Хлорсрібний електрод порівняння
    6. Мірні колби місткістю 100 мл
    7. Мірні піпетки на 10 мл

## Хід роботи

Готують серію калібрувальних розчинів амоній хлориду з концентраціями: 10-1, 10-2, 10-3, 10-4, 10-5 моль/л. Розчин з найбільшою концентрацією готують зважуванням на аналітичних терезах 5,35 г препарату NH4C1 маркування "х.ч." і розчиненням в дистильованій воді до об'єму 1000 мл. Розчини меншої концентрації готують послідовними розведенням дистильованою водою.

Калібрування проводять від менших концентрацій до більших, попередньо промиваючи електрод розчином, в якому буде вимірюватись

потенціал.

За отриманими значеннями потенціалів і відповідними їм величинами концентрації йона амонію (pNH4) будують графік, що характеризує амонійну функцію електрода і використовується для обрахунку метрологічних характеристик електроду (кут нахилу, межі лінійності, межа виявлення). Дані заносять в таблицю:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| CNH4Cl, | 10-4 | 10-3 | 10-2 | 10-1 |
| pNH4 | 4,0 | 3,0 | 2,06 | 1,1 |
| Е, мВ |  |  |  |  |
| Е1, мВ |  |  |  |  |

Для вияснення селективності електроду по відношенню до іонів натрію проводять аналогічні дослідження, вводячи в кожну мірну колбу 10 см3 1М розчину NaCl.

За отриманими значеннями потенціалів (Еі) і відповідними їм величинами концентрації амонію (pNH4) будують графік, що характеризує амонійну функцію електроду в присутності йонів натрію і використовується для обрахунку межі визначення та коефіцієнту селективності електроду (р-ня 2).

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №8

**Визначення обмінної та гідролітичної кислотності грунту потенціометричним методом**

Розрізняють два види кислотності: актуальну (або активну) і потенціальну.

*Актуальна кислотність* – це кислотність ґрунтового розчину, зумовлена підвищеною концентрацією в ньому іонів гідрогену. Ця кислотність створюється карбонатною кислотою (Н2СО3), водорозчинними органічними кислотами, які виділяються при розкладанні органічної речовини. Актуальна кислотність виражається величиною рН. Реакцію ґрунтового розчину характеризують величиною рН водної витяжки.

*Потенціальна кислотність* зумовлена наявністю іонів гідрогену та алюмінію в твердій фазі грунту. Характеризує сумарну концентрацію кислот і кислотних агентів, що існують у даному грунті як у дисоційованому, так і не дисоційованому стані. Вона поділяється на обмінну та гідролітичну кислотність.

*Обмінна кислотність* грунту зумовлена обмінно-поглинутими іонами гідрогену та алюмінію, які можуть бути витіснені з грунтово-вбирного комплексу (ГВК) катіонами нейтральних солей. Обмінна кислотність виражається в міліграм-еквівалентах на 100 г. грунту і величиною рН сольової витяжки. За показниками рН сольової витяжки визначають ступінь кислотності грунту.

*Гідролітична кислотність* характеризує повну кислотність грунту, оскільки вона включає всю потенціальну та актуальну кислотність. Гідролітична кислотність виражається в міліграм-еквівалентах на 100 г. грунту. За гідролітичною кислотністю визначають норму вапна для вапнування кислих грунтів.

Для характеристики всіх грунтів визначають рН водної витяжки; для грунтів, ненасичених основами, взачають рН сольової витяжки, обмінну та

гідролітичну кислотність. Ці показники використовують для визначення потреби у вапнуванні кислих грунтів.

* + - 1. Зразок грунту

## Реагенти, обладнання та апаратура

5. 1 н розчин KCl

* + - 1. Конічні колби на 100 мл
      2. Потенціометр
      3. Електроди – скляний і хлорсрібний

1. 1 н розчин СН3СООNa
2. Буферні розчини
3. Дистильована вода

## Хід роботи

* 1. **Підготовка проби.**

Відібраний для аналізу грунт висушують на повітрі протягом декількох діб. Повітряно-сухий грунт розміщують на чистому папері, вилучають корені рослин, каміння та інші включення і перемішують з основною масою. Пересівають грунт через сито діаметром 1мм.

## Визначення кислотності грунту.

Для визначення обмінної кислотності зважують на технохімічних терезах 20 г грунту, переносять у колбу, добавляють 50 мл 1 н розчину КСl, закривають корком і збовтують протягом 5 хв. Відстоюють 10-15 хв і після осадження основної маси, відбирають порцію розчину, фільтрують через фільтрувальний папір.

Для визначення гідролітичної кислотності зважують 30 г грунту, переносять в колбу, заливають 75 мл 1 н розчину СН3СООNa, струшують 5 хв, відстоюють 10-15 хв і фільтрують.

Перед початком роботи настроюють рН-метр буферними розчинами з рН=4,01; 6,86; 9,18. Під час виконання роботи справність приладу періодично контролюють за буферним розчином з рН=6,86. Переносячи електроди з одного грунтового розчину в інший, їх споліскують дистильованою водою і витирають залишки води на електродах фільтрувальним папером.

Вимірювання повторюють щонайменше тричі, після чого проводять статистичну обробку результатів за алгоритмом, наведеним в роботі №3.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №9

**Визначення вмісту сірчистої кислоти в кондитерських виробах Реагенти, обладнання та апаратура**

1. Зразок продукту
2. Мірні колби на 250 мл
3. Конічні колби на 250 мл
4. Дистильована вода
5. 1 М розчин NaOH
6. 1 М розчин H2C2O4
7. Розчин сульфатної кислоти (1:3 об.)
8. 0,01 М розчин йоду
9. Розчин крохмалю 10.Бюретка

## Хід роботи

20 г подрібненого продукту переносять в мірну колбу місткістю 250 мл, доливають дистильованою водою до половини об'єму колби, закривають гумовою або притертою пробкою і збовтують протягом 10 хв. Потім додають дистильовану воду до позначки, перемішують і дають відстоятись до появи в суспензії прозорого шару. Отриманий розчин фільтрують в суху колбу через складчастий паперовий фільтр.

У конічну колбу місткістю 200…250 мл піпеткою вносять 50 мл фільтрату і 25 мл розчину NaOH (концентрацію розчину NaOH попередньо встановлюють титруванням з розчином оксалатної кислоти, див. лабораторну роботу №3), колбу закривають кришкою, збовтують і залишають у спокої на 15 хв. До вмісту колби за допомогою циліндра додають 10 мл розчину сульфатної кислоти (1:3 води за об'ємом), 1 мл крохмалю і титрують 0,01 М розчином йоду до появи синього забарвлення, що не зникає під час перемішування.

Контрольний дослід проводять за тих самих умов, але замість фільтрату беруть 50 мл дистильованої води.

Масову частку сірчистої кислоти, *%,* визначають за формулою:

*x*  (*V*

 *V*1 )*K*  0,32 100*V*2

*m* 1000*V*3

,

де V, V1, - об'єм 0,01 М розчину йоду, витраченого на титрування відповідно досліджуваного фільтрату та контрольної проби, мл;

К -поправковий коефіцієнт до розчину йоду;

0,32 - кількість міліграмів двооксиду сірки, яка відповідає 1 мл 0,01 М розчину йоду;

V2 - місткість мірної колби, мл;

V3 - об'єм фільтрату, взятого для титрування, мл; m - маса наважки продукту, г.

Вимірювання повторюють щонайменше тричі, після чого проводять статистичну обробку результатів за алгоритмом, наведеним в роботі №3.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №10

**Визначення вмісту нітратів у фруктах, овочах та продуктах їх перероблення іонометричним методом**

Метод полягає у вилученні нітратів розчином алюмокалієвих галунів з наступним вимірюванням концентрації нітратів з іонселективним нітратним електродом. Для іонометричного методу нижня границя масової концентрації нітратів становить 0,6 мг/см3 досліджуваного розчину.

Метод використовують для продуктів, які не містять хлоридів, і продуктів, у яких вміст хлоридів не перевищує вміст нітратів більше ніж у 50 разів.

## Реагенти, обладнання та аппаратура

1. Зразок продукту
2. Мірні колби на 100 мл
3. Конічні колби
4. Іономір
5. Водяна баня
6. Алюмокалієві галуни, «ч.д.а.»
7. 0,1 М розчин KNO3 Іонселективний нітратний електрод
8. Електрод порівняння (хлорсрібний)
9. Склянки на 100 мл 10.Ваги лабораторні

## Хід роботи

1. **Підготовка порівняльних розчинів.**

Порівняльні розчини Калій нітрату з концентраціями 10-2-10-4 моль/л готують з 0,1 М розчину KNO3 (pCNO-3=1), використовуючи для розведення 1% розчин алюмокалієвого галуна.

Для цього відбирають піпеткою 10 см³ 0,1 М розчину KNO3, вносять у мірну колбу місткістю 100 см³, доводять об’єм до 100 см³ розчином алюмокалієвих галунів, перемішують. Отримують 0,01 М розчин KNO3 (pCNO-3=2). Подальшим послідовним розведенням готують 10-3, 10-4 М розчини Калій нітрату (pCNO-3 рівне відповідно 3, 4).

## Підготовка зразків до досліджень.

Наважку масою 10,0 г досліджуваного продукту подрібнюють і поміщають у плоскодонну або конічну колбу, доливають 50 см3 1% розчину алюмокалієвих галунів закривають корком і струшують протягом 5хв., потім переносять у склянку для вимірювання.

Для рідких продуктів визначення проводять безпосередньо у продуктах без розведення, додаючи 1г алюмокалієвих галунів на 100 г продукту, потім переносять у склянку для вимірювання.

Для сушених овочів чи фруктів наважку 10,0 г поміщають у плоскодонну або конічну колбу, доливають 100 см3 1% розчину алюмокалієвих галунів, нагрівають на водяній бані протягом 5 хв., до розм’якшення продуктів, охолоджують до кімнатної температури, струшують протягом 5хв., потім переносять у склянку для вимірювання.

## Проведення вимірювань.

Використовують нітратний та хлорсрібний електроди. Перед кожним вимірюванням електроди промивають дистильованою водою, осушують фільтрувальним папером, промивають порівняльним розчином і тільки потім занурюють у досліджуваний розчин. Показ приладу зчитують тоді, коли встановиться відносно постійне значення. Вимірювання починають з порівняльних розчинів, зазначених у пункті 1 (від низьких концентрацій, промиваючи кожен раз електроди розчином вищої концентрації).

Результати вимірювань заносять до таблиці.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| C NO-3, моль/л | pC NO-3 | Е, мВ |
|  |  |  |

За отриманими даними будують калібрувальний графік. По осі абсцис відкладають значення молярної концентрації нітрат-іонів (pCNO3-) в розчинах, а по осі ординат – відповідне значення потенціалу Е у мілівольтах.

Електрод має лінійну функцію у діапазоні концентрації нітрат-іонів (pCNO3-) від одного до чотирьох з нахилом (56±3) мВ на одиницю концентрації нітрат-іонів (pCNO3-) за температури (25±5) 0С.

Якщо характеристика електрода відрізняється від заданої, електрод не придатний до роботи.

Досліджувану пробу перемішують, поміщають у склянку, занурюють у неї електроди та вимірюють потенціал електродної пари Е у мілівольтах. За отриманими значеннями потенціалу електродної пари Е у мілівольтах за калібрувальним графіком визначають масову концентрацію нітрат-іонів pCNO3, перераховують вміст нітрат-йонів у мг/кг.

Вміст нітратів в мг/кг розраховують за формулою

*,*

де 62 – молярна маса нітрат-йону, г/моль; V – об’єм екстрагуючого розчину, мл; 1000 – коефіцієнт переводу мл в л; - концентрація нітратів у витяжці, моль/л; m – маса проби; 100 – коефіцієнт перерахунку з відсотків;

– вологість проби, %; – густина води, г/мл; 106 – коефіцієнт перерахунку у мг/кг.