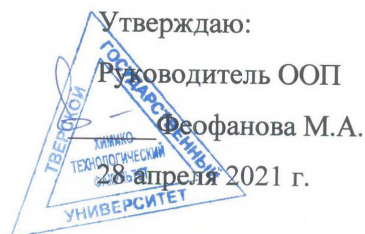


Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Смирнов Сергей Николаевич
Должность: врио ректора
Дата подписания: 16.09.2022 15:38:38
Уникальный программный ключ:
69e375c64f7e975d4e8830e7b4fcc2ad1bf35f08

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Утверждаю:
Руководитель ООП
Феофанова М.А.
28 апреля 2021 г.



Рабочая программа дисциплины (с аннотацией)

Химическая метрология

Направление подготовки

04.03.01 Химия

Направленность (профиль)

Перспективные материалы: синтез и анализ

Для студентов 4 курса очной формы обучения

Составитель: д.х.н., Алексеев В.Г. _____

Тверь, 2021

I. Аннотация

1. Цель и задачи дисциплины:

Целью освоения дисциплины является формирование у студентов системы знаний и навыков, необходимых для решения задач измерений и метрологического обеспечения при проведении анализа химического состава различных объектов, исследовании строения и свойств химических веществ, контроле процессов в химической технологии.

Задачами освоения дисциплины являются: освоение основ теоретической прикладной и законодательной метрологии,

2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Химическая метрология» входит в Элективные дисциплины 7 Части, формируемой участниками образовательных отношений Блока 1. «Дисциплины» учебного плана.

Дисциплина «Химическая метрология» углубляет знания по химической метрологии, полученные в ходе изучения общих дисциплин «Неорганическая химия», «Аналитическая химия», «Физическая химия». Дисциплина непосредственно связана с дисциплинами «Математическое моделирование химических равновесий», «Хроматографический метод анализа», «Фотометрия пламени», «Спектрофотометрия» и необходима для подготовки студента к преддипломной практике.

3. Объем дисциплины: 3 зачетные единицы, 108 академических часов, в том числе:

контактная аудиторная работа: лекции - 11 часов, лабораторные работы - 22 часа;

контактная внеаудиторная работа: контроль самостоятельной работы - 40 часов;

самостоятельная работа: 35 часов.

4. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенных с планируемыми результатами освоения образовательной программы

| Планируемые результаты освоения образовательной программы (формируемые компетенции) | Планируемые результаты обучения по дисциплине |
|--|---|
| ПК-1 Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач | ПК-1.1 Планирует отдельные стадии исследования при наличии общего плана НИР ПК-1.2 Выбирает технические средства и методы испытаний (из набора |

| | |
|--|---|
| химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации | имеющихся) для решения поставленных задач НИР ПК-1.3 Готовит объекты исследования |
| ПК-2 Способен оказывать информационную поддержку специалистам, осуществляющим научно-исследовательские работы | ПК-2.1 Проводит первичный поиск информации по заданной тематике (в т.ч., с использованием патентных баз данных) ПК-2.2 Анализирует и обобщает результаты патентного поиска по тематике проекта в выбранной области химии (химической технологии) |

5. Форма промежуточной аттестации и семестр прохождения:
зачет в 8-м семестре.

6. Язык преподавания русский.

II. Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий

| Учебная программа – наименование разделов и тем | Всего часов (час.) | Контактная работа (час.) | | | Самостоятельная работа (час.) |
|---|--------------------|--------------------------|-------------|---------------------------------|-------------------------------|
| | | Лекции | Лаб. работы | Контроль самостоятельной работы | |
| Тема 1. Научные и прикладные задачи метрологии. Основные понятия метрологии | 8 | 1 | 2 | | 5 |
| Тема 2. Развитие метрологии в России | 10 | 1 | 2 | | 7 |
| Тема 3. Принципы, методы, методики и средства измерений. | 10 | 1 | 2 | | 7 |
| Тема 4. Классификация измерений. | 10 | 1 | 2 | | 7 |

| | | | | | |
|--|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Характеристика результата измерений. | | | | | |
| Тема 5. Погрешности измерений. Классификация погрешностей. | 10 | 1 | 2 | | 7 |
| Тема 6. Система физических величин и их единиц | 10 | 1 | 2 | | 7 |
| Тема 7. Эталоны единиц системы СИ | 10 | 1 | 2 | | 7 |
| Тема 8. Планирование химического эксперимента. | 10 | 1 | 2 | | 7 |
| Тема 9. Статистическая обработка результатов химического анализа. | 10 | 1 | 2 | | 7 |
| Тема 10. Стандарты чистоты химических реактивов. Стандартные методы анализа. | 10 | 1 | 2 | | 7 |
| Тема 11. Метрологическая служба России. | 10 | 1 | 2 | | 7 |
| Итого | 108 | 11 | 22 | 40 | 35 |

III. Образовательные технологии

| Учебная программа – наименование разделов и тем | Вид занятия | Образовательные технологии |
|--|--|--|
| Тема 1. Научные и прикладные задачи метрологии. Основные понятия метрологии | Лекция, лабораторная работа в химической лаборатории | традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии |

| | | |
|--|---|---|
| <p>Тема 2. Развитие метрологии в России</p> | <p>Лекция, лабораторная работа в химической лаборатории</p> | <p>традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии</p> |
| <p>Тема 3. Принципы, методы, методики и средства измерений.</p> | <p>Лекция, лабораторная работа в химической лаборатории</p> | <p>традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии</p> |
| <p>Тема 4. Классификация измерений. Характеристика результата измерений.</p> | <p>Лекция, лабораторная работа в химической лаборатории</p> | <p>традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии</p> |
| <p>Тема 5. Погрешности измерений. Классификация погрешностей.</p> | <p>Лекция, лабораторная работа в химической лаборатории</p> | <p>традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения</p> |

| | | |
|---|--|--|
| | | здоровьесберегающие технологии |
| Тема 6. Система физических величин и их единиц | Лекция, лабораторная работа в химической лаборатории | традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии |
| Тема 7. Эталоны единиц системы СИ | Лекция, лабораторная работа в химической лаборатории | традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии |
| Тема 8. Планирование химического эксперимента. | Лекция, лабораторная работа в химической лаборатории | традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии |
| Тема 9. Статистическая обработка результатов химического анализа. | Лекция, лабораторная работа в химической лаборатории | традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) |

| | | |
|--|--|--|
| | | технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии |
| Тема 10. Стандарты чистоты химических реактивов. Стандартные методы анализа. | Лекция, лабораторная работа в химической лаборатории | традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии |
| Тема 11. Метрологическая служба России. | Лекция, лабораторная работа в химической лаборатории | традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии |

IV. Оценочные материалы для проведения текущей и промежуточной аттестации

1. Типовые контрольные задания для проверки уровня сформированности компетенции ПК-1 Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации

| Результат (индикатор) | Примерная формулировка заданий | критерии оценивания |
|-----------------------|---|---------------------|
| ПК-1.1 | Доверительная вероятность при проведении стандартного химического анализа равна... А. 90 %; Б. 95 %; В. 99 % | |

| | | |
|--------|--|----------------------------|
| ПК-1.2 | Результат измерений представляется в виде значения с погрешностью, которая характеризуется... А. Относительной погрешностью; Б. Дисперсией; В. Доверительным интервалом | 1 балл за правильный ответ |
| ПК-1.3 | Тест 1. Укажите правильный ответ. От какого из представленных ниже параметров зависит коэффициент Стьюдента? А. Среднего арифметического; Б. Стандартного отклонения; В. Числа измерений; Г. Дисперсии. Тест 2. Статистической гипотезой называют утверждение, позволяющее определить: А. Наличие грубого промаха; Б. Величину стандартного отклонения; В. Уровень доверительной вероятности; Г. Минимальное число измерений. | 1 балл за правильный ответ |

2. Типовые контрольные задания для проверки уровня сформированности компетенции ПК-2 Способен оказывать информационную поддержку специалистам, осуществляющим научно-исследовательские работы

| Результат (индикатор) | Примерная формулировка заданий | критерии оценивания |
|-----------------------|---|---|
| ПК-2.1 | Для получения Аттестата аккредитации испытательной лаборатории следует составить заявку и обратиться с ней в... | 1 балл за правильно выполненное задание |

| | | |
|---------------|---|----------------------------|
| | <p>А. Всероссийский НИИ метрологии (ВНИИМ);</p> <p>Б. Всероссийский НИИ метрологической службы (ВНИИМС);</p> <p>В. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт РФ)</p> | |
| ПК-2.2 | <p>Тест 1. Укажите правильный ответ. Единством измерений называется...</p> <p>А. система калибровки средств измерений;</p> <p>Б. сличение национальных эталонов с международными;</p> <p>В. состояние измерений, при которых их результаты выражены в узаконенных единицах величин и погрешности измерений не выходят за установленные пределы с заданной вероятностью.</p> <p>Тест 2. Укажите правильный ответ. Для поверки рабочих эталонов служат</p> <p>А. эталоны-копии;</p> <p>Б. государственные эталоны;</p> <p>В. эталоны сравнения.</p> | 1 балл за правильный ответ |

V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

1) Рекомендуемая литература

а) Основная литература:

1. Крылова, Г.Д. Основы стандартизации, сертификации, метрологии : учебник / Г.Д. Крылова. - 3-е изд., перераб. и доп. - Москва : Юнити-Дана, 2015. - 671 с. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-238-01295-7 ; То же [Электронный ресурс]: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=114433>

2. Егоров Ю.Н. Метрология и технические измерения [Электронный ресурс] : сборник тестовых заданий по разделу дисциплины «Метрология, стандартизация и сертификация» / Ю.Н. Егоров. — Электрон. текстовые данные. — М. : Московский государственный строительный университет, ЭБС АСВ, 2012. — 104 с. — 978-5-7264-0572-8. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/16371.html>

б) Дополнительная литература:

- 1) Радкевич Я.М. Метрология, стандартизация и сертификация [Электронный ресурс] : учебное пособие / Я.М. Радкевич, А.Г. Схиртладзе, Б.И. Лактионов. — Электрон. текстовые данные. — Саратов: Вузовское образование, 2012. — 790 с. — 2227-8397. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/34757.html>
- 2) Метрология, стандартизация, сертификация: Учебное пособие / А.И. Аристов, В.М. Приходько, И.Д. Сергеев, Д.С. Фатюхин. - М.: ИНФРА-М, 2012. - 256 с.: 60x90 1/16 + CD-ROM. - (Высшее образование). (переплет, cd rom) ISBN 978-5-16-004750-8. Электронный ресурс. – Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/239847>
- 3) Метрология, стандартизация и сертификация: нормирование точности: Учебник / С.А. Любомудров, А.А. Смирнов, С.Б. Тарасов. - М.: НИЦ Инфра-М, 2012. - 206 с.: 60x90 1/16. - (Высшее образование: Бакалавриат). (переплет) ISBN 978-5-16-005246-5 Электронный ресурс. – Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/278949>
- 4) Герасимова Е. Б. Метрология, стандартизация и сертификация : Учебное пособие. - Москва ; Москва : Издательство "ФОРУМ" : ООО "Научно-издательский центр ИНФРА-М", 2018. - 224 с. – Электронный ресурс. – Режим доступа: <http://znanium.com/go.php?id=922730>
- 5) Атрошенко Ю. К. Метрология, стандартизация и сертификация. Сборник лабораторных и практических работ : учебное пособие для прикладного бакалавриата / Атрошенко Ю. К., Кравченко Е. В. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 176 с. Электронный ресурс. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/18C32525-494B-4B6A-94C4-3B1E93B5A3EA/metrologiya-standartizaciya-i-sertifikaciya-sbornik-laboratornyh-i-prakticheskikh-rabot>
- 6) Метрология. Теория измерений : учебник и практикум для академического бакалавриата / Мещеряков В. А., Бадеева Е. А., Шалобаев Е. В. ; под общ. ред. Т. И. Мурашкиной — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 155 с Электронный ресурс. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/F0F12356-3F90-4508-A4B9-CD43FFF799F9/metrologiya-teoriya-izmereniy>
- 7) Степанова Е. А. Метрология и измерительная техника: основы обработки результатов измерений : учебное пособие для вузов / Степанова Е. А., Скулкина Н. А., Волегов А. С. ; под общ. ред. Е. А. Степановой — М. :

Издательство Юрайт, 2018. — 95 с. - Электронный ресурс. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/90804379-5080-4A04-83DB-FE523B616B2A/metrologiya-i-izmeritelnaya-tehnika-osnovy-obrabotki-rezultatov-izmereniy>

2) Программное обеспечение

а) Лицензионное программное обеспечение:

- Microsoft Office профессиональный плюс 2013
- Microsoft Windows 10 Enterprise
- HyperChem

б) Свободно распространяемое программное обеспечение

- Google Chrome

3) Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

- ЭБС «ZNANIUM.COM» www.znanium.com;
- ЭБС «Университетская библиотека онлайн» <https://biblioclub.ru/>;
- ЭБС «Лань» <http://e.lanbook.com>

4) Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. Виртуальная образовательная среда ТвГУ (<http://moodle.tversu.ru>)
2. Научная библиотека ТвГУ (<http://library.tversu.ru>)
3. Химический портал ChemPort.Ru <http://www.chemport.ru>
4. Электронная библиотека учебных материалов по химии на портале Chemnet <http://www.chem.msu.su/rus/elibrary>
5. Российский химико-аналитический портал <http://www.anchem.ru/>
6. Сайт о химии <http://xumuk.ru/>
7. Сайт Chemworld.Narod.Ru -Мир химии <http://chemworld.narod.ru>

VI. Методические материалы для обучающихся по освоению дисциплины

Задания для контроля самостоятельной работы студентов

Вопросы

1. Какими причинами вызываются систематические и случайные ошибки анализа, грубые ошибки?

2. Как вычислить стандартное отклонение среднего результата?
3. Что характеризует коэффициент Стьюдента? От каких факторов зависит величина коэффициента?
4. Как используется доверительный интервал для обнаружения систематической ошибки метода?
5. Как с помощью критерия t устанавливают число параллельных измерений, необходимое для получения среднего результата с заданной точностью?
6. Какие методы обнаружения грубых ошибок (промахов) используются в математической статистике?
7. Как используется доверительный интервал для обнаружения систематической погрешности?
8. Приведите 5—7 примеров аналитических сигналов, измерение которых лежит в основе методов химического анализа.
9. Какими способами можно проверить правильность анализа?
10. Перечислите известные вам источники систематических погрешностей в гравиметрическом и титриметрическом методах.
11. Чем определяется способ отбора и размер пробы?
12. Приведите примеры способов отбора пробы в потоке жидкости и газа.
13. Каковы особенности отбора пробы твердых веществ?
14. Укажите источники погрешностей при отборе пробы анализируемого вещества.
15. Каким образом можно учесть содержание воды в анализируемой пробе?
16. Какие факторы определяют способ переведения анализируемой пробы в раствор?
17. Какими свойствами должен обладать растворитель, используемый для растворения анализируемой пробы?
18. Приведите примеры щелочных, кислых и окислительных плавней.
19. Какую роль играют химически активные добавки к растворителям и плавням? Приведите примеры.

Задачи

1. В серебряной монете при анализе параллельных проб получили следующее содержание серебра (%): 90,04; 90,12; 89,92; 89,94; 90,08; 90,02. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $\alpha = 0,95$).
2. При определении сурьмы в сплаве объемным методом получили следующие данные (%): 11,95; 12,03; 1,98; 12,04. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $\alpha = 0,95$).

3. При фотометрическом определении меди в растворе получили следующие результаты (г/л): $5,1 \cdot 10^{-3}$; $5,5 \cdot 10^{-3}$; $5,4 \cdot 10^{-3}$; $5,8 \cdot 10^{-3}$; $5,2 \cdot 10^{-3}$. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $\alpha = 0,95$).
4. При фотометрическом определении висмута получены следующие значения концентраций (моль/л): $8,35 \cdot 10^{-5}$; $8,00 \cdot 10^{-5}$; $8,50 \cdot 10^{-5}$; $8,45 \cdot 10^{-5}$; $8,05 \cdot 10^{-5}$; $7,90 \cdot 10^{-5}$; $8,17 \cdot 10^{-5}$. Вычислить стандартное отклонение и доверительный интервал среднего значения (для $\alpha = 0,95$).
5. При определении содержания марганца в почве получили следующие результаты (%): $5,3 \cdot 10^{-2}$; $5,9 \cdot 10^{-2}$; $7,3 \cdot 10^{-2}$; $12,0 \cdot 10^{-2}$; $6,9 \cdot 10^{-2}$; $4,3 \cdot 10^{-2}$; $3,8 \cdot 10^{-2}$; $6,3 \cdot 10^{-2}$; $10,0 \cdot 10^{-2}$; $4,8 \cdot 10^{-2}$. Вычислить стандартное отклонение и доверительный интервал среднего значения (для $\alpha = 0,95$).
6. При определении молярной концентрации эквивалента перманганата калия тремя студентами получены следующие результаты (моль/л): 1) 0,1013; 0,1012; 0,1012; 0,1014; 2) 0,1015; 0,1012; 0,1012; 0,1013; 3) 0,1013; 0,1015; 0,1015; 0,1013. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $\alpha = 0,95$).
7. При анализе почв на содержание цинка в пяти пробах одного образца (2 анализа для каждой пробы) получены следующие результаты (%): 1) $8,5 \cdot 10^{-3}$; $9,2 \cdot 10^{-3}$; 2) $10,4 \cdot 10^{-3}$; $10,9 \cdot 10^{-3}$; 3) $7,2 \cdot 10^{-3}$; $7,3 \cdot 10^{-3}$; 4) $9,4 \cdot 10^{-3}$; $8,9 \cdot 10^{-3}$; 5) $7,3 \cdot 10^{-3}$; $6,7 \cdot 10^{-3}$. Вычислить стандартное отклонение в определении содержания цинка (для $\alpha = 0,95$).
8. Содержание марганца в четырех образцах ферромарганца по результатам анализов составляет (%): 1) 21,34; 21,32; 21,31; 21,35; 2) 34,45; 34,41; 34,42; 34,43; 3) 50,17; 50,14; 50,13; 50,16; 4) 65,57; 65,56; 65,59; 65,50. Вычислить стандартное отклонение в определении содержания марганца.
9. При анализе апатита получили следующие данные о содержании в нем P_2O_5 (%): 35,11; 35,14; 35,18; 35,21; 35,42. Установить, является ли последний результат грубой ошибкой.
10. При определении сульфат-иона гравиметрическим методом были получены следующие данные о содержании SO_4^{2-} (%): 15,51; 15,45; 15,48; 15,58; 16,21. Определить, является ли последний результат грубой ошибкой.
11. При исследовании раствора получили следующие значения pH: 5,48; 5,45; 5,30; 5,50; 5,55. Определить, является ли значение pH 5,30 грубой ошибкой.
12. Имеется ли систематическая ошибка в определении платины новым методом, если при анализе стандартного образца платиновой руды, содержащего 85,97% Pt, были получены следующие результаты Pt (%): 85,97; 85,71; 85,84; 85,79?
13. При определении цинка методом амперометрического титрования два студента при титровании одной пробы получили следующие значения массы Zn (мг): 1) 15,10; 15,05; 14,97; 2) 14,00; 13,50; 13,00 при истинном

значении 15,00 мг цинка. Имеется ли систематическая ошибка в полученных результатах?

14. При контрольном определении хрома по методу трех эталонов в стандартном образце стали, содержащем 15,10% Cr, на двух фотопластинках получили следующее содержание Cr, (%): 1) 13,50; 14,00; 14,50; 2) 17,00; 16,00; 18,20. Установить, имеется ли систематическая ошибка в определении содержания хрома.

15. Содержание активного хлора в хлорной извести составляет (%): 37,11; 37,18; 37,23; 37,15. Значение средней генеральной совокупности ($n = 50$) 37,02. Установить, существует ли значимое различие между выборочной средней и средней генеральной совокупностями.

16. При определении содержания сульфида сурьмы в различных образцах сурьмяного блеска получили следующие результаты (%): 1) 54,28; 54,52; 54,41; 54,35; 2) 67,59; 67,46; 67,66; 67,45; 3) 84,14; 83,93; 84,11; 83,98. Вычислить квадратичную ошибку отдельного измерения и установить, как зависит коэффициент вариации от содержания определяемого компонента.

17. Содержание молибдена в почве по результатам трех параллельных определений составляет (%): $6,8 \cdot 10^{-4}$; $7,0 \cdot 10^{-4}$; $7,2 \cdot 10^{-4}$. Какова точность метода и оправдано ли применение этого способа анализа для достижения относительной ошибки 3%?

18. Содержание Fe_2O_3 в руде определяли двумя методами: перманганатометрии и комплексонометрии. Получили результаты (%): 1) 60,12; 61,00; 61,25; 2) 58,75; 58,90; 59,50. Значимо ли различаются точность этих методов и среднеарифметические величины результатов анализа?

Вопросы к зачету по дисциплине

1. Понятие о метрологии как науке. Предмет изучения, роль в общей системе точных наук, в технике, технологии. Краткая история развития метрологии в России.
2. Основные термины и понятия метрологии.
3. Метрологические характеристики химического анализа: термины и понятия.
4. Статистическая обработка результатов химического анализа: исключение грубых промахов, определение доверительного интервала.
5. Правовые основы метрологической службы. Стандартизация. Основные нормативные документы.
6. Стандартизация в химическом анализе. Стандартные образцы.
7. Сертификация и аккредитация аналитических лабораторий.

Требования к рейтинг-контролю

Максимальная сумма рейтинговых баллов по результатам текущей работы и промежуточных этапов оценки знаний студентов (рубежный контроль) составляет 100 баллов.

1 контрольная точка: Темы № 1 – 5

Текущая работа студента – 15 баллов

Представление отчетов о самостоятельном изучении тем в указанных формах – 15 баллов.

Итоговый контроль по модулю: письменная контрольная работа – 20 баллов.

Всего – 50 баллов

2 контрольная точка: Темы № 6 - 11

Текущая работа студента – 15 баллов

Представление отчетов о самостоятельном изучении тем в указанных формах – 15 баллов.

Итоговый контроль по модулю: письменная контрольная работа – 20 баллов.

Всего – 50 баллов

Лабораторные работы

Лабораторная работа 1. Построение градуировочного графика и расчет его метрологических характеристик

Цель работы: Овладеть навыками работы с градуировочными графиками.

Задачи: Построить градуировочный график для потенциометрического определения рН. Рассчитать метрологические характеристики полученного графика, оценить точность анализа с его использованием.

Приборы и материалы: рН-метр любой марки, стеклянный электрод для измерения рН, электрод сравнения, магнитная мешалка набор стандартных буферных растворов.

В основе потенциометрических измерений лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона. Для измерения рН наиболее широко используется стеклянный электрод, потенциал которого

$$E = \text{const} + 0.059 \lg a_{\text{H}^+}.$$

В слагаемое const входит большое число характеристик, которые со временем меняются в результате таких процессов, как гидратация, дегидратация, протравливание, загрязнение, поэтому необходима регулярная градуировка электрода по стандартным буферным смесям.

| № | Состав смеси | рН (25°C) |
|---|--------------|-----------|
|---|--------------|-----------|

| | | |
|---|---|--------|
| 1 | тетраоксалат калия 0.01М | 1,680 |
| 2 | гидротартрат калия (насыщенный) | 3,557 |
| 3 | гидротартрат калия 0,05М | 3,776 |
| 4 | гидрофталат калия 0,05М | 4,004 |
| 5 | дигидрофосфат калия + гидрофосфат натрия 0,025М | 6,863 |
| 6 | тетраборат натрия 0,01М | 9,183 |
| 7 | гидрокарбонат натрия + карбонат натрия 0,025М | 10,014 |
| 8 | гидроксид кальция (насыщенный) | 12,050 |

В зависимости от требуемой точности, градуировка может производиться по различному количеству растворов, но хотя бы изредка необходимо производить полную градуировку по 6 растворам, поставляемым промышленностью в виде набора - растворы №№ 1,2,4,5,6,8. Современные рН-метры могут калиброваться по двум растворам непосредственно на шкалу рН, однако для особо точных измерений можно использовать градуировочный график зависимости ЭДС (рН). Основными метрологическими характеристиками, описывающими точность таких измерений, являются: коэффициенты регрессии (1,2), дисперсия оценки (3), дисперсии коэффициентов регрессии (4,5), коэффициент корреляции (6), доверительный интервал линии регрессии (7).

$$a = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (1)$$

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (2)$$

$$s_0^2 = \sum (y_i - Y_i)^2 / (n - 2) \quad (3)$$

$$s_a = \left\{ s_0^2 \sum x_i^2 / [n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] \right\}^{1/2} \quad (4)$$

$$s_b = \left\{ s_0^2 n / [n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] \right\}^{1/2} \quad (5)$$

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\left\{ [n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] [n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2] \right\}^{1/2}} \quad (6)$$

$$\Delta Y_0 = t_{p,f} s_0 \left[\frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum (x_0 - \bar{x})^2} \right]^{1/2} \quad (7)$$

Большинство этих характеристик может быть рассчитано при выполнении обработки данных программой Origin, однако, можно выполнить расчеты вручную по приведенным выше формулам.

Выполнение работы:

Включить рН-метр в сеть и прогреть его. Приготовить 6 стаканов со стандартными буферными растворами. Подготовить рН метр к измерению ЭДС. Измерить ЭДС системы стеклянный электрод - электрод сравнения во всех стандартных растворах. Построить градуировочный график и рассчитать его метрологические характеристики по формулам 1 – 7 и сравнить их с полученными при помощи пакета Origin.

Лабораторная работа 2. Калибровка мерной посуды

Мерная посуда (мерные колбы, пипетки и бюретки) для выполнения аналитических и препаративных работ должна быть проверена (калибрована). Эта проверка проводится путем определения массы чистой воды, заполняющей указанный на посуде объем, или воды, вылитой из нее (при определенной температуре). По массе воды и устанавливают вместимость мерной посуды.

Ниже приведены пределы погрешностей, допустимые для стеклянной посуды первого класса (ГОСТ 1770—74):

Пипетки

| | | | | | | | |
|-----------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| Вместимость, мл | До 2 | 5 | 10 | 25 | 50 | 100 | 200 |
| Отклонения, мл | $\pm 0,005$ | $\pm 0,01$ | $\pm 0,02$ | $\pm 0,04$ | $\pm 0,05$ | $\pm 0,08$ | $\pm 0,1$ |

Бюретки

| | | | | | |
|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Вместимость, мл | 5 | 10 | 25 | 50 | 100 |
| Отклонения, мл | $\pm 0,01$ | $\pm 0,02$ | $\pm 0,05$ | $\pm 0,05$ | $\pm 0,10$ |

Мерные колбы

| | | | | | | | |
|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Вместимость, мл | 25 | 50 | 100 | 200 | 500 | 1000 | 2000 |
| Отклонения, мл | $\pm 0,03$ | $\pm 0,05$ | $\pm 0,10$ | $\pm 0,10$ | $\pm 0,15$ | $\pm 0,30$ | $\pm 0,50$ |

Для посуды второго класса допустимые пределы погрешностей увеличены вдвое. Проверка вместимости мерной посуды осложняется тем, что объем стеклянной посуды, а также плотность воды изменяются с изменением температуры. Кроме того, взвешивание приходится проводить не в пустоте, а в воздухе. Для приведения объема воды к объему, занимаемому ею при 20 °С, пользуются данными табл. 1. В таблице учтены поправки на тепловое расширение воды и стекла посуды, а также на различие плотностей воды и равновесия при взвешивании на воздухе латунным разновесом (средняя плотность латуни 8,4 г/см³). Температура 20 °С принята за стандартную температуру в большинстве стран. Поэтому все объемы и массы путем расчета приводят к этой температуре. В таблице приведена для температуры от 10 до 30 °С масса воды в граммах, которая при 20 °С занимает в

стеклянной посуде объем точно 1000 мл. Дистиллированную воду для проверки калибровки посуды выдерживают не менее 1 ч вместе с посудой в комнате, где будут проводить взвешивание, для того чтобы вода и посуда приняли температуру окружающего воздуха. Если атмосферное давление не совпадает с табличными данными, а имеет какое-либо промежуточное значение, то берут наиболее близкое его значение. Ошибка в измерении температуры на 1 °С приводит к ошибке в определении вместимости сосуда примерно на 0,02%.

Калибровка пипеток

Правильное и всегда одинаковое измерение объема пипеткой зависит от способа выливания из нее жидкости. Как при проверке пипетки, так и в процессе работы необходимо всегда применять один и тот же способ выливания жидкости из нее. Для проверки вместимости пипетки набирают в нее воду до метки и сливают ее указанным способом во взвешенный бюкс с крышкой, закрывают бюкс и взвешивают его с точностью до 0,001 г. Температуру воды принимают равной температуре воздуха. Проводят не менее трех взвешиваний и находят среднее. По таблице находят массу, которую должна иметь вода в указанном на пипетке объеме (номинальном) при данной температуре и атмосферном давлении. Разность между табличной и фактической массой воды указывает, насколько фактическая вместимость пипетки отклоняется от номинальной.

Приведение объема воды к объему, занимаемому ею при 20 °С при указанном давлении

| Температура, °С | Масса воды (в г), занимающей при 20 °С в стеклянной посуде объем 1000 мл | | | |
|-----------------|--|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | Давление 1011 гПа (760 мм рт. ст.) | Давление 984 гПа (740 мм рт. ст.) | Давление 967 гПа (720 мм рт. ст.) | Давление 933 гПа (700 мм рт. ст.) |
| 10 | 998,39 | 998,42 | 998,45 | 998,48 |
| 11 | 998,31 | 998,34 | 998,37 | 998,40 |
| 12 | 998,23 | 998,26 | 998,29 | 998,32 |
| 13 | 998,14 | 998,17 | 998,20 | 998,23 |
| 14 | 998,04 | 998,07 | 998,10 | 998,12 |
| 15 | 997,93 | 997,96 | 997,99 | 998,02 |
| 16 | 997,80 | 997,83 | 997,86 | 997,88 |
| 17 | 997,65 | 997,68 | 997,71 | 997,73 |
| 18 | 997,51 | 997,54 | 997,57 | 997,59 |
| 19 | 997,34 | 997,37 | 997,40 | 997,42 |
| 20 | 997,18 | 997,21 | 997,24 | 997,26 |
| 21 | 997,00 | 997,03 | 997,00 | 997,08 |
| 22 | 996,80 | 996,83 | 996,85 | 996,86 |

| | | | | |
|----|--------|--------|--------|--------|
| 23 | 996,61 | 996,64 | 996,67 | 996,69 |
| 24 | 996,39 | 996,42 | 996,45 | 996,47 |
| 25 | 996,18 | 996,21 | 996,23 | 996,26 |
| 26 | 995,94 | 995,97 | 996,99 | 996,02 |
| 27 | 995,70 | 995,73 | 995,75 | 995,78 |
| 28 | 995,45 | 995,48 | 995,50 | 996,53 |
| 29 | 995,19 | 995,22 | 996,24 | 995,27 |
| 30 | 994,92 | 994,95 | 994,97 | 995,00 |

Пример. Номинальная вместимость пипетки 26,0 мл. Температура воздуха и воды 23 °С, атмосферное давление 989 гПа (742 мм рт. ст.). Средняя масса наполнившей пипетку воды оказалась равной 24,884 г, а по таблице масса воды должна составлять $996,64 \cdot 25/1000 = 24,916$ г. Разность в массе составляет $24,916 - 24,884 = 0,032$ г. Фактический объем проверяемой пипетки меньше номинального на 0,032 мл, т. е. он равен $25,00 - 0,032 = 24,968$ мл. Вычисление можно сделать и иначе, а именно поделить найденную массу воды в объеме пипетки (24,884 г) на массу воды, отвечающей вместимости в 1 мл при данных условиях. Эта масса составляет 0,001 от табличного значения 996,64, т. е. равна 0,99664. Объем пипетки будет $24,884 : 0,99664 = 24,968$ мл. Эту величину и следует учитывать в расчетах при пользовании данной пипеткой (округление 24,97 мл).

Лабораторная работа 3. Калибровка спектрофотометра

Реактивы: стандартный раствор для калибровки спектрофотометра – 0,0400 г/л K_2CrO_4 в 0,05 М водном растворе КОН.

Оборудование: спектрофотометр СФ-26, кварцевые кюветы с толщиной слоя 1 см – 2 шт.

СФ-26 – однолучевой спектрофотометр, предназначенный для получения спектров в диапазоне от 186 до 1100 нм. Прибор имеет два источника излучения и два фотоэлемента. Для работы в ультрафиолетовом диапазоне (186 – 350 нм) используется дейтериевая лампа и сурьмяно-цезиевый фотоэлемент. Для работы в видимом диапазоне (340 – 1100 нм) используется галогенная лампа и кислородно-цезиевый фотоэлемент.

Включение прибора

Установите переключателями лампу и фотоэлемент, необходимые для работы. Обозначения на панелях прибора: «Д» – дейтериевая лампа, «Н» – галогенная лампа, «Ф» – сурьмяно-цезиевый фотоэлемент, «К» – кислородно-цезиевый. Закройте фотоэлемент, поставив ручку в положение «ЗАКР». Включите прибор в сеть, желательно через стабилизатор

напряжения. Включите тумблер «СЕТЬ». Должны загореться сигнальная лампа «СЕТЬ» и сигнальная лампа источника излучения – «Д» или «Н». Выждите около 1 часа для прогрева прибора. Установите ручку «КОМПЕНСАЦИЯ» на «0». Установите нужное значение длины волны. Установите переключатель «ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ» в положение «1». Установите на пути светового потока кювету с водой. Установите переключатель «ОТСЧЕТ» в положение « $\times 1$ ». Ручкой «НУЛЬ» установите стрелку прибора на 0 % пропускания. Откройте фотоэлемент ручкой «ОТКР». Ручкой «ЩЕЛЬ» установите стрелку на 100 % пропускания. Закройте фотоэлемент ручкой «ЗАКР». Установите на пути светового потока кювету с исследуемым раствором. Откройте фотоэлемент ручкой «ОТКР». Запишите показания прибора.

Проверка работы прибора

Работу спектрофотометра обычно проверяют по щелочному раствору K_2CrO_4 , содержащему 0,0400 г/л K_2CrO_4 в 0,05 М растворе КОН. Для проверки работы прибора запишите спектр этого раствора в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см. Значения пропускания T и оптической плотности A , соответствующие нормальной работе прибора приведены в таблице.

| λ , нм | T , % | A |
|----------------|---------|-------|
| 220 | 35,8 | 0,446 |
| 230 | 67,4 | 0,171 |
| 240 | 50,7 | 0,295 |
| 250 | 31,9 | 0,496 |
| 260 | 23,3 | 0,633 |
| 275 | 17,5 | 0,757 |
| 290 | 37,3 | 0,428 |
| 300 | 70,9 | 0,149 |
| 315 | 90,0 | 0,046 |
| 330 | 71,0 | 0,149 |
| 340 | 48,3 | 0,316 |
| 350 | 27,6 | 0,559 |
| 360 | 14,8 | 0,830 |
| 370 | 10,3 | 0,987 |
| 375 | 10,2 | 0,991 |
| 390 | 20,2 | 0,695 |
| 400 | 40,2 | 0,396 |
| 420 | 75,1 | 0,124 |
| 440 | 88,2 | 0,054 |
| 460 | 96,0 | 0,018 |

| | | |
|-----|-------|-------|
| 480 | 99,1 | 0,004 |
| 500 | 100,0 | 0,000 |

Практическое задание 1.

По данным таблицы постройте график, проведите его линеаризацию и статистическую обработку параметров регрессии.

| X | Y |
|-----|------|
| 2 | 0.48 |
| 2.5 | 0.56 |
| 3 | 0.64 |
| 3.5 | 0.69 |
| 4 | 0.76 |
| 4.5 | 0.83 |

VII. Материально-техническое обеспечение

1. Пламенный фотометр
2. Дозаторы, микрошприцы
3. Компьютерное ПО для обработки результатов анализа.
4. Химическая посуда и реактивы

VIII. Сведения об обновлении рабочей программы дисциплины

| №п.п | Обновленный раздел рабочей программы дисциплины | Описание внесенных изменений | Реквизиты документа, утвердившего изменения |
|------|--|--|--|
| 1. | Раздел I Аннотация. | Измены часы лекций и практических занятий согласно учебному плану на 2021-2022 уч. год | Протокол №11 от 28.04.21г. заседания ученого совета химико-технологического факультета |
| 2. | Раздел V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины | Дополнен список основной и дополнительной литературы | Протокол №11 от 28.04.21г. заседания ученого совета химико-технологического факультета |