**Время для изучения темы до 30.05.2020**

**Вопросы по выполнения задания – наставнику** Андрею Валерьевичу по ссылке <https://vk.com/id182241914>

При выполнении методик следует последовательно выполнять ряд действий для ее реализации:

1. Полностью прочитать методику и выделить необходимые для анализа реактивы, химическую посуду и приборы.

2. Провести расчеты по приготовлению рабочих растворов.

3. Провести расчет по конечным продуктам реакции (если необходимо, в некоторых методиках расчеты можно выполнять в пункте 7).

4. Приготовить рабочие растворы для анализа.

5. Провести химические реакции (смешивание рабочих растворов и т.д.) согласно методике.

6. Провести анализ на приборах и записать результаты.

7. Провести расчёты по приведенным в методике формулам.

8. Оформить записи.

Для примера приведена методика: ф**отометрический метод определения марганца ГОСТ 4974-2014 Вода питьевая. Определение содержания марганца фотометрическим методом (метод стандартов)**

**Сущность метода**

Метод определения марганца основан на окислении соединений марганца до перманганат - иона.

Функциональная зависимость между численным значением, физико-химическими свойствами системы и содержанием анализируемого вещества может быть выражена формулой (закон Бугера-Ламберта- Бера). Метод стандартов применяется в единичных определениях, когда имеется прямо пропорциональная зависимость между измеряемой величиной и кон­центрацией.

A =ЕCL

А- оптическая плотность

С- молярная концентрация эквивалента моль/дм3

Е – молярный коэффициент поглощения

L- толщина кюветы

К=Е\*L – константа при заданных условиях

**Средства измерений вспомогательное оборудование, реактивы, материалы**

- спектрофотометр

- набор кювет

- весы лабораторные, погрешность 0,001г

- пипетки градуированные 1,00 2,00 5,00 10,00 см3

- колбы мерные, объем 50,00; 100,00 см3

- цилиндры мерные 10,00 25,00 50,00 100,00 см3

- колбы конические термостойкие, объем 100,00 см3

- палочки стеклянные

- серебро азотнокислое, 1% раствор

- кислота ортофосфорная, 20% раствор

- калий (натрий) надсернокислый (персульфат), чда

- электроплитка

- кислота азотная концентрированная, хч

- часы песочные 5 мин

**1. Приготовление стандартного раствора марганца (II) 10 мг/дм3**

В коническую колбу объемом 100,00 см3 помещают 5,00 см3 раствора марганца с концентрацией 100,00 мг/дм3. Добавляют 10,00 см3 20% ортофосфорной кислоты, 10,00 см3 1% раствора нитрата серебра и 0,3 г персульфата калия или натрия. Содержимое колбы разбавляют дистиллированной водой примерно до 40,00 см3, доводят до кипения. Кипятят в течение 5 минут. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 50,00 см3 и доводят до метки.

**2. Приготовление холостой пробы.**

Пробу готовят аналогично стандартной, без добавления раствора марганца (II)

**3. Выбор светофильтра**

Приготовленный стандартный раствор с концентрацией 10,00 мг/дм3 фотометрируют относительно холостой пробы, при длинах волн от 400 нм до 610 нм поочередно с шагом 30 нм. Записывая результаты измерения в виде таблицы. Для дальнейшей работы выбирают оптимальную длину волны.

Измерения проводят в соответствии с руководством по эксплуатации прибора при выбранных длине волны и толщине кюветы 10 -50 мм в зависимости от интенсивности окраски.

**4. Порядок проведения измерений стандартного раствора с концентрацией 10,00 мг/дм3 (А ст)**

Замерить оптическую плотность относительно раствора холостой пробы.

Замеры раствора проводят 2 раза при выбранной длине волны в выбранной кювете.

**Порядок проведения измерений анализируемой пробы воды (Ах)**

Анализируют две аликвотные порции.

В две конические термостойкие колбы на 100,00 см3 вносят по 20,00 см3 пробы. В каждую колбу добавляют 10,00 см3 раствора ортофосфорной кислоты, 10,00 см3 азотнокислого серебра и по 0,3 г персульфата калия (натрия). Доводят до кипения и кипятят в течение 5 минут.

Растворы охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 50,00 см3, доводят до метки, перемешивают.

Проводят измерение оптической плотности при выбранных условиях 2 раза из каждой колбы.

**Обработка результатов измерения**

Сх определяют по закону Бугера-Ламберта -Бера

Массовую концентрацию марганца в пробе анализируемой воды ХMn, рассчитывают по формуле

Где Сх–значение массовой концентрации марганца в пробе анализируемой воды

f -коэффициент разбавления пробы анализируемой воды при отборе аликвот.

**Приемлемость результатов измерений**

За результат измерений массовой концентрации марганца принимают среднеарифметическое значение x, мг/дм3, результатов двух параллельных определений 1 и 2 при выполнении условия

200/ 1+2/

Где r- значение предела повторяемости, %

Таблица 1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Диапазон измерений массовой концентрации марганца мг/дм3 | Предел повторяемости ( относительное значение допускаемого расхождения между жвумя результатами измерений, полученных в условиях повторяемости при Р= 0,95) r,% | Предел воспроизводимости ( относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости при Р=0,95) R% | Показатель точности (границы\* относительной погрешности при вероятности Р=0,95) ±δ,% |
| От 0,05 до 5,00 включ | 22 | 35 | 25 |

**Оформление результатов измерений**

Результат измерения представить в виде

± ∆, мг/дм3 при доверительной вероятности Р=0,95

- средняя концентрация марганца в контрольной пробе

Δ= 0,01\*δ \* (δ из таблицы 1).

Как выполнять:

Первый этап – прочтение методики и подготовка рабочего места с настройкой оборудования. В нашем случае прибор спектрофотометр УФ 1200 и лабораторные весы, из химической посуды необходимо подготовить:

-пипетки градуированные 1,00 2,00 5,00 10,00 см3

-колбы мерные, объем 50,00; 100,00 см3

-цилиндры мерные 10,00 25,00 50,00 100,00 см3

-колбы конические термостойкие, объем 100,00 см3

-палочки стеклянные

Второй этап и третий этап полностью прописан в методике, поэтому расчеты для приготовления растворы не нужны.

Четвертый и пятый этап прописан в методике: в коническую колбу объемом 100,00 см3 помещают 5,00 см3 раствора марганца с концентрацией 100,00 мг/дм3. Добавляют 10,00 см3 20% ортофосфорной кислоты, 10,00 см3 1% раствора нитрата серебра и 0,3 г персульфата калия или натрия. Содержимое колбы разбавляют дистиллированной водой примерно до 40,00 см3, доводят до кипения. Кипятят в течение 5 минут. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 50,00 см3 и доводят до метки.

В две конические термостойкие колбы на 100,00 см3 вносят по 20,00 см3 пробы. В каждую колбу добавляют 10,00 см3 раствора ортофосфорной кислоты, 10,00 см3 азотнокислого серебра и по 0,3 г персульфата калия (натрия). Доводят до кипения и кипятят в течение 5 минут.

Растворы охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 50,00 см3, доводят до метки, перемешивают.

Проводят измерение оптической плотности при выбранных условиях 2 раза из каждой колбы.

Шестой этап

Приготовленный стандартный раствор с концентрацией 10,00 мг/дм3 фотометрируют относительно холостой пробы, при длинах волн от 400 нм до 610 нм поочередно с шагом 30 нм. Записывая результаты измерения в виде таблицы. Для дальнейшей работы выбирают оптимальную длину волны.

Измерения проводят в соответствии с руководством по эксплуатации прибора при выбранных длине волны и толщине кюветы 10 -50 мм в зависимости от интенсивности окраски.

Замерить оптическую плотность относительно раствора холостой пробы. Далее замерить анализируемый образец.

Замеры раствора проводят 2 раза при выбранной длине волны в выбранной кювете.

Седьмой этап

Расчет постоянной Е для стандартного и анализруемого вычисляется по формуле:

A =ЕCL

А- оптическая плотность

С- молярная концентрация эквивалента моль/дм3

Е – молярный коэффициент поглощения

L- толщина кюветы

К=Е\*L – константа при заданных условиях

Концентрацию анализируемого образца и стандартного определяют по закону Бугера-Ламберта –Бера.

Массовую концентрацию марганца в пробе анализируемой воды ХMn, рассчитывают по формуле

Где Сх–значение массовой концентрации марганца в пробе анализируемой воды

f -коэффициент разбавления пробы анализируемой воды при отборе аликвот.

Восьмой этап

За результат измерений массовой концентрации марганца принимают среднеарифметическое значение x, мг/дм3, результатов двух параллельных определений 1 и 2 при выполнении условия

200/ 1+2/

Где r- значение предела повторяемости, %

Таблица 1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Диапазон измерений массовой концентрации марганца мг/дм3 | Предел повторяемости ( относительное значение допускаемого расхождения между жвумя результатами измерений, полученных в условиях повторяемости при Р= 0,95) r,% | Предел воспроизводимости ( относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости при Р=0,95) R% | Показатель точности (границы\* относительной погрешности при вероятности Р=0,95) ±δ,% |
| От 0,05 до 5,00 включ | 22 | 35 | 25 |

Результат измерения представить в виде

± ∆, мг/дм3 при доверительной вероятности Р=0,95

- средняя концентрация марганца в контрольной пробе

Δ= 0,01\*δ \* (δ из таблицы 1).

Задание

Провести разбор методики по примеру представленному выше: **Содержание свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод титриметрическим и потенциометрическим методом.**

Метод определения содержания свободной углекислоты включает три этапа:

1) определение общей кислотности;

2) определение свободной кислотности;

3) определение кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами.

**Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы**

Термометр стеклянный лабораторный по [ГОСТ 28498](http://files.stroyinf.ru/data2/1/4294848/4294848784.htm) с ценой деления 2 °С, с диапазоном измерений от 0 до 100 °С.

РН-метр с погрешностью измерения не более ±0,1 ед. рН.

Бюретка 25 см3

Пипетки 100,00; 10,00 см3

Электроплитки с закрытой спиралью

Колбы конические вместимостью 250 см3.

Стаканы химические

Натрия гидроокись 0,1н

Натрия гидроокись 40 %

Соляная кислота 0,1н

Фенолфталеин (индикатор),

Метиловый оранжевый (индикатор)

Буферные растворы с рН=4,01; рН=6,86, рН=9,18.

Мерный цилиндр вместимостью 100 см3.

**Подготовка оборудования к работе**

Провести калибровку прибора по двум буферным растворам, третий раствор – контрольный

**Установление поправочных коэффициентов растворов гидроксида натрия**

В коническую колбу вместимостью 250 см3 наливают 70 ÷ 80 см3 дистиллированной воды, 10 см3 соляной кислоты (VHCL), см3, добавляют 3 - 5 капель раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия, (VNaOH), см3, до бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 10 ÷ 30 с. Титрование, повторяют 3 раза. Из полученных результатов берут среднее. Поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия вычисляют по формуле:

Значение поправочного коэффициента должно быть равным (1,00 ± 0,03). Если поправочный коэффициент выходит из указанных пределов, то раствор гидроксида натрия, соответственно, укрепляют или разбавляют.

**Выполнение измерений**

**Определение общей кислотности**

В коническую колбу вместимостью 250 см3 помещают пипеткой 100 см3 исследуемой пробы, добавляют 5 ÷ 10 капель раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия, до появления слабо розовой окраски, не исчезающей в течение 2 ÷ 3 мин.

Конечную точку титрования определить потенциометрически, проводя титрование до получения устойчивого значения рН = (8,3 ± 0,1).

Если при добавлении фенолфталеина к исследуемой пробе раствор сразу приобретает розовую окраску, отмечают, что углекислота отсутствует.

При необходимости определение общей кислотности повторяют следующим образом: в коническую колбу вместимостью 250 см3 помещают 5 ÷ 10 капель раствора фенолфталеина, почти весь объем титрованного раствора гидроксида натрия, затем 100 см3 исследуемой пробы, после чего дотитровывают по каплям до устойчивого розового окрашивания, либо до рН (8,3 ± 0,1) при потенциометрическом титровании.

**Определение свободной кислотности**

В коническую колбу вместимостью 250 см3 помещают пипеткой 100 см3 исследуемой воды, добавляют 3 капли раствора метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия, до перехода окраски в золотисто-розовую.

Конечную точку титрования определить потенциометрически, проводя титрование до получения устойчивого значения рН = (4,5 ± 0,1).

Если при добавлении раствора метилового оранжевого к исследуемой пробе раствор становится желтым, отмечают, что свободная кислотность отсутствует (значение содержания свободной кислотности равно нулю).

**3.3 Определение кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами**

Оттитрованную по [3.2](http://files.stroyinf.ru/data2/1/4293797/4293797540.htm#i185300) пробу воды кипятят в течение 2 мин для удаления свободной двуокиси углерода, быстро охлаждают, добавляют 5 ÷ 10 капель раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия, до появления устойчивого слабо-розового окрашивания. Конечную точку титрования определить потенциометрически, проводя титрование до получения устойчивого значения рН = (8,3 ± 0,1).

**Вычисление результатов измерений**

Значение общей кислотности, *с*об ммоль/дм3, вычисляют по формуле:

,

где *С* - молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм3;

*K* - поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия;

*V*Toб - объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см3;

1000 - коэффициент массового пересчета;

*V* - объем пробы, взятой для определения, см3.

Значение свободной кислотности, *с*св, ммоль/дм3, вычисляют по формуле:

,

где *С* - молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм3;

*K* - поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия;

*V*Tcв - объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см3;

1000 - коэффициент массового пересчета;

*V* - объем пробы, взятой для определения, см3.

Значение кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами, *с*снк, ммоль/дм3, вычисляют по формуле:

,

где *С* - молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм3;

*K* - поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия;

*V*Tснк - объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см3;

1000 - коэффициент массового пересчета;

*V* - объем пробы, взятой для определения, см3.

Значение содержания свободной углекислоты, *у*, мг/дм3, вычисляют по формуле:

,

где 44 - коэффициент пересчета.

4.5 При необходимости проверки приемлемости результатов измерения в условиях повторяемости получают два результата измерений содержания свободной углекислоты в пробах природных и питьевых вод по разделу [3](http://files.stroyinf.ru/data2/1/4293797/4293797540.htm#i163972) в условиях повторяемости.

Проверяют приемлемость результатов измерений, сравнивания расхождение между ними с пределом повторяемости (*r* для *n* = 2, таблица [1](http://files.stroyinf.ru/data2/1/4293797/4293797540.htm#i263673)). Если полученное значение расхождения не превышает предела повторяемости, то за результат измерений содержания свободной углекислоты в пробе принимают среднее из двух полученных значений.

**5. Оформление и представление результатов измерений**

Проверка на сходимость результатов

r

Результаты измерений содержания свободной углекислоты в анализируемой пробе представляют в виде:

*Уср* ± *∆*, мг/дм3,

где *∆* - погрешность измерения

,

Где ẟ – стандартное отклонение повторяемости % из таблицы [1](http://files.stroyinf.ru/data2/1/4293797/4293797540.htm#i245652).

Таблица 1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Диапазон измерений содержания свободной углекислоты, мг/дм3 | Стандартное отклонение повторяемости ẟ,% | Предел повторяемости r.%  (n=2) |
| От 5 до 300 включ. | 9 | 25 |

Провести данный разбор и со своей методикой по проекту.