

Министерство образования и науки Российской Федерации

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Майкопский государственный технологический университет»**

МЕТРОЛОГИЯ, СТАНДАРТИЗАЦИЯ И СЕРТИФИКАЦИЯ

Методические указания
по выполнению лабораторных работ
для студентов всех форм обучения
направления 27.03.01 «Стандартизация и метрология»

Майкоп
2018

УДК [006.91:006](07)
ББК 30.10
М 54

Метрология, стандартизация и сертификация: методические указания по выполнению лабораторных работ для студентов всех форм обучения направления 27.03.01 «Стандартизация и метрология»

Печатается по решению научно-методического совета кафедры «Стандартизации, метрологии и товарной экспертизы»

Составитель: Ачегу З.А. – кандидат технических наук, доцент

Методические указания содержат теоретические основы, рекомендуемую литературу, и описание лабораторных работ в соответствии с рабочей программой по дисциплине «Метрология, стандартизация и сертификация», включают задания, рекомендации по оформлению отчетов, вопросы для самостоятельной подготовки.

Содержание

Правила техники безопасности.....	4
1 Нормативные ссылки.....	5
2 Лабораторная работа №1	
Опытные измерения для получения функции распределения показаний измерительного прибора.....	5
3 Лабораторная работа №2	
Идентификация этилового спирта в водно-спиртовых растворах.....	10
4 Лабораторная работа №3	
Оценка показателей безопасности воды. Определение содержания «активного» хлора	15
5 Лабораторная работа №4	
Экологическая сертификация. Определение показателей безопасности пищевых продуктов по содержанию тяжелых металлов и токсичных элементов (Cd, Pb, Cu, Zn).....	19
Список литературы.....	27

Правила техники безопасности

К самостоятельной работе в учебных химических лабораториях допускаются студенты, прошедшие обязательный входной инструктаж с записью в контрольном листе установленной формы. Каждый студент, работающий в химической лаборатории в соответствии с расписанием учебных занятий, обязан соблюдать правила внутреннего распорядка, установленные для конкретной химической лаборатории, соблюдать режим труда и отдыха.

Работать студенту в помещении лаборатории разрешается только в присутствии преподавателя.

В целях обеспечения безопасного выполнения работ в химической лаборатории следует соблюдать требования безопасного обращения с оборудованием и исходными материалами.

При работе со стеклянной химической посудой следует помнить, что это хрупкий непрочный материал, образующий при разрушении острые осколки. Запрещается работать с посудой, имеющей трещины.

Электрические сети и электрооборудование, используемые в учебных лабораториях, должны отвечать требованиям действующих «Правил устройства электроустановок», «Правил техники безопасности при эксплуатации установок».

Для обеспечения электробезопасности в химической лаборатории должны быть предусмотрены: защитное заземление, защитное отключение, изоляция токоведущих частей, знаки безопасности.

Для предупреждения ожогов при работе с химическими веществами необходимо пользоваться специальной одеждой (х/б халатами), очками и другими средствами индивидуальной защиты. Все средства индивидуальной защиты должны быть в исправном состоянии.

Средства первой медицинской помощи должны присутствовать в медицинской аптечке, которая находится в лаборантской комнате на кафедре, и предоставляются при необходимости обслуживающим персоналом.

Студенту необходимо содержать в чистоте рабочее место, не загромождать его посудой и посторонними предметами.

По окончанию лабораторной работы должны соблюдаться следующие требования безопасности:

- студентом: привести в порядок рабочее место, убрать все химические реактивы на свои места, снять халат, другие средства индивидуальной защиты и тщательно вымыть руки с мылом;
- обслуживающим персоналом: выключить вентиляцию вытяжного шкафа, отключить приборы от электрической сети, отключить электроэнергию, проветрить помещение учебной химической лаборатории.

1 Нормативные ссылки

В настоящих методических указаниях использованы ссылки на следующие законодательные и нормативные документы:

Технический регламент Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС-021-2011)

ГОСТ Р 51301-99 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)

ГОСТ 26929-94 Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов

МУК 4.1.985-00 Определение содержания токсичных элементов в пищевых продуктах и продовольственном сырье. Методика автоклавной пробоподготовки

2 Лабораторная работа № 1

Опытные измерения для получения функции распределения показаний измерительного прибора

Цель работы: изучить получение функции распределения вероятности по результатам экспериментальных измерений.

Задачи работы:

– по полученным результатам измерений построить и проанализировать гистограмму;

– получить функцию распределения случайной величины.

Содержание работы

1 Общие сведения о закономерностях по оценке совокупности результатов измерений

2 Экспериментальное получение результатов измерений для изучения законов распределения вероятности

3 Порядок построения гистограммы

4 Анализ гистограммы

5 Вопросы для самостоятельной подготовки

1 Общие сведения о закономерностях по оценке совокупности результатов измерений

Параметры технологического процесса, на которые действует множество факторов (человек, оборудование, режущий инструмент, материал, температура окружающей среды и т.д.), не могут быть все время одинаковы и изменяются в пределах, влияющих на них погрешностей

действующих факторов. Так что неизбежно, что в любом заданном множестве значений параметра будет рассеивание. Но, хотя сами значения параметра все время меняются, они подчиняются определенной закономерности, которую называют распределением.

При проведении измерений, проводимых с помощью одного и того же средства измерений, получают совокупность данных, представляющих собой неупорядоченную последовательность случайных значений параметра.

Встречающиеся в метрологии распределения результатов измерений и их погрешностей достаточно разнообразны, но наибольшее распространение получил нормальный закон распределения Гаусса. Такое распределение наблюдается чаще всего на практике, когда результаты измерений зависят от большого числа независимо действующих факторов. При этом каждый фактор незначителен по сравнению с суммарным действием всех факторов.

Свойства случайной величины описываются законом распределения случайной величины, который представляет собой соотношение, устанавливающее связь между возможными значениями случайной величины и соответствующими им вероятностями. Случайные величины можно разделить на дискретные и непрерывные. Значения дискретной случайной величины могут быть перечислены. Значения непрерывной случайной величины непрерывно заполняют некоторый интервал.

Для дискретной случайной величины удобной формой описания закона распределения является **ряд распределения** – таблица, в которой перечислены возможные значения случайной величины x , и соответствующие им значения вероятностей P_i (таблица 1).

Т а б л и ц а 1 – Ряд распределений

x_i	x_1	x_2	x_3	...	x_{n-1}	x_n
P_i	P_1	P_2	P_3	...	P_{n-1}	P_n

Часто применяемой на практике формой описания закона распределения случайной величины является **функция распределения** $F(x)$, которая определяет вероятность того, что случайная величина X будет принимать значения, меньшие некоторого ограничения x :

$$F(x) = P(X < x). \quad (1)$$

Функция распределения – это неубывающая функция, при $x = -\infty$, $F(x) = 0$; при $x = +\infty$ $F(x) = 1$. Иногда функцию $F(x)$ называют интегральной функцией распределения. График функции распределения непрерывной случайной величины представлен на рисунке 1, а), а дискретной – на рисунке 2.

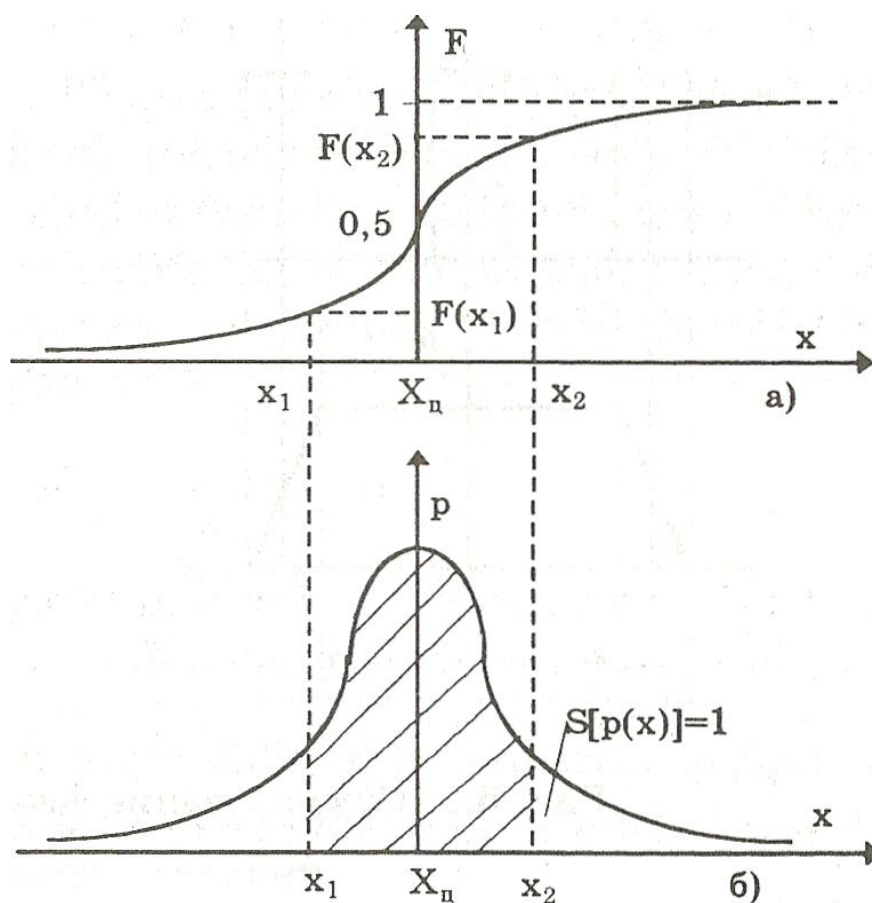
Для дискретной случайной величины X , которая может принимать значения x_1, x_2, \dots, x_n , функция распределения имеет вид:

$$F(x) = \sum_{x_i < x}^x P(X = x_i). \quad (2)$$

Так как функции распределения непрерывной случайной величины является непрерывно дифференцируемой, то для ее описания часто пользуются первой производной:

$$F'(x) = dF(x)/dx. \quad (3)$$

Функцию $F'(x)$ называют **плотностью распределения** или дифференциальной функцией. Плотность распределения представляет собой одну из форм описания закона распределения, применяемых для непрерывных случайных величин. График плотности распределения представлен на рисунке 1, б).



а) интегральная функция; б) дифференциальная функция (плотность распределения)

Рисунок 1 – График функции распределения непрерывной случайной величины

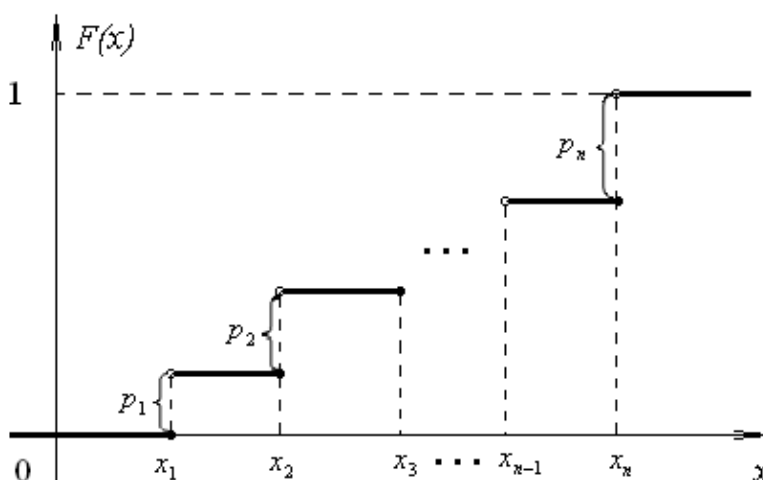


Рисунок 2 – График функции распределения дискретной случайной величины

Взаимосвязь между функцией распределения и плотностью распределения непрерывной случайной величины имеет вид:

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(x)dx. \quad (4)$$

На практике для оценки совокупности измерений в виде дискретных случайных величин применяют метод, основанный на построении гистограммы распределения.

Гистограмма – это столбиковая диаграмма, служащая для графического представления имеющейся количественной информации, имеющей значение для оценки проблемы и нахождения способов ее решения.

Математическая обработка данных гистограммы дает возможность получить функцию распределения случайной величины или ее первую производную – функцию плотности распределения случайной величины.

2 Экспериментальное получение результатов измерений для изучения законов распределения вероятности

Средства измерений, оборудование и реактивы

рН-метр иономер «Эксперт-06»;

Магнитная мешалка;

Стаканы стеклянные, вместимостью 50 см³;

Кислота соляная, 0,1 н раствор.

Из 0,1 н раствора соляной кислоты отбирают одну пробу, объем которой зависит от выполняемых измерений, помещают ее в измерительную ячейку рН-метра и выполняют серии из n измерений значений рН раствора в условиях повторяемости и в условиях

внутрилабораторной прецизионности с изменением фактора(-ов). В качестве изменяющегося фактора рекомендуется фактор «оператор», т.е. измерения проводит каждый студент в группе. Полученные результаты заносят в таблицу 2.

Т а б л и ц а 2 – Результаты измерений рН в условиях внутрилабораторной прецизионности

N оператора	Результат измерений		N оператора	Результат измерений	
	x	pH		x	pH
1	x ₁		4	x ₄	
2	x ₂		5	x ₅	
3	x ₃		...		

Задание:

- по полученным результатам измерений построить и проанализировать гистограмму;
- на основании гистограммы построить дифференциальную функцию распределения случайной величины;
- посчитать стандартное отклонение промежуточной прецизионности при различиях по фактору «оператор» - $s_{I(O)}$ по формуле:

$$s_{I(O)} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2} \quad (5)$$

3 Порядок построения гистограммы

1. Полученные данные выстроить в порядке возрастания, выявить максимальное и минимальное значения и определить диапазон (размах) гистограммы.

2. Полученный диапазон разделить на интервалы, предварительно определив их число (обычно 5–20 в зависимости от числа показателей) и определить ширину интервала.

3. Все данные распределить по интервалам в порядке возрастания: левая граница первого интервала должна быть меньше наименьшего из имеющихся значений.

4. Подсчитать частоту каждого интервала.

5. Вычислить относительную частоту попадания данных в каждый из интервалов.

6. По полученным данным построить гистограмму – столбчатую диаграмму, высота столбиков которой соответствует частоте или относительной частоте попадания данных в каждый из интервалов:

– наносится горизонтальная ось, выбирается масштаб и откладываются соответствующие интервалы;

– затем строится вертикальная ось, на которой также выбирается масштаб в соответствии с максимальным значением частот.

4 Анализ гистограммы

– определить тип распределения данных (нормальное, несимметричное, бимодальное и т. д.);

– выяснить вариабельность процесса;

– при необходимости осуществить анализ нормального распределения с использованием математического аппарата.

5 Вопросы для самостоятельной подготовки

1. Перечислите факторы, влияющие на результат измерений.

2. Что такое «случайные величины»?

3. Какие законы распределения случайных величин Вы знаете?

4. Охарактеризуйте дискретные и непрерывные случайные величины.

5. Как выглядит график распределения случайной величины в интегральной и дифференциальной формах?

6. Что такое гистограмма, и для чего ее строят?

7. Что такое прецизионность?

8. Что такое условия повторяемости?

9. Как строят и анализируют гистограммы?

10. Сделайте выводы по работе.

3 Лабораторная работа № 2

Идентификация этилового спирта в водно-спиртовых растворах

Цель работы: научиться применять газожидкостную хроматографию для количественного анализа водно-спиртовых пищевых продуктов.

Задачи работы:

– по полученным хроматограммам водно-спиртовых пищевых продуктов рассчитать в них массовую долю этилового спирта;

– для расчета хроматограмм применить метод внутреннего стандарта.

Содержание работы

1 Краткая характеристика метода анализа

2 Методика выполнения измерений

3 Оценка качественного анализа водно-спиртовых пищевых продуктов

4 Оценка количественного анализа водно-спиртовых пищевых продуктов

5 Оформление работы

6 Вопросы для самостоятельной подготовки

1 Краткая характеристика метода анализа

Газовая хроматография - это вид хроматографии с газовой (паровой) подвижной фазой небольшой вязкости (воздух, азот, аргон, углекислый газ и др.). В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы различают газоадсорбционную хроматографию (ГАХ; неподвижная фаза - твёрдое тело) и газожидкостную хроматографию (ГЖХ; неподвижная фаза - жидкость, нанесённая тонким слоем на твёрдый носитель или на стенку капиллярной колонки). В ГАХ удерживание разделяемых компонентов определяется природой межмолекулярных взаимодействий адсорбат - адсорбент. В ГЖХ удерживание обусловлено растворением компонентов в неподвижной жидкой фазе (10-90%).

Разделение компонентов в ГХ основано на различии скоростей движения и размывания зон исследуемых веществ, движущихся в потоке подвижной фазы относительно слоя неподвижной. При этом компоненты распределены между обеими фазами.

В ГАХ применяют тонкопористые адсорбенты (цеолиты, полимеры), и макропористые (углеродные - сажа, графит; минеральные - кремнезёмы, окись алюминия; полимерные - полисорбы и др.). В ГЖХ в качестве неподвижной фазы используют термически стабильные, химически устойчивые низковязкие жидкости (диглицерол, сквалан, полиэтиленгликоли, смеси углеводородов разветвлённого строения), а в качестве носителей - диатомиты, полихромы, неорганические соли (хлориды, сульфаты) и др.

Благодаря высокой эффективности и возможности широкого выбора неподвижных фаз (жидких - до тысячи, твёрдых - до сотни) газовая хроматография стала одним из наиболее применяемых методов анализа смесей в химии и контроля в химической, нефтеперерабатывающей и пищевой отраслях промышленности, а также окружающей среды. В то же время в последние два десятилетия особенно интенсивно развиваются исследования состава и строения индивидуальных соединений этим методом, определение числа атомов в молекуле, элементарный анализ, строение углеродного скелета в органических соединениях, определение функциональных групп, изомерный и изотопный составы.

2 Методика выполнения измерений

Средства измерений, оборудование и реактивы

Газовый хроматограф со всеми обеспечивающими его работу дополнительными, вспомогательными узлами и материалами. Условия проведения анализа на газовом хроматографе:

- температура термостата колонок -100 °С;
- температура испарителя -175 °С;
- температура детектора -140 °С;
- скорость потока газа-носителя -60 см³/мин.;
- токовая нагрузка на плечи детектора (катарометра) – (84 -95) мА;
- скорость движения диаграммной бумаги - 2400 мм/ч.

Этиловый спирт, ацетон, вода и их смеси.

Образцы пищевых водно-спиртовых продуктов.

2 см³ исследуемой смеси, отмеренные пипеткой, помещают в чистую пробирку, прибавляют в неё отмеренный пипеткой ацетон (1 см³), который представляет собой "внутренний стандарт". После вывода прибора на режим, когда наблюдается устойчивое положение нулевой линии на диаграммной бумаге самописца, приступают к выполнению анализа смеси с записью хроматограмм. Для этого вводят в испаритель хроматографа микрошприцем в количестве $(5,0-7,5) \cdot 10^{-9}$ дм³ (1-1,5 оборота барабана микрошприца) по три раза бинарной смеси, состоящей из 1 см³ ацетона и 1 см³ этанола, и служащей для расчета калибровочных коэффициентов. Записывают время удерживания (t_R) каждого пика в таблицу 3. Затем аналогично хроматографируют компоненты исследуемой водно-спиртовой смеси и результаты определения t_R компонентов записывают в таблицу 1. Для идентификации пиков последовательно вводят в хроматограф в качестве "свидетеля" по $5,0 \cdot 10^{-9}$ дм³ чистого этанола и ацетона и также измеряют их t_R на полученных хроматограммах. Совпадение t_R на хроматограммах чистых веществ и смесей указывает на идентичность веществ.

Т а б л и ц а 3 - Идентификация компонентов бинарной и исследуемой смесей

«Свидетели»		Бинарная смесь		Исследуемая смесь	
наименование компонентов	t_R	номер пика	t_R	номер пика	t_R
Ацетон					
Этанол					

3 Оценка качественного анализа водно-спиртовых пищевых продуктов

На основании близости значений t_R пиков компонентов, входящих в бинарную и исследуемую смеси, и t_R «свидетелей» делают вывод о принадлежности пиков ацетону и спирту.

4 Оценка количественного анализа водно-спиртовых пищевых продуктов

По хроматограммам бинарной смеси рассчитывают площади пиков, и затем калибровочные коэффициенты для спирта по формуле:

$$K_{спирта} = \frac{C_{сп} \cdot S_{ац}}{C_{ац} \cdot S_{сп}}, \quad (6)$$

где $C_{сп}$ и $C_{ац}$ - концентрация спирта и ацетона в бинарной смеси, $C_{сп}=C_{ац}=50$ масс%,

S и $S_{сп}$ - площади пиков соответственно ацетона и спирта, мм².

Калибровочный коэффициент для ацетона ($K_{ац}$) принимают равным единице.

Результаты измерений записывают в таблицу 4.

Т а б л и ц а 4- Результаты измерений

Параллельные измерения	Площадь пика		Калибровочный коэффициент
	Этанол	Ацетон	
1			
2			
3			
			Среднее $K_{сп}$

Затем для каждой из трёх хроматограмм исследуемой смеси вычисляют содержание спирта по формуле:

$$\%_{спирта} = \frac{(K_{сп})_{ср} \cdot S_{сп} \cdot Q}{K_{ац} \cdot S_{ац}}, \quad (7)$$

где Q - отношение массы стандарта в хроматографируемой пробе к массе анализируемого компонента.

$$Q = \frac{V_{сп} \cdot \rho_{ац}}{V_{смеси} \cdot \rho_{смеси}}, \quad (8)$$

где $\rho_{смеси}$ - плотность раствора исследуемой смеси по таблице 5;
 $\rho_{ац} = 0,791$ г/см³.

Т а б л и ц а 5- Плотность растворов исследуемых смесей

Номер варианта	1	2	3	4	5	6
Плотность смеси, г/см ³	0,895	0,931	0,859	0,843	0,832	0,966
Номер варианта	7	8	9	10	11	12
Плотность смеси, г/см ³	0,895	0,931	0,979	0,843	0,859	0,832

Результаты вычислений записывают в таблицу 6.

Т а б л и ц а 6 - Результаты вычислений

Параллельные измерения	Площадь пика		Процентное содержание спирта
	Этанол	Ацетон	
1			
2			
3			
Среднее значение			

Содержание воды определяют по формуле:

$$\%H_2O = 100\% - \text{ср. процент спирта} . \quad (9)$$

Результат анализа в документах (массовую долю этилового спирта), предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\bar{X}_i \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X}_i, \text{ при } P=0,95, \quad (10)$$

где \bar{X}_i – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми, % спирта;

δ – границы относительной погрешности измерений i -го элемента, %.

Задание: преподаватель формирует группы студентов из 3-4 чел. и выдаёт каждой группе пробу объекта контроля массовой доли этилового спирта (водно-спиртовой пищевой продукт: вино, пиво, парфюмерная жидкость) для проведения его хроматографического анализа с последующим расчетом хроматограмм. Студентам необходимо определить месторасположение этилового спирта на полученных хроматограммах, рассчитать его массовую долю в полученных объектах контроля методом внутреннего стандарта. По окончании выполнения и оформления

лабораторной работы проводится групповое собеседование и обсуждение полученных результатов.

5 Оформление работы

1. Запишите тему и цель работы.
2. Охарактеризуйте хроматографический метод анализа пищевых продуктов.
3. Опишите методику выполнения измерений.
4. Проведите обработку хроматограмм, для расчета примените метод внутреннего стандарта.
5. Соберите результаты измерений (3-и повторности) в пробе пищевой продукции, определите средний результат. Полученные результаты сравните с допустимыми концентрациями.
6. По результатам расчетов сделайте вывод о массовой доле этилового спирта в анализируемом образце продукции.
7. Полученные результаты сравните с допустимыми концентрациями этилового спирта в стандартах на объект контроля.
8. По результатам сравнения сделайте вывод о степени соответствия анализируемого образца продукции соответствующей нормативной документации.

6 Вопросы для самостоятельной подготовки

1. Сущность газовой хроматографии.
2. Газо-адсорбционная и газо-жидкостная хроматография.
3. Значение хроматографического метода анализа для оценки безопасности и качества пищевых продуктов.
4. Характеристика этилового спирта, как одного из компонентов пищевых продуктов.
5. Методика проведения хроматографического метода анализа пищевых продуктов, содержащих водно-спиртовые компоненты.
6. Опишите хроматограмму анализируемых продуктов.
7. Укажите качественные признаки этилового спирта для его идентификации на хроматограммах.
8. Охарактеризуйте методы количественного расчета хроматограмм.
9. Опишите метод внутреннего стандарта, который Вы применили в лабораторной работе.
10. Сделайте выводы по работе.

4 Лабораторная работа №3

Оценка показателей безопасности воды. Определение содержания «активного» хлора

Цель работы: освоить методику редокс-потенциометрического измерения содержания «активного хлора» в воде различного назначения.

Задачи работы:

- приобрести навыки экспериментального определения «активного хлора» с применением потенциометрического метода;
- для количественной оценки содержания «активного хлора» в воде применить метод стандартной добавки (фиксанальный йод).

Содержание работы

- 1 Краткая характеристика метода анализа
- 2 Методика выполнения измерений
- 3 Оформление работы
- 4 Вопросы для самостоятельной подготовки

1 Краткая характеристика метода анализа

Для обеспечения санитарных, гигиенических показателей, предъявляемых к питьевой, бытовой, технической воде, технологическим жидкостям проводится обеззараживание вод различного назначения хлором.

После операции хлорирования обязателен контроль содержания остаточного «активного хлора». Под термином «активный хлор» (АХ) понимают суммарное содержание в воде сильных хлорсодержащих окислителей: гипохлорита, молекулярного растворенного хлора и хлорамина.

Рассмотрим существующие методики определения «активного хлора».

Для определения «активного хлора» к пробе воды добавляют фоновый электролит для создания $pH = 4,4$, раствор иодида калия $C(KI) = 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. В результате взаимодействия активного хлора с KI выделяется в эквивалентных количествах свободный йод:



В присутствии избытка иодид-ионов свободный J_2 образует комплексные частицы J_3^- :



В методе **классического титрования** выделившийся йод (комплексные частицы J_3^-) оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$.

В **потенциометрическом** методе количество выделившегося йода определяют по потенциалу индикаторного (например, платинового) электрода при фиксированной концентрации иодида калия, для чего последний вводят в анализируемую пробу воды в избытке (в виде сухой соли).

В растворе, содержащем окислительно-восстановительную пару $J_3^-/3J^-$, потенциал Pt-электрода согласно химической реакции, протекающей на электроде:



в соответствии с уравнением Нернста описывается уравнением:

$$E = E_{J_3^-/3J^-}^o + 2,32 \frac{RT}{2F} \lg \frac{[J_3^-]}{[J^-]^3}, \quad (10)$$

В условиях избытка иодид-ионов уравнение приобретает вид:

$$E = E_{J_3^-/3J^-}^o + 2,32 \frac{RT}{2F} \lg [J_3^-], \quad (11)$$

С учетом того, что количество выделившегося йода эквивалентно количеству «активного хлора» $C(AX)$:

$$E = E_{J_3^-/3J^-}^o + 2,32 \frac{RT}{2F} \lg C(AX), \quad (12)$$

где $E_{J_3^-/3J^-}^o$ - стандартный электродный потенциал системы $J_3^-/3J^-$;

R - газовая постоянная;

T - абсолютная температура;

F - число Фарадея.

Квадратными скобками обозначают равновесные концентрации.

2 Методика выполнения измерений

Средства измерений, оборудование, реактивы

Весы технические НЛ-200 с пределами взвешивания 200 г;

pH-метр-иономер «Эксперт-06»;

Мешалка магнитная;

Стаканы стеклянные вместимостью 100 см³;

Пипетки мерные лабораторные стеклянные вместимостью 1 см³;

Стандартный (фиксальный) раствор йода с концентрацией $C(1/2 J_2) = 0,1$ моль/дм³;

Буферный раствор рН = 4,5;

Объекты анализа: пробы воды различного назначения (питьевая, сочная).

50 см³ анализируемой пробы (по заданию преподавателя) помещают в химический стакан емкостью 100 см³, добавляют фоновый электролит для создания рН = 4,4, вносят 0,5 г сухого йодистого калия и смесь перемешивают. После растворения йодистого калия измеряют первое значение окислительно-восстановительного потенциала $E_{J_3^-/3J^-}$. Затем вносят добавку 0,2; 0,5; 1 см³ (по заданию преподавателя) стандартного (фиксального) раствора йода с концентрацией $C(1/2 J_2) = 0,1$ моль/дм³ и измеряют второе значение окислительно-восстановительного потенциала $E'_{J_3^-/3J^-}$. Концентрацию «активного хлора» ($C(AX)$, моль/дм³), рассчитывают по формуле:

$$C(AX) = \frac{C(1/2 J_2) \cdot V_{J_2}}{V_n \left[10^{\frac{(E'_{J_3^-/3J^-} - E_{J_3^-/3J^-})/k}{-1}} - 1 \right]}, \quad (13)$$

где V_{J_2} - объем стандартной добавки йода, см³;

V_n - объем анализируемой пробы, см³;

k - крутизна электродной функции (в зависимости от температуры помещения использовались значения коэффициента k от 29 до 30 мВ).

Потенциометрические измерения проводят с использованием в качестве индикаторных электродов стеклянного электрода для измерения рН и точечного платинового электрода для измерения окислительно-восстановительных потенциалов. В качестве электрода сравнения во всех случаях применяется хлорсеребряный электрод.

Проводят пересчет содержания «активного хлора» в воде в мг/дм³.

Задание

Каждый студент проводит определение «активного хлора» потенциометрическим методом в индивидуальном образце воды.

Сравнивают полученные результаты с ПДК.

Полученные результаты обобщают и дают заключение о возможности применения данных образцов по назначению или сброса сточных вод в окружающую среду. Проводят дискуссию о качестве водопроводной и сточных вод и необходимости их дальнейшей очистки.

По результатам выполненной лабораторной работы формулируют выводы.

3 Оформление работы

1. Запишите тему и цель работы.

2. Охарактеризуйте классический метод определения содержания в воде сильных хлорсодержащих окислителей.

3. Охарактеризуйте потенциометрический метод анализа содержания в воде сильных хлорсодержащих окислителей.

4. Охарактеризуйте количественной метод оценки содержания «активного хлора» в воде - метод стандартной добавки с применением фиксанального йода.

5. Опишите методику выполнения измерений.

6. Проведите обработку результатов измерений.

7. Соберите результаты измерений (3-повторности) в пробе воды, определите средний результат. Полученные результаты сравните с предельно допустимыми концентрациями.

8. Сделайте вывод о степени соответствия содержания «активного хлора» в воде предельно допустимой концентрации.

4 Вопросы для самостоятельной подготовки

1. Охарактеризуйте термин «активный хлор» (АХ).

2. Сущность метода классического титрования при определении содержания в воде сильных хлорсодержащих окислителей.

3. Сущность потенциометрического метода анализа содержания в воде сильных хлорсодержащих окислителей.

4. Сущность количественного метода стандартной добавки при определении содержания «активного хлора» в воде.

5. Методика выполнения измерений в потенциометрическом методе

6. Химическая реакция, протекающая на электроде в потенциометрическом методе определения содержания «активного хлора» в воде.

7. Назовите электроды, которые применяются в потенциометрическом методе анализа.

8. Напишите уравнение Нернста для химической реакции, протекающей на Pt-электроде при определении «активного хлора» в воде.

9. Приведите формулу для расчета концентрации «активного хлора» в воде.

10. Прокомментируйте выводы, полученные при выполнении лабораторной работы.

Лабораторная работа № 4

Экологическая сертификация. Определение показателей безопасности пищевых продуктов по содержанию тяжелых металлов и токсичных элементов (Cd, Pb, Cu, Zn)

Цель работы: научиться определять в пищевых продуктах содержание **Cd, Pb, Cu, Zn** и оценивать их безопасность по содержанию токсичных элементов.

Задачи работы:

–по полученным вольтамперограммам рассчитать в пищевых продуктах содержание **Cd, Pb, Cu, Zn**;

–сравнить полученные результаты с допустимыми концентрациями содержания токсичных элементов в конкретном виде пищевой продукции.

Содержание работы

- 1 Краткая характеристика метода анализа
- 2 Методика выполнения измерений
- 3 Оформление работы
- 4 Вопросы для самостоятельной подготовки

- 1 Краткая характеристика метода анализа

Допустимые концентрации содержания токсичных элементов в пищевой продукции установлены в Приложение 3 к техническому регламенту Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС – 021 – 2011) «Гигиенические требования безопасности к пищевой продукции».

Определение тяжелых металлов и токсичных элементов в пищевых продуктах в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р 51301 проводят методами атомной спектроскопии (атомно-абсорбционной спектроскопией с атомизацией в пламени, в графитовой печи и с использованием техники генерации гидридов, атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой) и электрохимическими методами (полярографией, инверсионной вольтамперометрией).

Метод инверсионно-вольтамперометрических измерений основан на способности элементов электрохимически осаждаться на индикаторном электроде из анализируемого раствора при задаваемом потенциале предельного диффузионного тока, а затем растворяться в процессе анодной поляризации при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Процесс электроосаждения элементов на индикаторном электроде проходит при заданном потенциале электролиза в течение заданного времени электролиза. Электрорастворение элементов с поверхности электрода проводят в режиме меняющегося потенциала (линейном или другом) при заданной чувствительности.

Регистрируемая вольтамперограмма содержит аналитические сигналы (максимальные анодные токи) определяемых элементов.

Аналитический сигнал элемента прямо пропорционален концентрации определяемого элемента.

Массовые концентрации элементов в испытуемом растворе пробы определяют по методу добавок определяемых элементов. Метод стандартных добавок основан на регистрации при одних и тех же параметрах измерений вольтамперограмм серии растворов для каждой пробы:

- фонового электролита (фона);
- пробы, подготовленной к измерениям по ГОСТ 26929;
- той же пробы, в которую вводят раствор-добавку измеряемого элемента, с известной массовой концентрацией, в соответствии с МУК 4.1.985.

Суммарный объем стандартной добавки не должен превышать 10 % (2 см^3) объема пробы в ячейке.

Общая схема анализа проб методом инверсионной вольтамперометрии представлена на рисунке 3.

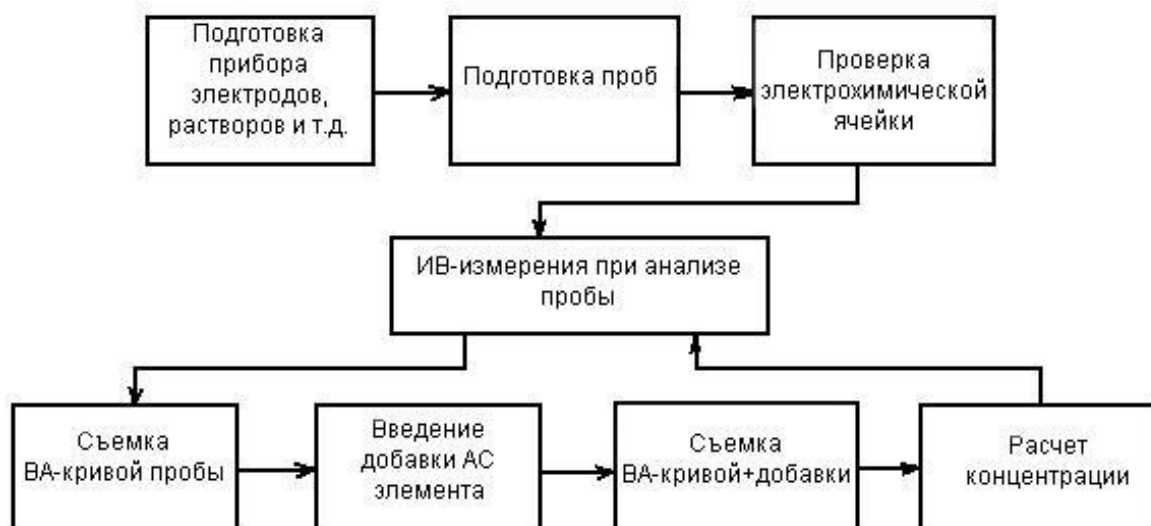


Рисунок 3 - Общая схема анализа проб методом инверсионной вольтамперометрии

2 Методика выполнения измерений

Средства измерений, оборудование, реактивы

Анализатор вольтамперометрический АКВ-07 МК с трехэлектродным датчиком;

Стандартные растворы ионов кадмия, свинца, меди, цинка;

Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г.;

Дозаторы медицинские лабораторные;

Пипетки вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см^3 ;

Колбы мерные вместимостью 25; 50; 100; 500; 1000 см³;
Цилиндры вместимостью 10; 100, 1000 см³;
Аналитический автоклав или муфельная печь с диапазоном регулирования температуры 200-1100 °С;
Баня песчаная;
Чаши выпарительные вместимостью 20-50 см³ фарфоровые;
Кислота соляная, раствор молярной концентрацией 1 моль/дм³;
Кислота азотная, раствор молярной концентрацией 1 моль/дм³;
Ртуть (II) азотнокислая, раствор молярной концентрацией 0,01 моль/дм³;
Вода дистиллированная.

2.1 Подготовка посуды, растворов, прибора и электродов

Подготовка посуды

Новую и загрязненную посуду тщательно промывают хромовой смесью, затем многократно споласкивают водопроводной водой, несколько раз – дистиллированной водой, а затем трижды – бидистиллированной водой. Непосредственно перед использованием подготовленную посуду дополнительно промывают раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм³ и тщательно ополаскивают бидистиллированной водой.

Приготовление раствора фонового электролита

В мерную колбу вместимостью 1 дм³ цилиндром вносят 50 см³ раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм³, затем пипеткой вносят 15 см³ раствора азотнокислой ртути с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³ и доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой.

Подготовка анализатора вольтамперометрического АКВ-07 МК к измерениям

Подготовку к измерениям анализатора вольтамперометрического АКВ-07 МК и электродов проводят в соответствии с руководством по эксплуатации. В электрохимическую ячейку устанавливают электрод сравнения и стеклоуглеродный электрод. Работоспособность прибора устанавливают по появлению на дисплее анализатора после его включения надписи «Тест прошел». Чистоту электрохимической ячейки по каждому определяемому иону проверяют в соответствии с руководством по эксплуатации.

2.2 Отбор проб

Отбор проб продукции проводятся в соответствии с нормативной документацией, регламентирующей отбор проб конкретных видов продукции.

2.3 Подготовка проб

Подготовку проб к анализу выполняют минерализацией соответствующими способами, рассмотренными в лабораторной работе № 1 настоящих методических указаний.

Полученный минерализат количественно небольшими порциями бидистиллированной воды переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³. К анализу готовят две параллельные пробы.

Минерализованную пробу объемом 1-5 см³ пипеткой переносят в фарфоровую чашку и упаривают, не допуская разбрызгивания, до состояния «влажных солей». Остаток («влажные соли») должен иметь белый или слегка окрашенный цвет без темных включений.

«Влажные соли» растворяют в 1 см³ соляной кислоты, и количественно раствором фонового электролита переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³. Для улучшения растворения чашку можно подогреть. Объем раствора в колбе доводят до метки и перемешивают.

Подготовка «холостой» пробы (контроль на реактивы) включает все операции за исключением добавления пробы.

2.4 Выполнение измерений

В соответствии с программой анализатора «POLAR» для каждого определяемого элемента устанавливают значения параметров регистрации вольтамперограмм, а именно:

- тип измерительного электрода;
- направление развертки;
- потенциал очистки электрода, В;
- время очистки, с;
- скорость линейной развертки потенциала, мВ/с;
- потенциал накопления, В;
- амплитуда развертки, В;
- время накопления, с;
- потенциал аналитического пика (ориентировочное значение), В;
- диапазон тока.

Регистрируют вольтамперограммы соответствующего элемента для каждого раствора (фон, проба, проба с добавками). Для каждого из растворов регистрируют не менее трех вольтамперограмм. Полученные вольтамперограммы для каждого раствора (фон, проба или проба с добавками) усредняют. Вольтамперограммы, отличающиеся по высоте пика определяемого элемента между собой более чем на 20 %, удаляют.

2.4.1 Регистрация вольтамперограмм кадмия, свинца и цинка

Регистрация вольтамперограмм раствора фонового электролита.

В стеклоуглеродный тигель пипеткой вместимостью 20 см³ помещают 20 см³ раствора фонового электролита, закрепляют на подставке-держателе анализатора. Устанавливают параметры измерений

для **кадмия, свинца и цинка** и регистрируют не менее трех вольтамперограмм.

Регистрация вольтамперограмм пробы. Пробу объемом 20 см³, подготовленную к измерениям, пипеткой вместимостью 20 см³ помещают в стеклоуглеродный тигель и закрепляют его на подставке-держателе анализатора. Регистрируют не менее трех вольтамперограмм.

Регистрация вольтамперограмм пробы с растворами-добавками ионов кадмия, свинца и цинка. После регистрации вольтамперограмм пробы в стеклоуглеродный тигель дозатором пипеточным переменного объема вносят раствор-добавку соответствующего иона и регистрируют не менее трех вольтамперограмм. Объем растворов-добавок устанавливают экспериментально. Операции выполняют последовательно для каждого иона.

2.4.2 Регистрация вольтамперограмм меди

Регистрация вольтамперограмм меди выполняют после регистрации вольтамперограмм кадмия, свинца и цинка.

Регистрация вольтамперограмм раствора фоновое электролита. В стеклоуглеродный тигель пипеткой вместимостью 20 см³ помещают 20 см³ раствора фоновое электролита, закрепляют на подставке-держателе анализатора и регистрируют не менее трех вольтамперограмм при параметрах измерений для меди.

Регистрация вольтамперограмм пробы. В мерную колбу вместимостью 25 см³ пипеткой помещают (2-5) см³ раствора после регистрации вольтамперограмм пробы с растворами-добавками ионов кадмия, свинца и цинка. Раствор доводят до метки фоновым электролитом и перемешивают. Пипеткой вместимостью 20 см³ отбирают пробу объемом 20 см³, помещают ее в стеклоуглеродный тигель и закрепляют его на подставке-держателе анализатора. Регистрируют не менее трех вольтамперограмм.

Регистрация вольтамперограмм пробы с раствором-добавкой меди. После регистрации вольтамперограмм в пробу пипеточным дозатором вводят раствор-добавку ионов меди и регистрируют не менее трех вольтамперограмм.

2.5 Обработка результатов измерений

Результаты измерений массовой доли *i*-го элемента в каждой параллельной пробе (X'_{i1}, X'_{i2}), мг/кг, регистрируются в программе анализатора «POLAR» и могут быть выведены на дисплей и/или на принтер в виде протокола измерений.

Массовую долю X , мг/кг, *i*-го элемента в пробе каждого параллельного определения вычисляют по формуле:

$$X_{i(2)} = X'_{i(2)} - X_{i0} , \quad (14)$$

где X_{i0} – массовая доля i -го элемента в «холостой» пробе, мг/кг.

За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если, выполняется условие приемлемости:

$$\frac{2 \cdot |X_{i1} - X_{i2}| \cdot 100}{(X_{i1} + X_{i2})} \leq r_i, \quad (15)$$

где X_{i1}, X_{i2} – результаты параллельных определений массовой доли i -го элемента, мг/кг;

r_i – значение предела повторяемости i -го элемента, %.

Если условие (2) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с данной методикой. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие (3):

$$\frac{4 \cdot |X_{i\max} - X_{i\min}| \cdot 100}{(X_{i1} + X_{i2} + X_{i3} + X_{i4})} \leq CR_{i0,95}(n), \quad (16)$$

где $X_{i\max}, X_{i\min}$ – максимальное и минимальное значения из полученных четырех результатов параллельных определений массовой доли i -го элемента, мг/кг;

$CR_{i0,95}(n)$ – значение критического диапазона для уровня вероятности $P=0,95$ и n результатов определений.

Если условие (16) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений.

Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\bar{X}_i \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X}_i, \text{ при } P=0,95, \quad (17)$$

где \bar{X}_i – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

δ – границы относительной погрешности измерений i -го элемента, %.

Задание: преподаватель формирует группы студентов из 3-4 чел. и выдаёт каждой группе минерализованную пробу объекта контроля безопасности. Студентам необходимо определить в полученной пробе массовую долю одного из ионов (кадмия, свинца, меди, цинк) методом инверсионной вольтамперометрии. По окончании выполнения и оформления лабораторной работы проводится групповое собеседование и обсуждение полученных результатов.

3 Оформление работы

1. Запишите тему и цель работы.
2. Охарактеризуйте методы определения тяжелых металлов и токсичных элементов.
3. Опишите методику отбора и подготовки проб пищевой продукции, как объекта контроля безопасности, и определения ионов металлов в нем с помощью инверсионной вольтамперометрии.
4. Выполните определение одного из элементов в пробе пищевой продукции методом инверсионной вольтамперометрии.
5. Проведите обработку результатов измерений.
6. Соберите результаты измерений методом инверсионной вольтамперометрии других групп студентов в пробе пищевой продукции по 4-м элементам. Полученные результаты сравните с допустимыми концентрациями содержания токсичных элементов в конкретном виде пищевой продукции, установленными в техническом регламенте Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС– 021 – 2011).
7. По результатам сравнения сделайте вывод о безопасности пищевых продуктов по содержанию токсичных элементов.

4 Вопросы для самостоятельной подготовки

1. Назвать документ, в котором регламентировано содержание токсичных элементов в пищевой продукции.
2. Обосновать наличие в нормативных документах допустимых концентраций токсичных элементов в пищевой продукции.
3. Назвать методы измерений, которые в лаборатории позволяют определять в пищевой продукции концентрацию токсичных элементов.
4. Сущность метода инверсионной вольтамперометрии.
5. Методика отбора и подготовки проб пищевой продукции, как объекта контроля безопасности, для осуществления метода инверсионной вольтамперометрии.
6. Алгоритм определения качественных характеристик и расчета количественных концентраций токсичных элементов по вольтамперограммам пищевой продукции.
7. Сравните полученные результаты с допустимыми концентрациями содержания токсичных элементов по соответствующему стандарту в конкретном виде пищевой продукции.
8. По результатам выполненной работы сделайте выводы.

Список литературы

1. Федеральный закон от 27.12.2002 N 184-ФЗ (в редакции от 13.07.2015) «О техническом регулировании»
2. Закон РФ от 07.02.1992 № 2300-1 (в редакции от 13.07.2015) «О защите прав потребителей»
3. Шишмарев В.Ю. Основы проектирования приборов и систем: учебник для бакалавров. – М.: Юрайт, 2011. – 343 с.
4. Белобрагин В.Я. Основы технического регулирования. – М.: Стандарты и качество, 2008. – 424 с.
5. Версан В., Элькин Г. Техническое регулирование. – М.: Экономика, 2008. – 680 с.
6. Скуратовская О.Д. Контроль качества продукции физико-химическими методами. – М.: ДеЛи, 2005. – 123 с.
7. Валова В.Д., Абесадзе Л.Т. Физико-химические методы анализа. – М.: Дашков и К, 2010. – 224 с.
8. Хрусталева З.А. Метрология, стандартизация и сертификация. – М.: Кнорус, 2011. – 176 с.
9. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика/ Пер. с нем. А.В. Гармаша, А.И. Каменева. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. – 284 с.
10. Тамахина А.Я., Бесланев Э.В, Стандартизация, метрология, подтверждение соответствия. Лабораторный практикум: Учебное пособие. – СПб: издательство «Лань», 2015. – 320 с.: ил. – (Учебники для вузов. Специальная литература)