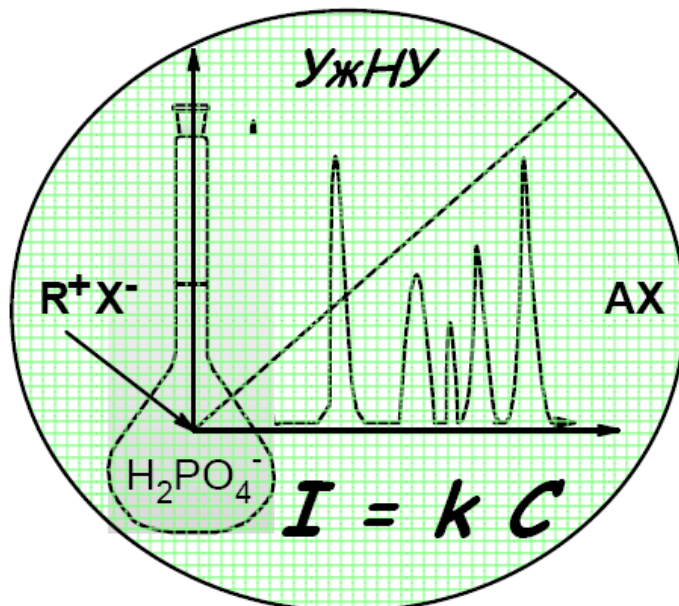


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ



Базель Я.Р., Воронич О.Г., Шкумбатьок Р.С.

ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ З КУРСУ
ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ МЕТРОЛОГІЇ

Ужгород-2007

**Рекомендовано Вченою Радою хімічного факультету
Ужгородського національного університету,
Протокол № 5, від 23.02.2006**

Автори:

Базель Ярослав Рудольфович, д.х.н., професор, завідувач кафедри аналітичної хімії;

Воронич Ольга Гаврилівна, к.х.н., доцент кафедри аналітичної хімії

Шкумбатюк Роман Стефанович, викладач кафедри аналітичної хімії

Рецензент:

Балог Йосип Степанович, д.х.н., професор

Вказівки до лабораторних робіт з курсу “Основи хімічної метрології”. -
Ужгород, національний університет, 2007. - 50 с.

ВСТУП

Становлення України як правової держави та її інтеграція у світове співтовариство потребують проведення цілеспрямованої політики щодо ефективного функціонування систем метрології, стандартизації та сертифікації. Безпосередню участь у такій роботі будуть приймати і випускники вузів, особливо ті, що працюватимуть у сфері виробництва. Тому знання і розуміння даного предмету є необхідною умовою підготовки кваліфікованих спеціалістів.

Вимірювання в хімії є специфічними, що обумовлено в першу чергу специфічністю основної хімічної величини – моль. Вивчення курсу “Основи хімічної метрології” потребує знань основ фізики, математичної статистики, хімії та примушує студентів глибше вивчати теорію та практику вимірювань в хімії, сприяє розвитку логічного мислення. При виконанні практичних лабораторних робіт з курсу “Основи хімічної метрології” студенти набувають навичок виконання та проведення операцій по вимірюванню багатьох фізичних величин, інтерпретації аналітичного сигналу, метрологічної оцінки отриманих результатів тощо.

Дані методичні вказівки рекомендовані для використання студентами хімічного факультету (спеціальності «хімія» та «екологія та охорона навколишнього середовища»). Проте вони будуть корисними і студентам інших природничих факультетів, зокрема, географічного (спеціальність «землепорядкування та кадастр»), медичного (спеціальність «фармація») та фізичного (спеціальність «прикладна фізика»).

Методичні вказівки містять навчальну програму курсу (складену згідно вимог кредитно-модульної системи навчання), перелік питань модульного контролю знань, схему рейтингової оцінки результатів діяльності студентів. Достатньо великий перелік лабораторних робіт, а також розрахункових задач прикладного спрямування допоможуть студентам у засвоєнні знань дисципліни “Основи хімічної метрології”.

Програма курсу

Концепція державних систем стандартизації, метрології, сертифікації. Основні етапи, історія становлення і розвитку метрології. Термінологія. Приклади впливу вимірювань на розвиток суспільства. Основні розділи метрології. Міжнародні, регіональні, національні метрологічні організації. Законодавча метрологія. Особливості хімічної метрології. Значення метрології для контролю за станом навколишнього середовища.

Одиниці вимірювань. Фізичні величини. Міжнародна система одиниць СІ. Важливіші одиниці, що допускаються до використання. Правила користування одиницями. Несистемні одиниці. Безрозмірні, кратні та дольні одиниці. Важливіші фізичні сталі.

Найбільш поширені шкали вимірювань величин. Шкали часу, температури, кольору, твердості, голосності. Шкала природних катаклізмів - землетрусів, сили вітру. Шкали в хімії та екології.

Засоби вимірювання, їх повірка. Зразкові та робочі засоби вимірювань. Міри та набір мір. Вимірювальні прилади, пристрої, установки. Параметри і властивості засобів вимірювань. Регулювання і градування. Похибки засобів вимірювань. Стандартні зразки, їх роль в досягненні оптимальних метрологічних показників вимірювань в хімії. Важливіші засоби вимірювань в хімічних лабораторіях.

Методи і принципи вимірювань. Прямі і непрямі виміри. Перетворення речовин в процесі вимірювань. Метод безпосередньої оцінки. Диференційний, нульовий методи. Принципи та особливості вимірювань в хімії.

Основи стандартизації та оцінка відповідності. Основні етапи розвитку стандартизації. Міжнародні та національні організації зі стандартизації. Акредитація лабораторій.

Поняття хемометрики. Похибки вимірювань. Основні етапи та джерела похибок. Точність, достовірність та відтворюваність. Систематичні та випадкові похибки. Причини систематичних похибок, способи їх оцінки.

Оцінка грубих похибок. Закон нормального розподілу Гауса. Мікростатистика, розподіл Стюдента. Статистична обробка результатів спостережень в екології та хімії. Порівняння ефективності методик. Оцінка результатів екоаналітичного контролю за критеріями Фішера, Барлета, Кохрана. Аналітичний контроль як метрологічна процедура. Дисперсійний та кореляційний аналіз в хімії та екології. Лінійна кореляція залежності двох величин. Метод найменших квадратів.

Нормативне забезпечення аналітичного контролю. Основні етапи аналітичного контролю. Важливіші методи аналізу, їх порівняльна характеристика. Міжнародна стандартизація методів і засобів контролю.

НАВЧАЛЬНА ПРОГРАМА

з курсу “Основи хімічної метрології”

для студентів 2 курсу хімічного факультету (спеціальність хімія).

№п/п	Назва теми	Години
Змістовий модуль 1 - Елементи загальної метрології		
1.	Загальні уявлення метрології. Концепція державних систем стандартизації, метрології, сертифікації. Основні етапи розвитку метрології. Термінологія. Приклади впливу вимірювань на розвиток суспільства. Основні розділи метрології. Міжнародні метрологічні організації. Законодавча метрологія.	2
2.	Фізичні величини. Одиниці вимірювань фізичних величин. Міжнародна система одиниць СІ. Правила користування одиницями. Несистемні одиниці. Важливіші фізичні сталі.	4
3.	Шкали вимірювань. Найбільш поширені шкали вимірювань величин. Шкали в хімії.	2
4.	Засоби вимірювань. Засоби вимірювання, їх повірка. Зразкові та робочі засоби вимірювань. Міри та набір мір. Вимірювальні прилади, пристрої, установки. Параметри і властивості засобів вимірювань. Регулювання і градування.	4
5.	Методи вимірювань. Методи і принципи вимірювань. Прямі і непрямі виміри. Перетворення речовин в процесі вимірювань. Метод безпосередньої оцінки. Диференційний, нульовий методи.	2
Змістовий модуль 2 – Поняття хемометрики		
6.	Хемометрика. Похибки вимірювань. Точність, достовірність та відтворюваність. Систематичні та випадкові похибки. Причини систематичних похибок, способи їх оцінки. Обробка результатів спостережень в хімії. Хімічний аналіз як метрологічна процедура. Похибки результатів хімічного аналізу. Основні етапи та джерела похибок. Результат аналізу як випадкова величина. Закон нормального розподілу Гауса. Мікростатистика, розподіл Стюдента. Оцінка грубих похибок. Статистична обробка результатів аналізу. Порівняння ефективності методик. Критерії Фішера, Бартлета, Кохрана.	8
7.	Дисперсійний та кореляційний аналіз. Дисперсійний та кореляційний аналіз в хімії. Лінійна кореляція залежності двох величин. Метод найменших квадратів.	4

Схема

рейтинг-контролю оцінки знань студентів з курсу
„ Основи хімічної метрології”

№	Тема занять	Колок- віум	Лаб. Роботи
Змістовий модуль 1 - Елементи загальної метрології			
1	Загальні уявлення метрології. Фізичні величини. Шкали вимірювань.	10	2×5=10
2	Засоби вимірювань. Методи вимірювань.	10	1×5=5
3	Розв'язування задач	5×3=15	
4	Лекторська контрольна робота	80	
Сума балів за I-й модуль		100	
Змістовий модуль 2 – Поняття хемометрики			
5	Теорія похибок	10	2×5=10
6	Обробка та інтерпретація результатів вимірювань	10	1×5=5
7	Розв'язування задач	5×3=15	
8	Лекторська контрольна робота	80	
Сума балів за II-й модуль		100	
Сума балів за I та II модулі		200	

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1

Калібрування вимірювального аналітичного посуду

Калібрування хімічного вимірювального посуду здійснюється за масою води, що виливається чи заливається до нього. Калібрують бездоганно чистий, попередньо висушений посуд. Мірні колби перевіряють, зважуючи і заповнюючи їх водою до нижнього краю меніску з міткою. З верхньої частини горловини фільтрувальним папером видаляють краплини води, що залишилися на стінках і повторно зважують заповнену колбу на технохімічних (аналітичних) терезах щонайменше 3 рази. За масою води в колбі (m) вираховують об'єм (V) з врахуванням температури t і густини води ρ . При особливо точних обрахунках враховують зміну маси води і гир у вакуумі та повітрі, а також об'єму мірної колби при різних температурах. В цьому випадку користуються формулою:

$$m = 0,998943 \cdot 1000 \cdot \rho \cdot [1 + 0,000026 (t - 20)] \quad (1)$$

де: m - справжня маса гирьок (в грамах)

ρ - густина води (в г/см³) при температурі t (в °C),

0,000026 – коефіцієнт кубічного розширення скла.

Калібрування піпеток чи бюреток здійснюють вимірюванням певного об'єму води у попередньо зваженому бюксі, який повторно зважують на аналітичних терезах після наповнення фіксованим об'ємом води. За різницею мас визначають масу води і вираховують об'єм піпетки (бюретки).

У градуйованих піпеток перевіряють правильність градуювання. Для цього з піпетки в бюкс зливають послідовно 5, 10, 15, 20, 25 см³ води. Бюкси кожен раз зважують і вираховують похибку градуювання піпетки.

Всі визначення проводять щонайменше тричі і вираховують середнє значення.

Реагенти, обладнання та апаратура:

- | | |
|--|--------------------------|
| 1. Вода дистильована | 6. Ваги аналітичні |
| 2. Термометр | 5. Ваги технохімічні |
| 3. Мірна колба об'ємом 100 см ³ | 7. Різноважки |
| 4. Мірна піпетка Мора (об'ємом 10-25 см ³) | 8. Скляний бюкс (стакан) |

Хід роботи:

1.1. Калібрування мірної колби об'ємом 100 см³.

Бездоганно чисту суху колбу зважують (щонайменше тричі) і знаходять середнє значення її маси. Тоді дистильованою водою заповнюють колбу до мітки (за нижнім краєм меніску). Температуру води попередньо визначають. З верхньої частини горловини фільтрувальним папером видаляють краплини води, що залишились на стінках і зважують заповнену колбу на технохімічних терезах щонайменше 3 рази. За масою води в колбі (m) вираховують об'єм (V) з врахуванням температури і густини води (формула 1):

$$V = m / \rho \quad (2)$$

Вирахований об'єм і буде справжнім значенням об'єму колби, яким слід користуватися.

У випадку калібрування при температурі, відмінній від 20°C, її об'єм приводять до об'єму при 20°C за формулою:

$$V_{20} = m \cdot 1000 / m_t \quad (3)$$

де: m - маса води в мірній колбі при температурі t ,

m_t - маса води при температурі t , що займає об'єм 1000 см³ при 20°C (таблиця 1)

V_{20} - справжній об'єм.

Густина та питома вага води при різній температурі

Температура, °С	Густина, г/см ³	Маса води, що займає об'єм 1000 см ³ при 20°С
12	0,99952	998,23
14	0,99927	998,04
16	0,99897	997,80
18	0,99862	997,51
20	0,99823	997,18
22	0,99780	996,80
24	0,99732	996,39

1.2. Калібрування піпеток Мора (чи бюреток).

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

Всі визначення проводять що найменше тричі і вираховують середнє значення.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2

Повірка спектрофотометра за стандартним взірцем.

Точність спектрофотометричних вимірів залежить від наладки приладів, для чого використовують калібрувальні пластини або розчин хімічно стійкої речовини – стороннього стандарту. Використання стандартів дозволяє зменшити похибку спектрофотометричних вимірів до 1-2 %. За допомогою стороннього стандарту здійснюють перерахунок показів будь-якого приладу до показів приладу, на якому розроблялась методика визначення.

Часто в якості стандарту використовують 0,004% розчин хромату калію в 0,05 М розчині КОН, за яким і калібрують спектрофотометр.

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

$$c = \frac{A \times P \times K \times 100}{E \times a}, \quad (1)$$

де:

A - поглинання,

P - розведення,

a - наважка,

E - питоме поглинання речовини,

K - поправочний коефіцієнт $K = \frac{A_c^p}{A_c}$,

A_c^p - поглинання розчину стороннього стандарту на приладі, на якому вимірювалась величина E ,

A_c - поглинання розчину стороннього стандарту на використаному приладі.

Реагенти, обладнання та апаратура:

- | | |
|--|--|
| 1. Хромат калію K_2CrO_4 , “х.ч.” | 6. Різноважки |
| 2. Вода дистильована | 7. Спектрофотометр (СФ-10, СФ-18, СФ-26, СФ-46 або інший). |
| 3. Мірна колба об'ємом 500 см^3 | 8. Кювети кварцеві товщиною 1 см |
| 4. Ваги технохімічні | |
| 5. Ваги аналітичні | |

Хід роботи:

Точну наважку хромату калію кваліфікації “х.ч.” (0,02 г) зважують на технохімічних, а тоді аналітичних терезах у бюксі (стакані), розчиняють в дистильованій воді, переносять в колбу місткістю 500 см^3 і доводять об'єм до мітки. Записують спектр поглинання розчину в кюветі з товщиною шару 1 см в межах 400-600 нм (СФ-10, СФ-18). Можна також виміряти поглинання розчину при фіксованих довжинах хвиль в межах 220-400 нм з інтервалом 20 нм (СФ-46, СФ-26).

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

$$E = \frac{A}{l \times C} \quad (2)$$

Тоді розраховують поправочний коефіцієнт $K = \frac{A_c^p}{A_c}$ при максимальній довжині хвилі.

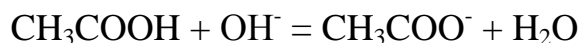
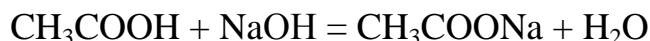
Дані вносять в таблицю:

λ , нм	220	240	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440	460	480
A_c^p	0,45	0,29	0,63	0,43	0,15	0,15	0,32	0,83	0,69	0,40	0,12	0,05	0,02	0,04
A_c														
E														
K														

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3

Визначення вмісту ацетатної кислоти в харчовому продукті «оцет столовий»

Для визначення вмісту ацетатної кислоти використовують титрування її стандартним розчином лугу (KOH чи NaOH):



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

Отримані результати визначень обробляють за методами математичної статистики. Враховують важливіші метрологічні параметри.

Реагенти, обладнання та апаратура:

- | | |
|---|------------------------------|
| 1. Оксалатна кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
“х.ч.” | 6. Мірна піпетка |
| 2. Гідроксид натрію NaOH | 7. Ваги технохімічні |
| 3. Мірні колби об'ємом 100, 250, 500
см^3 | 8. Ваги аналітичні |
| 4. Колба для титрування | 9. Різноважки |
| 5. Бюретка | 10. Скляний бюкс (стакан) |
| | 11. Індикатор фенолфталеїн |
| | 12. Препарат «оцет столовий» |

Хід роботи:

3.1. Стандартизація розчину лугу.

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

Розрахунок концентрації розчину NaOH проводять за формулою:

$$C_1 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1} \quad (1)$$

де: C_1 - концентрація розчину лугу, моль/л

V_1 - об'єм лугу, взятого для титрування (в см³),

C_2 - концентрація розчину кислоти, моль/л

V_2 - об'єм кислоти, витраченої на титрування (в см³)

3.2. Визначення вмісту ацетатної кислоти в зразку.

Скляний бюкс (стакан) ретельно зважують спочатку на технохімічних, а тоді аналітичних терезах. Тоді вносять 4-6 г зразку («оцет столовий») і знову зважують. Наважку кількісно переносять в мірну колбу місткістю 100 см³, розчиняють у воді і доводять об'єм до мітки. Вміст колби перемішують, тоді відбирають мірною піпеткою аліквотну частину розчину в конічну колбу, додають 2-3 краплі фенолфталеїну і титрують із бюретки стандартним розчином лугу до появи блідо-рожевого забарвлення.

Масову частку ацетатної кислоти вираховують за формулою:

$$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \times V_k \times 100}{1000 \times m \times V_a} \quad (2)$$

Роблять щонайменше 3-4 паралельних титрування а тоді проводять статистичну обробку результатів, вираховуючи наступні метрологічні параметри.

1. Середнє значення (\bar{X}):

$$\bar{x} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}. \quad (3)$$

2. Стандартне відхилення (S):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4)$$

3. Відносне стандартне відхилення (S_r):

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \quad (5)$$

4. Інтервал достовірних значень (імовірність $P=0,95$):

$$\epsilon_{P,n} = t_{P,n} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (6)$$

де $t_{P,n}$ - коефіцієнт Стюдента при $P=0,95$, який в залежності від кількості паралельних дослідів n набуває наступних значень (таблиця):

n	2	3	4	5	6	7	8
$t_{P,n}$	12.7	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.37

5. Відносну похибку визначення (W):

$$W = \frac{\epsilon_{P,n}}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (7)$$

6. Результати аналізу представляють у вигляді:

$$(\bar{x} \pm \epsilon_{P,n}) \quad (8)$$

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4

Оцінка чутливості (межі визначення) Феруму (III) з сульфосаліциловою кислотою фотометричним методом

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

$$Y_{\min} = y_{\text{хол.}} + kS_{\text{хол.}} \quad (1)$$

$$C_{\min, k} = f(y_{\text{хол.}}) \quad (2)$$

де Y_{\min} – найменший аналітичний сигнал проби, $y_{\text{хол.}}$ = середнє значення сигналу холостого дослідження ($n > 20$); $S_{\text{хол.}}$ = стандартне відхилення сигналу холостого дослідження:

$$S_{\text{хол.}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}} \quad (3)$$

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

$$A_{\min} = A_{\text{хол.}} + kS_{\text{хол.}} \quad (4)$$

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

$$Y_{\min} \geq y_{\text{хол.}} + kS_{\text{хол.}} \quad (5)$$

Такий сигнал вважається мінімально визначуваним.

В даній лабораторній роботі необхідно оцінити чутливість спектрофотометричним методом визначення Феруму (III) сульфосаліциловою кислотою.

Реагенти, обладнання та апаратура:

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

Хід роботи:

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

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

Концентрація Fe(III), мкг/см ³	A	S _A
0		
0,1		
1,0		

Вираховують мінімальне значення аналітичного сигналу:

$$A_{\min} = A_{\text{хол.}} + 3S_{\text{хол.}} \quad (6)$$

А тоді значення

$$C_{\min, k} = k (A_{\min} - A_{\text{хол.}}), \quad (7)$$

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

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5

Розрахунок рівняння калібрувального графіка при фотометричному визначенні Купруму у вигляді аміачного комплексу

Найчастіше калібрувальний графік є лінійною залежність, яка виражається рівнянням:

$$y = a + bx \quad (1)$$

Значення коефіцієнтів **a** і **b** вираховуються методом регресійного аналізу (метод найменших квадратів, МНК).

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

$$Y = f(a_i, x) \quad (2)$$

Необхідно з n пар величин x_i, y_i знайти такий оптимальний набір параметрів $\{a_i\}$, щоб всі n рівнянь виконувались найбільш точно. Цій умові відповідає найменша сума квадратів відхилень :

$$\sum_{i=1}^n \delta_{y_i}^2 = \sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i, a_0, a_1, \dots, a_n)]^2 = \min \quad (3)$$

Тобто, завдання полягає в тому, щоб сума квадратів відхилень експериментальних точок (x_i, y_i) вздовж ординати від проведеної прямої виявилась мінімальною. Для цього знаходять параметри a і b :

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (4)$$

$$a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n} \quad (5)$$

Параметри a і b є випадковими величинами, тому для них слід вирахувати дисперсію (стандартне відхилення). Для цього перш за все знаходять дисперсію, що характеризує відмінність вимірних значень y_i відносно вирахованих Y_i :

$$S_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2}{n - 2} \quad (6)$$

Звідси:

$$\sum (y_i - Y_i)^2 = S_0^2(n - 2) = \sum y_i^2 - a \sum y_i - b \sum x_i y_i \quad (7)$$

Тоді дисперсії для параметрів a і b вираховують за формулами:

$$S_b^2 = \frac{S_0^2 \sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{n S_0^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (8)$$

$$S_a^2 = \frac{S_0^2 \sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{S_0^2 \sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{S_b^2}{n} \sum x_i^2 \quad (9)$$

Довірчий інтервал для величин a і b вираховують:

$$\Delta b = t_{p,f} S_b \quad (10)$$

$$\Delta a = t_{p,f} S_a \quad (11)$$

де $t_{p,f}$ -кофіцієнт Стьюдента при ймовірності P (зазвичай $P=0,95$) і числу ступенів волі $f=n-2$

Реагенти, обладнання та апаратура:

- | | |
|--|---|
| 1. Стандартний розчин Купруму (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) з концентрацією 1 мг/см ³ : Наважку 2,93 г препарату кваліфікації "х.ч." розчиняють в 25 см ³ 2М розчину сульфатної кислоти і доводять об'єм до 1000 см ³ дистильованою водою. | 2. 5% водний розчин аміаку |
| | 4. Мірні колби на 100 см ³ |
| | 5. Мірні піпетки на 10 см ³ |
| | 6. Фотоколориметр КФК-2 (ФЕК-56) чи спектрофотометр СФ-46 |
| | 7. Кювети з товщиною шару 2 см |

Хід роботи:

Готують 6 стандартних розчинів, що містять відповідно 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 мг Купруму в 50 см³ розчину. Для цього в мірні колби місткістю 50 см³ вводять відповідні кількості (2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 см³) робочого

розчину Купруму з концентрацією 1 мг/см^3 , додають 10 см^3 5% розчину аміаку і доводять об'єм до мітки дистильованою водою.

Вміст колб перемішують і через 10 хвилин фотометрують на фотоколориметрі (КФК-2 чи ФЕК-56) або спектрофотометрі при довжині хвилі 640 нм в кюветах з товщиною шару 2 см .

Отримані дані записують в таблицю:

x_i (C_{Cu} , мг/см^3)	y_i (A_i)	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$	$x_i + y_i$	$(x_i + y_i)^2$

З рівнянь (4,5) вираховуємо параметри **b** і **a**.

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

Дисперсії параметрів **a** і **b** вираховуємо з рівнянь (8, 9).

Для ймовірності $P=0,95$ знаходимо значення коефіцієнту Стьюдента t ($f=n-2$),

n	2	3	4	5	6	7	8
$t_{p,n}$	12.7	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.37

а тоді з рівнянь (10,11) вираховуємо довірчий інтервал параметрів **a** і **b**.

Записуємо рівняння градувального графіку для визначення Купруму, вираховане методом найменших квадратів :

$$A = (a + \Delta a) + (b + \Delta b)C \quad (12)$$

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6

Оцінка метрологічних характеристик йоно-селективного електроду

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

$$E = E_0 + S \lg a_x, \quad (1)$$

де:

E - е.р.с. електродного ланцюгу;

E_0 - е.р.с. електродного ланцюгу в розчині з $\lg a_x = 0$; тобто $a_x = 1$;

S – кутовий коефіцієнт із знаком (+) для катіонів і (-) для аніонів.

Це рівняння в напівлогарифмічних координатах можна розглядати як рівняння прямої.

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

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

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

Згідно рекомендацій ІУРАС, межею визначення вважається така концентрація визначуваного йону, при якій вимірюваний сигнал вдвічі більший

(менший) сигналу фону. Це відповідає відхиленню від рівняння Нернста $18/z$ ($58/z \lg 2$).

Важливішою метрологічною характеристикою методів є їх селективність. Вплив сторонніх йонів на е.р.с. гальванічного ланцюгу може бути кількісно охарактеризований величиною коефіцієнту селективності. Комісією IUPAC рекомендовано використовувати метод для визначення коефіцієнту селективності при сталій активності сторонніх йонів і змінній – визначуваних.

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

$$K_{x-s} = a_x / a_s. \quad (2)$$

Реагенти, обладнання та апаратура:

- | | |
|---|---|
| 1. Стандартний розчин хлориду амонію з концентрацією 0,1 моль/л: | 3. Потенціометр рН-121 чи йонометр ЕВ-74 |
| Готують зважуванням на аналітичних терезах 5,35 г препарату NH_4Cl кваліфікації "х.ч." і розчиненням в дистильованій воді (об'єм розчину 1000 см^3). | 4. Йоноселективний електрод ЕМ- NH_4 -01 |
| 2. 1 М розчин хлориду натрію | 5. Хлор-срібний електрод порівняння |
| | 6. Мірні колби місткістю 100 см^3 |
| | 7. Мірні піпетки на 10 см^3 |

Хід роботи:

Готують серію калібрувальних розчинів хлориду амонію з концентраціями: 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} моль/л. Розчин з найбільшою концентрацією готують зважуванням на аналітичних терезах 5,35 г препарату NH_4Cl кваліфікації "х.ч." і

розчиненням в дистильованій воді до об'єму 1000 см³. Розчини меншої концентрації готують послідовними розведенням дистильованою водою.

Калібрування проводять від низьких концентрацій до високих, попередньо промиваючи електрод розчином, в якому буде вимірюватись потенціал.

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

C _{NH₄Cl} , моль/л	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
pNH ₄	4,00	3,02	2,06	1,1
E, мВ				
E ₁ , мВ				

Для виявлення селективності електроду по відношенню до йонів натрію проводять аналогічні дослідження, вводячи в кожен мірну колбу 10 см³ 1 М розчину NaCl.

За отриманими значеннями потенціалів (E₁) і відповідними їм величинами концентрації амонію (pNH₄) будують графік, що характеризує амонійну функцію електроду в присутності йонів натрію і використовується для обрахунку межі визначення та коефіцієнту селективності електроду (р-ня 2).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №7

Визначення актуальної і обмінної кислотності ґрунту потенціометричним методом

Від складу і концентрації речовин, розчинених в ґрунтовому розчині, залежить його активна реакція. Реакція ґрунтового розчину зумовлюється наявністю і співвідношенням в ньому водневих (H^+) і гідроксильних (OH^-) йонів. Збільшення концентрації йонів H^+ зумовлює кислу реакцію розчину ($[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л). Збільшення концентрації основ підвищує концентрацію йонів OH^- і розчин набуває лужної реакції ($[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ моль/л).

Залежно від стану йонів H^+ розрізняють **актуальну і обмінну (потенціальну) кислотність**:

Актуальна кислотність зумовлена наявністю в ґрунтовому розчині вільних йонів H^+ , її величину (рН) визначають у водних витяжках.

Потенційна кислотність зумовлена наявністю в ґрунтовому розчині увібраних йонів H^+ і Al^{3+} , які знаходяться в твердій фазі ґрунту. Іони алюмінію підкислюють ґрунтовий розчин внаслідок гідролізу солей алюмінію.

Реагенти, обладнання та апаратура:

- | | |
|---|-----------------------------|
| 1. Зразок ґрунту | 5. Електроди – скляний і |
| 2. Конічні колби на 100 мл | хлорсрібний |
| 3. Дистильована вода | 6. 1 М розчин KCl |
| 4. Потенціометр (рН-121, ЕВ-74 або іншої марки) | 7. 0,1М розчин HCl |
| | 8. Буферні розчини |

Хід роботи:

Зважують 2 зразки (по 8 г) повітряно-сухого ґрунту, просіяного через сито з отворами 1 мм, і висипають в конічну колбу на 100 мл. В одну колбу

додають 20 мл дистильованої води для одержання водної витяжки (актуальна), а в другу - 20 мл 1М розчину КСІ (обмінна). Колби закривають пробкою і збовтують протягом 1 хвилини. Через 15 хвилин на потенціометрі визначають рН розчинів. (У величину обмінної кислотності входить і актуальна, тому обмінна кислотність завжди більша за актуальну).

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

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №8

Обчислення похибок фізичних вимірювань. Визначення густини тіл правильної геометричної форми

У роботі визначається густина циліндричного зразка за результатами вимірювань його маси m і розмірів: d - діаметра, h - висоти.

Густиною однорідного тіла називається відношення маси тіла до його об'єму: $\rho = \frac{m}{V}$, або інакше, густина визначається масою одиниці об'єму. Маса є мірою інертних і гравітаційних властивостей тіла і є величиною скалярною та адитивною: маса складеного тіла дорівнює сумі мас усіх його частин. Об'єм циліндричного зразка:

$$V = S \cdot h = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h \quad (1)$$

Тоді густина твердого циліндричного зразка визначається за формулою:

$$\rho = \frac{4m}{\pi d^2 h} \quad (2)$$

Шляхом математичних перетворень отримаємо формулу для розрахунку відносної похибки:

$$\varepsilon_{\rho} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta h}{h}\right)^2} \quad (3)$$

Обчисливши відносну похибку ε_ρ легко знайдемо й абсолютну похибку за формулою:

$$\Delta\rho = \rho \cdot \varepsilon_\rho \quad (4)$$

Кінцевий результат непрямих вимірювань записується у вигляді:

$$\rho = \rho \pm \Delta\rho \quad (5)$$

Похибка константи π не ввійшла до розрахункової формули, оскільки її завжди можна зобити як завгодно малою.

Відносна похибка, яку знаходимо в результаті обчислень, має бути приблизно на порядок (тобто у 10 разів) менша за похибку результатів непрямих вимірювань. Оскільки в практиці навчальної лабораторії похибка непрямих вимірювань становить кілька відсотків, то завжди достатньо буде брати число π із трьома значущими цифрами, тобто $\pi = 3,14$.

Хід роботи:

1. Згідно номеру зразка (отриманого у викладача) визначте з табл. 1 значення m , d , h та запишіть у табл. 2.
2. Провести обробку результатів прямих вимірювань, для цього розрахувати:

- середні значення \bar{m} , \bar{d} , \bar{h} ;

- відхилення від середніх значень

$$\Delta m_i = m_i - \bar{m}, \quad \Delta d = d_i - \bar{d}, \quad \Delta h = h_i - \bar{h}$$

- середні квадратичні відхилення

$$\overline{S_m} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta m_i^2}{n \cdot (n-1)}}, \quad \overline{S_d} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta d_i^2}{n \cdot (n-1)}}, \quad \overline{S_h} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta h_i^2}{n \cdot (n-1)}} \quad (6)$$

Розрахунки виконати не більше як із чотирма значущими цифрами.

Результати розрахунків записати в табл.2

3. Визначити випадкові похибки $\bar{m}_{\text{вип.}}$, $\bar{d}_{\text{вип.}}$, $\bar{h}_{\text{вип.}}$. Для цього середні квадратичні відхилення $\overline{S_m}$, $\overline{S_d}$, $\overline{S_h}$ помножити на коефіцієнти Стюдента t для даної надійної ймовірності α та кількості вимірювань n . Для $\alpha = 0,95$ і $n = 5$, $t = 2,78$.

4. Значення випадкових похибок округли до однієї значущої цифри, якщо перша цифра більша за 3. Якщо вона дорівнює 3 або менша, округлити до двох значущих цифр і записати в табл.3. Наприклад. Якщо знайдено значення 0,419 і 0,123, після округлення варто записати загальну похибку прямих вимірювань. Для цього з табл. 1 визначити інструментальні похибки $\bar{m}_{ін}$, $\bar{d}_{ін}$, $\bar{h}_{ін}$. і записати їх у табл.3. Порівняти інструментальні $\Delta X_{інш}$ і випадкові $\Delta X_{вип}$ похибки. Якщо одна з них більш ніж в три рази перевищує іншу, то меншою варто знехтувати і як загальну похибку прямих вимірювань взяти велику. У протилежному випадку загальну похибку розрахувати за формулою

$$\Delta X = \sqrt{\Delta X_{двi}^2 + \Delta X_{зi}^2} \quad (7)$$

Таблиця 1

Номер зразка	№ з/П	Діаметр d, мм $\Delta d_{\text{ін}}=0,01$ мм	Висота h, мм $\Delta h_{\text{ін}}= 0,05$ мм	Маса $\Delta m_{\text{ін}}=0,01$ г
1	1	10,15	16,35	3,20
	2	10,16	16,40	
	3	10,21	16,40	
	4	10,19	16,35	
	5	10,18	16,30	
2	1	12,50	18,95	18,17
	2	12,51	18,90	18,15
	3	12,53	18,90	18,14
	4	12,49	18,85	18,14
	5	12,52	18,95	18,18
3	1	15,81	24,15	52,91
	2	15,82	24,20	
	3	15,79	24,15	
	4	15,78	24,10	
	5	15,80	24,10	
4	1	18,32	32,10	6,705
	2	18,31	32,05	6,702
	3	18,30	32,15	6,701
	4	18,31	32,10	6,706
	5	18,32	32,15	6,703
5	1	11,89	21,15	5,35
	2	11,81	21,10	
	3	11,80	21,25	
	4	11,78	21,20	
	5	11,79	21,25	
6	1	9,31	13,15	6,93
	2	9,30	13,05	6,92
	3	9,32	13,10	6,93
	4	9,29	13,05	6,97
	5	9,27	13,10	6,96
7	1	14,25	21,00	30,80
	2	14,23	21,05	
	3	14,21	21,05	
	4	14,24	21,00	
	5	14,26	21,05	
8	1	16,31	18,35	29,35
	2	16,33	18,40	29,28
	3	16,35	18,45	29,30
	4	16,32	18,40	29,33
	5	16,33	18,40	29,29
9	1	9,54	18,05	10,82
	2	9,56	18,15	
	3	9,52	18,10	
	4	9,55	18,15	
	5	9,53	18,10	
10	1	17,77	21,95	45,63
	2	17,75	21,90	45,69
	3	17,72	21,85	45,67
	4	17,74	21,90	45,65
	5	17,71	21,85	45,64

Таблиця 2

Номер вимірювання	Маса зразка m , г	Діаметр зразка d , мм	Висота зразка h , мм	Відхилення від середнього		
				Δm	Δd	Δh
1						
2						
3						
4						
5						
	Середні значення			Середньоквадратичні відхилення		
	\bar{m}	\bar{d}	\bar{h}	\bar{S}_m	\bar{S}_d	\bar{S}_h

Здобуті значення округлити відповідно до п. 4 і записати в табл. 3

Таблиця 3

Розмір	Інструментальна похибка	Випадкова похибка	Загальна похибка прямих вимірювань ΔX
Маса			
Діаметр			
Висота			

Задачі.

1. Подати результат аналізу на вміст соди в зразку методом кислотно-основного титрування, якщо отримано наступні результати: 98,10, 98,15, 98,08, 98,22, 98,10, 98,24%.

2. При визначенні вмісту берилію в стандартному зразку бронзи (2,12%) отримали наступні результати: 2,05, 2,09, 2,05, 2,12, 2,18, 2,05, 2,18, 2,19, 2,25. Чи присутня систематична похибка в методі?

3. Істинний вміст Fe_2O_3 у зразку складає 6,25%, а знайдений в результаті аналізу - 6,15%. Визначити абсолютну та відносну похибки.

4. Знайдіть середнє значення, моду та медіану результатів визначення кальцію у зразку природної води: 4,25; 4,00; 4,11; 4,32; 4,61; 4, 55.

5. Студент при титруванні розчину хлоридної кислоти розчином гідроксиду натрію отримав наступні результати (см^3): 12,3; 12,6; 12,5; 12,6; 12,8. Вирахуйте відносне стандартне відхилення.

6. Студент при титруванні розчину хлоридної кислоти розчином гідроксиду натрію отримав наступні результати (см^3): 21,3; 21,6; 21,5; 21,0; 21,1. Вирахуйте середнє значення, медіану та відносне стандартне відхилення.

7. Знайдіть середнє значення, моду, медіану, відносне стандартне відхилення результатів визначення магнію у зразку природної води: 0,25; 0,21; 0,21; 0,23; 0,23; 0,25 (мг/дм^3).

8. Для вирішення питання, залишити чи виключити результат, що випадає із наведених нижче вибірок, використайте Q-критерій.

а) 85,10; 84,62; 84,70,

б) 85,10; 84,62; 84,65; 84,70.

9. Для вирішення питання, залишити чи виключити результат, що випадає із наведених нижче вибірок, використайте Q-критерій.

а) 41,37; 41,61; 41,84; 41,70,

б) 7,300; 7,284; 7,388; 7,292.

10. Скільки значущих цифр міститься в числах:

- a) 0,008614
- б) 684,5
- в) 5,647
- г) 83,96
- д) 12,30
- е) $4,175 \cdot 10^{-6}$?

11. Скільки значущих цифр міститься в числах:

- a) 0,0607
- б) 9966
- в) 0,0003644
- г) 7357027
- д) 9004
- е) 31814?

12. Для отримання градууювального графіку при фотометричному визначенні нітриту в зразку питної води виміряли оптичні густини розчинів з різним вмістом нітриту:

С, мг/л	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
А	0,14	0,28	0,41	0,54	0,66	0,79	0,92	1,06	1,17	1,30

Розрахуйте методом найменших квадратів (МНК) рівняння градууювального графіку.

13. Для отримання градууювального графіку при фотометричному визначенні бензену в етанолі виміряли оптичні густини розчинів з різним вмістом бензену:

С, мг/мл	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
А	0,20	0,37	0,64	0,93	1,22	1,50	1,80

Розрахуйте МНК рівняння градууювального графіку.

14. Для перевірки гомогенності стандартного зразка натрію хлориду проаналізували порції матеріалу із верхньої частини та дна контейнера і одержали наступні результати:

Натрію хлорид, %	
Зверху	Знизу
26,32	26,28
26,33	26,25
26,38	26,38

Чи показують результати на гомогенність із довірчою імовірністю 95%?

15. Обвинувач по кримінальній справі використав у якості головного доказу наявність невеликих кусочків скла, знайдених в одязі підозрюваного, склад яких був ідентичним складу скла рідкісного бельгійського вітражу розбитого під час злочину. Нижче наведені середні із трьох паралельних визначень 5 елементів. Чи може обвинувач на основі цих даних відкрити кримінальну справу? У якості критерію використайте довірчу імовірність 95% .

Концентрація, $n \cdot 10^{-4}\%$			
Елемент	Із одягу	Із вітражу	Стандартне відхилення $s \rightarrow \sigma$
As	1290	1090	95
Co	0.45	0.60	0,17
La	3.92	3.61	0,09
Sb	2.75	1.50	1,46
Th	0.61	0.81	0,08

16. Чи має значення різниця (із довірчою імовірністю 95%) між експериментальними середніми x_1 і x_2 у випадках, наведених нижче? Об'єднане стандартне відхилення позначено через s .

x_1	x_2	n_1	n_2	Стандартне відхилення
1,078	1,063	2	2	$s = 0,010$
1,078	1,063	9	7	$s = 0,010$

17. Чи значима різниця при довірчій імовірності 95% між експериментальними даними середніми x_1 та x_2 у наведених нижче випадках? Об'єднане стандартне відхилення позначено через s .

	x_1	x_2	n_1	n_2	Стандартне відхилення
а)	14,1	14,5	2	3	$s = 0,2$
б)	14,1	14,5	6	8	$s = 0,2$

18. Для перевірки якості роботи заводській лабораторії запропонували виконати два паралельні аналізи чистої бензойної кислоти (% C = 68,74; % H = 4,953). Допускається, що відносне стандартне відхилення використаного методу складає $(s)_r \rightarrow \sigma_r = 0,4\%$ для карбону і 0,6% для гідрогену. Середні значення отриманих результатів були рівні: % C=68,5 і % H=4,88. Чи показують отримані дані наявність систематичної похибки у будь-якому із визначень із довірчою імовірністю 95%?

19. Визначте, чи існує значима різниця із довірчою імовірністю 95 % між середніми результатами, наведеними нижче, і відомими значеннями.

Відоме значення	Середнє значення	Стандартне відхилення	Кількість вимірювань
1,26% Cu	1,32% Cu	$s \rightarrow \sigma = 0,04\%$ Cu	4
5,0 мкг/мл CH_3OH	4,4 мкг/мл CH_3OH	$s = 0,070$ мкг/мл CH_3OH	5
55,5% Fe	55,2% Fe	$s = 0,2\%$ Fe	3
pH=10,07	pH=10,04	$s \rightarrow \sigma = 0,02$	5

20. Для перевірки спектрофотометричного методу визначення бору в тканинах тварин до зразків печінки пацюків добавили відому кількість бору у вигляді магнітборатного комплексу; потім визначили збільшення концентрації бора. Середній результат із 8 паралельних визначень показав, що концентрація бора збільшилася до 1,490 мкг/г із стандартним відхиленням 0,064 мкг/г. Було

додано 1,6 мкг/г бору. Чи показують одержані дані на негативну систематичну помилку із довірчою імовірністю 95 % ?

21. Для перевірки іскрового мас-спектрометричного методу визначення різних елементів у сталі проаналізували декількох стандартних зразків Національного бюро стандартів НБС (США). Нижче наведені результати трьох аналізів. Вважаючи результати аналізів НБС за реальне, визначте, чи допущена систематична помилка при будь-якому із аналізів з довірчою імовірністю 95 %.

Елемент	Кількість визначень	Середнє, % (m/m)	Відносне стандартне відхилення, %	Результат НБС, % (m/m)
V	8	0.090	0,57	0,10
Ni	5	0.36	0,38	0,31
Cu	7	0.55	0,42	0,47

22. Отримані наступні результати трьох паралельних визначень Са у сироватці крові хворого з діагнозом— збільшення щитовидної залози: вміст Са, мг-екв/л – 3,15; 3,25; 3,26. Який довірчий інтервал для середнього із цих даних із довірчою імовірністю 95%.

23. Отримані наступні результати чотирьох паралельних визначень фториду в джерельній воді: 0.89; 0.96; 0.87; 0.94 мкг/мл F. Які довірчі межі для середнього значення цього аналізу з довірчою імовірністю 95 і 99% ?

24. Хімік отримав наступні результати визначення сірки у зразку забрудненого гасу: 0,724; 0,693; 0,755% S. Розрахуйте довірчі границі для середнього цього аналізу з довірчою імовірністю 95%.

25. Хімік-аналітик був зацікавлений в оцінці випадкової помилки гравіметричного методу визначення гормону прогестерону у таблетках. При неодноразовому використанні методу одержали наступні дані:

№ проби	Кількість паралельних аналізів	Середній вміст прогестерону, %	Одиничне відхилення від середнього
1	5	3,66	0,04; 0,01; 0,03; 0,05; 0,05
2	3	3,45	0,06; 0,03; 0,03
3	8	3,55	0,00; 0,07; 0,04; 0,03; 0,02; 0,02; 0,01; 0,01
4	2	3,86	0,03; 0,03
5	3	3,12	0,01; 0,00; 0,01
6	6	3,97	0,06; 0,00; 0,04; 0,01; 0,01; 0,02

- а) Розрахуйте стандартне відхилення для кожної вибірки.
- б) Розрахуйте стандартне відхилення методу, об'єднавши дані аналізу всіх 6 проб.
- г) Розрахуйте довірчий інтервал для аналізу кожної проби з довірчою ймовірністю 95%.

26. Аналітик отримав наступні результати паралельних аналізів зразків повітря: вміст SO_2 , $n \cdot 10^{-4} \% = 10,8; 9,2$. Обрахуйте довірчий інтервал для середнього із цих даних із довірчою ймовірністю 95 %.

27. Хімік отримав наступні результати трьох паралельних визначень вміст ліндану у препараті інсектициду: 7,47; 6,98; 7,27. Обчислити довірчий інтервал для середнього із трьох даних з довірчою ймовірністю 95 %.

28. Фізіолог, який досліджує роль K^+ у передачі нервових імпульсів, розробив потенціометричний метод визначення цього іона в сироватці крові. Для оцінки відтворюваності методу він об'єднав дані ряду аналізів проб, які вміщують 3-6 мг-екв/л K^+ , виконаних на протязі декількох тижнів.

№ проби	Знайдений середній вміст K^+ , м-екв/л	Кількість вимірювань	Відхилення одиничних результатів від середнього, м-екв/л K^+
1	4,63	5	0,12; 0,0; 0,22; 0,10; 0,00
2	5,02	2	0,13; 0,13
3	4,01	4	0,31; 0,10; 0,11; 0,10
4	6,26	9	0,03; 0,13; 0,09; 0,20; 0,27; 0,03; 0,15; 0,07; 0,12
5	3,97	5	0,12; 0,08; 0,01; 0,04; 0,17

а) Яке стандартне відхилення для кожної вибірки?

б) Яке стандартне відхилення методу при об'єднанні результатів?

в) Обчисліть довірчий інтервал для середнього проби 4 з довірчою імовірністю 95%.

29. При визначенні концентрації Са у сироватці крові методом ізотопного розведення були одержані наступні дані.

Номер проби	Са, мг-екв/л
1	3,569; 3,573; 3,569
2	4,294; 4,293
3	5,015; 5,032; 5,023; 5,020

Об'єднайте дані для розрахунку S аналізу.

30. Розрахуйте S по об'єднаних даних спектрофотометричного визначення нітрилотриоцтової кислоти (НТО) в пробах води із річки.

Номер проби	НТО, мкг/мл
1	13; 17; 15
2	38; 37; 38
3	25; 29; 23; 29; 26

31. При визначенні сірки у мазуті атомно-абсорбційним методом були отримані наступні дані.

Номер проби	S, % (m/m)
1	0,50; 0,46; 0,52
2	1,96; 1,92; 2,01
3	2,65; 2,67; 2,71
4	1,25; 1,31; 1,26

Об'єднайте дані для визначення стандартного відхилення аналізу.

32. Дев'ять заборонених препаратів героїну проаналізували методом газової хроматографії, виконавши два паралельних вимірювання для кожного зразка. Встановіть абсолютне стандартне відхилення аналізу по об'єднаним даним.

Номер проби	Героїн, %
1	2,24; 2,27
2	8,4; 8,7
3	7,6; 7,5
4	11,9; 12,6
5	4,3; 4,2
6	1,07; 1,02
7	14,4; 14,8
8	21,9; 21,1
9	8,8; 8,4

33. Було знайдено, що при гравіметричному визначенні Se втрати із-за розчинності складають 2,5 мг. Розрахуйте відносну похибку (у %) аналізу зразка, що містить біля 16 % Se, якщо вихідні проби мали масу:

- а) 1,00 г,
- б) 0,500 г,
- в) 0,250 г,
- г) 0,100 г.

34. Було знайдено, що метод визначення Br в органічних сполуках має постійну помилку 0,2 мг Br. Розрахуйте відносну помилку (у %) результатів аналізу зразку, що містить біля 10 % Br, якщо взяті наступні наважки:

- а) 10 мг,
- б) 50 мг,
- в) 100 мг,
- г) 500 мг,
- д) 1000 мг.

35. При аналізі стандартного зразку, що містить 10,3 % ацетону, були отримані наступні результати: 10,2; 9,9; 10,3 % ацетону. Аналіз другого стандартного зразку із складом 0,4 % ацетону показав результати: 0,38; 0,34; 0,35 % ацетону.

- а) Порівняйте відтворюваність обох аналізів по величинам відносного та абсолютного відхилення від середніх.
- б) Порівняйте помилки обох аналізів по абсолютному та відносному значенню.

36. Стандартний зразок, який містить 1,31 % H_2O , був проаналізований студентом А, який одержав наступні результати: 1,28; 1,26; 1,29 % H_2O . Студент Б проаналізував другий стандартний зразок із вмістом H_2O 8,67 %, його результати – 8,48; 8,55; 8,53 % H_2O . Порівняйте :

- а) абсолютне та відносне відхилення від середніх двох вибірок;
- б) абсолютну та відносну похибки середнього із двох вибірок.

37. При зважуванні на аналітичних терезах порожнього тигля одержані наступні результати (в г): 8,2636; 8,2632; 8,2618; 8,2608. Знайдіть середню масу тигля та визначте надійний інтервал середнього значення.

38. При визначенні вмісту амоніаку в досліджуваному взірці були одержані наступні результати (в г): 0,2117; 0,2183; 0,2354; 0,2178. Представте вміст амоніаку, виконавши статистичну обробку отриманих результатів.

39. Для перевірки методу визначення SO_2 в атмосфері, приготували стандартний зразок розведенням відміряної кількості SO_2 відповідним об'ємом

повітря. По методиці було проаналізовано декілька частин зразку по 100 мл кожна з концентрацією SO_2 $9,8 \cdot 10^{-4} \%$. Одержані результати :

Номер проби	$\text{SO}_{2,n} \cdot 10^{-4} \%$
1	9,9
2	9,1
3	9,2
4	10,0
5	8,8
6	8,8
7	9,0

Для цієї вибірки розрахуйте :

- середнє,
- медіану, моду
- відтворюваність, виражену величиною розмаху варіювання,
- відтворюваність, виражену величиною середнього абсолютного і відносного відхилення від середнього,
- абсолютну та відносну похибки проби 1,
- абсолютну та відносну похибки середнього

40. Для перевірки методу визначення кальцію наважку чистого CaCO_3 розчинили в HCl . Після добавлення ряду компонентів , щоб одержати подібність із зразком, суміш розбавили точно до 500 мл. При аналізі цим методом декілька аліквотних частин по 50 мл, кожна з яких містила точно 400 мг Ca , були одержані наступні результати :

Номер проби	Знайдено Ca , мг
1	398
2	396
3	398
4	392
5	393
6	401

Для цієї вибірки розрахуйте :

- середнє,
- медіану,
- відтворюваність, виражену величиною розмаху варіювання,

- г) відтворюваність, виражену величиною середнього абсолютного і відносного відхилення від середнього,
- д) абсолютну та відносну похибки проби 1,
- е) абсолютну та відносну похибки середнього.

41. Розрахуйте молярність розчину HCl , якщо на титрування хімічно чистого карбонату калію ($m_1=0,1046$ г; $m_2=0,1088$ г; $m_3=0,1050$ г) використали відповідно $V_1=21,17$ см³, $V_2=22,08$ см³, $V_3=21,22$ см³ розчину хлоридної кислоти. Визначте надійний інтервал середнього значення.

42. При йодометричному визначенні “активного” хлору в білильному вапні (яке містить 32,05 % “активного” хлору) з використанням хімічного посуду без шліфів одержані наступні результати (в %): 30,94; 31,19; 31,20; 31,22; 31,35. Вкажіть на наявність чи відсутність систематичної помилки. Якщо вона є, розрахуйте її значення.

43. При визначенні аскорбінової кислоти йодхлориметричним (I) і броматометричним (II) методами одержані наступні результати:

- 1) 99,00 %; 99,16 %; 99,22 %; 99,36 %; 99,39 %;
- 2) 98,96 %; 99,05 %; 99,12 %; 99,17 %; 99,30 %.

Дайте оцінку відтворюваності двох методів аналізу.

44. При кількісному визначенні вмісту Феруму (вміст феруму в препараті 99,05 %) перманганатометричним методом в середовищі HCl одержані наступні результати (в %): 85,02; 85,18; 85,24; 85,25; 85,45. Дайте відповідь про наявність чи відсутність систематичної помилки. Розрахуйте її значення, обґрунтуйте появу і запропонуйте шляхи її ліквідації.

45. При визначенні п-амінобензойної кислоти нітритометричним методом (I) і зворотнім броматометричним титруванням (II) одержані наступні результати (в %): 1) 98,96; 98,97; 99,03; 99,11; 99,12; 2) 99,01; 99,28; 99,54; 99,80; 99,82. Дайте оцінку відтворюваності двох методів аналізу.

46. При визначенні Феруму перманганатометричним (I) і хроматометричним (II) методом одержані наступні результати (в %): 1). 98,96; 98,97; 99,03; 99,11;

99,12; 2) 99,01; 99,28; 99,54; 99,80; 99,82. Дайте оцінку відтворюваності двох методів аналізу.

47. Аналізуючи стандартний зразок сталі із вмістом кобальту 0,62%, аналітик одержав наступні результати (в %): 0,71; 0,72; 0,68; 0,74. Визначте надійний інтервал середнього значення.

48. Студент одержав наступні результати при титруванні розчину калію карбонату хлоридною кислотою (мл): 12,40; 12,31 6; 12,22; 12,35; 12,27. Знайдіть розмах варіювання і перевірте однорідність вибірки.

49. При комплексонометричному визначенні кальцію в сироватці крові декількох хворих одержані наступні результати (мкг/мл):

1-й хворий 128; 130; 131;

2-й хворий 105; 114; 107;

3-й хворий 141; 148; 144.

Знайдіть дисперсію і стандартне відхилення об'єднаної вибірки.

50. Визначаючи константу дисоціації кислоти, хімік одержав наступні значення: $4,27 \cdot 10^{-4}$; $4,63 \cdot 10^{-4}$; $4,18 \cdot 10^{-5}$; $4,30 \cdot 10^{-4}$. Чи може він залишити всі результати для подальшої обробки?

51. Два студенти визначали молярну концентрацію розчину ацетатної кислоти і одержали наступні результати (моль/л): 1) 0,2213; 0,2212; 0,2209; 0,2211; 2) 0,2206; 0,2203; 0,2207; 0,2205. Чи значима різниця між результатами, які були одержані студентами?

52. При визначенні вмісту вуглецю в сталі в різних зразках одержали наступні результати (%): 0,42, 0,44, 0,47, 0,41, 0,44, 0,43, 0,40, 0,43. Обробіть одержані результати методом математичної статистики.

53. При визначенні кремнію в латуні фотометричним методом одержані наступні результати (%): $1,2 \cdot 10^{-4}$, $1,4 \cdot 10^{-4}$, $1,3 \cdot 10^{-4}$, $1,5 \cdot 10^{-4}$, $1,1 \cdot 10^{-4}$. Представте вміст кремнію, виконавши статистичну обробку результатів.

54. При вимірюванні рН досліджуваного розчину були одержані наступні результати: 6,95, 6,93, 6,95, 6,94. Визначте надійний інтервал середнього значення.

55. Визначення вмісту біологічно-активної речовини в рідкому лікарському препараті газорідинною хроматографією і осаджувальним титруванням дало наступні значення для масової частки основної речовини, %: 98,20; 98,30; 98,30; 98,40; 98,40; 98,50; 98,50; 98,60; 98,60; 98,70; 98,70; 98,30; 98,40; 98,40; 98,50; 98,50; 98,60; 98,60; 98,70; 98,70; 98,70; 98,80. Істинне значення вмісту активної речовини в препараті $W=98,50\%$. Дайте оцінку відтворюваності двох методів.

56. Методом високоефективної рідинної хроматографії був проведений аналіз лікарського препарату калагель на міст в ньому фармакологічно-активної речовини - лідокаїну гідрохлориду. Були одержані наступні результати (в %): 100,10; 100,50; 100,70; 101,00; 101,30; 101,40; 101,40. Представте вміст активної речовини, виконавши статистичну обробку результатів.

57. При розробці спектрофотометричної методики визначення індометацину в лікарській формі (в мазі індометацину 5 %-ної) був проаналізований зразок мазі, який містить 0,0200 г індометацину. В результаті шести паралельних аналізів знайдена маса індометацину (в г): 0,0196; 0,0198; 0,0199; 0,0200; 0,0202; 0,0205. Зробіть висновок про наявність чи відсутність систематичної помилки.

58. При визначенні (в цілях контролю якості) домішок в зразку лікарського препарату-етилового ефіру α -бромізавакер'янової кислоти методом газорідинної хроматографії знайдено сумарний вміст домішок (масова частка) в п'яти паралельних аналізах, %: 1,30; 1,40; 1,50; 1,60; 1,60. Визначте надійний інтервал середнього значення.

59. З метою контролю якості лікарського препарату мезатону 1 %-ного розчину для ін'єкцій - потенціометричним методом були одержані наступні результати значення рН цього розчину: 4,50; 4,52; 4,55; 4,60; 4,70; 4,75. Представте значення рН розчину, виконавши статистичну обробку результатів.

60. При проведенні 5 паралельних аналізів вмісту компоненту в досліджуваному препараті були одержані наступні результати у %: 3,01; 3,03; 3,04; 3,05; 3,11. Обробіть одержані результати методом математичної статистики.

61. Радіофармацевтичний препарат (мікросфери альбуміну, мічені радіоактивним ізотопом технеція), який використовується при діагнозі захворювання легень, проаналізували на вміст Стануму (II) і одержали результати (в мкг): 0,075; 0,080; 0,085. Визначте надійний інтервал середнього значення.

62. При контролі якості лікарської форми-пігулок натрію диклофенаку - провели тестування на вивільнення фармакологічно-активної речовини в 0,1М водному розчині HCl. В п'яти паралельних аналізах з'ясували, що за 120 хв. в розчин переходить така кількість натрію диклофенаку (% від декларуємої маси): 8,5; 8,3; 8,9; 8,8; 9,1. Зробіть висновок щодо наявності чи відсутності систематичної похибки.

63. Зразок натрію хлориду "хімічно чистий" проаналізували на вміст домішок сульфатів. Одержали наступні результати (в %): 0,0004; 0,0007; 0,0006; 0,0005; 0,0008. Обробіть одержані результати методом математичної статистики.

64. При контролі якості лікарської форми гліборалу (глібенкламід) пігулки проаналізували на однорідність дозування (на вміст фармакологічно-активної речовини окремо в кожній пігулці). В п'яти паралельних аналізах знайшли масу гліборалу, (в мг): 5,00; 4,96; 4,97; 5,04; 5,02. Обробіть одержані результати методом математичної статистики.

65. Спектрофотометричним методом провели контроль якості лікарської форми (таблеток ацифеїну) на вміст домішок 4-амінофенолу. В п'яти паралельних дослідженнях одержали наступні значення вмісту домішок (%): 0,0020; 0,0020; 0,0010; 0,0030; 0,0010. Зробіть висновок про наявність чи відсутність систематичної похибки.

66. При контролі якості рідкого лікарського препарату-етилового ефіру α -бромізовалер'янової кислот рефрактометричним методом одержані наступні результати для показника заломлення при 5 паралельних вимірах: 1,4497; 1,4493; 1,4494; 1,4500; 1,4499. Визначте інтервал середнього значення.

67. Зразок натрію хлориду "хімічно чистий" проаналізували на вміст домішок фосфатів. Одержали наступні результати (% вміст фосфат-йонів): 0,0010; 0,0012; 0,0009; 0,0014; 0,0008. Представте вміст фосфат-йонів, виконавши статистичну обробку результатів.

68. З метою контролю якості лікарського препарату – отінуму (вушні краплі у флаконах) пікнометричним методом визначили його густину у п'яти паралельних пробах, г/мл: 1,060; 1,058; 1,059; 1,060; 1,061. Обробіть одержані результати методом математичної статистики.

69. При контролі якості лікарського препарату – метаформінугідрохлориду – визначили втрату маси після висушування. Одержали наступні результати у п'яти паралельних дослідженнях (в %): 0,20; 0,10; 0,10; 0,30; 0,20. Визначте надійний інтервал середнього значення.

70. Для лікарської форми-пігулок амізолу - при контролі якості препарату визначили масу пігулок в п'яти паралельних пробах, мг: 133; 135; 134; 133; 134. Зробіть висновок про наявність чи відсутність систематичної помилки.

71. Розчин анальгіну (для ін'єкцій 50%) проаналізували методом йодометричного титрування на вміст анальгіну. В п'яти паралельних пробах визначили масу анальгіну в 1 мл розчину, г: 0,500; 0,497; 0,499; 0,503; 0,502. Істинне значення $W=0,500$ г. Обробіть одержані результати методом математичної статистики.

72. Зразок натрію хлориду "хімічно чистий" проаналізували на вміст домішок бромідів, одержали наступні результати у %: 0,0030; 0,0010; 0,0020; 0,0010; 0,0040. Обробіть одержані результати методом математичної статистики.

73. Для оцінювання відтворюваності і правильності методики аналізу зразок препарату метіоніну ретельно проаналізували методом неводного потенціометричного титрування і знайшли вміст (W — масову частку) основної речовини в п'яти паралельних пробах, %: 99,910; 99,900; 99,930; 99,910; 99,920. Істинне значення $W=99,900\%$. Зробіть висновок про наявність чи відсутність систематичної помилки.

74. При контролі якості лікарської форми пірацетаму (субстанція) методом високоефективної рідинної хроматографії визначено вміст основної речовини (W — масову частку), % : 99,5; 98,9; 99,1; 99,7; 99,4. Визначте інтервал середнього значення.

75. При контролі якості лікарської форми пірацетаму (субстанція) на вміст в ній суми сторонніх домішок в п'яти паралельних пробах одержали результати, %: 0,50; 0,52; 0,45; 0,48; 0,55. Представте вміст домішок, виконавши статистичну обробку результатів.

76. При аналізі синтезованого форміатного комплексу мангану складу $K_2Mn(HCOO)_4 \cdot 4H_2O$ визначили вміст карбону, % : 13,60; 13,20; 13,45. Обробіть одержані результати методом математичної статистики.

77. При визначенні вмісту мангану в сталі фотометричним (1) і спектральним (2) методами одержали наступні результати, %: 1) 0,80; 0,81; 0,78; 0,83; 2) 0,76; 0,70; 0,74. Оцініть відтворюваність двох методів.

78. При визначенні вмісту хрому в стандартному зразку сталі фотометричним методом одержані наступні результати у %: 0,30; 0,34; 0,33; 0,29. Істинне значення $W=0,35\%$. Зробіть висновок про наявність чи відсутність систематичної помилки.

79. При визначенні фосфору в тканинах тварини фотометричним методом одержані наступні результати (%): печінка - $3 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$; серце - $0,8 \cdot 10^{-3}$; $0,9 \cdot 10^{-3}$; $1,8 \cdot 10^{-3}$. Обробіть одержані результати методом математичної статистики.

80. При визначенні константи дисоціації фенолового червоного методом ізобестичних точок одержані наступні результати: $3,60 \cdot 10^{-8}$; $3,02 \cdot 10^{-8}$; $2,24 \cdot 10^{-8}$. Визначте інтервал середнього значення.

81. Студент одержав наступні результати визначення молярної концентрації розчину хлоридної кислоти (моль/л): 0,1003; 0,1008; 0,1003; 0,1004. Зробіть висновок про наявність чи відсутність систематичної похибки.

82. Порівняйте результати, які одержані спектрофотометричним і полярографічним методами, якщо в магній-цирконієвому сплаві знайдено

цирконію (%):15; 12; 13; 16; 17; 17,0; 16,5; 19,0; 15,5; 18,0; 15,6. Оцініть відтворюваність двох методів.

83. При визначенні кальцію в сироватці крові атомно-абсорбційним методом одержані наступні результати (мкг/мл): 104; 103; 108; 107; 111; 109; 111. Зробіть висновок про наявність чи відсутність систематичної похибки.

84. При визначенні кальцію в стандартному зразку крейди студент одержав наступні результати (%): 29,80; 29,41; 29,90; 30,00. Істинне значення кальцію у зразку $W=30,10\%$. Представте вміст кальцію, виконавши статистичну обробку результатів.

Питання для самостійної роботи студентів

1. Назвіть три основні етапи розвитку мір як носія одиниці фізичної величини.
2. Як відбувалось формування системи одиниць СІ?
3. Назвіть основні одиниці системи СІ.
4. В чому різниця між основними і додатковими одиницями?
5. Як порівнюють фізичні величини?
6. Які правила арифметичних операцій з фізичними величинами?
7. В чому різниця між вимірювальним приладом та пристроєм?
8. Назвіть важливіші метрологічні організації.
9. Назвіть важливіші статистичні критерії методів аналізу.
10. В чому полягають причини відхилення результатів аналізу від нормального розподілу?
11. Як побудувати гістограми розподілу?
12. Для чого використовують критерії Фішера та Батлера?
13. Як порівнюють результати двох аналізів?
14. Як оцінити величину систематичної похибки?
15. Як використати регресійний аналіз для побудови градувальних залежностей?
16. Як перевірити значущість коефіцієнту кореляції?
17. В яких методах використовується диференціювання та інтегрування експериментальних даних?
18. Як оцінити чутливість методу аналізу за 3S-критерієм?
19. Що таке аналітичний сигнал? Яку інформацію він несе?
20. Яким чином за величиною аналітичного сигналу визначають концентрацію речовини.
21. В чому полягає різниця між прямими та непрямими методами аналізу. Наведіть приклади.
22. В чому полягає різниця між методом наважок та методом аліквот. Порівняйте можливості цих двох методів.

23. Що таке паралельні визначення? Для чого їх проводять.
24. Що таке середнє значення, мода та медіана? Як їх обраховують?
25. Які джерела похибок кількісних визначень?
26. В чому різниця між істинним та дійсним результатом аналізу?
27. Що таке систематичні та випадкові похибки? В чому полягають відмінності між ними?
28. Як оцінюють правильність результатів аналізу?
29. Як оцінюють відтворюваність результатів аналізу?
30. Які відомі способи виявлення систематичних похибок?
31. В чому полягає різниця між нормальним розподілом випадкових величин Гауса та розподілом Стьюдента?
32. Як визначають дисперсію та стандартне відхилення результатів аналізу?
33. Що таке “холостий дослід” і як він допомагає підвищенню точності визначення? Що називають матрицею?
34. Як виявляють та вилучають грубі похибки (промахи)?
35. Що таке рандомізація похибок? Як її зазвичай проводять?
36. Що таке стандартний зразок? Як його виготовляють?

Література

1. Законодавчі акти України з питань стандартизації, метрології та сертифікації. – К.: ДСТУ. –1993.
2. Метрологічне забезпечення. –К.: ДСТУ 2682 –94.
3. Повірка засобів вимірювання. –К.: ДСТУ 2708 –94.
4. ISO/IEC 17025: 2000. Загальні вимоги до компетентності випробувальних і калібрувальних лабораторій.
5. ISO 9001: 2000. Система якості. Вимоги.
6. Артемьев Б.Г., Голубев С.М. Справочное пособие для работников метрологических служб. –М.: ГОСТ-1982.
7. Шосткин Н.А. Очерки истории метрологии.-М.: ГОСТ.-1990.
8. Бузрин Г.Д., Марков Б.Н. Основы метрологии.- М.: ГОСТ.-1985.
9. Брянский Л.Н., Вайнахов А.С. Краткий справочник метрологии.-М.: ГОСТ.-1991.
10. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа.- Л.Химия.1984.
11. Киш П.П., Базель Я.Р. Методические указания по статистической обработке результатов химического анализа.- Ужгород-1990.
12. Величко О.М., Дудич І.І., Дюрічку К., Молнар Ш.Б. Основы метрології, стандартизації та контролю якості.- Ужгород-2000.
13. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. –М.: Мир. –1980. – С.157-207.
14. Сугачов О.Л., Тіманюк В.О., Горбуненко Б.Ф. Метрологія і стандартизація. Харків: вид-во УкрФА, 1999. -59с.
15. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. –М.: Химия, 2001. -263с.
16. Бичківський Р.В., Столярчук П.Г., Гамула П.Р. Метрологія, стандартизація, управління якістю і сертифікація. Львів: Нац. ун-т "Львів. політехніка", 2002. - 559 с

ЗМІСТ

Зміст	Стор.
Вступ	3
Програма курсу	4
Схема рейтинг-контролю оцінки знань	7
Лабораторна робота №1. Калібрування вимірювального аналітичного посуду	8
Лабораторна робота №2. Повірка спектрофотометра за стандартним взірцем	11
Лабораторна робота №3. Визначення вмісту ацетатної кислоти в харчовому продукті “оцет столовий”	13
Лабораторна робота №4. Оцінка чутливості (межі визначення) Феруму(III) з сульфосаліциловою кислотою фотометричним методом	16
Лабораторна робота №5. Розрахунок рівняння калібрувального графіку при фотометричному визначенні Купруму у вигляді аміачного комплексу	18
Лабораторна робота №6. Оцінка метрологічних характеристик йоноселективного електроду	21
Лабораторна робота №7. Визначення актуальної і обмінної кислотності ґрунту потенціометричним методом	24
Лабораторна робота №8. Обчислення похибок фізичних вимірювань. Визначення густини тіл правильної геометричної форми	25
Задачі	30
Питання для самостійної роботи студентів	47
Література	49

