**Лабораторная работа № 2**

**Методы определения плотности.**

# **Статистическая обработка результатов измерения**

**Цель работы:** овладеть методами определения плотности жидких и твердых тел и статистической обработки результатов анализа.

**Формирование:**

**Знания:** правила определения плотности жидких и твердых продовольственных товаров и статистической обработки результатов анализа.

**Умения:** проводить определение плотности используемого сырья, полуфабрикатов и готовой продукции и статистической обработки результатов анализа.

**Владения:** правилами определение плотности продовольственных товаров и статистической обработки результатов анализа.

**Компетенции:** - владение культурой мышления, способность к восприятию информации, обобщению, анализу, постановке цели и выбору путей её достижения (ОК–1);

- готовность к кооперации с коллегами, работе в коллективе (ОК-4);

- способность использовать знания основных законов естественнонаучных дисциплин для обеспечения качества и безопасности потребительских товаров (ПК-5);

- знание методов идентификации, оценки качества и безопасности товаров и готовностью использовать их для диагностики дефектов, выявления опасной, некачественной, фальсифицированной и контрафактной продукции (ПК-14).

**Приборы:** весы аналитические.

**Материалы и реактивы**: ареометры типа АМ, АМТ, АОН-1 или АОН-2; пикнометры типа ПЖ вместимостью 50 см3; термометры стеклянные жидкостные с диапазоном измерений 0-30°С; секундомер механический; баня водяная; мерные цилиндры на 50 мл и 100 мл; стаканы стеклянные лабораторные; пипетки; бумага фильтровальная лабораторная; дистиллированная вода.

**Основные положения**

***Плотность веществ*** является одним из показателей качества. Плотностью (p) называют отношение массы тела (m) к его объему (V):

p = m/V

 В системе СИ плотность измеряется в кг/м3  или г/см3. Плотность вещества зависит от его природы и химического состава, температуры.

 В практике часто пользуются ***относительной плотностью*** (p отн), которая показывает отношение плотности данного вещества к плотности дистиллированной воды при определенных условиях. Относительную плотность можно выражать также отношением массы (mв-ва) вещества к массе такого же объема дистиллированной воды (mH2О):

p отн = p в-ва/ p H2О = mв-ва / mH2О

 Она является величиной безразмерной и выражается в относительных единицах плотности.

 Зная относительную плотность вещества (p отн), можно рассчитать абсолютную плотность вещества (p), выраженную в кг/м3  или г/см3:

p = p отн × (p H2О – е) + е

где р H2О - плотность воды; е -плотность воздуха.

Стандартной температурой для определения плотности вещества является температура 20 0С. Плотность воды при 20 °С (р H2О) составляет 0,998,20 г/см3; плотность воздуха (е) при 20°С и нормальном давлении равна 0,0012 г/см3.

 Существует несколько методов определения плотности: ареометрической, пикнометрический и др.

***Ареометрический (или денсиметрический) метод.*** Для быстрого определения относительной плотности жидкостей применяют ареометры (денсиметры). Ареометр представляет собой стеклянную трубку, расширяющуюся к низу. Дно трубки заполнено дробью из свинца. На узкой верхней части нанесена шкала с делениями, показывающими непосредственно плотность исследуемой жидкости, выраженную в г/см3. Ареометры дают возможность определить плотность в интервале 0,6 г/см3-3,8 г/см3. Шкала одного ареометра охватывает значение плотности в пределах 0,2-0,4 г/см3. Промежутки между цифрами разделены на мелкие деления, позволяющие определять плотность с точностью до третьего знака после запятой.

 Для определения плотности при помощи ареометра исследуемую жидкость наливают в цилиндр. Осторожно погружают ареометр в жидкость, не выпуская его из рук до тех пор, пока он не будет плавать. Ареометр должен находиться в центре цилиндра, не касаться стенок и дна. Отсчет показателей производят по нижнему уровню мениска, глаз должен находиться на одном уровне с поверхностью жидкости. Отсчет проводят по делениям шкалы. Деление, против которого устанавливается мениск, характеризует величину плотности.

 Ареометры градуированы при температуре 200С, поэтому температура исследуемой жидкости должна быть такой же.

***Пикнометрический метод*** заключается в установлении массы определенного объема дистиллированной воды при 200С и равного объема исследуемой жидкости при такой же температуре в специальной колбе-пикнометре. Пикнометр представляет собой узкогорлую, стеклянную колбу с притертой пробкой с нанесенной на шейке меткой небольшого объема.

Пикнометр с пробкой взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Заполняют пикнометр дистиллированной водой и, закрыв пробкой, ставят в термостат при температуре 40С. Объем воды доводят до метки, взвешивают. Выливают воду, высушивают пикнометр в сушильном шкафу, охлаждают и заполняют исследуемой жидкостью до метки и, закрыв пробкой, ставят в термостат при температуре 200С. Взвешивают пикнометр с исследуемой жидкостью и рассчитывают относительную плотность по формуле:

p отн = m1/ m2 = m3 – m0 / m4 – m0

m0 – масса пустого пикнометра, г;

m1 – масса исследуемой жидкости, г;

m2 – масса дистиллированной воды, г;

m3 – масса пикнометра с исследуемой жидкостью, г;

m4 – масса пикнометра с дистиллированной водой, г.

При необходимости находят абсолютную плотность по формуле:

p = p отн × (p H2О – е) + е

где р H2О - плотность воды; е -плотность воздуха.

# **Статистическая обработка результатов измерения**

Завершающей стадией количественного анализа хими­ческого состава вещества любым методом является статис­тическая обработка результатов измерений. Она позволяет оце­нить систематические и случайные погрешности измерений.

Используя приемы математической статистики, можно:

- рассчитать основные метрологические характеристики методики анализа (оценить воспроизводимость и правиль­ность полученных данных);

- оценить нижнюю границу оп­ределяемых содержаний вещества.

При химическом анализе пищевых продуктов содержа­ние вещества в пробе устанавливают, как правило, по не­большому числу параллельных определений (n). Для расчета погрешностей определений в этом случае пользуются мето­дами математической статистики, разработанными для ма­лого числа определений.

**Оценка воспроизводимости результатов измерений**

***Среднее выборки****.* Пусть *x*1, *х2, ... хп* обозначают nре­зультатов измерений величины, истинное значение которой μ. Предполагается, что все измерения проделаны одним мето­дом и с одинаковой точностью. Такие измерения называют равноточными.

В теории ошибок доказывается, что при условии выпол­нения нормального закона при n измерениях одинаковой точ­ности ***среднее арифметическое*** из результатов, полученных при всех измерениях, является наиболее вероятным и наи­лучшим значением измеряемой величины:



***Единичное отклонение*** – это отклонение отдельного измерения от среднего арифметического:

Ej=xj - .

Сумма единичных отклонений равна нулю:

.

***Дисперсия стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение*.** Рассеяние результатов измере­ний относительно среднего значения принято характеризо­вать ***дисперсией S2***:



или ***стандартным отклонением*** (средним квадратичным от­клонением) — *S:*

,

которое обычно и приводят при представлении результатов измерений (анализа) и которым характеризуют их ***воспроиз­водимость***.

Стандартное отклонение, деленное на среднее выбор­ки, называют относительным стандартным отклонением:



**Оценка правильности результатов измерений (определений)**

После исключения грубых погрешно­стей (в случае подозрительных результатов измерений), производят оценку доверительного интервала (Δх)для среднего значения X и интервальных значений Х±Δх.

***Доверительный интервал***(Δх). Если воспроизводимость результатов измерений характеризуют стандартным отклонением, то сами результаты измерений характеризуют доверительным интервалом среднего значения X, который рассчитывают по формуле

 ,

где *tp f* — коэффициент Стьюдента, зависящий от ***числа измерений n*** и ***доверительной вероятности Р*** (значения *tPf* см. в табл. 3).

Таблица 3. **Значение коэффициента Стьюдента t в зависимости от доверительной вероятности Р и числа измерений n**

|  |  |
| --- | --- |
| n | Доверительная вероятность Р |
| 0,75 | 0,90 | 0,95 | 0,98 | 0,99 |
| 2 | 2,41 | 6,31 | 12,7 | 31,82 | 63,7 |
| 3 | 1,60 | 2,92 | 4,30 | 6,67 | 9,92 |
| 4 | 1,42 | 2,35 | 3,18 | 4,54 | 5,84 |
| 5 | 1,34 | 2,13 | 2,78 | 3,75 | 4,60 |
| 6 | 1,30 | 2,01 | 2,57 | 3,37 | 4,03 |
| 6 | 1,27 | 1,94 | 2,45 | 3,14 | 3,71 |
| 7 | 1,27 | 1,94 | 2,45 | 3,14 | 3,71 |
| 8 | 1,25 | 1,89 | 2,36 | 3,00 | 3,50 |
| 9 | 1,24 | 1,86 | 2,31 | 2,90 | 3,36 |
| 10 | 1,23 | 1,83 | 2,26 | 2,82 | 3,25 |
| 11 | 1,22 | 1,81 | 2,23 | 2,76 | 3,17 |
| 12 | 1,21 | 1,80 | 2,20 | 2,72 | 3,11 |
| 13 | 1,21 | 1,78 | 2,18 | 2,68 | 3,05 |
| 14 | 1,20 | 1,77 | 2,16 | 2,65 | 3,01 |
| 15 | 1,20 | 1,76 | 2,14 | 2,62 | 2,98 |
| 16 | 1,20 | 1,75 | 2.13 | 2,60 | 2,95 |
| 17 | 1,19 | 1,75 | 2,12 | 2,58 | 2,92 |
| 18 | 1,19 | 1,74 | 2,11 | 2,57 | 2,90 |
| 19 | 1,19 | 1,73 | 2,10 | 2,55 | 2,88 |
| 20 | 1,19 | 1,73 | 2,09 | 2,54 | 2,86 |
| 21 | 1,18 | 1,73 | 2,09 | 2,53 | 2,85 |
| 22 | 1,18 | 1,72 | 2,08 | 2,52 | 2,83 |
| 23 | 1,18 | 1,72 | 2,07 | 2,51 | 2,82 |
| 24 | 1,18 | 1,71 | 2,07 | 2,50 | 2,81 |
| 25 | 1,18 | 1,71 | 2,06 | 2,49 | 2,80 |
| 26 | 1,18 | 1,71 | 2,06 | 2,49 | 2,79 |
| 27 | 1,18 | 1,71 | 2г06 | 2,48 | 2,78 |
| 28 | 1,17 | 1,70 | 2,05 | 2,47 | 2.76 |
| 29 | 1,77 | 1,70 | 2,04 | 2,46 | 2,75 |
| 30 | 1,15 | 1,64 | 1.96 | 2,33 | 2,58 |

В общем случае метод анализа оптимален в той области содержаний, в которой и абсолютное **(S)**и относительное **(Sr)**стандартное отклонение имеют минимальные значения.

Обычно для расчетов доверительного интервала пользу­ются значениями Р = 0,95, но при ответственных измерениях требуется более высокая на­дежность (Р = 0,99).

**Задание 1. Определение плотности молока ареометрическим методом**

 Плотность заготовляемого, пастеризованного (цельного, белкового, витаминизированного, обезжиренного) и стерилизованного коровьего молока определяют при (20±5)°С.

***Ход работы***

1. Пробу молока объемом тщательно перемешивают и осторожно, во избежание образования пены, переливают по стенке в чистый сухой цилиндр (не более 2/3 объема цилиндра).
2. Цилиндр с исследуемой пробой устанавливают на ровной горизонтальной поверхности и измеряют температуру пробы t1. Отсчет показаний температуры проводят не ранее, чем через 2-4 мин после опускания термометра в пробу.
3. Сухой и чистый ареометр опускают медленно в исследуемую пробу, погружая его до тех пор, пока до предполагаемой отметки ареометрической шкалы не останется 3-4 мм, затем оставляют его в свободно плавающем состоянии. Ареометр не должен касаться стенок цилиндра.
4. Первый отсчет показаний плотности р1; проводят визуально со шкалы ареометра через 3 мин после установления его в неподвижном положении. После этого ареометр осторожно приподнимают на высоту уровня балласта в нем и снова опускают, оставляя его в свободно плавающем состоянии. После установления его в неподвижном состоянии, проводят второй отсчет показаний плотности р2. При отсчете показаний плотности глаз должен находиться на уровне мениска. Отсчет показаний шкалы проводят по нижнему уровню мениска.
5. Затем измеряют температуру t2 пробы.

***Обработка результатов.***

1. За среднее значение показаний ареометра при температуре t (р'ср) исследуемой пробы молока принимается среднее арифметическое результатов двух показаний р1 и р2.
2. За среднее значение температуры t исследуемой пробы принимают средней арифметическое результатов двух показаний t1 и t2. Если проба во время определения плотности имела температуру выше или ниже 20°С, то результаты определения плотности при температуре должны быть приведены к 20°С. При увеличении температуры на 1 градус плотность молока уменьшается 0,0002 г/см3, поэтому плотность молока при температуре 20°С (p20) рассчитывают по формуле:

p20 = p t + k × (t – 20),

где: p t - плотность молока при температуре t;

k – коэффициент объемного расширения молока (равен 0,0002 г/см3)

*Пример расчета:* При температуре 18°С плотность молока равна 1,0275 г/см3.Тогда плотность молока при температуре 20°С равна

p20 = 1,0275 + 0,0002 (18 – 20) = 1,0271 г/см3

1. Проводят статистическую обработку результатов измерений - производят определение доверительного интервала (Δх)для среднего значения X и интервальных значений Х±Δх.

**Задание 2. Определение плотности молока пикнометрическим методом**

***Ход работы***

1. Пикнометры (не менее двух) тщательно моют моющими растворами и промывают дистиллированной водой. После этого их высушивают, выдерживают при комнатной температуре не менее 30 мин и взвешивают вместе с пробками на аналитических весах с точностью до 4-го знака (m0).
2. Пикнометры заполняют при помощи пипетки свежекипяченой и охлажденной дистиллированной водой немного выше отметки на их шейке и закрывают пробками, помешают в стакан с водой, чтобы вода покрывала заполненную часть пикнометров, и опускают стакан в термостат. Пикнометры выдерживают в термостате при (20,00±0,05)°С в течение 30 мин.
3. Пикнометры вынимают из термостата и при помощи пипетки и фильтровальной бумаги доводят уровень воды до отметки на их шейке (по нижнему краю мениска). Внутреннюю поверхность шейки пикнометров выше отметки тщательно вытирают фильтровальной бумагой, не касаясь уровня воды в пикнометрах, вытирают снаружи досуха полотенцем и оставляют в витрине весов не менее 20 мин. После этого пикнометры взвешивают (m4).
4. Воду выливают из пикнометров и высушивают их как указано выше.
5. Подготовленные к измерениям пикнометры заполняют тщательно перемешанной пробой молока немного выше отметки на их шейке и закрывают пробками. Пикнометры термостатируют и доводят уровень исследуемой пробы до отметки на их шейке как указано в случае воды.
6. Взвешивают пикнометры с молоком (m3).
7. После проведения измерений из пикнометров выливают молоко, промывают, высушивают, закрывают пробкой и хранят до проведения новых измерений.

***Обработка результатов***

* + 1. Производят расчет относительной плотности молока по формуле:

p отн = m1/ m2 = m3 – m0 / m4 – m0

m0 – масса пустого пикнометра, г;

m1 – масса молока, г;

m2 – масса дистиллированной воды, г;

m3 – масса пикнометра с молоком, г;

m4 – масса пикнометра с дистиллированной водой, г.

* + 1. Находят абсолютную плотность молока по формуле:

p = p отн × (p H2О – е) + е

Плотность воды при 20 °С (р H2О) составляет 0,998,20 г/см3; плотность воздуха (е) при 20°С и нормальном давлении равна 0,0012 г/см3.

* + 1. Аналогично рассчитывают плотность молока для второго пикнометра.
		2. За плотность рср молока при 20°С принимают среднее арифметическое результатов двух полученных значений плотности молока р1 и р2.
		3. Проводят статистическую обработку результатов измерений - производят определение доверительного интервала (Δх)для среднего значения X и интервальных значений Х±Δх.
		4. Сравнивают результаты определения плотности молока, полученные пикнометрическим и ареометрическим методами. Допускаемые расхождения между результатами определения плотности молока пикнометрическим и ареометрическим методами не должны превышать значения величины 0,001 г/см3.