

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н.М. Якимова, И.Д. Кучумова, О.В. Родинков, А.В. Булатов,  
А.Е. Зеймаль

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ  
«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ I.  
РАСЧЕТЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Санкт-Петербург  
2021 г.

УДК 546

Авторы:

к.х.н., доц. Якимова Н.М., к.х.н., ст. преп. Кучумова И.Д., д.х.н., проф.

Родинков О.В., д.х.н., проф. Булатов А.В., ст. преп. Зеймаль А.Е.

Рецензенты:

Скрипкин М.Ю. – к.х.н., доцент, ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Никитина Т.Г. – к.х.н., доцент, ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет»

В учебном пособии рассматриваются основные способы расчетов в химическом анализе методами гравиметрии, кислотно-основного, комплексонометрического и окислительно-восстановительного титрования. Кроме того, обсуждается возможность применения расчетов для аргументации выбора условий проведения количественного химического анализа. Особое внимание в пособии уделяется метрологической обработке результатов химического анализа. Детально разобраны типовые примеры расчетов, а также представлены задачи, решение которых способствует развитию навыков обработки результатов количественного химического анализа.

Учебное пособие предназначено для студентов Института химии СПбГУ (направление – 04.03.01 «Химия»).

# 1. Метрологические основы химического анализа

## 1.1. Правила работы с приближенными числами

Все измерения в химическом анализе можно провести лишь с некоторой степенью точности. Так, с помощью обычных аналитических весов нельзя измерить массу навески с точностью до одного микрограмма. Или, например, используя даже самые точные аналитические приборы, нельзя различить между собой водные растворы с массовыми концентрациями хлорида натрия 181,3 мг/л и 181,2 мг/л. Впрочем, в этом нет никакой необходимости. Достаточно указать, что концентрация соли в растворе равна 181 мг/л или даже 180 мг/л. Следовательно, результаты измерений и вычислений выражаются приближенными числами, получаемыми в результате округления.

Экспериментальные данные и результаты расчетов с использованием этих данных принято выражать числами с определенным количеством значащих цифр. При выполнении физико-химических измерений значащими цифрами называют достоверно известные цифры, то есть такие цифры, которые соответствуют цифрам в истинном значении измеряемой величины. Точность результатов химического анализа соответствует двум – трем, и в редких случаях четырем значащим цифрам. Округление чисел до определенного количества значащих цифр проводят по следующим правилам:

1. Если первая из отбрасываемых цифр больше 5, то последняя из сохраняемых цифр увеличивается на 1.
2. Если первая из отбрасываемых цифр меньше 5, то сохраняемая цифра не изменяется.
3. Если отбрасываемая цифра 5, а за ней значащих цифр нет, то округление проводят до ближайшего четного числа.

4. Округление промежуточных результатов измерений проводят до 4 значащих цифр, а конечный результат анализа округляют до 2 – 4 значащих цифр в зависимости от точности промежуточных измерений.

Ноль функционирует не только как цифра, но служит также для указания порядка числа в очень малых и в очень больших числах, т.е. ноль может быть, как значим, так и незначим.

Нули, стоящие в начале числа служат для указания порядка числа, т.е. они всегда незначимы. Например, число 0,0025 имеет две значащие цифры. Очевидно, что при выполнении измерений количество нулей в начале или в конце измеряемой величины зависит от её размерности.

Нули, стоящие между цифрами, всегда значимы. Например, в числе 205 три значащие цифры.

Нули, стоящие в конце числа могут быть как значимыми, так и незначимыми. Нули, стоящие после запятой в десятичной дроби, считаются значимыми. Например, в числе 100,00 пять значащих цифр.

Если число с нулями на конце записано в обычном формате, например, 300, то неясно, являются ли нули значимыми. Для того чтобы исключить подобную неопределенность, число записывают в экспоненциальном формате. Например,  $3 \cdot 10^2$ ,  $3,0 \cdot 10^2$  или  $3,00 \cdot 10^2$ . В последнем случае результат записан с точностью до трех значащих цифр.

### ***1.2. Арифметические действия с приближенными числами***

Чтобы правильно представить результаты химического анализа необходимо соблюдать правила работы с приближенными числами.

*Сложение и вычитание.* При сложении и вычитании приближённых чисел результат округляется до десятичного разряда, который соответствует наибольшему из последних значимых разрядов слагаемых. В следующей серии чисел последний значимый десятичный разряд отмечен подчеркиванием: 48,50, 48,5, 48, 480, 4800.

Например, для суммы приближенных чисел  $42\underline{3} + \underline{7}0 + 0,11\underline{1}$  из всех слагаемых наибольший последний значимый разряд имеет число 70, поэтому полученный в результате сложения результат 493,111 следует округлить до разряда десятков, а именно – 490. Если же число 70 округлено с точностью до единиц ( $\underline{7}0$ ), то результат следует округлить до разряда единиц – 493.

*Умножение и деление.* При умножении и делении в результате следует сохранять столько значащих цифр, сколько их имеет сомножитель с наименьшим числом значащих цифр. Например, при перемножении приближенных чисел 33 и 0,252 произведение 8,316 следует округлить до 8,3, т.к. множитель 33 имеет две значащие цифры.

*Возведение в степень.* При возведении числа в степень, в результате вычисления оставляют столько значащих цифр, сколько их содержит основание степени. Например,  $1,32^2 = 1,74$ .

*Извлечение корня.* При извлечении корня любой степени из числа в результате вычисления оставляют столько значащих цифр, сколько их в подкоренном числе. Например,  $\sqrt{1,7 \cdot 10^8} = 1,3 \cdot 10^4$ .

*Логарифмирование.* При логарифмировании число значащих цифр в мантиссе равно числу значащих цифр, которое содержал нестепенной член числа. Характеристика логарифма не входит в число значащих цифр, так как она указывает лишь на порядок логарифмируемого числа. Например,

$$\lg 0,1 = -1,0; \lg 0,1 \cdot 10^{-2} = -3,0; \lg 0,1 \cdot 10^{-2} = -3,00;.$$

**Пример 1.1.** К 20,5 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  прилили 5,55 мл концентрированной серной кислоты и 50 мл воды. Рассчитайте объем приготовленного раствора.

*Решение:*

Складываем объемы всех растворов

$$20,\underline{5} + 5,\underline{55} + 50 = 76,05$$

Среди слагаемых этой суммы наибольший последний значимый разряд имеет 50, следовательно, округляем результат до единиц:  $V=76$  мл.

**Пример 1.2.** Рассчитайте концентрацию раствора NaOH, если на титрование 20,0 мл этого раствора было израсходовано 18,25 мл раствора HCl с концентрацией 0,012 моль/л.

*Решение:*

$$C_{\text{NaOH}} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} / V_{\text{NaOH}} = 0,012 \cdot 18,25 / 20,0 = 0,01095 \text{ моль/л}$$

Число 0,012 имеет две значащие цифры, число 18,25 – четыре, число 20,0 – три. Наименьшее количество значащих цифр – две. Результат необходимо округлить до двух значащих цифр.  $C_{\text{NaOH}} = 0,011$  моль/л.

**Пример 1.3.** Рассчитайте кислотность 0,11 моль/л раствора уксусной кислоты ( $K_a=1,75 \cdot 10^{-5}$ ).

*Решение:*

$$\text{pH} = -\lg(C \cdot K_a)^{1/2} = -\lg(0,11 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5})^{1/2} = -\lg(0,19 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 5,721$$

Число 0,11 имеет две значащие цифры. Следовательно, результат необходимо округлить до двух значащих цифр. Ответ: 5,7.

**Пример 1.4.** Вычислите pH раствора, если к 50,0 мл раствора HCl с концентрацией 0,10 моль/л добавили 49,95 мл раствора NaOH с концентрацией 0,10 моль/л.

*Решение:*

Соляная кислота в приготовленном растворе находится в избытке. Ее концентрацию рассчитаем по формуле:

$$C_x = (C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) / (V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}) = \\ (0,10 \cdot 50,0 - 0,10 \cdot 49,95) / (50,0 + 49,95) = 0,000050025 \text{ моль/л.}$$

Округляем до двух значащих цифр 0,000050 моль/л.

pH раствора рассчитываем по формуле:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg 5,0 \cdot 10^{-5} = 4,3$$

Количество значащих цифр в мантиссе – 2. В результате вычислений оставляем две значащие цифры.

## Задачи

1.1. Сколько значащих цифр содержится в числах: 456; 352,09; 0,0022; 300,1;  $3,00 \cdot 10^{-5}$ ?

1.2. Сколько значащих цифр содержится в числах: 0,205; 4455; 0,0023; 521,004;  $4,250 \cdot 10^{-5}$ ?

1.3. Произведите арифметические действия с приближенными числами и округлите результат:

а)  $28,35 - 2,01 + 44 - 0,10$

б)  $0,111 + 4,45 + 22,1 - 0,10$

в)  $345 - 22 + 1122 - 101 + 11$

г)  $0,011 + 0,110 - 0,0110 + 1,11$

1.4. Рассчитайте молярную концентрацию хлорид-ионов в растворе, полученном при сливании равных объемов 0,105 моль/л раствора хлорида калия, 0,0110 моль/л раствора хлорида натрия и 0,0203 моль/л раствора соляной кислоты.

1.5. Рассчитайте молярную концентрацию ионов водорода в растворе, если к трем объемам 0,1 моль/л раствора соляной кислоты прибавили один объем 0,02 моль/л раствора гидроксида натрия.

1.6. Произведите вычисления и округлите результат:

а)  $352:2233$ ; б)  $2,07 \cdot 1,0$ ; в)  $2,09:48$ ; г)  $1,5 \cdot 2,00$ ; д)  $1 \cdot 10^{-4} : 0,25 \cdot 10^{-2}$ .

1.7. Рассчитайте молярную концентрацию хлорид-ионов в насыщенном растворе хлорида серебра, если  $K_S = 1,78 \cdot 10^{-10}$ .

1.8. Рассчитайте молярную концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра в присутствии 2.0 моль/л раствора хлорида натрия, если  $K_S = 1,78 \cdot 10^{-10}$ .

## 2. Погрешности химического анализа

Результат химического анализа, также как и любого измерения зависит от множества случайных факторов, таких как случайные колебания температуры окружающей среды, давления атмосферного воздуха и его влажности, случайных колебаний напряжения в сети электрического тока, не очень точных действий химика-аналитика и др. По этой причине, выполняя анализ одной и той же пробы, как правило, получают разные результаты. Иными словами, результат анализа является случайной величиной.

В этой связи при проведении химического анализа, как правило, не ограничиваются **единичным определением**, а проводят несколько **параллельных определений** одной и той же пробы в одних и тех же условиях. Средний результат из  $n$  определений, который рассчитывают, как среднее арифметическое значение этих определений, в большинстве случаев называют **результатом анализа**.

$x_i$  – результат единичного определения.

$\bar{x}$  – результат анализа ( $n$  – количество параллельных определений).

Отклонение результата анализа от истинного содержания аналита называется **погрешностью определения**.

Погрешности различают следующим образом:

1. По способу выражения:

*Абсолютные погрешности* ( $\Delta$ ) выражаются в единицах измеряемой величины (имеют аналогичную размерность). Абсолютные погрешности могут быть как положительными, так и отрицательными.

*Относительные погрешности* ( $\delta$ ) – отношение модуля абсолютной погрешности к результату анализа:

$$\delta = \Delta \cdot 100 \% / \bar{x} \quad (2.1)$$

Относительные погрешности всегда положительные.



2. По характеру причин, вызывающих погрешности химического анализа: различают систематические и случайные погрешности.

*Систематические погрешности* — вызваны постоянными причинами, происхождение которых известно и может быть выявлено и при необходимости учтено при расчетах. *Случайные погрешности* вызваны случайными причинами, происхождение каждой из которых в силу их непредсказуемости не рассматривается. Поэтому появляется возможность вычисления общей случайной погрешности на основе законов математической статистики.

Наряду с объективно присущими любому измерению случайной и систематической погрешностями, в серии измерений могут присутствовать выбросы или так называемые *грубые промахи*, которые очень сильно отличаются от все остальных результатов измерений. Выбросы возникают за счет сбоя в работе средств измерений, ошибочных действий оператора или ошибок в вычислениях. Промахи выявляют и отбраковывают.

### **2.1. Систематические погрешности**

Систематические погрешности результатов измерений остаются постоянными или закономерно изменяются в процессе измерения и не зависят от числа выполненных измерений. Чтобы минимизировать систематическую погрешность необходимо оптимизировать процедуру измерения или использовать средства измерения с меньшей систематической погрешностью.

Причины возникновения систематических погрешностей либо заранее известны, либо могут быть выявлены в ходе выполнения специально поставленных экспериментов. Выяснение причин возникновения систематических погрешностей необходимо в тех случаях, когда они сопоставимы со случайной погрешностью и не позволяют выполнить измерение с заданной точностью.

В зависимости от наличия информации о величине и причине возникновения систематические погрешности делятся на три типа. К первому типу относятся *погрешности известной природы*, значения которых могут быть рассчитаны. Такие систематические погрешности называют *исключенными систематическими погрешностями*. Исключаются они путем введения поправки в результат измерения. К погрешностям этого типа можно отнести индикаторную погрешность в титриметрии, обусловленную тем, что точка эквивалентности не совпадает с точкой конца титрования. Эту погрешность можно рассчитать предварительно и затем внести поправку в результат анализа.

Ко второму типу систематических погрешностей относятся погрешности известной природы, например, систематические погрешности средств измерений, значения которых могут быть оценены в ходе выполнения измерения или при постановке специального эксперимента. С этими погрешностями в зависимости от ситуации поступают двумя способами: либо находят абсолютные значения этих погрешностей и вносят соответствующие поправки в результат измерения, либо считают их составной частью неисключенной систематической погрешности, то есть систематической погрешности, которая присутствует в результате измерения. Выбор того или иного варианта обусловлен заданной точностью результата анализа и трудоемкостью определения подобных систематических погрешностей.

К третьему типу систематических погрешностей относят погрешности, причины и значения которых неизвестны экспериментатору. Их относят к неисключенным систематическим погрешностям.

В общем случае неисключенная систематическая погрешность результата измерений образуется из следующих составляющих.

### ***Погрешности средств измерений***

*Погрешность взвешивания.* Абсолютная погрешность взвешивания определяется классом аналитических весов. Например, для аналитических весов 1 класса точности абсолютная погрешность взвешивания может быть равна

$$\Delta_m = \pm 0,0002 \text{ г.}$$

Относительная погрешность взвешивания зависит от массы навески. Например,

- при навеске 1,0000 г  $\Delta, \% = 0,0002 \cdot 100 \% / 1 = 0,02 \%$ ;
- при навеске 0,001 г  $\Delta, \% = 0,0002 \cdot 100 \% / 0,001 = 20 \%$ .

Таким образом, в количественных методах анализа рекомендуется брать навески, при которых относительная погрешность взвешивания не превышает 0,1 %.

*Погрешности измерения объема.* В аналитической химии используется различная мерная посуда, измерение объема в которой имеет свои погрешности.

**Таблица 1.** Пределы допускаемой погрешности ( $\pm\Delta V$ ) пипеток (ГОСТ 29169-91, ГОСТ 29227-91) и мерных колб (ГОСТ 1770-74) второго класса точности.

Пипетки			Мерные колбы	
Объем, мл	$\pm\Delta V$ , мл		Объем, мл	$\pm\Delta V$ , мл
	с одним делением (Мора)	градуированные (с делениями)		
0,5	0,010	-	5	0,05
1	0,015	0,010	10	0,05
2	0,020	0,020	25	0,08
5	0,030	0,050	50	0,12
10	0,040	0,10	100	0,20
20	0,060	-	200	0,30
25	0,060	0,20	250	0,30
50	0,10	-	500	0,50
100	0,15	-	1000	0,80

**Таблица 2.** Пределы допускаемой погрешности ( $\pm\Delta V$ ) бюреток второго класса точности (ГОСТ 29251-91).

Объем, мл	$\pm\Delta V$ , мл	Объем, мл	$\pm\Delta V$ , мл
10	0,05	50	0,10
25	0,10	100	0,20

В табл. 1 и 2 приведены пределы допускаемых погрешностей наиболее часто используемых в химических методах анализа средств измерений – стеклянной мерной посуды (бюретки, мерные колбы и пипетки).

К устройствам для отбора требуемых объемов растворов относятся пипетки и механические дозаторы постоянного и переменного объема. Следует учитывать, что относительная погрешность измерений в случае дозаторов переменного объема и градуированных пипеток (с делениями) возрастает при приближении к нижней границе диапазона. Например, точность отбора 1,0 мл дозатором с переменным объемом 0,1-1,0 мл будет выше, чем дозатором с переменным объемом 1,0-5,0 мл (аналогично и для пипеток). При отборе малых аликвот (на уровне единиц-десятков мкл) следует быть предельно осторожным, чтобы не потерять аналит при переносе, т.к. даже одна капля может привести к существенной погрешности. Также не рекомендуется отбирать требуемый объем раствора в несколько этапов (например, двукратный отбор 5,0 мл для получения 10,0 мл).

Относительная погрешность измерения объема бюретки, как и в случае относительной погрешности взвешивания, будет зависеть от величины измеряемого объема. Например, если на титрование пойдет объем раствора титранта равный 20,0 мл (из бюретки 2-го класса точности, объем бюретки 25 мл), то относительная погрешность измерения объема будет равна:  $\delta = 0,10 \cdot 100 \% / 20,0 = 0,5 \%$ . Если на титрование пойдет 1,0 мл титранта, то

относительная погрешность измерения объема увеличится:  $\delta = 0,10 \cdot 100 \% / 1,0 = 10 \%$ .

Отсюда требование к оптимальному объему раствора титранта, который должен пойти на титрование аналита. Относительная погрешность измерения объема раствора титранта не должна превышать 0,25 %.

Аналогично рассчитываются погрешности при измерении объемов в мерных колбах и пипетках.

**Методические погрешности.** Чтобы минимизировать погрешность отбора пробы, проба должна быть представительной, т. е. ее состав должен максимально соответствовать составу объекта анализа. Следует также обращать внимание на погрешности пробоподготовки, которые могут быть связаны, например, с неполнотой растворения пробы или потерей/деградацией аналита при разложении пробы. Другим источником методической погрешности может быть недостаточная чистота используемых реактивов, которая может быть выявлена при проведении анализа «холостой» пробы.

#### ***Расчетный способ оценки систематических погрешностей***

Большинство измерений в химическом анализе являются косвенными, при осуществлении которых значение измеряемой величины определяют на основании результатов прямых измерений других величин, функционально связанных с искомой. При химическом анализе рассчитывается суммарная *неисключенная систематическая погрешность*  $\Theta$ , которая является суперпозицией ее составляющих ( $\Theta_i$ ) и вычисляется по формуле:

$$\Theta = 1,1\sqrt{(\Theta_i)^2}, \quad (2.2)$$

где  $\Theta_i$  – относительные погрешности всех измерений, осуществляемых в анализе; 1,1 – коэффициент при принятой доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Например, в случае приготовления стандартного раствора по точной навеске для аттестованного значения концентрации вещества в этом растворе расчетная формула имеет вид:

$$C(T) = m(T) / M(T) \cdot V_{\text{м.к.}} \quad (2.3)$$

где  $C(T)$  – молярная концентрация вещества Т;  $m(T)$  – масса вещества Т;  $M(T)$  – молярная масса вещества Т,  $V_{\text{м.к.}}$  – объем мерной колбы.

Предел допускаемой погрешности установленного значения концентрации вещества Т рассчитывается по формуле:

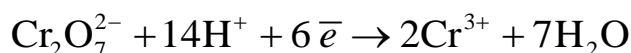
$$\Delta C = C \sqrt{\left(\frac{\Delta \mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \sum \left(\frac{\Delta V_i}{V_i}\right)^2}, \quad (2.4)$$

где  $\Delta \mu = 1 - \mu$  – погрешность чистоты реактива,  $\mu$  – массовая доля основного вещества в реактиве,  $m$  – масса вещества,  $\Delta m$  – предел допускаемой абсолютной погрешности весов,  $V_i$  – объем мерной колбы,  $\Delta V_i$  – предел допускаемой абсолютной погрешности мерной колбы. Систематической погрешностью определения молярной массы можно пренебречь.

**Пример 2.1.** Установить предел погрешности приготовления раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л для дихроматометрического титрования по точной навеске дихромата калия ( $\mu = 99,98\%$ ) в мерной колбе 2-го класса точности вместимостью 100 мл. В работе используются аналитические весы первого класса точности ( $\Delta m = 0,0002$  г).

*Решение:*

Полуреакция восстановления дихромата в ходе титрования:



Расчетная формула:

$$C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1000m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / [M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1/6 \cdot V_{\text{м.к.}}],$$

где  $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$  – масса дихромата калия, г;  $V_{\text{м.к.}}$  – объем мерной колбы, мл;  
 $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$  – молярная масса дихромата калия;  $1/6$  – фактор эквивалентности.

Для приготовления 100 мл 0,1 моль/л раствора потребуется  $0,1000 \cdot 0,1 \cdot 49,03 = 0,4903$  г дихромата калия.

Предел допустимой погрешности рассчитывается по формуле:

$$\Delta C = C \sqrt{\left(\frac{\Delta \mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \sum \left(\frac{\Delta V_i}{V_i}\right)^2},$$

где  $\Delta \mu = 1 - 0,9998 = 0,0002$ ;  $\Delta m = 0,0002$  г;  $\Delta V = 0,20$  мл, тогда  $\Delta C = 0,0021$  мл.

Следует отметить, что при приготовлении градуировочных растворов довольно редко ограничиваются однократным разбавлением. Поэтому погрешность приготовления градуировочных растворов значительно возрастает.

## **2.2. Случайные погрешности измерения**

Случайными являются погрешности, причины возникновения которых многочисленны, а действие каждой из них так незначительно влияет на результат, что индивидуальное рассмотрение каждой причины не имеет смысла.

Оценка случайной погрешности проводится на основе теории математической статистики. Здесь вводится понятие случайной величины – это переменная величина, которая с определенной вероятностью принимает различные значения. Для характеристики случайных величин используется функция распределения. Аргументом является значение или набор значений случайной величины в определенном интервале, а функцией – вероятность этих значений. Различают интегральную  $F(x)$  (рис. 2.1) и дифференциальную  $f(x)$  (рис. 2.2) функции распределения случайной величины  $x$ .

Интегральная функция является неубывающей и находится в диапазоне от 0 до 1. Вероятность того, что случайная величина находится в диапазоне от  $x_1$  до  $x_2$  равна:

$$P\{x_1 \leq x \leq x_2\} = F(x_2) - F(x_1); \quad (2.5)$$

$$\int_{x_1}^{x_2} \varphi(x) dx = F(x_2) - F(x_1) = P\{x_1 \leq x \leq x_2\}. \quad (2.6)$$

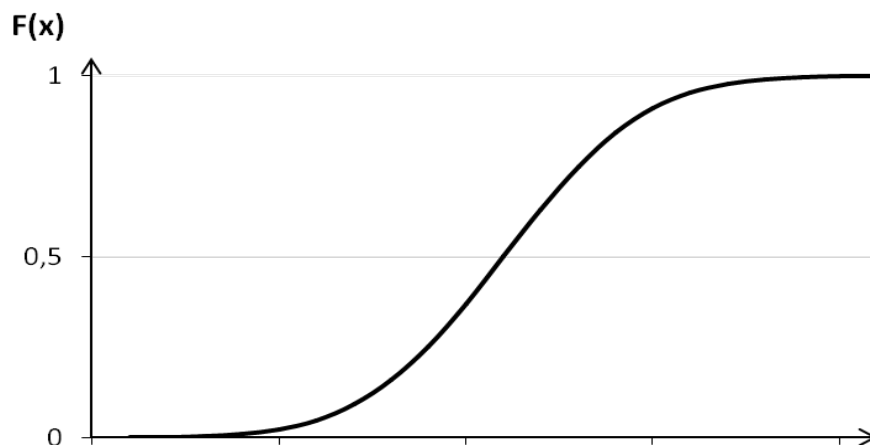


Рис. 2.1. Вид интегральной функции распределения случайной величины.

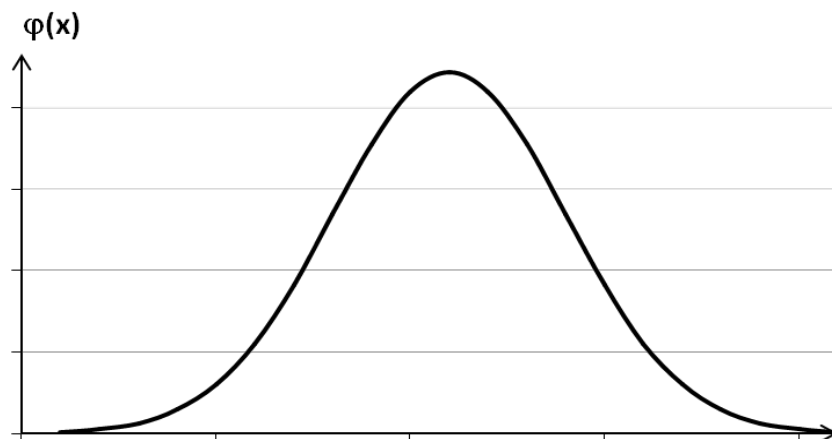


Рис. 2.2. Вид дифференциальной функции распределения случайной величины.

То есть, интегрируя  $\varphi(x)$  от  $x_1$  до  $x_2$ , можно вычислить вероятность пребывания случайной величины в этом диапазоне.  $\varphi(x)$  всегда  $>0$ . Интервал, в котором с определенной вероятностью находится значение случайной



величины, называется **доверительным интервалом**, а соответствующая этому интервалу вероятность – **доверительной вероятностью**.

При нормальном распределении результатов измерений их среднее арифметическое значение подчиняется распределению Стьюдента. Аргументом в этом распределении выступает величина:

$$t = (\bar{x} - \mu) / S_{\bar{x}} = (\bar{x} - \mu) \sqrt{n} / S_x,$$

где  $t$  – коэффициент Стьюдента,  $\bar{x}$  – среднее арифметическое значение результатов определения,  $\mu$  – математическое ожидание,  $S_x$  – относительное среднеквадратичное отклонение,  $S_x$  – среднеквадратичное отклонение,  $n$  – число параллельных определений.

Распределение Стьюдента используется в диапазоне ( $2 \leq n \leq 20$ ). Чем меньше число измерений, тем более пологой является дифференциальная функция распределения Стьюдента, т. е. тем больше доверительный интервал и случайная погрешность при одной и той же доверительной вероятности. Табличные значения коэффициента Стьюдента для заданных значений доверительной вероятности  $P$  и числа степеней свободы  $f = n - 1$  приведены в приложении. Число степеней свободы равно числу независимых переменных минус число связей между ними. В соответствии с распределением Стьюдента результат анализа с заданной вероятностью находится в интервале:

$$\bar{x} - \frac{t_{(P,f)} S_x}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + \frac{t_{(P,f)} S_x}{\sqrt{n}}, \quad (2.7)$$

где  $t_{(P,f)}$  – значение коэффициента Стьюдента.

Случайная погрешность анализа может быть оценена доверительным интервалом ( $\varepsilon$ ):

$$\varepsilon = \pm t_{(P,f)} S_x / \sqrt{n}. \quad (2.8)$$

**Расчет случайной погрешности.** Рассчитывается среднее арифметическое значение из  $n$ -определений:

$$\bar{x} = \sum x_i / n, \quad (2.9)$$

затем рассчитывают *среднее квадратическое отклонением* (СКО) ( $S$ ), которое может быть рассчитано по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.10)$$

где  $x_k$  –  $k$ -ый результат анализа;  $\bar{x}$  – среднее арифметическое значение определяемой величины;  $n$  – число параллельных определений.

СКО имеет размерность аналогичную определяемой величине. Кроме того, используют *относительное среднее квадратическое отклонение* ( $S_r$ , %), которое может быть рассчитано по формуле:

$$S_r = \frac{S \cdot 100}{\bar{x}} \quad (2.11)$$

Используя величины  $\bar{x}$  и СКО, возможно оценить доверительный интервал  $\varepsilon$  (при нормальном распределении определяемой величины) по формуле 2.8.

**Пример 2.2.** При определении содержания марганца в образце было проведено 10 параллельных определений. Результаты определения: 0,69; 0,69; 0,68; 0,70; 0,67; 0,67; 0,66; 0,68; 0,67; 0,68 %. Рассчитайте результат анализа и его случайную погрешность.

*Решение:*

Рассчитаем среднее значение по формуле 2.9:

$$\bar{x} = 0,679 \%$$

Рассчитаем СКО по формуле 2.10:

$$S = 0,012 \%$$

Доверительный интервал рассчитаем по формуле 2.8:

$$\varepsilon = 0,008 \%$$

Ответ:  $(0,679 \pm 0,008) \% \text{ Mn.}$

### 2.3. Промехи

При проведении параллельных определений результат какого-либо из них может сильно отличаться от всех остальных. Тогда возникает вопрос, не является ли этот результат промахом, который необходимо исключить из обработки. Одним из статистических способов выявления промахов является метод с применением Q – критерия. В этом случае поступают следующим образом.

Рассчитывают размах варьирования:

$$R = x_{\max} - x_{\min}. \quad (2.13)$$

Затем вычисляют Q:

$$Q = (x_1 - x_2)/R, \quad (2.14)$$

где  $x_{\max}$  – максимальное значение результата в выборке,  $x_{\min}$  – минимальное значение результата в выборке,  $x_1$  – подозрительное значение результата в выборке,  $x_2$  – ближайший к нему по величине результат.

Полученное значение Q – критерия сравнивают с табличным критическим значением  $Q_{\text{крит}}$ . Если  $Q \geq Q_{\text{крит}}$ , то выпадающий результат является промахом и его отбрасывают.

**Пример 2.3.** При определении массовой доли углерода в чугуне были получены следующие результаты (%): 2,86; 2,89; 2,90; 2,91; 2,99. Является ли последний результат промахом?

*Решение:*

Рассчитываем  $Q = (2,99 - 2,91)/(2,99 - 2,86) = 0,62$ .

В таблице находим  $Q_{\text{крит}}(p=0,95; n=5) = 0,64$ . Поскольку критическое значение больше экспериментального, то подозрительное значение не является промахом и его следует учитывать при дальнейшей обработке результатов анализа.

### 2.4. Расчет общей погрешности

Общая погрешность рассчитывается по формуле:

$$\Delta = \sqrt{\Theta^2 + \varepsilon^2}. \quad (2.15)$$

Однако на практике при оценке общей погрешности используют следующие допущения:

1. Если  $\Theta/s < 0,8$ , то неисключенной систематической погрешностью пренебрегают по сравнению со случайной и  $\Delta = \varepsilon$ .

2. Если  $\Theta/s > 8$ , то пренебрегают случайной погрешностью и  $\Delta = \Theta$ .

3.  $0,8 < \Theta/s < 8$ , то границы общей погрешности вычисляют по формуле:

$$\Delta = \sqrt{\Theta^2 + \varepsilon^2}. \quad (2.16)$$

### ***2.5. Правила представления результатов химического анализа***

Результат анализа в любом случае записывают в виде:  $\bar{x} \pm \Delta$ , причем  $\bar{x}$  и  $\Delta$  выражают в одинаковых единицах измерения физических величин.

В представляемых результатах анализа и их погрешностей оставляется такое количество значащих цифр, которое адекватно отражает их точность, при этом используются правила математического округления. Существует три общих правила округления значения погрешности и полученного экспериментально результата анализа.

1. Результаты промежуточных измерений получают, используя 3–4 значащих цифры.

2. Абсолютную и относительную погрешность результата анализа округляют до двух значащих цифр, если первая из них равна 1 или 2, например,  $\pm 2,3$  г/л, и одной цифрой, если первая равна 3 и более, например,  $\pm 6$  г/л.

3. Результат анализа округляется до того же десятичного разряда, которым оканчивается округленное значение общей погрешности. Например, неправильно представлять результаты анализа в виде  $(0,59767 \pm 0,005)$  г. Правильным представлением результата анализа является  $(0,598 \pm 0,005)$  г.

Таким образом, для правильного представления и округления результата химического анализа (измерения) необходимо предварительно найти погрешность этого результата. Если получить информацию о погрешности результата анализа нет возможности, то этот результат записывают с помощью трех значащих, если первая значащая цифра 1 или 2, и двух значащих цифр, если первая цифра больше 2.

**Пример 2.4.** При определении массовой доли хрома в стандартном образце состава стали были получены следующие результаты (%): 2,51; 2,46; 2,49; 2,57. Содержит ли используемая методика измерений систематическую погрешность, если аттестованное значение массовой доли хрома составляет 2,57 % (указано в паспорте стандартного образца).

*Решение:*

Сначала определяем наличие промахов. Промахов нет. Рассчитываем среднее значение результатов анализа и доверительный интервал при  $p=0,95$ , используя формулы 2.9 и 2.8. Результат анализа  $(2,50 \pm 0,09)$  %. Аттестованное значение массовой доли хрома попадает в доверительный интервал для найденного значения. Систематическая погрешность методики незначима.

### **Задачи**

2.1. Рассчитайте погрешность (систематическая погрешность незначима) и результат определения бромного числа углеводорода при титровании его раствором брома по следующим данным: 0,63; 0,66; 0,67; 0,64 г  $\text{Br}_2/100$  г ( $p = 0,95$ ).

2.2. Рассчитайте погрешность (систематическая погрешность незначима) и массовую долю бария в образце хлорида бария по следующим данным гравиметрического анализа: 70,82; 70,89; 71,00; 71,02; 70,91; 70,85 % ( $p = 0,95$ ).

2.3. Определите, является ли подозрительный результат промахом, если при анализе железной руды были найдены следующие значения (%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): 38,71; 38,90; 38,62; 38,74; 38,98.

2.4. Определите, является ли подозрительный результат промахом, если при гравиметрическом определении магния в образце были получены следующие данные (% Mg): 14,30; 14,45; 14,50; 14,51; 14,98.

2.5. Определите, является ли подозрительный результат промахом, если при определении pH раствора были получены следующие данные: 4,29; 4,30; 4,39; 4,28; 4,31.

2.6. Рассчитайте относительную систематическую погрешность при приготовлении 100,0 мл раствора нитрата серебра с концентрацией 0,200 моль/л. Предел допускаемой погрешности мерной колбы  $\pm 0,2$  мл, предел допускаемой погрешности весов  $\pm 0,2$  мг.

2.7. Рассчитайте относительную систематическую погрешность приготовления 50,0 мл раствора йодида калия с концентрацией 0,200 моль/л. Предел допускаемой погрешности мерной колбы  $\pm 0,12$  мл, предел допускаемой погрешности весов  $\pm 0,2$  мг.

2.8. Аттестованное значение стандартного образца состава латуни – массовая доля меди (57,80 %). Методом кулонометрии было определено содержание меди в стандартном образце (%): 58,02; 58,22; 57,94; 58,30; 58,10. Оцените значимость систематической погрешности методики анализа.

2.9. Аттестованное значение стандартного образца состава бронзы – массовая доля бериллия (2,12 %). Фотометрическим методом было определено 2,16; 2,12; 2,18; 2,19; 2,25 % Be в стандартном образце. Оцените значимость систематической погрешности методики анализа.

2.10. Аттестованное значение стандартного образца состава стали – массовая доля никеля (0,27 %). Фотометрическим методом было определено содержание никеля в стандартном образце (%): 0,26; 0,27; 0,30; 0,26; 0,40;

0,28; 0,29. Оцените значимость систематической погрешности методики анализа.

### 3. Расчеты в титриметрии

В этом разделе рассмотрим титриметрические методы, которые основаны на измерении объема стандартного раствора титранта, израсходованного на реакцию с определяемым веществом – аналитом, или с продуктами его взаимодействия с каким-либо реагентом. Расчет результатов по данным титриметрических методов анализа основан на законе эквивалентов. Стандартный раствор добавляют в количестве, химически эквивалентном количеству реагирующего с ним аналита. Экспериментально момент окончания титрования можно зафиксировать либо визуально (например, по изменению цвета индикатора в растворе), либо установить по резкому изменению какого-либо физико-химического свойства титруемого раствора. Момент окончания титрования называют конечной точкой титрования (КТТ). В общем случае КТТ не совпадает с теоретически рассчитанной точкой эквивалентностью (ТЭ).

#### 3.1. Термины и обозначения

$m$  – масса вещества (основная единица измерения – килограмм, но химики-аналитики предпочитают использовать более мелкие единицы – граммы или миллиграммы);

моль – это такое количество вещества, в котором содержится определенное число структурных единиц вещества (молекул, атомов, ионов, электронов), равное постоянной Авогадро. Число молей вещества –  $n$ ;

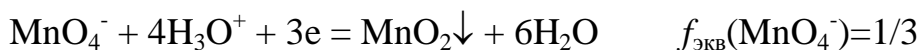
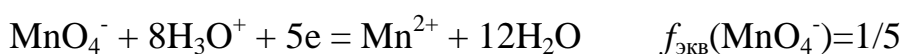
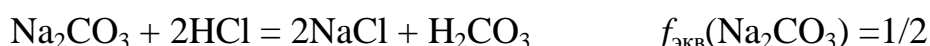
$M$  – масса одного моля вещества или молярная масса. Основная единица ее измерения - кг/моль, но в химии более принята дробная единица – г/моль. Очевидно, что  $M = m/n$ .

$f_{\text{эКВ}}$  – фактор эквивалентности вещества в данной реакции. Это число, которое показывает, какая доля реальной частицы вещества (атома, иона, молекулы), вступающая в определенную реакцию, эквивалентна по своему действию одному иону водорода или гидроксид-иону в кислотно-основных



реакциях или одному электрону в реакциях окисления-восстановления. Фактор эквивалентности химического элемента, выступающего в роли центрального атома в реакции комплексообразования, показывает, какая доля атома элемента эквивалентна одному лиганду образующегося комплексного соединения. Для вычисления фактора эквивалентности нужно обязательно знать, в какую реакцию вступает вещество.

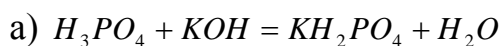
Примеры  $f_{\text{экв}}$  для реакций:



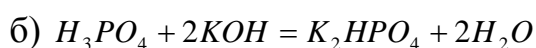
$M_{\text{eq}}(\text{X})$  – масса одного моля эквивалента вещества X или молярная масса эквивалента этого вещества. Она равна произведению молярной массы вещества на его фактор эквивалентности:  $M_{\text{eq}}(\text{X}) = M(\text{X})f_{\text{экв}}(\text{X})$ .

### **Пример 3.1.**

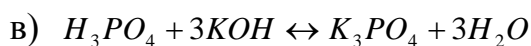
Вычислить фактор эквивалентности и молярные массы эквивалентов ортофосфорной кислоты в реакциях



$$f_{\text{экв}} = 1; M_{\text{eq}} = 97,97 \text{ г/моль}$$

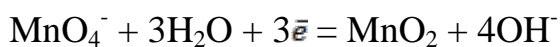


$$f_{\text{экв}} = 1/2; M_{\text{eq}} = 48,99 \text{ г/моль}$$



$$f_{\text{экв}} = 1/3; M_{\text{eq}} = 32,66 \text{ г/моль}$$

**Пример 3.2.** Вычислить фактор эквивалентности и молярную массу эквивалентов  $\text{KMnO}_4$ .



На восстановление одной молекулы  $\text{KMnO}_4$  необходимо  $3\bar{\text{e}} \Rightarrow f_{\text{экв}} = 1/3$ ;

$$M_{\text{eq}} = 52,68 \text{ г/моль.}$$

### **Задачи**

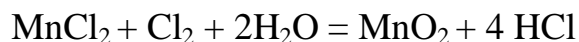
3.1.1. Определите фактор эквивалентности и рассчитайте молярную массу эквивалента  $\text{KMnO}_4$  в следующей реакции:



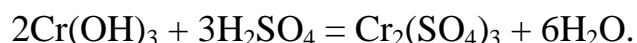
3.1.2. Определите фактор эквивалентности и рассчитайте молярную массу эквивалента  $\text{KMnO}_4$  в следующей реакции:



3.1.3. Определите фактор эквивалентности и рассчитайте молярную массу эквивалента  $\text{MnCl}_2$  в следующей реакции:



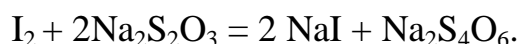
3.1.4. Определите фактор эквивалентности и рассчитайте молярную массу эквивалента  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в следующей реакции:



3.1.5. Вычислите фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  в следующей реакции:



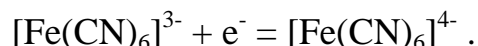
3.1.6. Вычислите фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента для  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  в следующей реакции:



3.1.7. Определите факторы эквивалентности участников реакции:



3.1.8. Определите фактор эквивалентности железа в следующей полуреакции:



3.1.9. Определите фактор эквивалентности ионов меди в реакции



Химический состав анализируемого объекта, как правило, характеризуют с помощью таких физических величин, как концентрация и относительное содержание. Различный физический смысл концентрации и относительного содержания проявляется только для газовых сред. При уменьшении объема одного и того же количества газовой смеси, например, воздуха концентрации компонентов (количество вещества в единице объема) возрастают, в то время их относительные содержания (доли) остаются постоянными. К единицам концентрации относятся:

- молярная концентрация – число молей вещества  $X$ , содержащегося в 1 л раствора,  $C(X) = n/V$ , единица измерения моль/л;
- массовая концентрация – масса вещества  $X$ , содержащегося в 1 л раствора,  $C_m(X) = m/V$ , единица измерения г/л;
- молярная концентрация эквивалента  $C(f_{\text{эkv}}(X))$  – число молей эквивалента вещества  $X$ , содержащееся в 1 л раствора, единица измерения моль/л; Иногда используется термин «нормальность»
- титр раствора – масса вещества, содержащаяся в 1 мл раствора, единица измерения г/мл.

К единицам относительного содержания, которые являются безразмерными величинами, относятся:

- массовая доля вещества  $\omega_m$  – масса вещества (в г) в 100 г раствора;
- объемная доля вещества  $\omega_v$  – объем вещества (в мл) в 100 мл раствора

Массовую и объемную доли вещества принято выражать в процентах (1 часть вещества в 100 частях раствора,  $10^{-2}$ ) и в других безразмерных величинах: *pt* (промилле) – 1 часть на тысячу ( $10^{-3}$ ); *ppm* (пропромилле) – 1 часть на миллион ( $10^{-6}$ ); *ppb* – 1 часть на миллиард (биллион) ( $10^{-9}$ ); *ppt* – 1 часть на триллион ( $10^{-12}$ ). Состав твердофазных объектов и водных растворов обычно характеризуют с помощью массовых долей (*ppm<sub>m</sub>*, *ppb<sub>m</sub>* и т.д.), а органических жидкостей и газовых смесей – с помощью объемных долей (*ppm<sub>v</sub>*, *ppb<sub>v</sub>* и т.д.).

Связь между различными способами выражения концентрации растворов приведена ниже:

$$C(X) = \frac{1000 \cdot \omega_m \cdot \rho}{M(X)}, \quad (3.1)$$

где  $\omega_m$  – массовая доля вещества X в растворе, отн.ед.;  $\rho$  – плотность раствора, г/мл;  $M(X)$  – молярная масса вещества X.

$$C(f'_{\text{экв}}(X)) = \frac{1000 \cdot \omega_m \cdot \rho}{M_{\text{экв}}}, \quad (3.2)$$

где  $\omega_m$  – массовая доля вещества X в растворе, отн.ед.;  $\rho$  – плотность раствора, г/мл;  $M_{\text{экв}}$  – молярная масса эквивалента вещества X.

$$T = 10^{-3} C(X) \cdot M = 10^{-3} \cdot C(f'_{\text{экв}}(X)) \cdot M_{\text{экв}}, \text{ г/мл} \quad (3.3)$$

**Пример 3.3.** Рассчитать молярную концентрацию 9% раствора уксусной кислоты с плотностью 1,012 г/мл.

*Решение:*

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{1000 \cdot 0,09 \cdot 1,012}{60} = 1,518 \text{ моль/л.}$$

### **3.2. Приготовление стандартных растворов**

Для титриметрического определения необходимо знать концентрацию титранта. Раствор титранта с известной концентрацией называют стандартным раствором. По способу приготовления различают первичные и вторичные стандартные растворы.

Первичный стандартный раствор готовят растворением точного количества первичного стандартного вещества – чистого химического вещества известного стехиометрического состава в определенном объеме растворителя.

Первичные стандартные вещества должны отвечать ряду требований:

1. Состав соединения строго соответствует химической формуле. Содержание примесей не должно превышать 0,05 %.

2. Вещество должно быть устойчиво при комнатной температуре. Непригодны гигроскопичные и легко окисляемые на воздухе вещества.

3. Вещество должно обладать по возможности большой молекулярной массой, чтобы уменьшить погрешности при взвешивании.

Расчет навески первичного стандартного вещества производят по формуле:

$$m = C(f_{\text{экв}}) \cdot V \cdot M_{\text{экв}}, \quad (3.4)$$

где  $m$  – масса навески, г;  $C(f_{\text{экв}})$  – молярная концентрация эквивалента, моль/л;  $V$  – объем приготовленного раствора, л;  $M_{\text{экв}}$  – молярная масса эквивалента, г/моль.

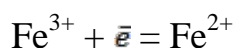
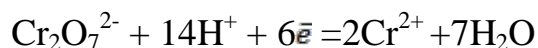
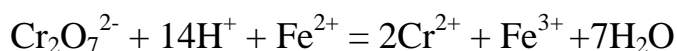
Для приготовления многих стандартных растворов можно воспользоваться фиксанами. Фиксанал представляет собой ампулу, в которой запаяно известное с высокой точностью количество стандартного вещества или раствора.

Если вещество, из которого необходимо приготовить стандартный раствор, не отвечает требованиям первичного стандартного вещества, используют следующий прием: готовят раствор с приблизительной концентрацией, близкой к желаемой, а затем определяют ее точно (стандартизируют) по подходящему первичному стандартному веществу. В этом случае получают вторичный стандартный раствор.

**Пример 3.3.** Рассчитать массу навески для приготовления 0,250 л 0,0500 моль/л раствора  $K_2Cr_2O_7$ .

*Решение:*

Запишем уравнение химической реакции определения  $Fe^{2+}$  методом дихроматометрии в ионном виде и полуреакции;



Рассчитаем фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента  $K_2Cr_2O_7$ :

$$f_{\text{экв}}(Cr_2O_7^{2-}) = 1/6; M(1/6 K_2Cr_2O_7) = 1/6 \cdot 294 = 49,04 \text{ г/моль.}$$

Используя уравнение 2.20 рассчитаем массу навески:

$$m(K_2Cr_2O_7) = 49,04 \cdot 0,05000 \cdot 0,250 = 0,613 \text{ г.}$$

**Пример 3.4.** Какой объем 29,57 % раствора  $HCl$  ( $\rho = 1,15 \text{ г/мл}$ ) необходимо взять для приготовления 2000 мл 0,100 моль/л раствора.

*Решение:*

Рассчитаем молярную концентрацию 29,57% раствора хлористоводородной кислоты по уравнению (3.1):

$$C(HCl) = 1000 \cdot \omega_p / M(HCl) = 1000 \cdot 0,2957 \cdot 1,15 / 36,5 = 9,3166 \text{ моль/л}$$

Для приготовления 2000 мл 0,1М раствора мы должны из концентрированного раствора взять такое же количество хлористого водорода, сколько его должно быть в разбавленном, т.е.

$$c(HCl)_{\text{конц}} V_{\text{конц}} = c(HCl)_{\text{разб}} V_{\text{разб}},$$

$$V_{\text{конц}} = c(HCl)_{\text{разб}} V_{\text{разб}} / c(HCl)_{\text{конц}} = 0,100 \cdot 2000 / 9,3166 = 21,5 \text{ мл}$$

### **Задачи.**

3.2.1. К 12,00 л воды было прилито 950,0 мл соляной кислоты с удельным весом 1,105 г/мл. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

3.2.2. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора серной кислоты, если для получения 3,00 л раствора взято 25,0 мл серной кислоты удельного веса 1,515 г/мл.

3.2.3. Сколько надо добавить воды к 3,00 л серной кислоты с титром 0,00771, чтобы получить раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,150 моль/л?

3.2.4. К 3850 мл азотной кислоты с титром 0,00560 добавили 4,00 мл азотной кислоты удельного веса 1,395 г/мл. Найти молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора.

3.2.5. Сколько надо взять безводного карбоната натрия для получения 2,00 л 0,100 моль/л раствора ( $f_{\text{эkv}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$ )?

3.2.6. Сколько необходимо взять йода, чтобы получить 500,0 мл 0,0100 моль/л раствора?

3.2.7. Сколько необходимо взять дихромата калия для приготовления 1,00 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,100 моль/л?

3.2.8. Из фиксанала, содержащего 0,500 моль-эквивалента соляной кислоты, приготовили 2,00 л раствора. Чему равны титр и молярная концентрация эквивалента этого раствора?

3.2.9. Найти титр раствора, если из фиксанала, содержащего 0,100 моль-эквивалента  $\text{KMnO}_4$ , приготовили 2,00 л раствора.

3.2.10. Сколько мл 15% раствора  $\text{NaOH}$  с плотностью 1,17 г/мл необходимо взять для приготовления 0,5 л 0,100 моль/л раствора?

3.2.11. Какую навеску безводной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  нужно взять, чтобы на ее титрование израсходовалось 15 мл 0,1 моль/л раствора соляной кислоты?

3.2.12. Для стандартизации раствора тиосульфата натрия по методу иодометрии в качестве первичного стандартного вещества используют дихромат калия. Рассчитать навеску дихромата калия, чтобы на ее титрование расходовалось 20 мл 0,05 моль/л раствора тиосульфата натрия.

### **3.3. Расчет результатов титриметрического анализа**

Существует несколько видов титрования, из которых чаще применяют три способа: прямое, обратное, косвенное (или титрование заместителя). Расчет результатов по данным любого способа титрования производят по закону эквивалентов, согласно которому вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах.

*Прямое титрование* – наиболее простой и точный способ, в котором анализируемый раствор аналита (А) непосредственно титруют стандартным раствором титранта (Т).

Расчет концентрации аналита в анализируемом растворе рассчитывают по уравнению для комплексонометрического или осадительного титрования:

$$C(A) \cdot V_A = C(T) \cdot V_T, \text{ откуда } C(A) = C(T) \cdot V_T / V_A, \quad (3.5).$$

Для кислотно-основного или окислительно-восстановительного:

$$C(f_{\text{экв}}(A)A) \cdot V_A = C(f_{\text{экв}}(T)T) \cdot V_T, \text{ откуда } C(f_{\text{экв}}(A)A) = C(f_{\text{экв}}(T)T) \cdot V_T / V_A \quad (3.5a)$$

Массу аналита при кислотно-основном или окислительно-восстановительном титровании рассчитывают по уравнению:

$$m_A = (M_{\text{экв}}(A) \cdot C(f_{\text{экв}}(T)T) \cdot V_T) \quad (3.6)$$

где  $m_A$  – масса аналита, г;  $M_{\text{экв}}(A)$  – молярная масса эквивалента аналита;  $C(f_{\text{экв}}(T)T)$  – молярная концентрация эквивалента титранта, моль/л;  $V_T$  – объем титранта, л.

Процентное содержание аналита в образце рассчитывают по уравнению:

$$\omega_m(A)\% = M_{\text{экв}}(A) \cdot C(T) \cdot V_T / 10a, \quad (3.7)$$

где  $a$  – навеска образца (если объем подставляли в мл)

Для прямого титрования могут быть использованы любые химические реакции, удовлетворяющие следующим требованиям:

1. Взаимодействие титруемого вещества с веществом-титрантом является стехиометричным и специфическим. Побочные реакции аналита и реагента-титранта с посторонними веществами, содержащимися в анализируемом растворе, практически исключены или их влияние должно быть нивелировано добавлением в раствор специальных маскирующих реагентов.

2. Реакция титрования должна протекать количественно, обеспечивая переход аналита в продукт реакции не менее, чем на 99,9%. Это условие



отвечает случаю, когда произведение константы равновесия на концентрацию аналита достаточно велико ( $K_p C_A \geq 10^6$ ).

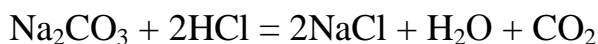
3. Реакция должна протекать быстро. Состояние равновесия после добавления очередной порции титранта достигается почти мгновенно.

4. Имеется индикатор или инструментальный метод, позволяющий четко зафиксировать КТТ.

**Пример 3.5.** Вычислите содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , в % в технической соде, если была взята навеска образца, равная 0,2016 г, и на ее титрование израсходовано 20,16 мл 0,1000 моль/л раствора соляной кислоты с применением метилового оранжевого в качестве индикатора.

*Решение.*

Запишем уравнение химической реакции, учитывая, что взаимодействие проходит до конца:



Для расчета используем уравнение 3.7. Найдем, чему равен моль-эквивалент  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Учитывая, что в реакции принимает участие два иона водорода, то молекулярную массу карбоната натрия необходимо разделить на 2.

$$M_{\text{eq}} = M/2 = 106,0/2 = 53,00$$

$$\text{Массовая доля карбоната натрия равна: } 53,00 \cdot 0,1000 \cdot 20,16 / 10 \cdot 0,2016 = 53,00 \%$$

В способе *обратного титрования* используют два стандартных раствора. К раствору аналита добавляют точно измеренный объем стандартного раствора, содержащего в заведомом избытке реагирующий с аналитом вспомогательный реагент  $T_1$ , а затем избыток последнего оттитровывают стандартным раствором другого реагента  $T_2$  (раствором титранта). Расчет результатов кислотно-основного или окислительно-восстановительного титрования проводят по уравнениям:

$$C(f_{\text{экв}}(A)) \cdot V_A = C(f_{\text{экв}}(T_1)) \cdot V_{T_1} - C(f_{\text{экв}}(T_2)) \cdot V_{T_2} \quad (3.8)$$

$$m_A = M_{\text{eq}}(A) \cdot [C(f_{\text{экв}}(T_1)) \cdot V_{T_1} - C(f_{\text{экв}}(T_2)) \cdot V_{T_2}] \quad (3.9)$$

В случае комплексонометрического или осадительного титрования расчеты осуществляются по уравнениям:

$$C(A) \cdot V_A = C(T_1)V_{T_1} - C(T_2)V_{T_2} \quad (3.8a)$$

$$m_A = M(A) [C(T_1)V_{T_1} - C(T_2)V_{T_2}] \quad (3.9a)$$

Обратное титрование является альтернативой прямому, когда последнее невозможно из-за малой скорости реакции аналита и титранта, когда аналит является летучим веществом или когда при прямом титровании существуют проблемы с фиксацией КТТ.

**Пример 3.6.** В мерной колбе 200,0 мл растворили 1,1256 г РbО в азотной кислоте, объем раствора довели до метки дистиллированной водой. К 20,0 мл раствора прибавили 25,0 мл 0,01238 моль/л раствора Трилона Б. На титрование избытка трилона Б израсходовали 9,05 мл 0,01015 моль/л раствора ZnSO<sub>4</sub>. Найти массовую долю Рb.

*Решение:*

При обратном комплексонометрическом титровании массу аналита рассчитываем по формуле 3.9a:

$$m_A = M(A) [C(T_1)V_{T_1} - C(T_2)V_{T_2}]$$

$$m_{\text{Pb}} = 0,4510 \text{ г}$$

Массовая доля свинца равна:  $0,4510 \cdot 100 / 1,1256 = 40,08 \%$ .

*Косвенное титрование* (титрование заместителя) применяют в тех случаях, когда аналит с доступным титрантом вообще не взаимодействует или реакция протекает нестехиометрично. К анализируемому раствору аналита А добавляют избыток вспомогательного реагента В, с которым аналит вступает в реакцию с образованием эквивалентного количества нового соединения D – заместителя, легко определяемого прямым титрованием стандартным раствором титранта Т:

$$A + B = D; \quad D + T = DT.$$

Количество вещества найденного заместителя D эквивалентно количеству аналита A:

$$n(f_{\text{экв}}(A)A) = n(f_{\text{экв}}(D)D) = n(f_{\text{экв}}(T)T) \text{ или}$$

$$C(f_{\text{экв}}(A)) \cdot V_A = C(f_{\text{экв}}(T)) \cdot V_T \text{ или } C(f_{\text{экв}}(A)) = C(f_{\text{экв}}(T)) \cdot V_T / V_A, \quad (3.10)$$

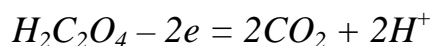
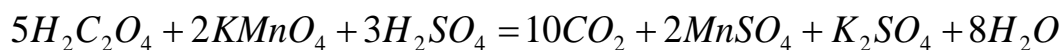
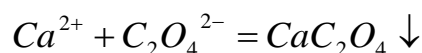
$$m_A = M_{\text{eq}}(A) \cdot C(f_{\text{экв}}(T)) \cdot V_T \quad (3.11)$$

В качестве примера косвенного титрования можно привести определение CaO методом перманганатометрического титрования. Прямым перманганатометрическим титрованием невозможно определить содержание ионов кальция, которые не реагирует с  $\text{KMnO}_4$ . Однако можно использовать свойство ионов кальция взаимодействовать с оксалат-ионами с образованием малорастворимого оксалата кальция и последующим титрованием щавелевой кислоты раствором перманганата калия.

**Пример 3.7.** Рассчитайте массовую долю в процентах CaO в образце, если на анализ была взята навеска образца 1,0000 г. После растворения образца и осаждения его оксалатом натрия осадок растворили в серной кислоте и оксалат-ионы оттитровали раствором  $\text{KMnO}_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,100 моль/л. На титрование пошло 20,00 мл раствора титранта.

*Решение:*

Запишем уравнения реакций:



При этом выполняется соотношение:

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}).$$

Расчет содержания CaO производим по формуле 3.11, учитывая, что  $f_{\text{экв}}$  для CaO равен  $\frac{1}{2}$ , т.к. при взаимодействии с перманганатом калия оксалат-ион теряет 2 электрона.

$$m_A = M_{\text{eq}}(A) \cdot C(f_{\text{экв}}(T)) \cdot V_T = 56,08 \cdot \frac{1}{2} \cdot 0,100 \cdot 20,00 = 56,08 \text{ мг} = 0,05608 \text{ г.}$$

Найдем массовую долю в процентах CaO в образце:

$$\% \text{CaO} = 0,05608 : 1,0000 \cdot 100 = 5,608\%$$

Ответ необходимо округлить до трех значащих цифр: 5,61% CaO, т.к. в значении концентрации перманганата калия имеются 3 значащие цифры.

### **Задачи.**

3.3.1. Навеску  $\text{MgCl}_2$ , равную 0,3100 г, растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25,0 мл этого раствора израсходовали 10,35 мл 0,0250 моль/л раствора трилона Б. Рассчитать в процентах массовую долю  $\text{MgCl}_2$  в исследуемом образце соли.

3.3.2. Навеску  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , равную 0,6865 г, растворили в 250 мл воды. На титрование 25,0 мл этого раствора в присутствии индикатора эриохрома черного Т израсходовано 8,5 мл 0,0220 моль/л раствора трилона Б. Рассчитать (в процентах) массовую долю  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в исследуемом образце соли.

3.3.3. Для определения меди в виде  $\text{Cu}^{2+}$  из навески медной руды массой 0,6215 г приготовили раствор, к которому добавили избыток KI. Выделившийся йод оттитровали 18,20 мл раствора тиосульфата натрия  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,09772$  моль/л. Вычислить массовую долю (%) меди в руде.

3.3.4. Сколько граммов сульфат-ионов содержится в пробе, если после прибавления 20,00 мл 0,06315 моль/л  $\text{BaCl}_2$  избыток его оттитрован 15,64 мл 0,0464 моль/л трилона Б.

3.3.5. Навеску руды 0,2133 г растворили в серной кислоте; содержащееся в пробе железо восстановили до  $\text{Fe}^{2+}$  и затем оттитровали

0,1117 моль/л раствором ( $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$ )  $\text{KMnO}_4$ , которого потребовалось 17,20 мл. Найти в процентах массовую долю Fe в руде.

3.3.6. Найти в процентах массовую долю хрома в стали. Для анализа взяли навеску образца 1,0000 г. После растворения стали и окисления хрома до дихромат-ионов к раствору добавили 20,00 мл 0,2000 моль/л раствора соли Мора. Избыток соли Мора оттитровали 25,00 мл 0,1000 моль/л раствора перманганата калия ( $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$ ).

3.3.7. Навеску смеси карбоната, гидрокарбоната и хлорида натрия, массой 2,000 г, растворили в мерной колбе объемом 100 мл. При титровании аликвоты 10 мл раствором кислоты ( $C=0,100$  моль/л) с индикатором метиловым оранжевым потребовалось 24,0 мл, при титровании с индикатором фенолфталеином -10,8 мл. Вычислить процентное содержание солей в смеси.

3.3.8. Навеску стали массой 0,5000 г растворили в соляной кислоте, перевели в мерную колбу объемом 100 мл, добавили избыток аммиака и довели объем раствора до метки. После отделения осадка гидроксидов в растворе провели определение содержания никеля комплексонометрическим титрованием. На титрование аликвоты 20 мл израсходовано 11,5 мл 0,0120 моль/л раствора трилона Б. Вычислить процентное содержание никеля в стали.

## 4. Расчеты в гравиметрии

В гравиметрическом анализе навеска образца каким-либо способом переводится в раствор, затем проводят осаждение аналита в виде малорастворимого соединения (форма осаждения). С осадком проводят некоторые операции: фильтрование, промывание, переосаждение, высушивание, прокаливание и др. Полученное вещество взвешивают (форма взвешивания, гравиметрическая форма). По результатам взвешивания рассчитывают содержание аналита в образце.

### 4.1. Расчет гравиметрического фактора

Отношение молярной массы аналита (X) к молярной массе гравиметрической формы ( $X_nA_m$ ) называется гравиметрическим фактором F:

$$F = n M(X) / M(X_nA_m) \quad (4.1)$$

где F – гравиметрический фактор, n – стехиометрический коэффициент, M(X) – молярная масса аналита, г/моль;  $M(X_nA_m)$  – молярная масса гравиметрической формы, г/моль.

**Пример 4.1.** Рассчитайте гравиметрический фактор при гравиметрическом определении кальция в виде  $CaSO_4$ .

*Решение.*

Молярная масса Ca – 40,08 г/моль, молярная масса  $CaSO_4$  – 136,14 г/моль.

Используем уравнение 4.1:

$$F = 1 \cdot 40,08 / 136,14 = 0,294$$

### **Задачи**

4.1.1. Рассчитайте гравиметрический фактор при гравиметрическом определении магния в виде магнийаммонийфосфата, если формой взвешивания было соединение  $Mg_2P_2O_7$ .

4.1.2. Рассчитайте гравиметрический фактор при гравиметрическом определении NiO, если формой взвешивания было соединение  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ .

4.1.3. Рассчитайте гравиметрические факторы при гравиметрическом определении Na, Zn и  $\text{UO}_2$ , если во всех случаях формой взвешивания было соединение  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

4.1.4. Рассчитайте гравиметрические факторы при гравиметрическом определении Ca, CaO и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , если формой взвешивания было соединение  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

#### **4.2. Расчет минимальной навески образца**

Минимальная навеска образца вычисляется с учетом того, что относительная погрешность гравиметрического анализа составляет 0,1%. Учитываем, что масса гравиметрической формы не может быть меньше 0,1 г. Расчет проводят по уравнению:

$$m_{\text{образца}} = m \cdot F \cdot \omega_X \quad (4.2)$$

где  $m_{\text{образца}}$  – величина навески образца, г;  $m$  – масса гравиметрической формы, г;  $F$  – гравиметрический фактор;  $\omega_X$  – массовая доля вещества X в растворе, отн.ед.

**Пример 4.2.** Рассчитайте минимальную навеску образца руды, содержащей 10% железа, при осаждении его в виде гидроксида железа (III).

*Решение:*

Запишем уравнения химических реакций в ионном виде.

При осаждении ионов железа:



При прокаливании формы осаждения она переходит в другое соединение – гравиметрическую форму:



Молярная масса Fe = 55,85 г/моль, молярная масса Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 159,70 г/моль.

Рассчитываем по уравнению 4.2:

$$m = 2 \cdot 55,85 \cdot 0,1 / 159,70 \cdot 0,1 = 0,7 \text{ г.}$$

**Пример 4.3.** Рассчитать навеску силикатной породы, содержащей около 5% CaO, которая необходима для определения кальция в виде CaSO<sub>4</sub>, если масса осадка g должна составлять 0,3 г.

*Решение:* Найдем массу CaO – «(X)», которая получается из g граммов CaSO<sub>4</sub>:

$$X = gM(\text{CaO})/M(\text{CaSO}_4).$$

Зная примерное содержание CaO в анализируемом образце (ω %), рассчитаем навеску – A для аналитического определения:

$$A = X100/\omega = gM(\text{CaO})100/M(\text{CaSO}_4) \omega = Fg100/\omega.$$

При определении CaO в виде CaSO<sub>4</sub>, гравиметрический фактор F = M(CaO)/M(CaSO<sub>4</sub>) = 56,68/136,14 = 0,4119.

Навеска силикатной породы равна

$$A = 0,4119 \cdot 0,3 \cdot 100/5 = 2,5 \text{ г.}$$

### **Задачи**

4.2.1. Рассчитайте минимальную навеску чугуна, содержащего 2% кремния, необходимую для гравиметрического определения последнего в виде SiO<sub>2</sub>.

4.2.2. Рассчитайте минимальную навеску сплава, содержащего 65% свинца, необходимую для гравиметрического определения последнего в виде PbSO<sub>4</sub>.

4.2.3. Рассчитайте минимальную навеску сплава, содержащего 5% магния, необходимую для гравиметрического определения последнего в виде Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



4.2.4. Рассчитайте минимальную навеску поваренной соли, содержащей 5% примесей, необходимую для гравиметрического определения хлорид-ионов в виде  $\text{AgCl}$ .

4.2.5. Рассчитайте минимальную навеску известняка, содержащего 80%  $\text{CaCO}_3$ , необходимую для гравиметрического определения  $\text{CO}_2$ .

4.2.6. Рассчитайте минимальную навеску мрамора, содержащего 10% примесей, необходимую для гравиметрического определения кальция в виде  $\text{CaO}$ .

4.2.7. Силикатная порода содержит 2 – 3 % конституционной воды. Достаточно ли взять для гравиметрического определения воды навеску 2,0000 г? Какова будет относительная погрешность анализа?

4.2.8. Какую навеску пирита, содержащего около 30% серы, нужно взять для анализа, чтобы получить 0,3 г осадка  $\text{BaSO}_4$ ?

4.2.9. Сколько вещества, содержащего около 50% железа, следует взять для анализа, чтобы масса прокаленного осадка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  составляла 0,1 г?

4.2.10. Какую навеску  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  нужно взять для получения 1,0 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ?

4.2.11. Какую навеску цемента, содержащего около 20% магния, следует взять для анализа, чтобы получить 0,3 г осадка оксихинолята магния  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ ?

4.2.12. Рассчитать навеску фосфорита, содержащего около 20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , необходимую для получения 0,3 г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ?

4.2.13. Какая навеска сплава, содержащего около 65%  $\text{Pb}$  и 15%  $\text{Sn}$ , потребуется для определения этих элементов, если свинец определяют в виде  $\text{PbSO}_4$  (масса осадка 0,5 г), а олово в виде  $\text{SnO}_2$  (масса осадка 0,2 г).

### **4.3. Расчет количества осадителя**

В гравиметрическом анализе осаждение считается количественным в том случае, если остаточная концентрация аналита в растворе составляет

меньше  $10^{-6}$  моль/л или содержание осаждаемой формы в растворе не превышает погрешности взвешивания на аналитических весах, т.е. 0,0002 г.

Чтобы избежать потерь осаждаемого соединения за счет растворимости его как при осаждении, так и последующем промывании требуется использовать некоторый избыток осадителя по сравнению с величиной, рассчитанной по уравнению химической реакции.

**Пример 4.4.** Рассчитайте, сколько мл раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  с концентрацией 0,100 моль/л потребуется для количественного осаждения магния в виде соединения  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  из 150,0 мл раствора  $\text{MgCl}_2$  с концентрацией 0,0500 моль/л. Учтите, что потребуется 30%-ный избыток осадителя.

*Решение:*

Запишем уравнение химической реакции:



Из уравнения реакции видно, что соли магния и натрия реагируют в соотношении 1:1. Исходя из закона эквивалентов, рассчитаем необходимый объем осадителя:

$$V_{\text{эkv}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = V(\text{MgCl}_2) \cdot C(\text{MgCl}_2) / C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 150,0 \cdot 0,0500 / 0,100 = 75,0 \text{ мл.}$$

Учитываем, что по условию задачи требуется 30%-ный избыток осадителя:

$$V(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 75,00 \cdot 130/100 = 97,50 \text{ мл.}$$

**Пример 4.5.** Вычислить потери (г и %) за счет растворимости осадка  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , если к 20 мл 0,1 моль/л  $\text{CaCl}_2$  добавили: а) эквивалентное количество 0,1 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; б) полуторный избыток 0,1 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

*Решение:*

а) Масса осадка  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = 146,12$  г/моль), образующегося при осаждении, равна:

$$0,1 \cdot 20 \cdot 146,12 / 1000 = 0,2922 \text{ г.}$$

Объём раствора после добавления эквивалентного количества осадителя  $20 + 20 = 40$  мл.  $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,2 \cdot 10^{-9}$ .  $S = \sqrt{K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = 4,8 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Следовательно, потери за счет растворимости оксалата кальция, составляют  $4,8 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

$$\text{Или } 4,8 \cdot 10^{-5} \cdot 146,12 \cdot 40 / 1000 = 2,806 \cdot 10^{-4} \text{ г CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}.$$

$$\text{И в процентах: } 2,806 \cdot 10^{-4} \cdot 100 / 0,2922 = 0,096 \sim 0,1\%.$$

б) При добавлении полуторного избытка осадителя масса осадка остается практически неизменной – 0,2922 г. Объём раствора после осаждения равен  $20 + 20 \cdot 1,5 = 50$  мл. Избыточный объём осадителя 0,1 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  составляет 10 мл. Концентрация оксалат-ионов в растворе будет равна:  $0,1 \cdot 10 / 50 = 0,02$  моль/л.

При этих условиях растворимость оксалата кальция равна:

$$S = \frac{K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4)}{0,02} = 1,15 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Следовательно, потери за счет растворимости в 50 мл составляют:

$$1,15 \cdot 10^{-7} \cdot 146,12 \cdot 50 / 1000 = 8,40 \cdot 10^{-7} \text{ г CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ или}$$

$$8,40 \cdot 10^{-7} \cdot 100 / 0,2922 = 2,9 \cdot 10^{-4} \%.$$

**Пример 4.6.** Сколько процентов составят потери за счёт растворимости при промывании 0,2 г осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  250 мл воды? Какова должна быть концентрация аммиака в промывной жидкости, чтобы потери при промывании осадка таким же объёмом составляли не более 0,1 %?

*Решение.*  $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6,0 \cdot 10^{-10}$ .

$$S(\text{Mg}(\text{OH})_2) = \sqrt[3]{K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) / 4} = 5,31 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Значит, потери за счет растворимости гидроксида магния в 250 мл воды составляют

$$5,31 \cdot 10^{-4} \cdot 58,320 \cdot 250 / 1000 = 7,74 \cdot 10^{-3} \text{ г Mg(OH)}_2.$$

$$\text{Или } 7,74 \cdot 10^{-3} \cdot 100 / 0,2 = 3,87\%.$$

При использовании в качестве промывной жидкости аммиака растворимость гидроксида магния понижается за счёт введения одноименных ионов с осадком  $\text{OH}^-$ . Зная, что потери должны составлять 0,1 % находим молярную растворимость гидроксида магния:

$$0,2 \cdot 0,1 \cdot 1000 / 100 \cdot 58,32 \cdot 250 = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Следовательно,  $[\text{Mg}^{2+}] = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ , а  $[\text{OH}^-] = x$ .

тогда  $K_s (\text{Mg(OH)}_2) = 1,37 \cdot 10^{-5} x^2$ .

$$x = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{1,37 \cdot 10^{-5}}} = 6,62 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Из константы диссоциации аммиака рассчитываем концентрацию  $[\text{NH}_3]$  в растворе:

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K_b} = 2,5 \text{ моль/л.}$$

### **Задачи**

4.3.1. Рассчитайте какой объем серной кислоты с концентрацией 0,200 моль/л необходимо добавить к 100,0 мл раствора  $\text{BaCl}_2$  с концентрацией 0,050 моль/л при гравиметрическом определении бария. Учтите, что требуется 3-х кратный избыток осадителя.

4.3.2. Вычислить потери  $\text{PbSO}_4$  (г и %) за счет растворимости осадка, полученного при добавлении к 20 мл 0,1 моль/л  $\text{Pb(NO}_3)_2$  и полуторного избытка 0,1 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

4.3.3. Вычислить потери Ca (г и %) за счет растворимости осадка  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , если к 20 мл раствора, содержащего 0,1 г кальция прибавили 35 мл 0,25 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

4.3.4. Сколько граммов  $\text{CaCO}_3$  перейдет в раствор при промывании 0,3 г осадка 250 мл воды? Какой процент от массы осадка составят потери вследствие растворимости  $\text{CaCO}_3$ ?

4.3.5. Сколько процентов составят потери за счет растворимости AgCl при осаждении 0,15 г хлорид-ионов эквивалентным количеством нитрата серебра в 1 л раствора?

4.3.6. Сколько граммов кальция составят потери за счет растворимости осадка оксалата кальция при промывании 300 мл 1,5 % раствора оксалата аммония?

4.3.7. Сколько миллилитров 0,05 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  нужно прибавить к 300 мл воды, чтобы при промывании осадка 0,5 г  $\text{BaSO}_4$  этим раствором потери за счет растворимости не превышали 0,01%?

4.3.8. Вычислить потери  $\text{BaSO}_4$  (моль/л) за счет растворимости осадка при осаждении бария эквивалентным количеством сульфата. Какова потеря от растворимости, если концентрацию сульфат-ионов повысить до 0,01 моль/л?

#### **4.4. Расчет результата гравиметрического анализа**

Расчет массы аналита проводят по уравнению:

$$m(\text{X}) = m_{\text{г.ф.}} \cdot F \quad (4.3)$$

где  $m(\text{X})$  – масса аналита, г;  $m_{\text{г.ф.}}$  – масса гравиметрической формы, г;  $F$  – гравиметрический фактор.

Расчет массовой доли аналита проводят по уравнению:

$$\omega \% = \frac{m(\text{X})}{m(\text{навески})} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{г.ф.}} \cdot F}{m(\text{навески})} \cdot 100\% \quad (4.4)$$

**Пример 4.7.** Рассчитайте процентное содержание алюминия в сплаве, если из навески сплава, равной 0,5618 г, получили 0,1012 г оксида алюминия.

*Решение:*

Находим  $M(\text{Al}) = 26,98$  г/моль,  $M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101,96$  г/моль.

Расчет проводим по уравнению 4.4:

Массовая доля алюминия равна:

$$0,1012 \cdot 26,98 / 0,5618 \cdot 101,96 \cdot 100\% = 9,54 \%$$

## **Задачи**

4.4.1. Рассчитайте массовую долю оксида кальция в силикате, если для анализа была взята навеска силиката равная 0,5692 г. Фильтрат после отделения кремниевой кислоты и полуторных оксидов был разбавлен до 250,0 мл. После осаждения кальция оксалатом натрия из 150,0 мл этого раствора и прокаливания полученного осадка было получено 0,0725 г оксида кальция.

4.4.2. Рассчитайте массовую долю бария в барите, если для анализа была взята навеска барита равная 0,3115 г. В результате гравиметрического определения было получено 0,2318 г сульфата бария.

4.4.3. Рассчитайте массовую долю фосфора в чугуне, если для анализа была взята навеска чугуна равная 10,816 г. В результате гравиметрического определения было получено 0,1218 г пирофосфата магния.

4.4.4. Навеску каменного угля 1,0000 г высушили до постоянной массы 0,9678 г. Из этой навески после соответствующей обработки получили осадок 0,2531 г  $BaSO_4$ . Сколько процентов влаги содержал образец? Вычислить процентное содержание серы во влажном и абсолютно сухом веществе.

4.4.5. Рассчитайте массовую долю  $SiO_2$  в силикате, если для анализа была взята навеска силиката равная 0,5686 г. В результате гравиметрического определения было получено 0,3184 г  $SiO_2$ .

4.4.6. Рассчитайте какой процент примесей содержит технический хлорид бария ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ), если для анализа была взята навеска образца равная 0,5618 г. В результате гравиметрического определения было получено 0,5195 г сульфата бария.

4.4.7. Рассчитайте какой процент примесей содержит технический хлорид натрия, если для анализа была взята навеска образца равная 0,5721 г. В результате гравиметрического определения было получено 1,0261 г хлорида серебра.

4.4.8. Стандартизацию раствора сульфата натрия проводили гравиметрическим методом, выделяя осадок  $\text{BaSO}_4$ . Рассчитайте концентрацию раствора сульфата натрия, если из 20,00 мл этого раствора было выделено 0,1115 г сульфата бария.

4.4.9. Рассчитайте массовую долю компонентов смеси, если для анализа была взята навеска образца равная 0,4280 г. При прокаливании смеси  $\text{KHCO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  масса ее уменьшилась на 0,0663 г.

## **Ответы**

**1.1.** 3, 5, 2, 4, 3; **1.2.** 3, 4, 2, 6, 4; **1.3.** а). 70; б). 26,6; в). 1355; г). 1,22;  
**1.4.** 0,0453 моль/л; **1.5.** 0,07 моль/л; **1.6.** а) 0,158; б) 2,1; в) 0,044; г) 3,0; д)  
 $4 \cdot 10^{-2}$ ; **1.7.**  $1,33 \cdot 10^{-5}$  моль/л; **1.8.**  $8,6 \cdot 10^{-9}$  моль/л;

**2.1.**  $0,65 \pm 0,03$ ; **2.2.**  $70,91 \pm 0,08$ ; **2.3.** нет; **2.4.** да; **2.5.** да; **2.6.** 0,15 %;  
**2.7.** 0,06 %; **2.8.** да; **2.9.** да; **2.10.** нет;

**3.1.1.**  $f_{\text{экв}} = 1/5$ ;  $M_{\text{eq}} = 31,61$  г/моль; **3.1.2.**  $f_{\text{экв}} = 1/5$ ;  $M_{\text{eq}} = 31,61$  г/моль;  
**3.1.3.**  $f_{\text{экв}} = 1/2$ ;  $M_{\text{eq}} = 62,92$  г/моль; **3.1.4.**  $f_{\text{экв}} = 1$ ;  $M_{\text{eq}} = 103,0$  г/моль;  
**3.1.5.**  $f_{\text{экв}} = 1/3$ ;  $M_{\text{eq}} = 64,73$  г/моль; **3.1.6.**  $f_{\text{экв}} = 1$ ;  $M_{\text{eq}} = 158$  г/моль и  $f_{\text{экв}} = 1/2$ ;  
 $M_{\text{eq}} = 135$  г/моль соответственно; **3.1.7.**  $f_{\text{экв}} = 1/4$  и 1; **3.1.8.**  $f_{\text{экв}} = 1$ ; **3.1.9.**  $f_{\text{экв}} = 1/4$ .

**3.2.1.** 0,2259 н; **3.2.2.**  $T = 0,00771$ ;  $N = 0,157$ ; **3.2.3.** 148 мл; **3.2.4.** 0,103  
моль/л; **3.2.5.** 10,6 г; **3.2.6.** 0,635 г; **3.2.7.** 4,91 г; **3.2.8.**  $T = 0,00913$  г/мл;  
0,250 моль/л; **3.2.9.**  $T = 0,00245$  г/мл; **3.2.10.** 11,4 мл; **3.2.11.** 0,0795 г; **3.2.12.**  
0,049 г.

**3.3.1.** 59,2%; **3.3.2.** 71,5%; **3.3.3.** 18,18%; **3.3.4.** 0,0516 г; **3.3.5.** 50,31%; **3.3.6.**  
2,55%; **3.3.7.**  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -57,2%,  $\text{NaHCO}_3$  -10,1%,  $\text{NaCl}$  -32,7%; **3.3.8.** 4,05% Ni.

**4.1.1.** 0,2184; **4.1.2.** 0,2032; **4.1.3.** 0,0150; 0,0423; 0,1727; **4.1.4.**  
0,1290; 0,1806; 0,4581;

**4.2.1.** 2,34 г; **4.2.2.** 0,10 г; **4.2.3.** 0,44 г; **4.2.4.** 0,043 г; **4.2.5.** 0,28 г; **4.2.6.** 0,19  
г; **4.2.7.** Нет, погрешность 0,5%; **4.2.8.** 0,14 г; **4.2.9.** 0,14 г; **4.2.10.** 0,97 г;  
**4.2.11.** 0,12 г; **4.2.12.** 0,96 г.; **4.2.13.** 0,53 г.



**4.3.1.** 75 мл; **4.3.2.**  $1,213 \cdot 10^{-5}$  г и  $2,00 \cdot 10^{-3}\%$ ; **4.3.3.**  $8,108 \cdot 10^{-7}$  г;  $8,108 \cdot 10^{-4}\%$ ;  
**4.3.4.**  $1,734 \cdot 10^{-3}$  г; 0,58 %; **4.3.5.** 0,32 %; **4.3.6.**  $2,619 \cdot 10^{-7}$  г; **4.3.7.** 0,92 мл;  
**4.3.8.**  $1,049 \cdot 10^{-5}$  моль/л и  $1,100 \cdot 10^{-8}$  моль/л.  
**4.4.1.** 21,22%; **4.4.2.** 43,76%; **4.4.3.** 0,31%; **4.4.4.** 3,22 % H<sub>2</sub>O; 3,48% S; 3,59%  
S; **4.4.5.** 56,01%; **4.4.6.** 3,17 %; **4.4.7.** 26,64 %; **4.4.8.** 0,02389 моль/л; **4.4.9.** 10%  
KHCO<sub>3</sub> и 50% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

## Приложение

Таблица 1. Атомные массы элементов

Название элемента	Символ	Атомная масса	Название элемента	Символ	Атомная масса
Азот	N	14,0067	Марганец	Mn	54,9380
Алюминий	Al	26,9815	Медь	Cu	63,546
Барий	Ba	137,34	Молибден	Mo	95,94
Бор	B	10,811	Мышьяк	As	74,9216
Бром	Br	79,904	Натрий	Na	22,9897
Ванадий	V	50,9414	Никель	Ni	58,71
Висмут	Bi	208,9804	Олово	Sn	118,69
Водород	H	1,0079	Ртуть	Hg	200,59
Железо	Fe	55,847	Свинец	Pb	207,2
Йод	I	126,9045	Сера	S	32,06
Кадмий	Cd	112,40	Серебро	Ag	107,868
Калий	K	39,098	Стронций	Sr	87,62
Кальций	Ca	40,08	Сурьма	Sb	121,75
Кислород	O	15,9994	Углерод	C	12,011
Кобальт	Co	58,9332	Фтор	F	18,9984
Кремний	Si	28,086	Хлор	Cl	35,453
Литий	Li	6,94	Хром	Cr	51,996
Магний	Mg	24,305	Цинк	Zn	65,38

Таблица 2. Значения коэффициентов Стьюдента (t) при различных доверительных вероятностях (P) и числах определений (n).

n	t				
	Значения P				
	0,6	0,8	0,95	0,99	0,999
2	1,376	3,078	12,706	63,657	636,61
3	1,061	1,886	4,303	9,925	31,598
4	0,978	1,638	3,182	5,841	12,941
5	0,941	1,533	2,776	4,604	8,610
6	0,920	1,476	2,571	4,032	6,859
7	0,906	1,440	2,447	3,707	5,959
8	0,896	1,415	2,365	3,499	5,405
9	0,889	1,397	2,306	3,355	5,041
10	0,883	1,383	2,262	3,250	4,781
11	0,879	1,372	2,228	3,169	4,587
12	0,876	1,363	2,201	3,106	4,437
13	0,873	1,356	2,179	3,055	4,318
14	0,870	1,350	2,160	3,012	4,221
15	0,868	1,345	2,145	2,977	4,140
16	0,866	1,341	2,131	2,947	4,073

17	0,865	1,337	2,120	2,921	4,015
18	0,863	1,333	2,110	2,898	3,965
19	0,862	1,330	2,101	2,878	3,922
20	0,861	1,328	2,093	2,861	3,883
21	0,860	1,325	2,086	2,845	3,850
22	0,859	1,323	2,080	2,831	3,819
23	0,858	1,321	2,074	2,819	3,792
24	0,858	1,319	2,069	2,807	3,767
25	0,857	1,318	2,064	2,797	3,745
26	0,856	1,316	2,060	2,787	3,725
27	0,856	1,315	2,056	2,779	3,707
28	0,855	1,314	2,052	2,771	3,690
29	0,855	1,313	2,048	2,763	3,674
30	0,854	1,311	2,045	2,756	3,659
31	0,854	1,310	2,042	2,750	3,646
40	0,851	1,303	2,021	2,704	3,551
60	0,848	1,296	2,000	2,660	3,460
120	0,845	1,289	1,980	2,617	3,373
∞	0,842	1,282	1,960	2,576	3,291

Таблица 3. Кислотно-основные индикаторы

<b>Индикатор</b>	<b>pK</b>	<b>Интервал pH</b>	<b>Окраска</b>
Тимоловый голубой	1,51	1,2—2,8	Красная — желтая
Метиловый оранжевый	3,7	3,1—4,4	Красная — желтая
Бромфеноловый голубой	3,98	3,0—4,6	Желтая — голубая
Бромкрезоловый зеленый	4,67	3,8—5,4	Желтая — голубая
Метиловый красный	5,1	4,2—6,3	Красная — желтая
Бромкрезоловый пурпурный	6,3	5,2—6,8	Желтая — пурпурная
Бромтимоловый голубой	7	6,0—7,6	Желтая — голубая
Феноловый красный	7,9	6,8—8,4	Желтая — красная
Крезоловый красный	8,3	7,2—8,8	Желтая — красная
Тимоловый голубой	8,9	8,0—9,6	Желтая — голубая
Фенолфталеин	9,4	8,3—10,0	Бесцветная — малиновая

Таблица 4. Плотности водных растворов азотной кислоты различной концентрации.

<b>Плотн. ρ, г/мл</b>	<b>Массовая доля, %</b>	<b>Конц. моль/л</b>	<b>Плотн. ρ, г/мл</b>	<b>Массовая доля, %</b>	<b>Конц. моль/л</b>
1,000	0,3333	0,05231	1,350	56,95	12,20
1,050	9,259	1,543	1,400	66,97	14,88
1,100	17,58	3,068	1,450	79,43	18,28
1,150	25,48	4,649	1,500	96,73	23,02
1,200	32,94	6,273	1,513	100,00	24,01
1,250	40,58	8,049			
1,300	48,42	9,990			

Таблица 5. Плотности водных растворов соляной кислоты различной концентрации.

<b>ρ, г/мл</b>	<b>Массовая доля, %</b>	<b>Концентрация</b>		<b>ρ, г/мл</b>	<b>Массовая доля, %</b>	<b>Концентрация</b>	
		<b>моль/л</b>	<b>г/л</b>			<b>моль/л</b>	<b>г/л</b>
1,000	0,360	0,0987	3,599	1,105	21,36	6,472	236,0
1,005	1,359	0,3745	13,65	1,110	22,32	6,796	247,8
1,010	2,363	0,6547	23,87	1,115	23,29	7,122	259,7
1,015	3,373	0,9391	34,24	1,120	24,25	7,449	271,6
1,020	4,386	1,227	44,74	1,125	25,22	7,782	283,7
1,025	5,407	1,520	55,42	1,130	26,19	8,118	296,0
1,030	6,432	1,817	66,25	1,135	27,17	8,459	308,4
1,035	7,461	2,118	77,22	1,140	28,17	8,809	321,2
1,040	8,487	2,421	88,27	1,145	29,17	9,159	333,9
1,045	9,508	2,725	99,36	1,150	30,14	9,505	346,6
1,050	10,52	3,029	110,4	1,155	31,14	9,863	359,6
1,055	11,52	3,333	121,5	1,160	32,14	10,22	372,8
1,060	12,51	3,638	132,6	1,165	33,16	10,59	386,1
1,065	13,50	3,944	143,8	1,170	34,18	10,97	399,9
1,070	14,49	4,253	155,1	1,175	35,20	11,34	413,6
1,075	15,48	4,565	166,4	1,180	36,24	11,73	427,7
1,080	16,47	4,878	177,9	1,185	37,27	12,11	441,6
1,085	17,45	5,192	189,3	1,190	38,30	12,50	455,6
1,090	18,43	5,509	200,9	1,195	39,37	12,90	470,5

1,095	19,41	5,829	212,5	1,198	40,00	13,14	479,1
1,100	20,39	6,150	224,2				

Таблица 6. Плотности водных растворов серной кислоты различной концентрации

<b>Плотн. ρ, г/мл</b>	<b>Массовая доля, %</b>	<b>Конц. моль/л</b>	<b>Конц. г/л</b>	<b>Плотн. ρ, г/мл</b>	<b>Массовая доля, %</b>	<b>Конц. моль/л</b>	<b>Конц. г/л</b>
1,0051	1	0,103	10,05	1,4049	51	7,306	716,5
1,0118	2	0,206	20,24	1,4148	52	7,501	735,7
1,0184	3	0,312	30,55	1,4248	53	7,699	755,1
1,0250	4	0,418	41,00	1,4350	54	7,901	774,9
1,0317	5	0,526	51,59	1,4453	55	8,105	794,9
1,0385	6	0,635	62,31	1,4557	56	8,312	815,2
1,0453	7	0,746	73,17	1,4662	57	8,521	835,7
1,0522	8	0,858	84,18	1,4768	58	8,733	856,5
1,0591	9	0,972	95,32	1,4875	59	8,948	877,6
1,0661	10	1,087	106,6	1,4983	60	9,166	899,0
1,0731	11	1,203	118,0	1,5091	61	9,386	920,6
1,0802	12	1,321	129,6	1,5200	62	9,609	942,4
1,0874	13	1,442	141,4	1,5310	63	9,834	964,5
1,0947	14	1,563	153,3	1,5421	64	10,060	986,9
1,1020	15	1,685	165,3	1,5533	65	10,300	1010
1,1094	16	1,810	177,5	1,5646	66	10,530	1033
1,1168	17	1,936	189,9	1,5760	67	10,770	1056
1,1243	18	2,063	202,4	1,5874	68	11,000	1079
1,1318	19	2,192	215,0	1,5989	69	11,250	1103
1,1394	20	2,324	227,9	1,6105	70	11,490	1127
1,1471	21	2,456	240,9	1,6221	71	11,750	1152
1,1548	22	2,591	254,1	1,6338	72	11,990	1176
1,1626	23	2,726	267,4	1,6456	73	12,250	1201
1,1704	24	2,864	280,9	1,6574	74	12,500	1226
1,1783	25	3,004	294,6	1,6692	75	12,770	1252
1,1862	26	3,144	308,4	1,6810	76	13,030	1278
1,1942	27	3,287	322,4	1,6927	77	13,290	1303

1,2023	28	3,432	336,6	1,7043	78	13,550	1329
1,2104	29	3,579	351,0	1,7158	79	13,820	1355
1,2185	30	3,728	365,6	1,7272	80	14,090	1382
1,2267	31	3,878	380,3	1,7383	81	14,360	1408
1,2349	32	4,029	395,2	1,7491	82	14,620	1434
1,2432	33	4,183	410,3	1,7594	83	14,890	1460
1,2515	34	4,338	425,5	1,7693	84	15,150	1486
1,2599	35	4,496	441,0	1,7786	85	15,420	1512
1,2684	36	4,656	456,6	1,7872	86	15,670	1537
1,2769	37	4,818	472,5	1,7951	87	15,930	1562,00
1,2855	38	4,981	488,5	1,8022	88	16,170	1586,00
1,2941	39	5,146	504,7	1,8087	89	16,420	1610,00
1,3028	40	5,313	521,1	1,8144	90	16,650	1633,00
1,3116	41	5,483	537,8	1,8195	91	16,880	1656,00
1,3205	42	5,655	554,6	1,8240	92	17,110	1678,00
1,3294	43	5,828	571,6	1,8279	93	17,330	1700,00
1,3384	44	6,004	588,9	1,8312	94	17,550	1721,00
1,3476	45	6,183	606,4	1,8337	95	17,760	1742,00
1,3569	46	6,364	624,2	1,8355	96	17,970	1762,00
1,3663	47	6,548	642,2	1,8364	97	18,160	1781,00
1,3758	48	6,734	660,4	1,8361	98	18,340	1799,00
1,3854	49	6,921	678,8	1,8342	99	18,520	1816,00
1,3951	50	7,113	697,6	1,8305	100	18,670	1831,00

Таблица 7. Плотности водных растворов гидроксида калия различной концентрации.

<b>Плотность ρ, г/мл</b>	<b>Массовая доля, %</b>	<b>Концентрация Моль/л</b>	<b>Концентрация г/л</b>
1	0,197	0,0351	1,97
1,02	2,38	0,4327	24,28
1,04	4,58	0,8491	47,63
1,06	6,74	1,2735	71,44
1,08	8,89	1,7114	96,01
1,1	11,03	2,1627	121,33
1,12	13,14	2,6233	147,17
1,14	15,22	3,0928	173,51
1,16	17,29	3,5751	200,56
1,18	19,35	4,0701	228,33
1,2	21,38	4,5733	256,56
1,22	23,38	5,0844	285,24
1,24	25,36	5,6054	314,46
1,26	27,32	6,1360	344,23
1,28	29,25	6,6738	374,40
1,3	31,15	7,2184	404,95
1,32	33,03	7,7718	436,00
1,34	34,9	8,3362	467,66
1,36	36,73	8,9042	499,53
1,38	38,56	9,4853	532,13
1,4	40,37	10,0745	565,18
1,42	42,15	10,6690	598,53
1,44	43,92	11,2736	632,45
1,46	45,66	11,8830	666,64
1,48	47,39	12,5022	701,37
1,5	49,1	13,1283	736,50
1,51	49,95	13,4447	754,25
1,52	50,8	13,7640	772,16
1,53	51,64	14,0836	790,09
1,535	52,05	14,2418	798,97

Таблица 8. Плотности водных растворов гидроксида натрия различной концентрации.

<b>Плотность ρ, г/мл</b>	<b>Массовая доля, %</b>	<b>Концентрация Моль/л</b>	<b>Концентрация г/л</b>
1	0,159	0,0398	1,59
1,02	1,94	0,4947	19,79
1,04	3,74	0,9724	38,90
1,06	5,56	1,4734	58,94
1,08	7,38	1,9926	79,70
1,1	9,19	2,5273	101,09
1,12	11,01	3,0828	123,31
1,14	12,83	3,6566	146,26
1,16	14,64	4,2456	169,82
1,18	16,44	4,8498	193,99
1,2	18,25	5,4750	219,00
1,22	20,07	6,1214	244,85
1,24	21,9	6,7890	271,56
1,26	23,73	7,4750	299,00
1,28	25,56	8,1792	327,17
1,3	27,41	8,9083	356,33
1,32	29,26	9,6558	386,23
1,34	31,14	10,4319	417,28
1,36	33,06	11,2404	449,62
1,38	35,01	12,0785	483,14
1,4	36,99	12,9465	517,86
1,42	38,99	13,8415	553,66
1,44	41,03	14,7708	590,83
1,46	43,12	15,7388	629,55
1,48	45,22	16,7314	669,26
1,49	46,27	17,2356	689,42
1,5	47,33	17,7488	709,95
1,51	48,38	18,2635	730,54
1,52	49,44	18,7872	751,49
1,53	50,5	19,3163	772,65



Таблица 9. Произведения растворимости некоторых веществ.  $K_s^T$  – термодинамическое произведение растворимости;  $K_s^k$  – концентрационное произведение растворимости

Формула соединения	$K_s^T$	$K_s^k$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$1,78 \cdot 10^{-10}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,05 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-10}$
CaCO <sub>3</sub>	$2,88 \cdot 10^{-9}$	$3,26 \cdot 10^{-9}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,29 \cdot 10^{-9}$	$2,60 \cdot 10^{-9}$
Mg(OH) <sub>2</sub>	$1,12 \cdot 10^{-11}$	$1,32 \cdot 10^{-11}$
PbSO <sub>4</sub>	$1,59 \cdot 10^{-8}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$

Таблица 10. Значение критерия  $Q_F$  для различных значений доверительной вероятности P

n	P		
	0,90	0,95	0,90
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58

## Оглавление

1. Метрологические основы химического анализа .....	3
1.1. Правила работы с приближенными числами .....	3
1.2. Правила работы с приближенными числами при арифметических действиях .....	4
Задачи .....	7
2. Погрешности химического анализа .....	8
2.1. Систематические погрешности .....	9
2.2. Случайные погрешности измерения .....	15
2.3. Промахи .....	19
2.4. Расчет общей погрешности .....	19
Задачи .....	21
3. Расчеты в титриметрии .....	24
3.1. Термины и обозначения .....	24
Задачи .....	26
3.2. Приготовление стандартных растворов .....	28
Задачи .....	30
3.3. Расчет результатов титриметрического анализа .....	31
Задачи .....	36
4. Расчеты в гравиметрии .....	38
4.1. Расчет гравиметрического фактора .....	38
Задачи .....	38
4.2. Расчет минимальной навески образца .....	39
Задачи .....	40
4.3. Расчет количества осадителя .....	41
Задачи .....	44
4.4. Расчет результата гравиметрического анализа .....	45
Задачи .....	46
Ответы .....	48
Приложение .....	50