

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ

Под редакцией
акад. Ю. А. Золотова,
д-ра хим. наук Т. Н. Шеховцовой,
канд. хим. наук К. В. Осолка

3-е издание, исправленное
и дополненное

Допущено Федеральным учебно-методическим объединением
в системе высшего образования по укрупненной группе
специальностей и направлений подготовки 04.00.00 Химия в качестве
учебного пособия для обучающихся по основным образовательным
программам высшего образования уровня бакалавриат
и специалитет по направлению подготовки 04.03.01
и специальности 04.05.01



Москва
Лаборатория знаний

УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73
О-75

Серия основана в 2009 г.

Авторский коллектив:

Н. В. Алов, Ю. А. Барбалат, А. Г. Борзенко, И. П. Витер, А. В. Гармаш, С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Золотов, А. В. Иванов, А. И. Каменев, С. Ю. Ланская, О. В. Моногарова, М. Ю. Немилова, Е. А. Осипова, К. В. Осколок, Г. В. Прохорова, Н. А. Пасекова, Н. Б. Рожманова, Т. Ф. Рудомёткина, С. В. Смирнова, Н. М. Сорокина, И. И. Торочешникова, В. И. Фадеева, Д. Г. Филатова, А. В. Чернобровкина, Е. Н. Шаповалова, Н. В. Шведене, Т. Н. Шеховцова

Основы аналитической химии: задачи и вопросы / Ю. А. Барбалат, А. В. Гармаш [и др.] ; под редакцией акад. Ю. А. Золотова, д-ра хим. наук Т. Н. Шеховцовой и канд. хим. наук К. В. Осколка. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 413 с. : ил. — (Учебник для высшей школы).

ISBN 978-5-00101-236-8

Задачник составлен в соответствии с действующей программой по аналитической химии для химических факультетов университетов. Содержит решения типовых задач по основным разделам курса: теоретическим основам, методам разделения, а также химическим, хроматографическим, электрохимическим и спектроскопическим методам анализа. Отдельная глава посвящена обработке результатов измерений и правильному представлению результатов вычислений. Каждый раздел начинается с теоретического введения, содержащего необходимую информацию для решения задач. В конце каждого раздела приведены задачи для самостоятельного решения и контрольные вопросы, облегчающие подготовку к сдаче коллоквиумов.

Для студентов (бакалавров, специалистов, магистров) классических, химико-технологических, медицинских, педагогических и сельскохозяйственных университетов и академий.

УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73

Учебное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ: ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ

Ведущий редактор канд. биол. наук *Н. Г. Иванова*

Художественный редактор *В. А. Прокудин*

Технический редактор *Т. Ю. Федорова*. Корректор *И. Н. Панкова*

Компьютерная верстка: *В. И. Савельев*

Подписано в печать 20.09.19. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 33,80. Заказ

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

Оглавление

Предисловие	3
Глава 1. Метрологические основы химического анализа	5
1.1. Значащие цифры и правила округления	5
1.2. Основные метрологические характеристики и способы их оценки	11
Глава 2. Химическое равновесие в гомогенных системах	34
2.1. Основные положения	34
2.2. Кислотно-основное равновесие	42
2.3. Равновесие реакций комплексообразования	55
2.4. Окислительно-восстановительное равновесие	65
Глава 3. Графические методы описания равновесий	78
3.1. Диаграммы для растворов слабых кислот	78
3.2. Диаграммы для растворов комплексных соединений	86
3.3. Диаграммы $pM-pH$ в комплексонометрии	88
3.4. Распределительная и концентрационно-логарифмическая диаграммы для окислительно-восстановительных систем	93
3.5. Диаграммы $E-pH$	97
Глава 4. Равновесие в системе осадок—раствор. Гравиметрический метод анализа	103
4.1. Равновесие в системе осадок—раствор	103
4.2. Гравиметрические методы	112
Глава 5. Титриметрические методы	127
5.1. Основные положения	127
5.2. Кислотно-основное титрование	134
5.3. Комплексонометрическое титрование	147
5.4. Окислительно-восстановительное титрование	155
5.5. Осадительное титрование	165
Глава 6. Экстракция	172
6.1. Основные положения	172
Глава 7. Хроматографические методы анализа	188
7.1. Основные хроматографические параметры	188

7.2. Размывание хроматографического пика и факторы, влияющие на размывание	194
7.3. Идентификация веществ	197
7.4. Методы количественного анализа в хроматографии	199
Глава 8. Электрохимические методы анализа	210
8.1. Потенциометрические методы	210
8.2. Кулонометрические методы	223
8.3. Вольтамперометрические методы	234
8.3.1. Классическая полярография	234
8.3.2. Другие разновидности полярографии	237
8.3.3. Вольтамперометрия	238
8.3.4. Амперометрическое титрование	240
Глава 9. Спектроскопические методы анализа	256
9.1. Основы спектроскопии	256
9.1.1. Электромагнитное излучение	256
9.1.2. Основные характеристики спектров	256
9.1.3. Спектроскопия атомов	259
9.1.4. Электронные спектры поглощения молекул	263
9.1.5. Молекулярная люминесценция	267
9.2. Аналитические методы атомной спектроскопии	284
9.2.1. Атомно-эмиссионный анализ	284
9.2.2. Атомно-абсорбционный анализ	285
9.3. Аналитические методы молекулярной спектроскопии	309
9.3.1. Аналитическая абсорбционная спектроскопия (фотометрические методы анализа) в УФ- и видимой областях спектра	309
9.3.2. Люминесцентный анализ	362
9.4. Приборы для оптического спектрального анализа	378
9.4.1. Спектральные приборы и их характеристики	378
9.4.2. Нагретые тела как источники излучения	381
9.4.3. Измерение длин волн спектральных линий	382
9.5. Методы рентгеновской спектроскопии	392
9.6. Методы электронной спектроскопии	396
Приложение	401

Предисловие

Учебный комплект, подготовленный кафедрой аналитической химии Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, включает двухтомный учебник (6-е издание, 2014), практическое руководство для лабораторных работ (3-е издание, 2017) и задачник.

Вопросы и задачи составлены в соответствии с программой по аналитической химии для химических факультетов классических университетов.

Книга содержит решения типовых задач по всем основным разделам курса — общим теоретическим основам, методам разделения, химическим (в том числе электрохимическим), хроматографическим и спектроскопическим методам определения. Уделено внимание обработке результатов измерений и представлению результатов вычислений.

Каждый раздел начинается с небольшого теоретического введения, которое содержит сведения, необходимые для самостоятельного решения задач, а также контрольные вопросы, облегчающие подготовку к сдаче коллоквиумов и экзаменов.

При написании книги использованы пособия, ранее подготовленные и изданные сотрудниками кафедры, прежде всего «Задачи и вопросы по аналитической химии» Е. Н. Дороховой и Г. В. Прохоровой.

Авторами-составителями отдельных разделов являются сотрудники кафедры: гл. 1 — А. В. Гармаш, Т. Н. Шеховцова и Г. В. Прохорова; гл. 2 — В. И. Фадеева, Е. А. Осипова, Т. Н. Шеховцова, А. Г. Борзенко, И. И. Торочешникова и Н. В. Шведене; гл. 3 — В. И. Фадеева, Г. В. Прохорова, Н. Б. Рожманова и А. В. Чернобровкина; гл. 4 — И. И. Торочешникова, В. И. Фадеева, А. В. Гармаш, И. П. Витер, Д. Г. Филатова и С. Ю. Ланская; гл. 5 — В. И. Фадеева, Е. А. Осипова, Т. Н. Шеховцова, И. И. Торочешникова, А. В. Гармаш, Н. А. Пасекова, А. Г. Борзенко и Т. Ф. Рудометкина; гл. 6 — С. Г. Дмитриенко, О. В. Моногарова, А. В. Гармаш и С. В. Смирнова; гл. 7 — Е. Н. Шаповалова и А. В. Иванов; гл. 8 — Г. В. Прохорова, Н. В. Шведене, И. П. Витер, Е. А. Осипова и А. И. Каменев; гл. 9 — Ю. А. Барбалат, А. В. Гармаш, К. В. Осколок, О. В. Моногарова, Н. М. Сорокина и Н. В. Алов.

Большую работу по подготовке предыдущих изданий книги провели доценты кафедры аналитической химии канд. хим. наук И. Ф. Долманова, Т. В. Поленова и Г. Д. Брыкина.

Книга предназначена для студентов — бакалавров, специалистов, магистров классических, химико-технологических, педагогических, медицинских, фармацевтических, сельскохозяйственных университетов и академий; она может быть также использована и в вузах технического профиля.

Авторы будут благодарны за любые замечания и пожелания, касающиеся задачника.

Метрологические основы химического анализа

1.1. Значащие цифры и правила округления

Экспериментальные данные и результаты расчетов в химическом анализе принято выражать только *значащими цифрами*. Значащими называют все достоверно известные цифры плюс первую из недостоверных, т. е. все результаты следует округлять до первой недостоверной цифры.

Для оценки неопределенности результатов аналитических определений необходимо учитывать реальные возможности используемого метода или методики. Статистическим критерием может служить, например, стандартное отклонение или доверительный интервал. При отсутствии таких сведений неопределенность принимают равной ± 1 в последней значащей цифре.

Если за первой недостоверной цифрой следует цифра 5, округление проводят в сторону ближайшего четного числа. Например, число 10,245 следует округлить до 10,24, а число 10,255 — до 10,26. Рекомендуется округлять конечный результат после выполнения всех арифметических действий.

Нуль в числах может быть значимым и незначимым. Нули, стоящие в начале числа, всегда незначимы и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. Например, число 0,005 содержит лишь одну значащую цифру. Нули, стоящие между цифрами, всегда значимы. Например, в числе 0,306 три значащие цифры. Нули в конце числа могут быть значимы и незначимы. Нули, стоящие после запятой в числе с десятичной дробью, считаются значимыми. Например, в числе 4000,0 пять значащих цифр. Нули в конце целого числа могут означать значащую цифру, а могут просто указывать порядок величины. Например, в числе 500 значащих цифр может быть: одна (5), две (5 и 0), три (5, 0 и 0). Чтобы избежать неоднозначности, рекомендуется в таких случаях представить число в нормальном виде, т. е. в виде числа, содержащего только значащие цифры, умноженного на 10^n . Например, если в числе 500 одна значащая цифра, его следует изобразить как $5 \cdot 10^2$, две значащие цифры — $5,0 \cdot 10^2$, три значащие цифры — $5,00 \cdot 10^2$.

В настоящем пособии мы будем считать нули в конце числа значащими, а порядок числа указывать, используя его нормальный вид.

При выполнении арифметических действий необходимо правильно определять число значащих цифр результата вычислений. Наиболее строгий способ решения этой задачи основан на законе распространения неопределенностей и описан в разделе 1.2. Здесь мы рассмотрим некоторые упрощенные подходы.

Сложение и вычитание. Значимость суммы или разности определяется значимостью числа с наименьшим числом десятичных знаков. Например, при сложении чисел 28,3, 5 и 0,46 значимость определяется неопределенностью числа 5, и, следовательно, сумму чисел 33,76 следует округлить до 34.

Числа, содержащие степени, преобразуют, приводя показатели степеней слагаемых к наибольшему. Например, при сложении чисел $2 \cdot 10^{-4}$, $6,00 \cdot 10^{-2}$ и $2,5 \cdot 10^{-3}$ их надо представить следующим образом: $0,02 \cdot 10^{-2}$, $6,00 \cdot 10^{-2}$ и $0,25 \cdot 10^{-2}$. Используя правило значимости суммы чисел, получаем $6,27 \cdot 10^{-2}$ — число, имеющее столько же десятичных знаков, сколько каждое из слагаемых.

Умножение и деление. Для оценки значимости произведения (или частного) обычно пользуются следующим правилом: значимость произведения (или частного) определяется значимостью множителя с наименьшим числом значащих цифр. Например, перемножение чисел 2,7 и 3,45 дает произведение, содержащее две значащие цифры — 9,3.

Более строгий подход основан на сравнении относительных неопределенностей множителей и произведения (или частного). Относительная неопределенность равна отношению абсолютной неопределенности числа к самому числу. Относительная неопределенность произведения (или частного) равна сумме относительных неопределенностей множителей. Например, надо найти частное $108 : 96,15$. Относительные неопределенности составляют (приблизительно): $1 : 108 = 1 \cdot 10^{-2}$ и $0,01 : 96,15 = 1 \cdot 10^{-4}$. Следовательно, относительная неопределенность частного составляет $0,01 + 0,0001 = 1 \cdot 10^{-2}$. При делении чисел с помощью калькулятора получаем число 1,1232..., которое следует округлить до 1,12, поскольку недостоверна вторая цифра после запятой.

Возведение в степень. При возведении числа в степень относительная неопределенность результата увеличивается в число раз, равное степени. Например, при возведении в квадрат она удваивается.

Извлечение квадратного корня. Относительная неопределенность результата извлечения корня вдвое меньше относительной неопределенности подкоренного числа, поэтому в некоторых случаях после извлечения корня число значащих цифр увеличивается. Например, $\sqrt{2,00} = 1,414$, относительные неопределенности числа 2,00 и результата извлечения

корня равны $1 \cdot 10^{-2}$ и 0,005 соответственно, следовательно, неопределенность заключена в третьем знаке после запятой.

Логарифмирование. При логарифмировании число значащих цифр в мантиссе равно числу цифр, которое содержал нестепенной член числа. Характеристика логарифма не входит в число значащих цифр, так как они указывают лишь на порядок логарифмируемого числа. Например, $\lg 0,1 \cdot 10^{-2} = -3,0$; $\lg 0,10 \cdot 10^{-2} = -3,00$; $\lg 0,1 = -1,0$. Абсолютная неопределенность логарифма примерно в 2,5 раза меньше относительной неопределенности числа под логарифмом. Например, если логарифм известен с точностью до $1 \cdot 10^{-3}$, относительная погрешность логарифмируемой величины не менее $2,5 \cdot 10^{-3}$. При вычислении антилогарифмов число значащих цифр уменьшается, например, $10^{0,23} = 1,7 \cdot 10^{10}$.

Пример 1. При приготовлении раствора соли Мора смешали 10,1 мл насыщенного раствора соли Мора, 2,55 мл концентрированной серной кислоты и 40 мл воды. Каков объем полученного раствора?

Решение. Складываем объемы всех растворов:

$$40 + 10,1 + 2,55 = 52,65 \text{ мл}$$

Наименьшее число значащих цифр после запятой имеет число 40, поэтому округляем полученную сумму до целого числа: $V = 53 \text{ мл}$.

Пример 2. Представьте в нормальном виде объем колбы емкостью 2000 мл, если точность определения объема 10 мл.

Решение. Погрешность измерения содержится в третьей цифре числа, поэтому последний нуль незначим. Число значащих цифр равно трем, следовательно, в нормальном виде объем колбы следует записать следующим образом: $2,00 \cdot 10^3 \text{ мл}$ или 2,00 л.

Пример 3. Какова концентрация хлорид-ионов в растворе, полученном при смешении равных объемов растворов, содержащих $2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ хлорида натрия, $0,33 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ хлорида калия и $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ соляной кислоты?

Решение. Сначала преобразуем числа, чтобы уравнивать показатели степеней, приведя их к наибольшему:

$$2 \cdot 10^{-5} = 0,2 \cdot 10^{-4}$$

$$0,33 \cdot 10^{-4} = 0,33 \cdot 10^{-4}$$

$$5,0 \cdot 10^{-6} = 0,050 \cdot 10^{-4}$$

Складываем числа: $0,2 \cdot 10^{-4} + 0,33 \cdot 10^{-4} + 0,050 \cdot 10^{-4} = 0,580 \cdot 10^{-4}$.

Число значащих цифр суммы должно определяться количеством их в числе $0,2 \cdot 10^{-4}$, имеющем наименьшее число значащих десятичных знаков. Поэтому округляем полученную сумму до первой цифры после

запятой, т. е. до $0,6 \cdot 10^{-4}$. В конечном объеме концентрация хлорид-ионов составляет:

$$\frac{0,6 \cdot 10^{-4}}{3} = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

Пример 4. При определении меди в сплаве иодометрическим методом на титрование аликвотной части 10,00 мл раствора, полученного растворением навески 0,2000 г в объеме 100,0 мл, израсходовано 8,53 мл 0,0100 М раствора тиосульфата натрия. Вычислите содержание меди в сплаве. Мол. масса Cu — 63,54.

Решение. Содержание меди рассчитывают по формуле:

$$\frac{8,53 \cdot 0,0100 \cdot 63,54 \cdot 100,0}{10,00 \cdot 1000 \cdot 0,2000} \cdot 100\% = 27,095\%$$

Наименьшее число значащих цифр содержится в числе 8,53, поэтому округляем результат до десятых долей процента: 27,1%.

Пример 5. Вычислите результат и округлите его:

$$1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,125}{1,25}$$

Решение.

$$1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,125}{1,25} = 1,76 \cdot 10^{-6}$$

Вычисляем относительные неопределенности, считая абсолютные неопределенности равными ± 1 в последней значащей цифре:

$$0,01 \cdot 10^{-5} : 1,76 \cdot 10^{-5} = 0,006$$

$$0,001 : 0,125 = 0,008$$

$$0,01 : 1,25 = 0,008$$

Находим сумму относительных неопределенностей:

$$0,006 + 0,008 + 0,008 = 0,022$$

Абсолютная неопределенность результата равна:

$$0,022 \cdot 1,76 \cdot 10^{-6} = 0,04 \cdot 10^{-6}$$

Таким образом, неопределенность в последней цифре превышает 1 и правильное округлить результат до $1,8 \cdot 10^{-6}$.

Пример 6. Вычислите pH $6,3 \cdot 10^{-5}$ М раствора азотной кислоты.

Решение. При вычислении пользуемся таблицами четырехзначных логарифмов:

$$\text{pH} = -\lg 6,3 \cdot 10^{-5} = 5 - 0,7993 = 4,2007$$

В нестепенном члене логарифмируемого числа содержатся две значащие цифры, поэтому округляем мантиссу до двух цифр: $\text{pH} = 4,20$.

Пример 7. Рассчитайте концентрацию хлорид-иона в растворе, если $\text{pCl} = 5,12$.

Решение. $c_{\text{Cl}^-} = 10^{5,12} = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ М}$.

Задачи

1. Сколько значащих цифр содержится в числах 125,4; 0,012; 904; $2 \cdot 10^{-2}$; $3,51 \cdot 10^3$; $3,00 \cdot 10^{-4}$? **Ответ:** 4; 2; 3; 1; 3; 3.

2. Сколько значащих цифр содержится в числах 325,45; 0,00015; $1,2 \cdot 10^{-11}$; $1,20 \cdot 10^{-11}$; $0,01500 \cdot 10^{-4}$; 300,0? **Ответ:** 5; 2; 2; 3; 4; 4.

3. Представьте в нормальном виде числа 10000 и 1200, если неопределенность заключена в четвертой значащей цифре. **Ответ:** $1,000 \cdot 10^4$; $1,200 \cdot 10^3$.

4. Сколько цифр нужно оставить в результате измерения силы тока 0,00576 А, если погрешность миллиамперметра $1 \cdot 10^{-6}$ А? **Ответ:** все.

5. Округлите следующие числа, учитывая, что в каждом числе недостоверна третья значащая цифра: 10,13; 1,145; 0,3450; 0,3455. **Ответ:** 10,1; 1,14; 0,345; 0,345.

6. Представьте в нормальном виде объем мерной колбы емкостью 200 мл, если погрешность измерения объема 1 мл. **Ответ:** $2,00 \cdot 10^2$.

7. Сложите следующие числа и округлите результаты:

а) $6,75 + 0,443 + 15,28$;

б) $0,10 + 0,1 + 10$;

в) $1,153 + 2,127 + 3,150$.

Ответ: а) 22,47; б) 10; в) 6,430.

8. Найдите разности следующих чисел и округлите результаты:

а) $9,4514 - 9,0012$;

б) $1,1315 - 0,8355$;

в) $10,1412 - 10,0$.

Ответ: а) 0,4502; б) 0,2960; в) 0,1.

9. Сложите следующие числа и округлите результаты:

а) $2,0 \cdot 10^{-5} + 1,15 \cdot 10^{-5} + 0,2 \cdot 10^{-3}$;

б) $4,183 \cdot 10^{-2} + 3,1 \cdot 10^{-3} + 5,13 \cdot 10^{-4}$.

Ответ: а) $0,2 \cdot 10^{-3}$; б) $4,54 \cdot 10^{-2}$.

10. Какова концентрация бромид-ионов в растворе, полученном при смешивании равных объемов 0,105 М раствора бромида калия,

$1,1 \cdot 10^{-2}$ М раствора бромидов кадмия и $2,03 \cdot 10^{-2}$ М раствора бромистоводородной кислоты? *Ответ:* 0,147 М.

11. Сколько граммов меди содержится в растворе, полученном при смешивании двух растворов сульфата меди 0,5 л $3 \cdot 10^{-5}$ М и 0,5 л $4,05 \cdot 10^{-4}$ М? *Ответ:* $1,4 \cdot 10^{-2}$ г.

12. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном смешиванием трех объемов 0,1 М раствора соляной кислоты и одного объема $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора азотной кислоты? *Ответ:* 0,08 М.

13. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном при смешивании равных объемов $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора гидроксида натрия и $1,03 \cdot 10^{-3}$ М раствора гидроксида калия? *Ответ:* $1,8 \cdot 10^{-12}$ М.

14. Найдите произведение следующих чисел и округлите результат: а) $5,1 \cdot 12,00$; б) $1,1 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,25$; в) $0,975 \cdot 1,0$. *Ответ:* а) 61,2; б) $7 \cdot 10^{-7}$; в) 0,98.

15. Вычислите результат: а) $144 : 1250$; б) $1,05 : 97,8$; в) $1 \cdot 10^{-6} : 0,25 \cdot 10^{-4}$. *Ответ:* а) 0,115; б) 0,01; в) $4 \cdot 10^{-2}$.

16. Вычислите результат:

а) $(1,12 + 0,035) \cdot 15,2 + (0,035 - 0,01) \cdot 1,4$;

б) $\frac{(1,145 - 1,140) \cdot 14,81}{18,2}$.

Ответ: а) 17,6; б) $4 \cdot 10^{-3}$.

17. Вычислите результат:

а) $\sqrt{0,3^2 + 0,2^2 + 0,1^2}$;

б) $\sqrt{\frac{4,1^2}{1,1} + \frac{1,0^2}{2,05}}$.

Ответ: а) 0,37; б) 3,97.

18. Каково содержание железа в руде, если на титрование аликвотной части 10,00 мл раствора, полученного растворением навески 1,0000 г в 200 мл, израсходовано 8,16 мл $0,05010$ М раствора дихромата калия? *Ответ:* 9,13%.

19. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, если $K_S^0 = 1,78 \cdot 10^{-10}$? *Ответ:* $1,33 \cdot 10^{-5}$ М.

20. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра в присутствии $3,1 \cdot 10^{-3}$ М хлорида натрия (побочными реакциями пренебречь). *Ответ:* $5,74 \cdot 10^{-8}$ М.

21. Найдите pH 0,01 М раствора азотной кислоты; $1,02 \cdot 10^{-4}$ М раствора соляной кислоты; 0,0010 М раствора гидроксида натрия. *Ответ:* 2,0; 3,99; 11,00.

22. Найдите рВг в растворе, полученном при смешивании равных объемов $1,01 \cdot 10^{-3}$ М раствора бромида калия и $2,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора НВг. *Ответ:* 1,98.

23. Найдите pH смеси равных объемов $2,01 \cdot 10^{-5}$ М раствора соляной и $1,1 \cdot 10^{-3}$ М раствора азотной кислот. *Ответ:* 3,25.

24. Найдите pH воды, если $K_W = 1,0 \cdot 10^{-14}$. *Ответ:* 7,0.

25. Какова концентрация ионов водорода в растворе с pH 5,4? *Ответ:* $4 \cdot 10^{-6}$ М.

1.2. Основные метрологические характеристики и способы их оценки

Погрешность измерений и ее составляющие. Результат химического анализа, как и вообще любого измерения, никогда в точности не совпадает с истинным значением, то есть содержит *погрешность*. Оценка возможной погрешности, степени достоверности результатов анализа не менее важная задача, чем их получение.

Погрешность результатов анализа может проявляться в двух формах. Различие между ними можно заметить, если повторить одно и то же измерение несколько раз. Может наблюдаться одинаковое (или почти одинаковое) смещение каждого результата (и всей серии в целом) относительно истинного значения. Такая погрешность называется *систематической*. Или отмечается разброс результатов друг относительно друга — это *случайная* погрешность. В реальности систематическая и случайная формы погрешности сопутствуют друг другу.

Систематическая погрешность характеризуется следующими свойствами:

- вызвана постоянно действующими (или медленно изменяющимися во времени) факторами;
- при выполнении серии измерений в одних и тех же условиях остается постоянной по знаку и величине;
- ее можно численно оценить и скомпенсировать (только если случайная составляющая погрешности значительно меньше систематической);
- для ее оценки необходимо иметь достаточно точную информацию об истинном значении;
- при усреднении серии результатов систематическая погрешность не изменяется.

Свойства случайной погрешности практически противоположны:

- вызвана быстро и хаотически изменяющимися факторами (обычно большим числом таких факторов);
- непостоянна ни по величине, ни по знаку, при каждом новом измерении принимает другое значение;
- ее можно численно оценить лишь в среднем, скомпенсировать случайную погрешность невозможно;
- случайную погрешность можно оценить независимо от систематической;
- для оценки случайной погрешности не требуется информация об истинном значении;
- при усреднении n результатов, измеренных в одних и тех же условиях, случайная погрешность уменьшается в \sqrt{n} раз.

По крайней мере случайная составляющая погрешности уменьшается при усреднении, поэтому среднее значение является более точным, чем единичное. Поэтому при проведении химического анализа обычно (при наличии возможности) проводят серию параллельных анализов образца, а в качестве результата используют среднее значение \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \sum_{i=1}^n x_i \quad (1.1)$$

Перед усреднением серию данных необходимо проверить на наличие *грубых промахов* — отдельных значений, резко отличающихся от остальных (обычно при нарушении условий выполнения методики). Для выявления промахов существуют специальные статистические критерии, рассматриваемые далее. Если промахи выявлены, их следует исключить из серии данных.

С понятиями систематической и случайной погрешностей связаны метрологические понятия *правильность* и *воспроизводимость (прецизионность)*. Правильность характеризует малость систематической составляющей погрешности, а воспроизводимость — случайной. Таким образом, по своему смыслу правильность — это несмещенность результатов измерения, а воспроизводимость — их стабильность.

Ввиду того что свойства систематической и случайной погрешностей значительно различаются, эти составляющие оценивают по отдельности.

Оценка случайной погрешности. Случайная погрешность проявляется в виде разброса данных друг относительно друга. Для ее оценки можно использовать любую величину, характеризующую этот разброс. Чаще всего для этого используются следующие величины:

$$- \text{дисперсия } V(x), \text{ или } s^2(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (1.2)$$

$$- \text{стандартное отклонение } s(x) = \sqrt{V(x)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1.3)$$

$$- \text{относительное стандартное отклонение } s_r(x) = \frac{s(x)}{\bar{x}} \quad (1.4)$$

Величина $n - 1$, входящая в знаменатель выражений (1.2) и (1.3), называется *числом степеней свободы* дисперсии и обозначается f . Знание этой величины необходимо для вычисления доверительных интервалов и использования различных статистических критериев (см. ниже).

Приведенные характеристики различаются лишь размерностями. Величина относительного стандартного отклонения безразмерна и потому наиболее наглядна. Она широко используется для характеристики воспроизводимости не только конкретных серий данных, но и методик и методов анализа в целом.

Пример 1. При атомно-эмиссионном анализе стандартного образца алюминиевого сплава на содержание железа получена серия из пяти результатов (% масс. Fe): 0,33; 0,37; 0,43; 0,45; 0,29. Рассчитайте среднее значение, дисперсию, абсолютное и относительное стандартное отклонение результатов измерений.

Решение. Среднее значение равно:

$$\bar{x} = \frac{0,33 + 0,37 + 0,43 + 0,45 + 0,29}{5} = 0,374 (\% \text{ масс.})$$

Дисперсия равна:

$$\begin{aligned} s^2(x) &= \frac{(0,33 - 0,374)^2 + (0,37 - 0,374)^2 + \dots + (0,29 - 0,374)^2}{5 - 1} = \\ &= 0,00448 (\% \text{ масс.})^2 \end{aligned}$$

Стандартное отклонение равно:

$$s(x) = \sqrt{0,00448} = 0,067 (\% \text{ масс.})$$

Относительное стандартное отклонение равно:

$$s_r(x) = \frac{0,067}{0,374} = 0,18$$

Подчеркнем, что все указанные величины характеризуют не конкретное значение случайной погрешности (она в каждом отдельном случае

разная), а лишь ее возможное значение, некий средний уровень погрешности. В метрологии возможное значение погрешности измеряемой величины называется ее *неопределенностью*.

Важной характеристикой неопределенности является также *доверительный интервал*. Это интервал значений $x \pm \delta$, в котором измеряемая величина x находится с вероятностью P (называемой *доверительной вероятностью*). Полуширина доверительного интервала пропорциональна стандартному отклонению:

$$\delta = ks(x) \quad (1.5)$$

Коэффициент k называется *коэффициентом охвата*. Его значение зависит от:

- доверительной вероятности P (чем она ближе к 1, тем k больше);
- вида функции распределения случайной величины x ;
- числа степеней свободы f стандартного отклонения $s(x)$.

Обычно постулируют, что результаты химического анализа подчиняются нормальному закону распределения. Коэффициенты охвата для этого распределения называются *коэффициентами Стьюдента* и обозначаются $t(P, f)$. Теоретически рассчитанные значения коэффициентов Стьюдента для $P = 0,90, 0,95$ и $0,99$ приведены в таблице I в Приложении. С помощью этих значений можно рассчитывать доверительные интервалы для соответствующих значений доверительной вероятности. При расчете доверительных интервалов для средних значений следует иметь в виду, что стандартное отклонение среднего $s(\bar{x})$ из n результатов равно $s(x)/\sqrt{n}$. Поэтому формула Стьюдента для доверительного интервала среднего имеет вид:

$$\bar{x} \pm \frac{t(P, f)s(x)}{\sqrt{n}} \quad (1.6)$$

Пример 2. Для данных, приведенных в примере 1, рассчитать доверительные интервалы для $P = 0,90, 0,95$ и $0,99$.

Решение. Пользуясь результатами расчетов в примере 1 и данными таблицы I (см. Приложение), получаем для $f = 5 - 1 = 4$:

$$\text{для } P = 0,90 \quad \bar{x} = 0,374 \pm \frac{2,13 \cdot 0,067}{\sqrt{5}} = 0,374 \pm 0,064 = 0,37 \pm 0,06$$

$$\text{для } P = 0,95 \quad \bar{x} = 0,374 \pm \frac{2,78 \cdot 0,067}{\sqrt{5}} = 0,374 \pm 0,083 = 0,37 \pm 0,08$$

$$\text{для } P = 0,99 \quad \bar{x} = 0,374 \pm \frac{4,60 \cdot 0,067}{\sqrt{5}} = 0,374 \pm 0,137 = 0,37 \pm 0,14$$

(в соответствии с международными рекомендациями ЕВРАХИМ/СИТАК величины неопределенности — s или δ — следует округлять до 1 или 2 значащих цифр).

Таким образом, с вероятностью 90% можно утверждать, что результат анализа находится в пределах $(0,37 \pm 0,06)$ (% масс.), но с вероятностью 99% этого утверждать уже нельзя: в этом случае доверительный интервал должен быть почти в 2,5 раза шире. При слишком малых значениях P доверительные интервалы недостаточно достоверны, при слишком больших (очень близких к 1) — весьма широкие и малоинформативные. Поэтому для расчетов доверительных интервалов обычно выбирают компромиссное значение $P = 0,95$, которое мы будем использовать в дальнейшем.

Оценка систематических погрешностей (проверка правильности) и сравнение двух серий данных. Для проверки правильности результата его необходимо сравнить со значением измеряемой величины, не содержащим систематической погрешности и условно принимаемым за истинное. Оно называется *действительным*, или *опорным*, значением. Наличие систематической погрешности признается в случае, если разность между результатом \bar{x} и опорным значением a превышает неопределенность, обусловленную случайной погрешностью:

$$|\bar{x} - a| > \frac{t(P, f)s(x)}{\sqrt{n}} \quad \text{или} \quad \frac{|\bar{x} - a|}{s(x)}\sqrt{n} > t(P, f = n - 1) \quad (1.7)$$

Формула (1.7) называется *простым критерием Стьюдента*.

Пример 3. Аттестованное значение содержания железа для стандартного образца, результаты анализа которого приведены в примере 1, составляет 0,39 (% масс.). Содержат ли эти результаты систематическую погрешность?

Решение. Выясним, превышает ли разность между результатом анализа $\bar{x} = 0,374$ и опорным значением $a = 0,39$ неопределенность величины \bar{x} :

$$\frac{|\bar{x} - a|}{s(x)}\sqrt{n} = \frac{|0,374 - 0,39|}{0,067}\sqrt{5} = 0,53 < t(P = 0,95, f = 4) = 2,78$$

Различие между сравниваемыми значениями не превышает неопределенности результата, утверждать о наличии систематической погрешности нет оснований.

Часто в качестве опорного значения используют среднее из серии результатов анализа того же образца с помощью независимой методики. При этом следует иметь в виду, что и опорное значение тоже содержит неопределенность. Если она достаточно мала, ею можно пренебречь и сравнивать величины по формуле (1.7). Но если это не так, необходимо учесть и неопределенность опорного значения. Поэтому при сравнении средних из двух серий результатов прежде, чем сравнивать сами средние, следует сравнить неопределенности данных — величины их дисперсий.

Для сравнения двух дисперсий применяют статистический *критерий Фишера*. Большую по величине дисперсию делят на меньшую и полу-

ченное частное сравнивают с табличным значением *коэффициента Фишера* (см. табл. II в Приложении). Коэффициент Фишера, как и коэффициент Стьюдента, зависит от доверительной вероятности P , а кроме того, от чисел степеней свободы f_1 и f_2 , где f_1 — число степеней свободы большей дисперсии (числитель), а f_2 — число степеней свободы меньшей дисперсии (знаменатель).

Если отношение дисперсий превышает табличную величину, меньшей дисперсией пренебрегают. Если же это отношение не превосходит табличного значения, дисперсии считаются соизмеримыми. В этом случае вычисляют средневзвешенное стандартное отклонение обеих серий данных:

$$\bar{s}(x) = \sqrt{\frac{f_1 s_1^2 + f_2 s_2^2}{f_1 + f_2}}, \quad (1.8)$$

где s_1^2 и s_2^2 — дисперсии одной и другой серий данных, и после этого сравнивают средние по формуле, аналогичной формуле (1.7):

$$\frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s}(x)} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} > t(P, f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2) \quad (1.9)$$

Эта формула называется *расширенным (модифицированным) критерием Стьюдента*.

Пример 4. Образец, результаты атомно-эмиссионного анализа которого приведены в примере 1, проанализировали повторно с помощью титриметрической методики и получили следующие результаты (% масс. Fe): 0,396; 0,387; 0,384. Различаются ли результаты атомно-эмиссионного и титриметрического методов анализа?

Решение. Для серии результатов атомно-эмиссионного анализа $\bar{x}_1 = 0,374$, $s_1^2 = 4,48 \cdot 10^{-3}$, $n_1 = 5$, $f_1 = 4$ (пример 1), а титриметрического — $\bar{x}_2 = 0,398$, $s_2^2 = 3,90 \cdot 10^{-5}$, $n_2 = 3$, $f_2 = 2$.

Отношение большей дисперсии к меньшей:

$$\frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{4,48 \cdot 10^{-3}}{3,90 \cdot 10^{-5}} = 115 > F(P = 0,95, f_1 = 4, f_2 = 2) = 19,25$$

(см. табл. II в Приложении).

Дисперсии различаются значительно, неопределенностью результатов титриметрического анализа можно пренебречь и сравнить средние с помощью простого критерия Стьюдента (1.7), считая среднее $\bar{x}_2 = a = 0,398$ точной величиной:

$$\frac{|0,374 - 0,389|}{0,067} \sqrt{5} = 0,50 < t(P = 0,95, f = 4) = 2,78$$

Разность средних не превышает случайной погрешности данных. Утверждать, что результаты различаются, нет оснований.

[. . .]

Предлагаемый задачник входит в учебный комплект, подготовленный кафедрой аналитической химии Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, который включает двухтомный учебник и практическое руководство для лабораторных работ.

Содержание пособия полностью соответствует действующим образовательным стандартам ВПО и программе по аналитической химии для химических факультетов классических университетов. Представлены решения типовых задач по всем основным разделам курса. Особое внимание уделено обработке результатов измерений и представлению результатов вычислений. Каждый раздел начинается с теоретического введения, необходимого для решения задач. Традиционно в конце разделов приведены задачи для самостоятельного решения и контрольные вопросы.

Для студентов классических, химико-технологических, медицинских, педагогических и сельскохозяйственных университетов и академий.