

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Кузбасский государственный технический университет  
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра химии, технологии неорганических веществ  
и наноматериалов

Составитель  
Ю. Р. Гиниятуллина

**ОРГАНИЗАЦИЯ  
ЛАБОРАТОРНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ  
ДЕЯТЕЛЬНОСТИ**

**Методические указания к лабораторным работам  
для студентов специальности СПО  
18.02.12 Технология аналитического контроля  
химических соединений**

Рекомендованы цикловой методической комиссией технологии  
аналитического контроля химических соединений в качестве  
электронного издания для использования  
в образовательном процессе

Кемерово 2018

Рецензент:

Черкасова Е. В. – кандидат химических наук, зав. кафедрой химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов

**Гиниятуллина Юлия Радиковна**

**Организация лабораторно-производственной деятельности:** методические указания к лабораторным работам [Электронный ресурс] для студентов специальности СПО 18.02.12 Технология аналитического контроля химических соединений очной формы обучения / сост. Ю. Р. Гиниятуллина; КузГТУ. – Электрон. издан. – Кемерово, 2018.

Приведено содержание лабораторных работ, материал, необходимый для успешного изучения дисциплины.

Назначение издания – помочь студентам в получении знаний по дисциплине «Организация лабораторно-производственной деятельности».

© КузГТУ, 2018

© Ю. Р. Гиниятуллина,  
составление, 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Пояснительная записка.....	5
Лабораторная работа № 1 Техника безопасности. Правила работы в химической лаборатории.....	7
Лабораторная работа № 2 Определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате сульфата меди. Определение абсолютной и относительной ошибок.....	23
Лабораторная работа № 3 Высушивание растворов хлорида кальция. Расчет элементов математической статистики, используемых при обработке результатов измерений.....	25
Лабораторная работа № 4 Определение концентрации раствора щелочи титрованием. Метод исключения выбросов при неизвестном стандартном отклонении.....	30
Лабораторная работа № 5 Определение массовой доли остатка после прокаливания. Выявление выбросов с помощью критерия Граббса. Проверка на один выброс....	39
Лабораторная работа № 6 Определение содержания железа в растворе методом осаждения. Выявление выбросов с помощью критерия Граббса. Проверка на два выброса.....	41
Лабораторная работа № 7 Сушка карбамида. Сравнение двух средних результатов.....	47
Лабораторная работа № 8 Анализ на содержание меди. Сравнение двух средних результатов.....	51
Лабораторная работа № 9 Определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате. Оценка доверительного интервала среднего результата.....	56
Лабораторная работа № 10 Определение растворимости бихромата калия в воде при комнатной температуре. Обработка результатов измерений.....	61
Лабораторная работа № 11 Вычисление ошибки определения растворимости бихромата калия на основе закона распространения ошибок.....	67
Лабораторная работа № 12 Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции. Метод наименьших квадратов.....	70

Учебно-методические материалы.....	74
Приложение 1.....	77
Приложение 2.....	78
Приложение 3.....	79
Приложение 4.....	80
Приложение 5.....	81
Приложение 6.....	82
Приложение 7.....	83

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Указания разработаны в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и рабочей программы по дисциплине «Организация лабораторно-производственной деятельности».

Методические указания разработаны для помощи при выполнении лабораторных работ для студентов специальности СПО 18.02.12 Технология аналитического контроля химических соединений.

В процессе занятий обобщаются, систематизируются, углубляются и конкретизируются теоретические знания, вырабатывается способность и готовность к их использованию при проведении лабораторных работ.

К работе в лаборатории допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности, а также ознакомившиеся с правилами работы в лаборатории. Студенты приступают к выполнению лабораторных работ только после сдачи минимума по технике безопасности. При выполнении лабораторного практикума студент должен строго соблюдать правила работы в химической лаборатории. За нарушение правил техники безопасности студенты отстраняются от прохождения лабораторного практикума.

Лабораторные работы приносят пользу лишь в том случае, если выполняются сознательно, а не механически. Поэтому перед каждым лабораторным занятием студент должен быть теоретически подготовлен. Для выполнения лабораторных работ студенты объединяются в бригады по два человека; состав бригады сохраняется на все время выполнения практикума.

Если нет специальных указаний преподавателя, опыты должны проводиться в точном соответствии с их описанием в данных методических указаниях.

По окончании каждого занятия, перед уходом из лаборатории, студент должен привести в порядок свое рабочее место и предъявить преподавателю результаты работы, позволяющие судить о качестве ее выполнения. Окончательное оформление работы в лабораторном журнале можно выполнить дома.

## **Лабораторный журнал**

Результаты наблюдений студент должен записать сразу же после выполнения опыта в специальную тетрадь (лабораторный журнал).

На обложке лабораторного журнала должна быть записана фамилия студента и номер группы. Запись в журнале начинается с указания номера и названия лабораторной работы, а также даты ее выполнения. Записи должны быть краткими и четкими. В лабораторном журнале необходимо записать:

- 1) условия, при которых производится опыт;
- 2) наблюдения (образование осадка, изменение цвета раствора или осадка, выделение или поглощение теплоты, газообразование и т. д.);
- 3) уравнения происходящих реакций;
- 4) расчеты и выводы.

В случае работы с прибором следует нарисовать его схему.

## **Итоги выполнения лабораторных работ**

Для защиты лабораторного практикума студент должен представить соответствующе оформленный лабораторный журнал и на собеседовании показать знание и понимание теоретических основ и практического выполнения работ.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

### Техника безопасности. Правила работы в химической лаборатории

Изучите каждый пункт правил работы в химической лаборатории и строго соблюдайте их. Это необходимо для обеспечения безопасности вашей работы.

1. Нельзя работать в лаборатории без халата. Он должен быть сшит только из хлопчатобумажной ткани.

2. На лабораторном столе нельзя держать посторонние вещи (портфель, сумку, головной убор, одежду и т. д.).

3. В лаборатории категорически запрещается пить воду, принимать пищу.

4. Работая в лаборатории, следует соблюдать тишину, чистоту и порядок на рабочем месте.

5. Выполняйте лишь те опыты, которые описаны в методических указаниях. Запрещается проводить посторонние опыты. Все опыты с ядовитыми и неприятно пахнущими веществами, а также с концентрированными кислотами и щелочами проводите в вытяжном шкафу (под тягой).

6. Химические вещества для опытов берите в количествах, указанных в инструкции. Твердые вещества отбирайте с помощью ложечки или стеклянной лопатки, а жидкость – пипетками.

**Не берите вещества руками.**

7. Не меняйте пипетки с пробками от различных склянок. Не набирайте одной пипеткой растворы различных веществ.

8. Не выливайте излишек реактива из пробирки в склянку, из которой он взят.

9. Не пробуйте химические вещества на вкус. Помните: многие вещества ядовиты. При исследовании запаха жидкости нужно осторожно направлять к себе ее пары легким движением ладони.

10. При разбавлении кислоты (особенно серной) необходимо осторожно, небольшими порциями, при постоянном перемешивании прибавлять ее к воде (а не наоборот). При этом глаза должны быть защищены очками.

11. Осторожно обращайтесь с растворами кислот и щелочей: они могут вызвать ожоги, порчу одежды. В случае попадания капель этих растворов на стол, одежду или руки немедленно смойте их водой и сообщите преподавателю.

12. Работу с органическими растворителями (эфир, спирт, ацетон и др.) следует проводить вдали от источника открытого огня (горелки, электрические плитки, муфельные печи).

13. Нельзя держать при нагревании пробирку или колбу отверстием к себе или в сторону стоящего рядом человека.

14. Нагревание пробирки, в которой содержится жидкость, или твердое вещество, или то и другое вместе, начинайте со слабого прогревания всей пробирки, а затем пламя переместите в то место, где находится вещество. Такой прием уменьшает возможность растрескивания пробирки или выброса жидкости.

15. Не заглядывайте в нагреваемый сосуд, пробирку, так как возможен выброс горячей массы.

16. При возникновении очага возгорания необходимо обесточить рабочее место и гасить огонь средствами пожаротушения в зависимости от природы очага:

- воспламеняющиеся горючие жидкости **нельзя** гасить водой, для тушения применяйте песок или лист асбеста;

- горящие щелочные металлы **нельзя** гасить углекислотой или водой, для ликвидации возгорания применяйте сухой песок.

17. При невозможности ликвидации очага возгорания собственными силами следует без промедления вызвать пожарную команду.

18. Бережно и аккуратно обращайтесь с лабораторной посудой, приборами и предметами оборудования. Старайтесь разумно экономить реактивы, воду и электроэнергию.

### **Оказание помощи при несчастных случаях**

В любой химической лаборатории по правилам техники безопасности должна находиться медицинская аптечка с набором лекарств, необходимых для оказания первой медицинской помощи. Если повреждение легкое (порезы стеклом, химические или термические ожоги), пострадавшему оказывается помощь сотрудниками лаборатории. В серьезных случаях травмирования



необходимо после оказания первой помощи срочно вызвать врача.

При порезах стеклом из раны удаляют осколки, промывают ее растворами перманганата калия, пероксида водорода или спиртом, края обрабатывают спиртовым раствором йода. Затем накладывают повязку из бинта.

При ожогах кожи концентрированными растворами кислот место ожога промывают большим количеством **холодной** воды или 2 %-м раствором гидрокарбоната натрия (соды). Затем накладывают повязку из ваты, смоченной 3 %-м раствором перманганата калия.

Если на кожу попала концентрированная щелочь, место ожога промывают большим количеством холодной воды или 2 %-м раствором уксусной кислоты, после чего накладывают такую же повязку как при ожоге концентрированными растворами кислот.

При попадании каплей кислоты или щелочи на слизистую оболочку глаза необходимо сразу же промыть поврежденный глаз большим количеством воды комнатной температуры, после чего закапать 1-2 капли касторового масла и обратиться к окулисту.

При термическом ожоге пострадавший участок кожи смачивают 3 %-м раствором перманганата калия, а затем накладывают повязку с мазью от ожогов.

## **Оборудование и химическая посуда, применяемые в лабораторной практике**

### **Химическая посуда**

Химическая посуда и лабораторные приборы делятся на предметы общего и специального назначения.

К группе общего назначения относятся те предметы, без которых нельзя провести большинство работ. Такими являются: спиртовки, штативы, пробирки и др.

К группе специального назначения относятся те предметы, которые употребляются для одной какой-либо цели, например:

аппарат Киппа (прибор для получения газа), приборы для определения температуры кипения и плавления и др.

**Аппарат Киппа** (рис. 1) – прибор для получения газов ( $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и др.). Разборку, промывку и зарядку аппарата Киппа производят под тягой.

**Ареометры** (рис. 2) – приборы для определения плотности жидкости. Различают ареометры для жидкостей легче и тяжелее воды. У ареометров первого типа отсчет шкалы производится от 0,700 до 1,000, у ареометров второго типа – от 1,000 до 1,840 г/мл.

Измерения плотности ареометрами проводят при 20 °С.

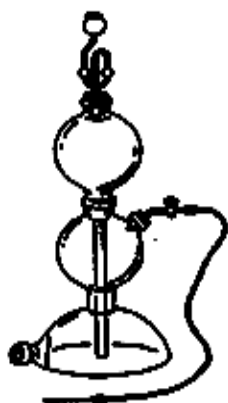


Рис. 1. Аппарат Киппа



Рис. 2. Ареометры для определения плотности жидкости: а – легче воды; б – тяжелее воды

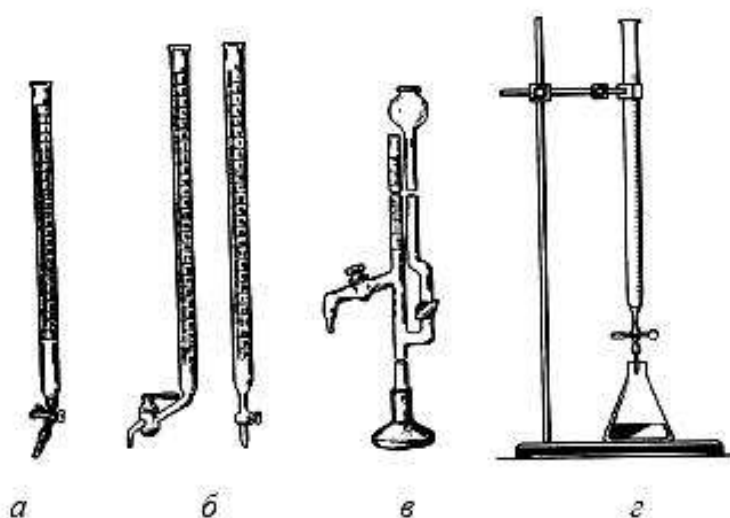


Рис. 3. Бюретки: а – с зажимом Мора; б – с краном; в – микробюретка; г – крепление бюретки для титрования

**Бюретки** (рис. 3) служат для измерения объема выливаемой жидкости. Бюретки могут быть со стеклянным краном и без крана (с зажимом или специальным шариковым запором). Наиболее часто применяются бюретки на 25 и 50 мл. Деления бюретки соответствуют миллилитрам и их десятым долям. В лабораторной практике бюретки в основном используются для титрования. Крепление бюретки для титрования изображено на рис. 3 (г).

**Бюксы стеклянные** (рис. 4) с притертыми крышками служат для взвешивания твердых и жидких веществ, а также для их хранения.



Рис. 4. Бюксы стеклянные

**Воронки стеклянные** (рис. 5) простые с длинной ножкой (а) служат для переливания жидкостей и фильтрования, а воронки с короткой широкой ножкой (б) – для пересыпания порошкообразных веществ.

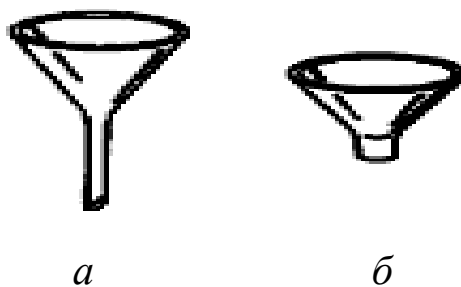


Рис. 5. Воронки стеклянные:

**К** а – с длинной ножкой; б – с короткой ножкой

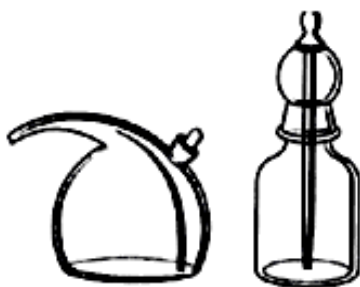


Рис. 6. Капельницы

**Капельницы** (рис. 6) используют в основном для хранения индикаторов, а также для отмеривания жидкостей каплями.

**Колбы конические Эрленмейера** (рис. 7). Часто применяют при титровании. Конические колбы бывают различной вместимости. Нагревают содержимое в них только через асбестированную сетку или на водяной бане.

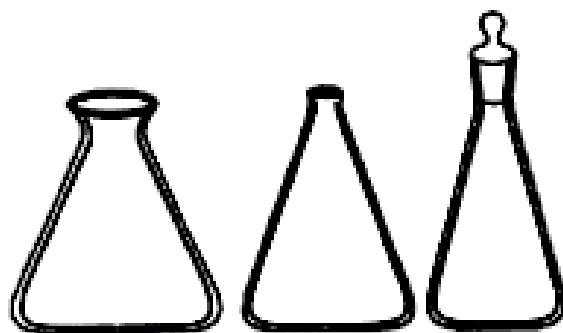


Рис. 7. Колбы конические (колбы Эрленмейера)

**Колбы мерные** (рис. 8) используют для приготовления растворов точной концентрации. Они имеют удлиненную узкую шейку, на которой нанесена кольцевая черта, показывающая уровень наполнения.

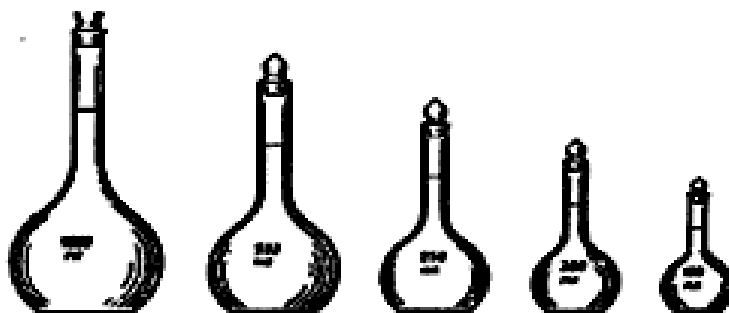


Рис. 8. Колбы мерные

В отличие от бюреток и пипеток мерные колбы рассчитаны обычно не на выливание, а на вливание определенного объема жидкости. Для количественного анализа наиболее часто используют мерные колбы вместимостью 50; 100; 200; 250; 500 и 1000 мл.

**Колбы Бунзена и воронки Бюхнера для фильтрования** (рис. 9). Колба Бунзена – толстостенная колба конической формы с отростком в верхней части (для соединения с вакуумным насо-

сом), служит для фильтрования при пониженном давлении. Фарфоровые воронки Бюхнера имеют дырчатое дно, на которое укладывают влажный фильтр, закрывающий все отверстия на дне воронки.

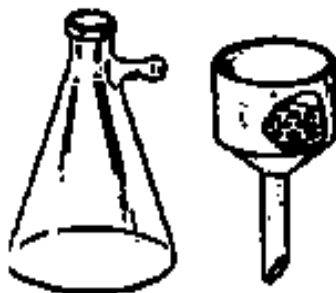


Рис. 9. Посуда для фильтрования под вакуумом:  
а – колба Бунзена; б – воронка Бюхнера

**Колбы химические** (рис. 10) бывают круглодонные и плоскодонные. Последние служат для хранения жидких реактивов и растворов. Круглодонные колбы применяют для нагревания жидкостей.

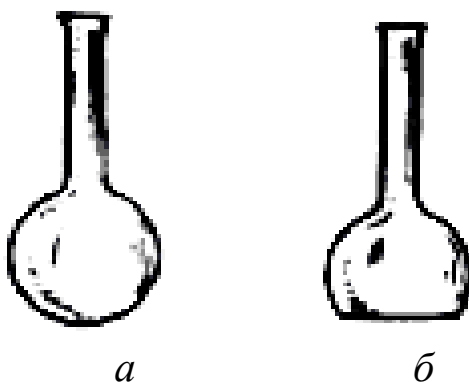


Рис. 10. Колбы химические:  
а – круглодонные; б – плоскодонные

**Пробирки** (рис. 11). Применяют стеклянные цилиндрические и конические пробирки вместимостью 2–5 мл. Цилиндрические пробирки используют для проведения качественных реакций, а конические – для реакций осаждения. Для размещения и хранения пробирок служат штативы.

**Пипетки простые** (рис. 12) представляют собой стеклянные трубки диаметром 4–5 мм и длиной 25–40 мм. На один конец

трубки надевают резиновый баллончик, а другой конец оттягивают до образования капилляра и слегка оплавливают его. Такие капиллярные пипетки применяют для отбора проб анализируемых растворов, внесения реактивов и т.д.

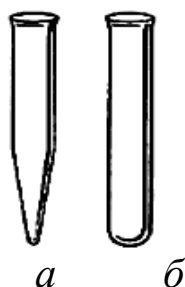


Рис. 11. Пробирки: а – конические; б – цилиндрические

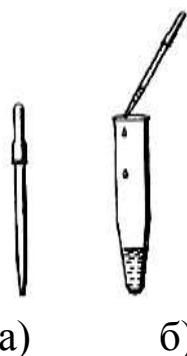


Рис. 12. Пипетки простые:

а – капиллярные с резиновым баллончиком;  
б – положение пипетки при прибавлении реактива

**Посуда фарфоровая** (рис. 13) используется для выпаривания жидкостей (стаканы, чашки), для фильтрования растворов (воронки), для измельчения образцов (ступка с пестиком), для прокаливания веществ (тигли).

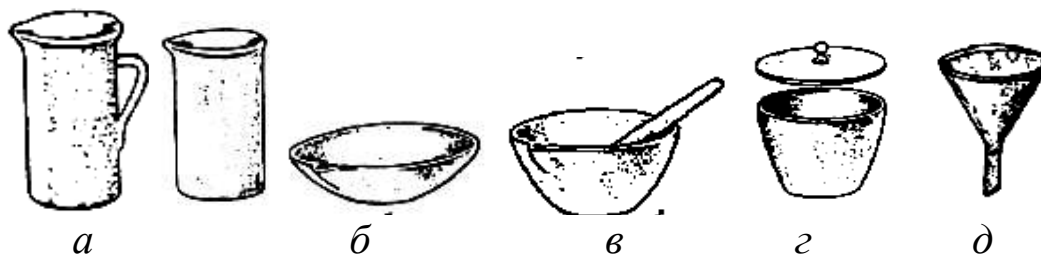


Рис. 13. Посуда фарфоровая: а – стаканы; б – чашка для выпаривания жидкости; в – ступка с пестиком; г – тигель с крышкой; д – воронка

**Пипетки мерные** (градуированные и пипетки Мора) – длинные узкие трубки с расширением в середине (рис. 14). На узкой верхней части имеется специальная метка.

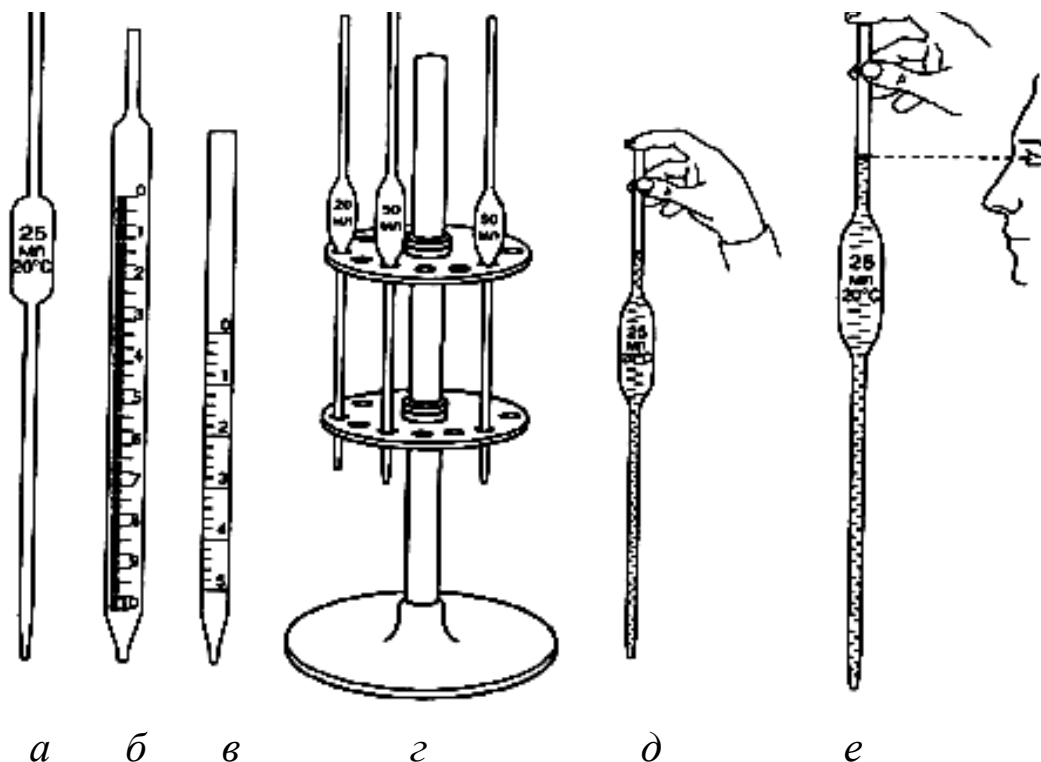


Рис. 14. Пипетки мерные:

а – пипетка Мора; б – градуированная пипетка; в – микропипетка;  
г – штатив для мерных пипеток; д – заполнение пипетки Мора жидкостью; е – определение отмеренного объема жидкости

Мерные пипетки служат для отбора точно отмеренного объема раствора. Для этого оттянутый (нижний) конец пипетки погружают в жидкость, а через верхний конец с помощью груши осторожно засасывают раствор.

При этом нужно добиться, чтобы раствор заполнил пипетку выше метки приблизительно на 3–5 мм. Затем быстро закрывают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем и вынимают ее из жидкости. Осторожно манипулируя пальцем, выпускают лишнюю жидкость до тех пор, пока нижний край мениска не достигнет метки. Потом палец снова прижимают к отверстию.

Наполненную таким образом пипетку переносят в другой сосуд, открывают верхнее отверстие и дают жидкости стечь. В

лабораторной практике чаще всего используют пипетки Мора вместимостью 10, 20, 25 и 50 мл. Особая точность достигается с помощью микропипеток.

**Промывалка** (рис. 15) применяется для споласкивания лабораторной посуды дистиллированной водой, для добавления дистиллированной воды к раствору, промывания осадков и т. д.



Рис. 15. Промывалка

**Склянки промывные** (рис. 16) применяют для осушки, очистки или улавливания некоторых газов. Наиболее часто используют склянки Тищенко и Дрекслея. Заполняют их серной кислотой или концентрированным раствором щелочи.

**Спиртовка** (рис. 17) состоит из резервуара для спирта и трубки с диском, через которые пропущен фитиль. Диск с трубкой должен плотно прикрывать отверстие резервуара спиртовки: иначе во время работы может воспламениться спирт. Зажигайте спиртовку только спичкой.

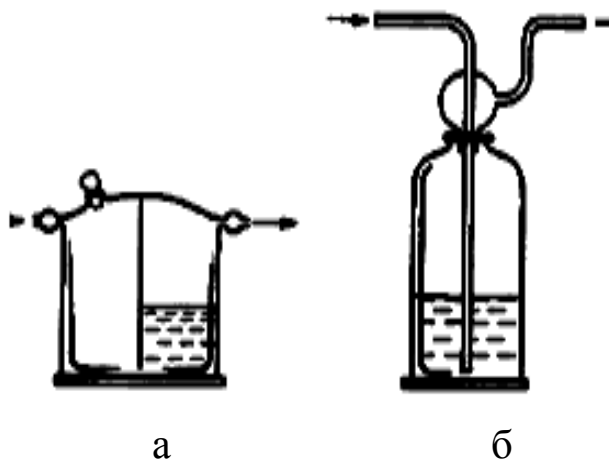


Рис. 16. Склянки промывные:  
а – склянка Тищенко; б – склянка Дрекслея



Помните: если не пользуетесь спиртовкой, она должна быть закрыта колпачком во избежание испарения спирта через фитиль. Пламя спиртовки гасите только колпачком. Категорически запрещено задувать пламя спиртовки!

Для того чтобы правильно нагревать пробирки, нужно знать строение пламени (рис. 18).



Рис. 17. Спиртовка

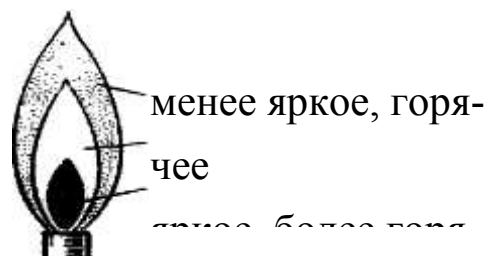


Рис. 18. Строение пламени

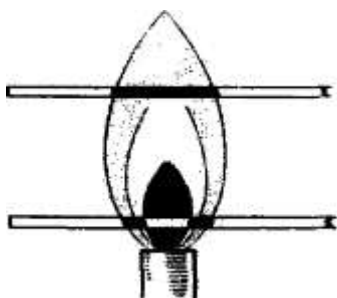


Рис. 19. Обугливание лучинки в различных частях пламени



Рис. 20. Нагревание пробирки с помощью держателя

Если внести в верхнюю часть пламени лучинку, то она быстро загорается. В нижней части пламени лучинка обугливается только в местах, которые находились по краям пламени (рис. 19).

Таким образом, нагревание необходимо проводить только в верхней части пламени: оно оптимально горячее (рис. 20).



Рис. 21. Стекланные палочки



Рис. 22. Стаканы

**Стеклянные палочки для перемешивания** (рис. 21). Обычная длина таких палочек 15–20 см, диаметр около 4 мм. На конце, который немного оттянут, имеется небольшой шарик. Часто на конец палочки надевают кусочек резиновой трубки.

**Стаканы химические** (рис. 22) изготавливаются из термостойкого стекла. Они отличаются различной вместимостью (от 50 до 1000 мл).

**Термометры** (рис. 23). Без них не обходится ни одна химическая лаборатория. Чаще всего используют ртутные термометры, представляющие собой стеклянные капилляры, имеющие на конце резервуар для ртути. Капилляр находится в центре полой стеклянной трубки и лежит на фарфоровой или фторопластовой пластинке, на которую нанесена шкала в градусах Цельсия.

Обычные химические термометры позволяют измерять температуру от  $-30$  до  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Наиболее распространены термометры со шкалой в 100, 150, 200, 250, 300 и  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для очень точных измерений (определение температуры плавления и кипения) применяют специальные термометры («нормальные»), имеющие цену деления  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Термометры – очень хрупкие приборы, поэтому с ними нужно обращаться очень осторожно и бережно.

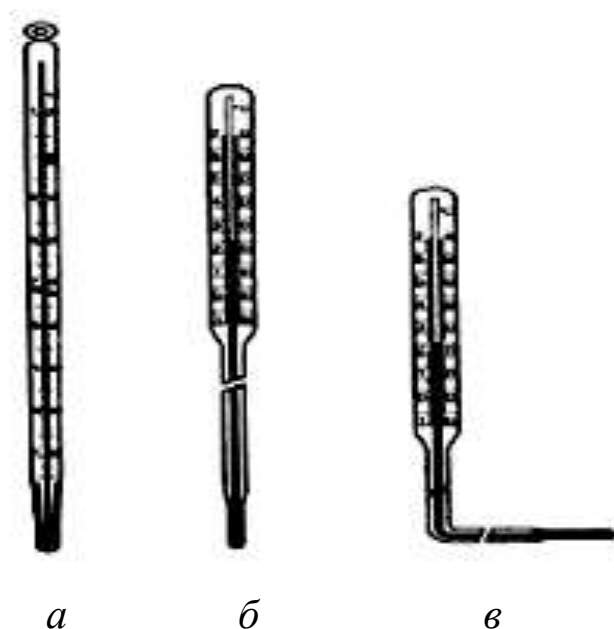


Рис. 23 Термометры:

а – химический; б – технический прямой; в – технический угловой

**Установка для фильтрования** холодных растворов через стеклянную воронку (рис. 24). На штативе крепится стеклянная во-

ронка, под которую ставят стакан. В воронку помещают бумажный фильтр.

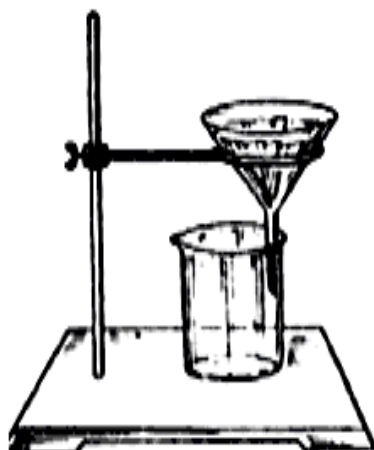


Рис. 24 Установка для фильтрования растворов через воронку

**Эксикаторы** (рис. 25) – ёмкости из толстостенного стекла, предназначенные для высушивания твердых веществ. Различают обычные и вакуум-эксикаторы. В последних на крышке имеется тубус, в который вставляют трубку с краном. Эту трубку через манометр и предохранительную склянку соединяют с водоструйным насосом (рис. 26) и создают в эксикаторе вакуум.



Рис. 25 Эксикаторы:  
а – обычный; б – вакуумный

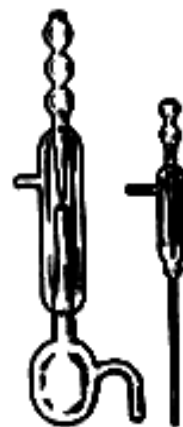


Рис. 26. Водоструйный  
вакуум-насос

Вещество, которое подвергают сушке, на часовом стекле или чашке Петри ставят на фарфоровую подставку, лежащую на выступающих бортах средней части эксикатора. В качестве осушителей применяют безводные хлорид кальция, сульфат магния, оксид фосфора (V) и др.

**Цилиндры мерные** (рис. 27) используют для измерения объёма жидких реактивов, для приготовления растворов приблизительной концентрации (но не для точного измерения объемов).

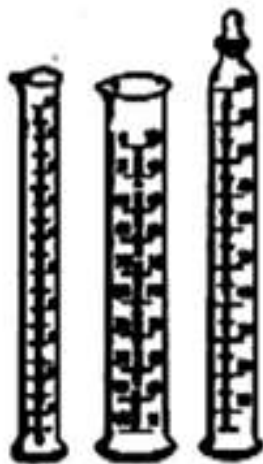


Рис. 27. Цилиндры мерные

### **Приборы, используемые в химической лаборатории**

**Баня водяная** (рис. 28) применяется для нагревания растворов до 100 °С. Бани бывают различных конструкций (круглая или четырехугольная) со съемными кольцами для размещения колб, фарфоровых чашек, стаканов, пробирок.

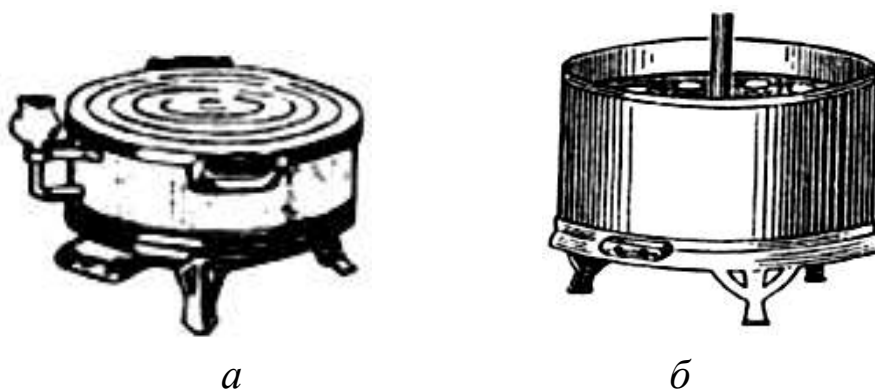


Рис. 28. Бани водяные:

а – со снимаемыми кольцами; б – с отверстиями для колб

**Муфельная (или тигельная) электрическая печь** (рис. 29) используется для прокаливания осадков. Обычно применяют печь, которой можно прокаливать одновременно от 12 до 25 тиглей с осадками. Температура печи может достигать 800–1200 °С

(и выше). Муфельные печи включают в электрическую сеть напряжением 220 или 380 В.

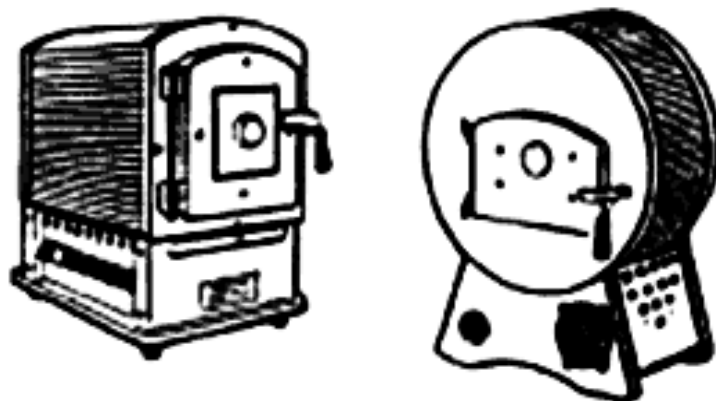


Рис. 29. Муфельные (тигельные) электрические печи

**Мешалки магнитные** (рис. 30) служат для перемешивания небольших объемов подвижных жидкостей, помещенных в плоскодонные сосуды (колбы, стаканы). На дно сосуда опускается «мешальник» – небольшой стальной стержень в стеклянной или полиэтиленовой «рубашке», который приводится в движение при помощи вращающегося магнита. Этот магнит размещен в корпусе, выполненном в виде столика для установки сосуда с жидкостью.

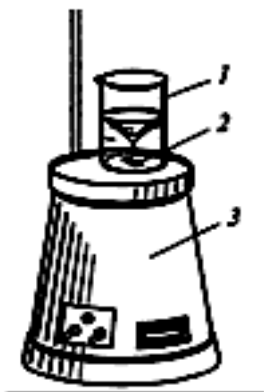


Рис. 30. Мешалка магнитная:

1 – стакан с жидкостью;  
2 – «мешальник»; 3 – корпус



Рис. 31. Плитка электрическая

Некоторые магнитные мешалки оборудованы электрообогревом для перемешиваемой жидкости.

**Плитки электрические** (рис. 31) с закрытой спиралью используют для нагревания сосудов с жидкостью, размещения водяных бань. Иногда их используют в качестве песочных бань.

**Шкафы сушильные электрические** (рис. 32) незаменимы для высушивания осадков. Шкафы снабжены терморегулятором, который автоматически поддерживает необходимую температуру внутри шкафа. Температура контролируется термометром и регулируется переключателем. Внутри шкафа имеются полки с отверстиями, в которые помещают воронки с осадками.

**Штатив металлический с набором муфт, лапок, колец** (рис. 33). При помощи муфт, лапок и колец закрепляют различные приборы, холодильники, колбы, делительные воронки и др.

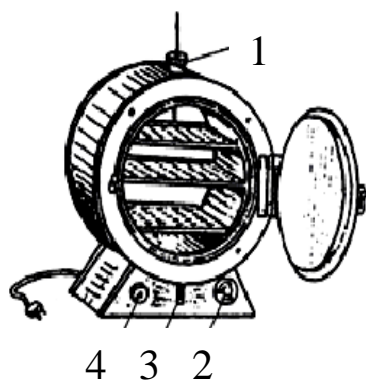


Рис. 32. Шкаф сушильный:  
1 – гнездо для термометра;  
2 – температурный регулятор;  
3 – тумблер включения;  
4 – *индикаторная лампочка*

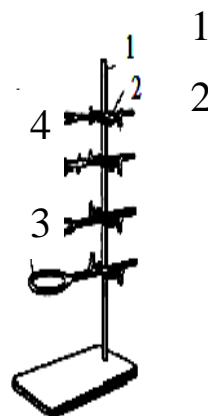


Рис. 33. Штатив металлический:  
1 – штатив; 2 – муфты;  
3 – кольца; 4 – лапки

**Щипцы тигельные** (рис. 34) применяют для вынимания горячих тиглей из муфельной печи, при снятии раскаленных тиглей с фарфоровых треугольников.



Рис. 34. Щипцы тигельные

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите основные правила работы в химической лаборатории.
2. Правила оказания первой помощи при порезах стеклом.
3. Правила оказания первой помощи при ожогах концентрированными растворами кислот.
4. Правила оказания первой помощи при ожогах концентрированными растворами щелочей.
5. Правила оказания помощи при термическом ожоге.
6. Опишите основные виды химической посуды.
7. Опишите приборы, используемые в химической лаборатории.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

### Определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате сульфата меди. Определение абсолютной и относительной ошибок

**Цель:** определить содержание кристаллизационной воды в кристаллогидрате сульфата меди, определить абсолютную и относительную ошибку.

**Оборудование и реактивы:** бюксы, сушильный шкаф, кристаллогидрат сульфата меди.

### Экспериментальная часть

Содержание кристаллизационной воды определяют по уменьшению массы кристаллогидрата после высушивания.

Выполнение работы

1. Взятие навески:

Взвешивают массу пустого бюкса, затем массу бюкса с  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Рассчитывают массу навески по формуле

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = m_1 - m_{\text{пб}}$$

где  $m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  – масса навески;  $m_1$  – масса бюкса с  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $m_{\text{пб}}$  – масса пустого бюкса.

2. Сушка кристаллогидрата (масса бюкса с  $\text{CuSO}_4$ )

I взвешивание – ... г,

II взвешивание – ... г,

III взвешивание – ... г.

3. Массу кристаллизационной воды рассчитывают по формуле

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_1 - m_2,$$

где  $m(\text{H}_2\text{O})$  – масса кристаллизационной воды;  $m_2$  – масса бюкса с  $\text{CuSO}_4$ ;

4. Содержание кристаллизационной воды в  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  определяют по формуле

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}) \cdot 100}{m_1},$$

где  $\omega(\text{H}_2\text{O})$  – содержание кристаллизационной воды.

5. Теоретическое содержание кристаллизационной воды определяют по формуле:

$$\omega_{\text{теор}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot 100}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}$$

где  $\omega_{\text{теор}}(\text{H}_2\text{O})$  – теоретическое содержание кристаллизационной воды;  $M(\text{H}_2\text{O})$  – молярная масса 5 молекул воды, г/моль;  $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  – молярная масса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

6. Абсолютную и относительную ошибки определения рассчитывают по формулам:

$$\Delta X = \omega_{\text{теор}}(\text{H}_2\text{O}) - \omega(\text{H}_2\text{O});$$



$$\delta_x = \frac{\Delta X}{\omega_{\text{теор}}(\text{H}_2\text{O})},$$

где  $\Delta X$  – абсолютная ошибка определения;  $\delta_x$  – относительная ошибка определения.

## **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Как определяли содержание кристаллизационной воды в кристаллогидрате сульфата меди?
2. Как рассчитывали содержание кристаллизационной воды в исследуемом образце?
3. Как определить теоретическое содержание кристаллизационной воды в кристаллогидрате?
4. Приведите формулу для расчета абсолютной ошибки определения.
5. Приведите формулу для расчета относительной ошибки определения.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3**

### **Высушивание растворов хлорида кальция.**

#### **Расчет элементов математической статистики, используемых при обработке результатов измерений**

**Цель:** изучить химические явления, происходящие при сушке, научиться рассчитывать элементы математической статистики, используемые при обработке результатов измерений.

Сушка – процесс удаления летучего компонента (воды или другой жидкости) из твердых минералов путем его испарения и отвода образующегося газа. Высушивают также водные растворы и суспензии, причем и в этих случаях процесс завершается сушкой твердого вещества.

При сушке неорганических материалов могут протекать термические и химические процессы: полиморфные превращения, дегидратация, растворение, образование полимерных веществ, гидролиз, диссоциация, кристаллизация, плавление, появ-

ление эвтектических расплавов, различные химические взаимодействия между компонентами высушиваемого материала, что может влиять на состав получаемого сухого продукта.

По типу связи влаги с высушиваемым материалом различают следующие формы связанной воды.

Конституционная вода, т.е. химически связанная вода – это вода гидроксидов, удерживаемая прочной ионной связью в виде ионов  $\text{OH}^-$  и обычно не удаляемая при температурах сушки; удалить ее можно прокаливанием вещества при более высоких температурах. К химически связанной воде относится и вода кристаллогидратов (кристаллизационная вода), удерживаемая значительно более слабыми связями; она может удаляться при сушке, что сопровождается изменением состава высушиваемого вещества.

Гигроскопическая (капиллярная) вода, т.е. физико-химически связанная вода – это вода, адсорбированная внешней и внутренней (капиллярной) поверхностью тела и удерживаемая межмолекулярными силами. Количество адсорбционной воды не зависит от стехиометрических соотношений и может быть различным. Адсорбционные связи воды с твердым телом значительно слабее, чем химические.

Структурно-свободная вода, т.е. физико-механическая вода, не связанная с твердым телом, располагающаяся в пустотах (микрокапиллярах) некоторых структур, например минералах.

Содержание гигроскопической и структурно-свободной воды в твердых телах называется влажностью. Влажность зависит от природы твердых тел, относительной влажности окружающей среды, от степени измельчения или пористости (от размера внутренней и внешней поверхности тела). Содержание химически связанной (конституционной) воды не входит в понятие влажности.

Скорость процессов сушки увеличивается с повышением температуры, понижением давления пара над высушиваемым материалом, уменьшением влагосодержания высушиваемого газа и повышением скорости циркуляции газа над материалом.

Сложность процесса химического анализа приводит к тому, что его результат зависит не только от контролируемых, но и целого ряда неконтролируемых факторов, т. е. он является случай-

ной величиной. По определению случайной считается величина  $X$ , которая в каждом испытании может принять одно и только одно возможное значение, заранее неизвестное и зависящее от случайных причин, которые не могут быть учтены. Однако это не значит, что значения  $X$  изменяются произвольно, не подчиняясь ни каким законам. Опыт показывает, что частота появления тех или иных значений случайной величины в значительной степени предсказуема. Поэтому, если имеются данные многократных испытаний, то можно получить закон распределения случайной величины  $X$  (в виде формулы, графика или таблицы), который связывает возможные значения  $X$  с вероятностью их появления и характеризуется определенными параметрами, чаще математическим ожиданием и дисперсией. Одна из задач математической статистики состоит в нахождении их значений по ограниченному числу измерений (свертка информации).

**Оборудование и реактивы:** сушильный шкаф, теххимические весы, фарфоровые чашки, эксикатор, пипетки (10 мл), безводный хлорид кальция, раствор хлорида кальция (1М).

## Экспериментальная часть

### Высушивание растворов хлорида кальция

Получение сухих солей непосредственно из водных растворов и суспензий имеет значительное преимущество перед их многостадийным получением с применением выпаривания, кристаллизации, фильтрования и сушки кристаллов (осадков). Постоянство температуры позволяет вести сушку с минимальными потерями, вызываемыми соответствующими процессами.

При сушке растворов хлорида кальция следует учитывать, что в пределах температур 45–175 °С стабилен дигидрат хлорида кальция  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , от 175 до 260 °С – моногидрат хлорида кальция  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а выше 260 °С – безводный хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$ .

#### Выполнение работы

1. Взвесьте на теххимических весах фарфоровую чашку, налейте в нее 10 мл раствора хлорида кальция и снова взвесьте, затем поместите в сушильный шкаф, нагретый до температуры,

необходимой для получения  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Через 1 час, закрепив край фарфоровой чашки тигельными щипцами, перенесите ее в эксикатор, заполненный безводным хлоридом кальция. После полного охлаждения проведите ее взвешивание. Повторите сушку, контролируя массу через каждые 15 мин, до постоянной массы.

2. Запись экспериментальных данных:

масса фарфоровой чашки, г – ...;

объем раствора хлорида кальция, мл – ...;

масса фарфоровой чашки с раствором, г – ...;

масса раствора, г – ...;

масса чашки с сухой солью после прокаливания, г – ...;

первое взвешивание, г – ...;

второе взвешивание, г – ...;

.....взвешивание, г – ...;

масса сухой соли, г – ...;

3. Определите молярную концентрацию раствора хлорида кальция.

4. Рассчитайте математическое ожидание.

Оценками математического ожидания  $\mu$  обычно служит среднее арифметическое  $\bar{x}$ , а иногда, медиана (срединное значение)  $\tilde{x}$  или мода. Если провели  $n$  измерений случайной величины  $X$ :  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_n$ , то их среднее арифметическое или выборочное среднее можно найти по формуле

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}.$$

Чтобы найти медиану, результаты измерений располагают в ряд (ранжированный ряд) в порядке возрастания их значений:  $x_1 < x_2 < x_3 < \dots < x_n$ . Если  $n$  – нечетное число, то медиана  $\tilde{x}$  равна среднему члену ряда. Если  $n$  – четное число, то значение  $\tilde{x}$  равно полусумме двух средних членов ряда. Мода – наиболее часто встречающееся значение случайной величины при большой серии измерений.

Вычислите среднее арифметическое и моду по полученным результатам.

5. Рассчитайте генеральную дисперсию, стандартное отклонение и коэффициент вариации.

Оценкой генеральной дисперсии  $\sigma^2$  служит выборочная дисперсия, которую рассчитывают по формуле

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

где  $\bar{x}$  – среднее значение, найденное из  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  измерений;  
 $n$  – число членов в выборке.

Положительное значение корня квадратного из дисперсии называют стандартным отклонением и рассчитывают по формуле

$$S = \sqrt{S^2}.$$

Относительное стандартное отклонение (коэффициент вариации  $V$ ) равно:

в частях:

$$V = S/\bar{x},$$

или в процентах:

$$V = (S/\bar{x}) \cdot 100\%.$$

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что понимают под сушкой в производстве неорганических продуктов?
2. Какими термическими и химическими процессами сопровождается сушка неорганических веществ?
3. Назовите формы связанной воды.
4. Какие факторы влияют на скорость сушки?

5. Приведите формулу для расчета среднего арифметического.
6. Приведите формулу для расчета медианы.
7. Как рассчитывают стандартное отклонение?
8. Как рассчитывают относительное стандартное отклонение?

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4**

### **Определение концентрации раствора щелочи титрованием. Метод исключения выбросов при неизвестном стандартном отклонении**

**Цель:** ознакомиться с основами титриметрического анализа, изучить основные методы и приёмы титрования, исключить выбросы при неизвестном стандартном отклонении.

Титриметрический (объёмный) анализ является одним из важнейших видов количественного анализа. Его основными достоинствами являются точность, быстрота исполнения и возможность применения для определения самых разнообразных веществ. Определение содержания вещества в титриметрическом анализе осуществляется в результате проведения реакции точно известного количества одного вещества с неизвестным количеством другого, с последующим расчётом количества определяемого вещества по уравнению реакции. Реакция, которая при этом протекает должна быть стехиометрической, то есть вещества должны реагировать строго количественно, согласно коэффициентам в уравнении. Только при соблюдении этого условия реакция может быть использована для количественного анализа.

Основной операцией титриметрического анализа является титрование – постепенное смешивание веществ до полного окончания реакции. Обычно в титриметрическом анализе используются растворы веществ. В ходе титрования раствор одного вещества постепенно приливается к раствору другого вещества до тех пор, пока вещества полностью не прореагируют. Раствор, который приливают, называется титрантом, раствор, к которому приливается титрант, называется титруемым раствором. Объём тит-

руемого раствора, который подвергается титрованию, называется аликвотной частью или аликвотным объёмом.

Точкой эквивалентности называется момент, наступающий в ходе титрования, когда реагирующие вещества полностью прореагировали. В этот момент они находятся в эквивалентных количествах, то есть достаточных для полного, без остатка, протекания реакции.

Для титрования применяются растворы с точно известной концентрацией, которые называются стандартными или титрованными. Различают несколько типов стандартных растворов.

Первичным стандартом называется раствор с точно известной концентрацией, приготовленный по точной навеске вещества. Вещество для приготовления первичного стандарта должно иметь определённый состав и быть определённой степени чистоты. Содержание в нём примесей не должно превышать установленных норм. Зачастую для приготовления стандартных растворов вещество подвергается дополнительной очистке. Перед взвешиванием вещество высушивается в эксикаторе над осушающим веществом или выдерживается при повышенной температуре. Навеску взвешивают на аналитических весах и растворяют в определённом объёме растворителя. Полученный стандартный раствор не должен изменять своих свойств при хранении. Стандартные растворы хранят в плотно закрытой посуде. При необходимости их предохраняют от попадания прямых солнечных лучей и воздействия высокой температуры.

Ввиду того, что подготовка вещества для приготовления стандартного раствора является длительным и трудоёмким процессом, химической промышленностью выпускаются фиксаналы. Фиксанал представляет собой стеклянную ампулу, в которой запаяна определённая навеска вещества. Ампулу разбивают, и вещество количественно переносят в мерную колбу, доводя затем объём жидкости до метки. Применение фиксаналов значительно облегчает процесс и сокращает время приготовления стандартного раствора.

Некоторые вещества трудно получить в химически чистом виде (например,  $\text{KMnO}_4$ ). Из-за содержания примесей взять точную навеску вещества часто бывает невозможно. Кроме этого, растворы многих веществ при хранении изменяют свои свойства.

Например, растворы щелочей способны поглощать углекислый газ из воздуха, в результате чего их концентрация со временем меняется. В этих случаях используют вторичные стандарты.

Вторичным стандартом называется раствор вещества с точно известной концентрацией, которая устанавливается по первичному стандарту. Вторичные стандарты (например, растворы  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  и т.д.) хранятся при тех же условиях, что и первичные стандарты, но их концентрацию периодически проверяют по стандартным растворам так называемых установочных веществ.

### **Способы и виды титрования**

В процессе титрования аликвотная часть раствора отбирается обычно в колбу, затем к ней из бюретки малыми порциями приливается раствор титранта, до достижения точки эквивалентности. В точке эквивалентности измеряется объем титранта, израсходовавшийся на титрование раствора. Титрование может осуществляться несколькими способами.

Прямое титрование заключается в том, что раствор определяемого вещества А титруют стандартным раствором титранта В. Способом прямого титрования титруют растворы кислот, оснований, карбонатов и т.д.

При реверсивном титровании аликвотную часть стандартного раствора В титруют раствором определяемого вещества А. Реверсивное титрование применяется в том случае, если определяемое вещество неустойчиво при тех условиях, в которых производится титрование.

Обратное титрование применяют в тех случаях, когда прямое титрование не применимо: например, из-за очень низкого содержания определяемого вещества, невозможности определить точку эквивалентности, при медленном протекании реакции и т. д. В ходе обратного титрования к аликвотной части определяемого вещества А приливают точно измеренный объем стандартного раствора вещества В, взятый в избытке. Непрореагировавший избыток вещества В определяют титрованием стандартным раствором вспомогательного вещества С. По разности исходного количества вещества В и его количества, оставшегося после про-



текания реакции, определяют количество вещества В, вступившее в реакцию с веществом А, исходя из которого и рассчитывают содержание вещества А.

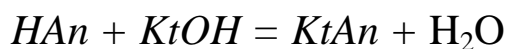
Реакции, которые используются в титриметрическом анализе, должны быть строго стехиометрическими, протекать достаточно быстро и по возможности при комнатной температуре. В зависимости от типа протекающей реакции различают:

Кислотно-основное титрование, в основе которого лежит реакция нейтрализации.

Окислительно-восстановительное титрование, основанное на окислительно-восстановительных реакциях.

Комплексонометрическое титрование, основанное на реакциях комплексообразования.

В основе кислотно-основного титрования лежит реакция нейтрализации между кислотой и основанием. В результате реакции нейтрализации образуется соль и вода.



Реакция нейтрализации протекает при комнатной температуре практически мгновенно. Кислотно-основное титрование применяется для определения кислот, оснований, а также многих солей слабых кислот: карбонатов, боратов, сульфитов, и т. д. При помощи данного метода можно титровать смеси различных кислот или оснований, определяя содержание каждого компонента в отдельности.

При титровании кислоты основанием или наоборот, происходит постепенное изменение кислотности среды, которое выражается водородным показателем pH.

В ходе кислотно-основного титрования с каждой порцией приливаемого титранта изменяется pH раствора. В точке эквивалентности pH достигает определённого значения (например при титровании сильной кислотой сильным основанием pH равно 7). В этот момент времени титрование необходимо прекратить и измерить объём титранта, пошедший на титрование.

Определение точки эквивалентности можно производить инструментальным методом, непосредственно измеряя pH раствора при помощи прибора pH-метра, но чаще для этих целей ис-

пользуют кислотно-основные индикаторы. Индикаторы по своей природе являются органическими веществами, которые изменяют свою окраску в зависимости от рН среды. Для того, чтобы правильно выбрать индикатор, необходимо сопоставить его интервал перехода со скачком рН на кривой титрования. Интервал перехода индикатора должен по возможности совпадать со скачком рН. Например, при титровании сильной кислоты сильным основанием скачок рН наблюдается в интервале 4–10. В данный промежуток попадают интервалы перехода таких индикаторов как метиловый красный (4,4–6,2), фенолфталеин (8–10), лакмус (5–8). Все эти индикаторы пригодны для установления точки эквивалентности в данном виде титрования. Такие индикаторы как ализариновый желтый (10–12), тимоловый голубой (1,2–2,8) в данном случае совершенно непригодны. Их использование даст совершенно неверные результаты анализа.

При выборе индикатора желательно, чтобы изменение окраски было наиболее контрастным и резким. С этой целью иногда применяют смеси различных индикаторов или смеси индикаторов с красителями.

При проведении любого эксперимента нередко встречаются измерения, резко отличающиеся от остальных. Естественно, что в таких случаях возникают подозрения о грубых ошибках, допущенных исследователем при получении этого результата. Единственным надежным методом выявления выбросов является детальный анализ условий эксперимента. Если установили, что были нарушены стандартные условия измерения, то сомнительный результат следует отбросить независимо от его величины. Например, во время проведения исследования отключили воду, которая охлаждала установку, используемую в эксперименте, или замечено резкое изменение напряжения в сети питания прибора. Результаты измерения, полученные в этих условиях, следует отбросить и измерение повторить.

Если в процессе проведения эксперимента замечен резкий выброс результата измерения без видимых на это причин, то этот сомнительный результат допустимо исключить, но заменить тремя новыми, подряд проведенными измерениями.

Практически далеко не всегда удастся воспользоваться приведенными выше рекомендациями для исключения выбросов, по-

этому для их обнаружения приходится обращаться к статистическим критериям, которые являются, конечно, условными, т. к. базируются на нормальном законе распределения случайных величин, допускающем изменение значений  $x$  от  $-\infty$  до  $+\infty$ .

**Оборудование и реактивы:** пипетки на 5 мл и 10 мл (всего 2 шт.), конические колбы (или стаканчики) для титрования на 50 мл или 100 мл (всего 4 шт.), бюретка с зажимом Мора (на 25 или 50 мл), штатив с зажимом для закрепления бюретки, резиновая груша (1 шт., маленькая воронка для заполнения бюретки (1 шт.), листы белой бумаги (приносят студенты – 4 листа формата А4), индикаторы фенолфталеин, метиловый красный, растворы с различной концентрацией щелочи, титрованные растворы соляной кислоты (0,1 М).

### Экспериментальная часть

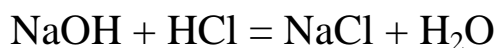
Концентрацию раствора щелочи определяют методом прямого титрования стандартным раствором кислоты в присутствии индикатора метилового красного или метилового оранжевого.

#### Выполнение работы

1. Получите раствор щелочи неизвестной концентрации. В коническую колбу для титрования поместите аликвотную часть выданного раствора щелочи (5–10 мл). Прибавьте 4–5 капель индикатора метилового красного. Чистую бюретку заполните стандартным раствором кислоты и титруйте раствор щелочи до изменения желтой окраски в оранжево-желтую. Титруют 3–4 пробы, находят средний объем раствора титранта. Результаты записывают в лабораторный журнал.

Для более точного определения момента окончания титрования: 1) подложите под колбу для титрования лист белой бумаги, 2) приготовьте раствор свидетеля.

2. Расчет результатов. Молярную концентрацию раствора щелочи рассчитывают исходя из того, что растворы одинаковой молярной концентрации реагируют в объемах пропорциональных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.



$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})},$$

где  $C(\text{NaOH})$  – молярная концентрация гидроксида натрия, моль/л;  $V(\text{HCl})$  – объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование, л;  $V(\text{NaOH})$  – объем раствора гидроксида натрия, л.

### 3. Статистическое оценивание результатов измерений.

Метод исключения выбросов при неизвестном стандартном отклонении.

Пусть имеется  $n$  измерений  $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$  и среди них значение  $x_i$  вызывает сомнение, т. к. оно существенно отличается от остальных значений. Выдвигается нуль-гипотеза, которая заключается в том, что сомнительное значение  $x_i$  принадлежит данной совокупности, т. е. не является выбросом. Для принятия или отклонения ее можно воспользоваться  $\gamma$ -критерием, значение которого рассчитывается по формуле

$$r_i = \frac{|x_i - \bar{x}|}{S \cdot \sqrt{\frac{n-1}{n}}},$$

где  $\bar{x}$ ,  $S$  – соответственно среднее значение и стандартное отклонение, посчитанное по всем  $n$  измерениям, включая и сомнительный результат.

Среднее арифметическое и стандартное отклонение рассчитываем по формулам:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}.$$

$$S = \sqrt{S^2},$$

где  $S^2$  – выборочная дисперсия.

Выборочную дисперсию рассчитываем по формуле

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

где  $\bar{x}$  – среднее значение, найденное из  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  измерений;  $n$  – число членов в выборке.

Полученное значение  $r$ , подчиняется  $r$ -распределению с числом степеней свободы  $f = n-2$ ; его сопоставляют с табличным значением  $r_{\max(\min)}$  (Приложение 1). Если рассчитанное значение  $r_i \leq r_{\max(\min)} (0,05, f = n-2)$ , то принимают нуль-гипотезу: результат  $x_i$  принадлежит данной совокупности. При  $r_i > r_{\max(\min)} (0,01, f = n-2)$ , нуль-гипотезу отвергают, т. е. считают сомнительный результат выбросом и исключают его из совокупности измерений.

С помощью  $r$ -критерия можно оценивать однородность результатов измерений, т. е. их принадлежность к одной генеральной совокупности. Для этого по вышеприведенной формуле рассчитывают два значения  $r$ , соответственно для максимального и минимального измерений данной выборки. Полученные значения  $r$ , сравнивают с табличным значением  $r$ -критерия (Приложение 2).

Если для обоих результатов  $r_i \leq r (0,05, f = n-2)$  – то выборка однородна. Если  $r_i > r (0,05, f = n-2)$ , то этот результат не принадлежит данной совокупности, но это еще не дает право классифицировать его как выброс. Чтобы считать его выбросом, нужно рассчитанное значение  $r$ , сравнить с табличным критерием  $r_{\max(\min)}$  (Приложение 1), который является более «жестким» по сравнению с  $r$ -критерием (Приложение 2).

Для выявления выбросов используют следующие рекомендации:

1. Если среди  $n$  измерений имеются два результата, из которых один вызывает сомнение в силу того, что он значительно больше остальных, а другой – из-за того, что он значительно меньше, то следует по всем  $n$  результатам рассчитать  $\bar{x}$  и  $S$  и сначала проверить гипотезу о том, можно ли отбросить как грубое то измерение, которое больше отличается от среднего. Если окажется, что это измерение не является выбросом, то

принимают нуль-гипотезу: оба сомнительных результата принадлежат одной совокупности. Если окажется, что максимально отклоняющееся измерение является выбросом ( $r_i > r_{\max(\min)} (0,01, f = n-2)$ ), то его отбрасывают, по оставшимся  $n-1$ ) результатам подсчитывают  $\bar{x}$  и  $S$  и проверяют гипотезу о наличии грубой ошибки во втором сомнительном результате.

2. Если среди измерений имеются два результата, которые вызывают сомнение, потому что они значительно меньше (или больше) остальных, то сначала произвольно отбрасывают худший из сомнительных результатов. По оставшимся  $(n-1)$  измерениям подсчитывают  $\bar{x}$  и  $S$  и проверяют гипотезу о наличии грубой погрешности в лучшем из сомнительных результатов. Если окажется, что это измерение можно классифицировать как выброс, то, естественно, нужно отбросить оба сомнительных измерения. Если окажется, что второе измерение не содержит грубой ошибки, то проверяют гипотезу о наличии промаха в худшем из сомнительных результатов. При этом  $\bar{x}$  и  $S$  рассчитывают по всей серии из  $n$  измерений.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое титрование? Как выполняется эта операция?
2. Какой раствор называется стандартным?
3. Что такое точка эквивалентности и как она фиксируется?
4. Почему в точке эквивалентности происходит резкое изменение окраски индикатора?
5. Для чего при титровании раствора применяются индикаторы?
6. Что такое область перехода индикатора?
7. В какой среде изменяют окраску метиловый оранжевый и фенолфталеин?
8. Как исключить выбросы при неизвестном стандартном отклонении?
9. Как рассчитывают  $r$ -критерий?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

### **Определение массовой доли остатка после прокаливания. Выявление выбросов с помощью критерия Граббса. Проверка на один выброс**

**Цель:** приобрести навыки в контроле качества продукционной серной кислоты, определении массовой доли остатка после прокаливания, научиться выявлять выбросы с помощью критерия Граббса.

Метод основан на выпаривании пробы серной кислоты или олеума и прокаливании остатка до постоянной массы.

Способ выявления выбросов в выборочной совокупности с помощью критерия Граббса целесообразно рассмотреть, т. к. он рекомендуется ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. В нормативных документах представлены два варианта проверки выборки на выбросы: 1) выявление одного выброса и 2) выявление двух наибольших или двух наименьших выбросов. В данной работе рассмотрим первый вариант.

**Оборудование:** печь муфельная для аналитических работ, электрическая плитка или песчаная баня, чашки фарфоровые выпарительные или тигли, эксикатор, весы аналитические, пипетки вместимостью 2 см<sup>3</sup>.

### **Экспериментальная часть**

#### **1. Проведение анализа.**

Предварительно прокаленную фарфоровую чашку или тигель взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более 0,0002 г.

Анализируемую серную кислоту или олеум тщательно перемешивают, пипеткой отмеряют пробу объемом 1,5–2 см<sup>3</sup> и взвешивают на аналитических весах.

После этого навеску кислоты выпаривают досуха на электрической плитке или песчаной бане, а затем прокаливают в муфельной печи в течение 30 мин при 800–850 °С.

Чашку с прокаленным остатком охлаждают сначала на асбестовой сетке, затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г.

## 2. Обработка результатов.

Массовую долю прокаленного остатка ( $\omega_0$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$\omega_0 = m_1 \cdot 100 / m,$$

где  $m_1$  – масса прокаленного остатка, г;  $m$  – навеска серной кислоты или олеума, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,007 %.

## 3. Статистическое оценивание результатов измерений.

Выявление выбросов с помощью критерия Граббса. Проверка на один выброс.

Располагаем значения  $x_i$  в порядке возрастания:

Рассчитывают среднее арифметическое  $\bar{x}$  по формуле

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n},$$

где  $\bar{x}$  – среднее значение, найденное из  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  измерений;  
 $n$  – число членов в выборке;  
и дисперсию  $S^2$  по формуле

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

Вначале вычисляют критерий Граббса ( $G_l$  или  $G_n$ ) для первого  $x_l$  или последнего  $x_n$  членов ряда, в зависимости от того, который из них наиболее сильно отклоняется от  $\bar{x}$ . Пусть наиболее



сильно отклоняется от  $\bar{x}$  значение  $x_n$ , тогда рассчитывают  $G_n$  по формуле

$$G_n = (x_n - \bar{x}) / S.$$

Расчетное значение  $G_n$  сравнивают с табличным (Приложение 3) и делают соответствующие выводы:

а) если  $G_n < G(0,05, n)$ , принимают нуль-гипотезу, т. е. значение  $x_n$  оставляют в выборке, тогда  $x_1$  тем более остается в выборке;

б) если  $G_n > G(0,01, n)$ , нуль-гипотезу отвергают, принимают, что  $x_n$  является выбросом, его исключают из выборки, рассчитывают новое среднее  $\bar{x}'$  и новое стандартное отклонение  $S'$  и проверяют на выброс значение  $x_1$ , рассчитывая  $G_1$  по формуле

$$G_1 = (\bar{x}' - x_1) / S'.$$

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Объясните сущность метода определения массовой доли остатка после прокаливании серной кислоты?
2. В чем состоит подготовка к анализу?
3. Напишите формулу для расчета массовой доли прокаленного остатка?
4. Выявление выбросов с помощью критерия Граббса. Проверка на один выброс.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

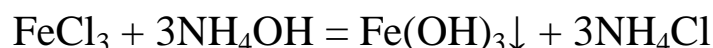
### **Определение содержания железа в растворе методом осаждения. Выявление выбросов с помощью критерия Граббса. Проверка на два выброса**

**Цель:** изучить теоретические основы гравиметрического метода осаждения, освоить особенности операций определения железа в растворе этим методом, проверить результаты с помощью критерия Граббса на два выброса.

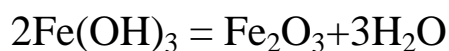
Анализ основан на определении массы анализируемого компонента, выделенного в виде малорастворимого соединения определенного состава. Метод осаждения используется в основном при анализе растворов с концентрацией компонента не ниже  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Поэтому можно считать, что практически полное выделение компонента в осадок достигается при условии, когда растворимость осадка не превышает  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>, т. е. в осадок выделяется более 99,9 % определяемого вещества.

Объектами гравиметрического анализа являются, как правило, твердые вещества и растворы. В общем случае при выполнении анализа методом осаждения после переведения вещества в раствор выполняются следующие операции: 1) осаждение; 2) фильтрование и промывание осадка; 3) высушивание и прокаливание осадка; 4) взвешивание; 5) расчет массы определяемого компонента. Каждая операция имеет свои особенности, определяемые свойствами анализируемого компонента и исходной пробы.

Определение железа основано на осаждении его в виде малорастворимого гидроксида железа (форма осаждения) по реакции:



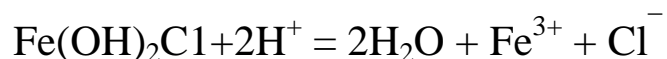
с последующим переводом его – после промывания, сушки и прокаливания – в оксид железа (гравиметрическая форма):

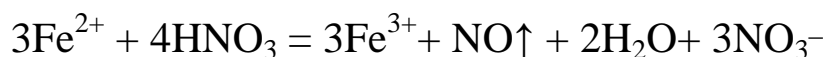


Гидроокись железа осаждают из нагретых растворов; при этом соли железа гидролизуются, например:



Поэтому в процессе анализа, для подавления гидролиза и для окисления  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ , прибавляют азотную кислоту:





Условия проведения осаждения железа:

1. Перед осаждением  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , мешающие ионы удаляют из анализируемого раствора;
2. Осаждение ведут из горячего раствора при 79–90 °С;
3. Процесс осаждения железа проводят из анализируемого раствора, имеющего кислую среду ( $\text{pH} = 2-3$ ), и заканчивают его в нейтральной или слабощелочной среде при  $\text{pH} = 7-9$ ;
4. Катионы  $\text{Fe}^{2+}$ , возможно присутствующие в растворе, предварительно окисляют до  $\text{Fe}^{3+}$ ;
5. Для предупреждения образования золя и для быстрой коагуляции образующегося аморфного осадка в анализируемый раствор добавляют коагулянт  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;
6. для предупреждения возможных потерь железа, осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  сначала промывают смесью  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_3$ , а в конце 5–10 см<sup>3</sup> горячей воды.

**Оборудование и реактивы:** стаканы 100 и 250 см<sup>3</sup>, цилиндр 100 см<sup>3</sup>, градуированная пипетка 2 см<sup>3</sup>, воронка, стеклянные палочки, фильтр бумажный средней плотности (белая лента), штатив с кольцом, эксикатор, тигель фарфоровый, электроплитка, сушильный шкаф, муфельная печь, весы аналитические, азотная кислота  $\text{HNO}_3$  (2н.), раствор аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$  (10 %), раствор натрия азотнокислого  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (2 %), раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  (0,05н.), вода дистиллированная, бумага универсальная индикаторная.

### Экспериментальная часть

Содержащиеся в растворе ионы железа переводят в малорастворимое соединение  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (форма осаждения), отделяют осадок на фильтре, промывают, сушат, прокаливают до постоянного веса и взвешивают на аналитических весах с точностью 0,0001 г. По массе прокаленной гравиметрической формы ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) рассчитывают содержание железа в анализируемой пробе.

При проведении анализа следует строго соблюдать все указанные в методике правила осаждения, фильтрования, промывания и прокаливания осадка. Полученные результаты сравнивают

с истинными количествами железа, содержащимися в анализируемых пробах.

#### Выполнение работы

1. Каждый студент получает у преподавателя контрольную пробу для определения в ней содержания железа. После выполнения анализа, студент сообщает преподавателю полученный результат, узнает у него истинное значение содержания железа в пробе и вычисляет относительную ошибку определения.

2. Осаждение железа. Полученную контрольную пробу подкисляют азотной кислотой в объеме 1–2 см<sup>3</sup> до pH = 2, нагревают на плитке до начала кипения, но не кипятят. Одновременно, в другом стакане, нагревают примерно 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Затем, при помешивании стеклянной палочкой, быстро добавляют в горячий анализируемый раствор 10 % раствор аммиака (осадитель) до полного осаждения железа. Осаждение железа считается полным по двум признакам: 1) отстоявшийся маточный раствор над осадком бесцветен; 2) появление запаха аммиака над раствором. Убедившись в полноте осаждения железа(III), к анализируемому раствору с осадком добавляют 50 см<sup>3</sup> горячей воды, перемешивают стеклянной палочкой, дают отстояться 5–7 минут и приступают к отделению осадка фильтрованием. Для этого собирают фильтровальную установку с хорошо подогнанным к воронке бумажным беззольным фильтром средней плотности (белая лента).

Фильтрование осадка: сначала находящуюся над осадком жидкость декантируют по палочке в центр воронки. Оставшийся в стакане осадок промывают небольшой порцией 5–10 см<sup>3</sup> промывной жидкости (раствор NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>). После отделения всего маточного раствора осадок в стакане взмучивают и количественно переносят вместе с промывной жидкостью на фильтр. Частицы осадка, осевшие на стенках стакана, собираются кусочком бумажного фильтра, который затем помещают в воронку с осадком. Применение промывной жидкости вместо дистиллированной воды позволяет уменьшить потери осадка за счет растворимости.

Промывание осадка Fe(OH)<sub>3</sub> на фильтре проводят небольшими порциями промывной жидкости до полного удаления хлорид-ионов. Для определения полноты промывания в пробирку из воронки собирают 5–10 капель фильтрата и добавляют 1–2 капли

раствора  $\text{AgNO}_3$ , отсутствие помутнения (осадка  $\text{AgCl}$ ) говорит о полноте отмывки. Отработанные растворы серебра сливают в специальную склянку, а осадок на фильтре несколько раз промывают горячей водой в объеме не более  $5\text{--}10\text{ см}^3$ .

3. Сушка и прокаливание осадка. После промывания, фильтр вместе с осадком осторожно подсушивают в сушильном шкафу, складывают, затем помещают во взвешенный фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают в муфельной печи при температуре  $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $30\text{--}40$  минут до постоянной массы.

4. Взвешивание гравиметрической формы. После прокаливания тигель с осадком помещают в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры, взвешивают, находят массу гравиметрической формы и количество железа в ней.

5. Обработка результатов. В отчете необходимо указать результаты взвешивания пустого тигля, тигля с гравиметрической формой, массу гравиметрической формы.

Расчет массы железа в анализируемой пробе проводится по формуле:

$$m(\text{Fe}) = \frac{n \cdot M(\text{Fe}) \cdot m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)},$$

где  $n$  (равно 2) – число атомов определяемого компонента в гравиметрической форме;  $M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  – молярная масса гравиметрической формы, г/моль;  $M(\text{Fe})$  – молярная масса железа, г/моль;  $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  – масса гравиметрической формы, г;  $m(\text{Fe})$  – масса железа в пробе, г.

Рассчитывают абсолютную ошибку определения. Абсолютная ошибка ( $D$ ) – разница между теоретическим и практическим значениями:

$$D = m(\text{Fe})_{\text{ист.}} - m(\text{Fe})_{\text{найд.}}$$

Рассчитывают относительную ошибку определения  $\Delta$ :

$$\Delta = \frac{D \cdot 100}{m(Fe)_{\text{ист.}}}$$

6. Статистическое оценивание результатов измерений. Проверка на два выброса.

Вначале по всем данным выборки рассчитывают среднее арифметическое  $\bar{x}$ :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n},$$

где  $\bar{x}$  – среднее значение, найденное из  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  измерений;  $n$  – число членов в выборке.

После этого рассчитывают сумму квадратов отклонений по формуле

$$L_1^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_1)^2,$$

Затем из выборки исключают два сомнительных значения случайной величины  $X$  и вычисляют среднее  $\bar{x}_2$  и сумму квадратов  $L_2^2$ . Рассчитывают критерий Граббса  $G$ :

$$G = L_2^2 / L_1^2$$

и сравнивают его с табличным  $G(\alpha, n)$  (Приложение 3). Нуль-гипотезу принимают, если  $G > G(0,05, n)$ , и отвергают при  $G < G(0,01, n)$ . В последнем случае оба проверяемые значения считают выбросами и исключают из выборки.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы условия получения аморфных осадков?
2. Каковы условия получения кристаллических осадков?
3. Какие процессы являются причиной загрязнения осадка?

4. Какие условия влияют на полноту осаждения мало растворимых электролитов?
5. Как промывают аморфные и крупнокристаллические осадки?
6. Какие типы беззольных фильтров используют для фильтрования осадков?
7. Что называют формой осаждения, какие требования к ней предъявляют?
8. Что называют гравиметрической формой, какие требования к ней предъявляют?
9. В чем заключается сущность гравиметрического метода осаждения?
10. Выявление выбросов с помощью критерия Граббса. Проверка на два выброса.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7**

### **Сушка карбамида. Сравнение двух средних результатов**

**Цель:** изучение химических явлений, происходящих при сушке неорганических материалов, сравнить между собой два результата измерения, выполненные по одной методике, но разными аналитиками.

Сушка – процесс удаления летучего компонента (воды или другой жидкости) из твердых минералов путем его испарения и отвода образующегося газа. Высушивают также водные растворы и суспензии.

При сушке неорганических материалов могут протекать термические и химические процессы: полиморфные превращения, дегидратация, растворение, образование полимерных веществ, гидролиз, диссоциация, кристаллизация, плавление, появление эвтектических расплавов, различные химические взаимодействия между компонентами высушиваемого материала, что может влиять на состав получаемого сухого продукта.

Получение сухих солей непосредственно из водных растворов и суспензий имеет значительное преимущество перед их многостадийным получением с применением выпаривания, кристаллизации, фильтрования и сушки кристаллов (осадков). По-

стоянство температуры позволяет вести сушку с минимальными потерями, вызываемыми соответствующими процессами.

В экспериментальной работе часто возникает ситуация, когда требуется сравнить между собой два результата измерения: сопоставляются результаты анализа одной пробы, полученные разными методиками, или наоборот, одной методикой, но разными аналитиками, сравниваются измерения, выполненные на разных приборах и т. д. С позиции статистического анализа эти задачи решаются одинаково.

Пусть в разных условиях получены две выборки:

$x_1, x_2, x_3, \dots x_n$  (проведено  $n_1$  измерений),

$y_1, y_2, y_3, \dots y_n$  (проведено  $n_2$  измерений),

и требуется сравнить их средние результаты  $\bar{x}$  и  $\bar{y}$ . Для каждой выборки рассчитывают дисперсии  $S_x^2$ ; и  $S_y^2$ , характеризующие воспроизводимость этих измерений. Значения  $\bar{x}$  и  $\bar{y}$  можно сравнить с помощью  $t$ -критерия, если у исследователя есть основания полагать, что имеем дело с нормально распределенными наблюдениями.

Однако прежде чем оценивать значимость различия между  $\bar{x}$  и  $\bar{y}$ , следует проверить однородность дисперсий  $S_x^2$  и  $S_y^2$  с помощью  $F$ -критерия. Если  $S_x^2 > S_y^2$ , рассчитывают значение  $F = S_x^2 / S_y^2$  и сравнивают его с табличным  $F(\alpha, f_1=n_1-1, f_2=n_2-1)$  (Приложение 4). При этом можно наблюдать два случая: результаты анализа равноточные и неравноточные.

**Оборудование и реактивы:** сушильный шкаф, технохимические весы, фарфоровые чашки, эксикатор, пипетки (10 мл), безводный хлорид кальция, влажный карбамид (1М).

### Экспериментальная часть

Карбамид (мочевина)  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  плавится при  $132,4^\circ\text{C}$ . Кристаллический карбамид, предназначенный для технических целей, получают, отделяя кристаллы от маточного раствора и высушивая их до содержания свободной влаги менее 0,2 %.



При высушивании карбамида недопустимы его перегревы. При атмосферном давлении выше 80 °С в присутствии воды карбамид переходит в карбамат аммония:



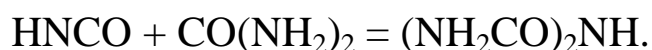
Карбамат аммония затем превращается в карбонаты, термически легко разлагающиеся с потерей азота в виде аммиака:



Кроме того, перегревы ведут к изомеризации карбамида в изоцианат аммония, который разлагается на аммиак и изоциановую кислоту:



Изоциановая кислота, взаимодействуя с карбамидом, образует биурет:



Примесь биурета в продукте вредна. Она не должна превышать 1 % в удобрении и десятых долей процента в продукте, применяемом в промышленности. Дальнейшее разложение биурета при более сильном перегреве приводит к появлению примесей амидов и имидов циануровой кислоты. Существенное стабилизирующее влияние на карбамид оказывает добавка  $NH_4NO_2$ .

Выполнение работы

1. В предварительно взвешенную на технохимических весах фарфоровую чашку (или тигель) поместите 0,5–1,0 г влажного карбамида и поставьте в сушильный шкаф, нагретый до температуры 75–80 °С. Через 1 час, закрепив край фарфоровой чашки тигельными щипцами, перенесите ее в эксикатор, заполненный без-

водным хлоридом кальция. После охлаждения проведите ее взвешивание. Повторите сушку, контролируя массу через каждые 15 мин, до постоянной массы. Запись экспериментальных данных:

масса фарфоровой чашки, г — .....;  
 масса фарфоровой чашки с карбамидом, г — .....;  
 масса карбамида, г — .....;  
 масса чашки с карбамидом после прокаливания, г — .....;  
 первое взвешивание, г — .....;  
 второе взвешивание, г — .....;  
 взвешивание, г — .....  
 масса сухого карбамида, г — .....

Вычислите относительную влажность и влагосодержание (абсолютную влажность) карбамида.

## 2. Статистическое оценивание результатов измерений.

При  $F = S_x^2 / S_y^2 < F(\alpha, f_1, f_2)$  дисперсии  $S_x^2$  и  $S_y^2$  однородны и, следовательно, сравнивают равноточные результаты измерения, воспроизводимость которых характеризуется средней дисперсией  $\bar{S}^2$ , рассчитываемой по формуле

$$\bar{S}^2 = \frac{f_1 \cdot S_1^2 + f_2 \cdot S_2^2}{f_1 + f_2}$$

Дисперсия  $\bar{S}^2$  определена при числе степеней свободы  $f = f_1 + f_2$ . Значимость расхождения средних результатов оценивают по формуле

$$t = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{\bar{S}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}.$$

Рассчитанное значение  $t$  сравнивают с табличным значением  $t(\alpha, f)$  (Приложение 5), установленным для уровня значимости  $\alpha$  и числа степеней  $f = f_1 + f_2$ , по которым определена  $\bar{S}^2$ . При  $t > t(0,01, f)$ . Различие между  $\bar{x}$  и  $\bar{y}$  носит систематический характер. Если  $t < t(0,05, f)$ , то принимают нуль-гипотезу: различие

между  $\bar{x}$  и  $\bar{y}$  случайно. Оба результата характеризуют одно и то же математическое ожидание, оценка которого равна

$$\bar{x} = \frac{n_1 \cdot \bar{x} + n_2 \cdot \bar{y}}{n_1 + n_2}.$$

При оценке однородности дисперсий  $S_x^2$  и  $S_y^2$  получили, что  $F > F(\alpha, f_1, f_2)$  – дисперсии неоднородные. В этом случае рассчитывают значение  $t$ -критерий по формуле:

$$t = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{\sqrt{(S_x^2 / n_1) + (S_y^2 / n_2)}}.$$

Рассчитываем величину  $f$  по формуле

$$f = \frac{\left[ (S_x^2 / n_1) + (S_y^2 / n_2) \right]^2}{\frac{(S_x^2 / n_1)^2}{n_1 - 1} + \frac{(S_y^2 / n_2)^2}{n_2 - 1}}.$$

После определения величины  $f$  находят значение  $t(\alpha, f)$  по приложению 5 для принятия или опровержения нуль-гипотезы.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что понимают под сушкой в производстве неорганических продуктов?
2. Как определить однородность дисперсий?
3. Какими термическими и химическими процессами сопровождается сушка неорганических веществ?
4. Почему при высушивании карбамида нельзя допускать его перегрев?
6. Для чего применяют  $t$ -критерий?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

### Анализ на содержание меди. Сравнение двух средних результатов

**Цель:** изучить методы аналитического контроля кристаллогидрата сульфата меди, сравнить между собой два результата измерения, выполненные по разным методикам.

Среди солей меди (II) наибольший интерес представляет медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , выделяющийся из водных растворов сульфата меди(II) в виде крупных сине-голубых кристаллов. При температуре 56 °С медный купорос претерпевает полиморфный переход; при 93 °С превращается в голубой тригидрат  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Дальнейшая дегидратация при температуре 105 °С приводит к серо-голубому моногидрату, который сохраняет устойчивость до 230 °С. Выше этой температуры он полностью обезвоживается, окончательно утрачивая голубую окраску и превращаясь в светло-серый порошок безводного сульфата меди (II).

Медный купорос используют для консервации древесины, протравливания семян, в производстве минеральных красок, как исходное вещество для синтеза различных соединений меди и т. д.

**Оборудование и реактивы:** фотоэлектроколориметр, колбы мерные объемом 50 и 1000 см<sup>3</sup>, бюретка, раствор серной кислоты (конц.), раствор сульфата меди(II), тиосульфат натрия (0,1н. титрованный раствор), крахмал растворимый (1%-й раствор), раствор йода (0,1н.), раствор серной кислоты (2н.), раствор йодида калия (20 %-й).

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Фотометрический метод определения меди в растворе

Фотометрическое определение меди в растворе выполняют аммиачным методом, который основан на образовании ионом  $\text{Cu}^{2+}$  с аммиаком комплекса  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ , окрашенного в интенсивный синий цвет.

Перед определением концентрации меди в растворе необходимо построить градуировочный график, пользуясь специальным растворителем и стандартным раствором соли меди.

#### Выполнение работы

1. Приготовление раствора сравнения для построения градуировочного графика. 10 см<sup>3</sup> разбавленного (1:3) раствора аммиака переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, добавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) и доводят дистиллированной водой до метки (нулевой раствор).

2. Приготовление стандартного раствора соли меди. 3,927 г химически чистого медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и приливают воду до полного растворения соли. Затем добавляют 5 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) и доводят водой до метки. В 1 см<sup>3</sup> этого раствора содержится 1 мг ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

3. Построение градуировочного графика. В 6 мерных колб вместимостью по 50 см<sup>3</sup> отмерьте бюреткой соответственно 25, 20, 15, 10, 5 и 2,5 см<sup>3</sup> стандартного раствора соли меди. В каждую из колб добавьте по 10 см<sup>3</sup> разбавленного (1:3) раствора аммиака и доведите объёмы до метки дистиллированной водой.

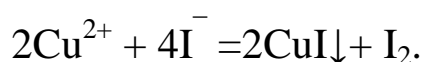
Измерение начните с раствора, имеющего наибольшую концентрацию меди. Раствор из колбы налейте в кювету с рабочей шириной 1 см, закройте кювету крышкой и измерьте абсорбционность (A) раствора при красном светофильтре. Измерив абсорбционность всех растворов, постройте градуировочный график. По оси абсцисс откладывайте известные концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  (т. е. 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,025 мг меди в 1 см<sup>3</sup>), а по оси ординат соответствующие им абсорбционности (A) растворов.

4. Ход определения меди в исследуемом растворе. В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> добавьте некоторое количество (по заданию преподавателя) исследуемого раствора, который может содержать от 0,01 до 0,5 мг  $\text{Cu}^{2+}$ . Прибавьте в колбу 1 каплю концентрированной серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) и нейтрализуйте разбавленным (1:3) раствором аммиака, добавляя его по капле до появления мути. После этого прилейте ещё 10 см<sup>3</sup> аммиака и доведите объём в колбе до метки.

Раствор тщательно перемешайте, наполните им кювету шириной 1 см и измерьте абсорбционность (А) при красном свето-фильтре, т. е. при тех же условиях при которых был построен градуировочный график. Зная абсорбционность, найдите по градуировочному графику концентрацию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе в  $\text{мг/см}^3$ . Исходя из объёма исследуемого раствора ( $50 \text{ см}^3$ ) вычислите общую массу меди.

## **Опыт 2. Определение содержания меди в растворе методом йодометрического титрования**

Концентрацию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе можно определять методом йодометрического титрования. Оно основано на взаимодействии катионов  $\text{Cu}^{2+}$  с иодид-ионами  $\text{I}^-$  по уравнению:



При этом ионы  $\text{Cu}^{2+}$  восстанавливаются до  $\text{Cu}^+$  с выделением эквивалентного количества свободного йода. Последний титруют раствором тиосульфата натрия. Реакция должна проходить в слабокислой среде. В слишком кислой среде происходит окисление иодид-ионов кислородом воздуха.

Для проведения эксперимента необходим раствор йода, стандартизованный по тиосульфату натрия.

Выполнение работы

1. Стандартизация раствора тиосульфата натрия по йоду.

Чистую бюретку ополосните раствором тиосульфата натрия и подготовьте её к титрованию. Пипетку промойте раствором йода. Отмерьте в коническую колбу  $10 \text{ см}^3$  раствора йода и титруйте его раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока бурая окраска не сменится соломенно-жёлтой. После этого прибавьте  $2 \text{ см}^3$  крахмала и продолжайте титровать. Появившееся синее окрашивание должно обесцвечиваться от одной избыточной капли тиосульфата. Вычислите эквивалентную (нормальную) концентрацию раствора йода по закону эквивалентов:

$$C_{\text{экв}}(I_2) = \frac{V(Na_2S_2O_3) \cdot C_{\text{экв}}(Na_2S_2O_3)}{V(I_2)},$$

где  $C_{\text{экв}}(I_2)$  – эквивалентная концентрация раствора йода, (моль-экв)/л;  $V(Na_2S_2O_3)$  – объем тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$ , пошедший на титрование, л;  $C_{\text{экв}}(Na_2S_2O_3)$  – эквивалентная концентрация тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$ , (моль-экв)/л;  $V(I_2)$  – объем йода, л.

2. Ход определения меди в растворе. В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> возьмите для анализа 1 см<sup>3</sup> раствора соли меди. Подкислите раствор 3 см<sup>3</sup> 2н. раствора серной кислоты, доведите объём дистиллированной водой до метки и хорошо перемешайте.

В коническую колбу для титрования отмерьте пипеткой 10 см<sup>3</sup> 20 % раствора иодида калия, перенесите туда же 10 см<sup>3</sup> анализируемого раствора соли меди, накройте колбу часовым стеклом и поставьте в тёмное место приблизительно на 1 час для завершения реакции.

Побуревшую от выделившегося йода жидкость титруйте из бюретки тиосульфатом натрия до тех пор, пока окраска не станет соломенно-жёлтой, затем прибавьте 3 см<sup>3</sup> крахмала и продолжайте титровать до обесцвечивания синего окрашивания от одной избыточной капли тиосульфата.

Вычислите эквивалентную концентрацию анализируемого раствора и массу меди в 100 см<sup>3</sup> анализируемого раствора.

3. Статистическое оценивание результатов измерений.

Формулы для расчета приведены в лабораторной работе № 7.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В каких отраслях промышленности используют медный купорос?

2. Опишите аналитические методы анализа меди в растворах.

3. Можно ли получить сульфат меди при действии серной кислоты на металлическую медь? Ответ обоснуйте.

4. Как взаимодействуют соли меди с растворами щелочей и гидроксидом аммония? Приведите примеры реакций.
5. Как сравнивают средние результаты измерений, полученные разными аналитиками?
6. Что такое градуировочный график?
7. Как рассчитывают эквивалентную концентрацию анализируемого раствора и массу меди?
8. Как определить неоднородность дисперсий?

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9**

### **Определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате. Оценка доверительного интервала среднего результата**

**Цель:** определить содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах, оценить доверительный интервал среднего результата.

По характеру связи воды с компонентами минералов различают три типа воды: конституционную, кристаллизационную и адсорбционную.

Конституционная вода входит в кристаллизационную решетку минерала и наиболее прочно связана. Она удаляется лишь при нагревании до 300–1300 °С (в зависимости от природы минерала). Потеря конституционной воды данным минералом происходит в строго определённом, обычно узком интервале температур.

Кристаллизационная вода минералов-кристаллогидратов значительно менее прочно связана и удаляется при нагревании минерала до относительно невысоких (обычно ниже 300 °С) температур. Когда существует несколько кристаллогидратов данного соединения, формулы которых различаются числом молекул кристаллизационной воды, кривая потери воды в координатах «температура – процент удаляющейся воды» может иметь ступенчатый характер. К кристаллизационному типу относят и цеолитную воду, выделяющуюся по мере повышения температуры постепенно, плавно, в широком температурном интервале. Потеря воды цеолитом – процесс обратимый.



К адсорбционной воде относятся гигроскопическая вода, а также вода, захваченная кристаллом в процессе его образования. Адсорбированная вода образует микропленку на поверхности и в порах минерала (породы). При нагревании адсорбированная вода удаляется большей частью до 110 °С, но иногда удаление такой воды требует нагревания до более высокой температуры.

При прокаливании минерала или породы удаляется вся вода. Определение общего содержания воды косвенным методом – взвешиванием остатка после прокаливании навески (потеря при прокаливании) – может дать точные результаты лишь в немногих случаях. Часто проба содержит компоненты, удаляемые прокаливанием ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , S и др.). Кроме того, при прокаливании меняется степень окисления многих элементов (Fe, Mn). Поэтому при точном анализе правильнее определять воду прямым путем – непосредственным взвешиванием выделившейся воды при прокаливании пробы.

Взвешивание воды может производиться как непосредственно, без поглотителей (метод Пенфильда), так и с поглощением ее различными веществами (перхлоратом магния, серной кислотой, хлоридом кальция и др.).

Для минералов, отдающих воду при температурах выше 1000 °С (слюды), возможны ошибки за счёт окисления некоторых элементов кислородом воды. В этом случае результаты для воды будут занижены.

Для понижения температуры выделения воды и одновременного связывания летучих компонентов пользуются сплавлением породы с различными плавнями: вольфрамом натрия и бихроматом калия.

Вещество, предназначенное для определения кристаллизационной воды, должно быть воздушно-сухим. Иначе вместе с кристаллизационной будет определяться и гигроскопическая, т. е. адсорбционная вода. Иногда гигроскопическая и кристаллизационная вода удаляются из вещества при одной и той же температуре, тогда для их раздельного определения применяют специальные методы.

Измерив несколько раз какую-либо величину и получив средний результат  $\bar{x}$ , нужно рассчитать доверительный интервал для этого результата. Доверительный интервал ( $\Delta x$ ) указывает, в

каких пределах при выбранной доверительной вероятности  $P$  должно лежать истинное значение результата измерения:

$$\bar{x} - \Delta x_1 \leq \mu \leq \bar{x} + \Delta x_2.$$

Величина доверительного интервала среднего результата рассчитывается с использованием  $t$ -критерия, функция плотности вероятностей которого симметрична, поэтому левая  $\Delta x_1$  и правая  $\Delta x_2$  доверительные границы результата измерения равны.

При расчете доверительного интервала среднего результата обычно используют уровень значимости  $\alpha$ , равный 0,05 (т. е. доверительную вероятность  $P = 0,95$ ). При нахождении значения  $t(\alpha, f)$  следует учитывать, что таблицы критерия Стьюдента составлены обычно для двусторонней критической области. Если доверительный интервал используют как меру отклонения среднего результата  $\bar{x}$  от действительного значения, то, естественно, интересны левая и правая доверительные границы, поэтому табличное значение  $t(\alpha, f)$  находят для  $\alpha = 0,05$ .

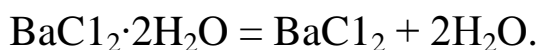
**Оборудование и реактивы:** аналитические весы; сушильный шкаф; бюкс; эксикатор; тигельные щипцы;  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (крист.).

## Экспериментальная часть

Кристаллизационной водой называют воду, которая входит в структуру кристаллических веществ. Вещества, в структуру которых входит вода, называют кристаллогидратами. Содержание кристаллизационной воды отражается в химических формулах, например  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и т. д. Содержание кристаллизационной воды определяют высушиванием кристаллогидрата до постоянной массы. Температура, при которой происходит удаление кристаллизационной воды, зависит от прочности связи её с основным веществом. Так,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  сушат при 120–125 °С;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – при 140–150 °С;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  выше 300 °С.

Выполнение работы

1. Определение основано на разложении кристаллогидрата хлорида бария при нагревании при температуре 120–125 °С с выделением воды:



В тщательно вымытый, высушенный и взвешенный вместе с крышкой на аналитических весах бюкс помещают около 1–1,5 г свежеперекристаллизованного химически чистого  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Затем бюкс с солью снова взвешивают на аналитических весах и определяют точную массу навески, взятой для анализа. Открыв бюкс, помещают крышку сверху, повернув её на ребро и выдерживают бюкс в сушильном шкафу при температуре 110 °С 2 часа. Затем охлаждают в эксикаторе и, закрыв крышкой, взвешивают на аналитических весах. Операцию повторяют до достижения постоянной массы. Результаты взвешиваний заносят в таблицу 1.

Таблица 1

Экспериментальные данные

Объект взвешивания		Масса, г			
		до высушивания	после высушивания		
			1	2	3
Бюкс № 1	Бюкс с веществом				
	Пустой бюкс				
	Навеска				
Бюкс № 2	Бюкс с веществом				
	Пустой бюкс				
	Навеска				

Массу внешней влаги определяют как разность масс бюкса с влажной и сухой навеской образца, а расчёт влажности анализируемого образца (при погрешности параллельных результатов менее 0,3 %) проводится по формуле

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m_{\text{г.в.}}} \cdot 100.$$

Далее, высушенный до постоянной массы при 110 °С образец нагревают до постоянной массы при 125 °С и по разности масс бюкса рассчитывают массу удалённой кристаллизационной воды. Затем рассчитывают массовую долю

кристаллизационной воды в анализируемом сухом кристаллогидрате хлорида бария и сравнивают её с теоретически рассчитанным значением для этой соли. Полученный результат сопоставляют с теоретическим значением, отвечающим формуле  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

2. Оценка доверительного интервала среднего результата.

Среднее арифметическое и стандартное отклонение рассчитываем по формулам:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}.$$

$$S = \sqrt{S^2},$$

где  $S^2$  – выборочная дисперсия.

Выборочную дисперсию рассчитываем по формуле

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

где  $\bar{x}$  – среднее значение, найденное из  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  измерений;  $n$  – число членов в выборке.

Рассчитываем доверительный интервал по формуле

$$\Delta x_1 = \Delta x_2 = \Delta x = \frac{t(\alpha, f) \cdot S}{\sqrt{n}},$$

где  $S$  – стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость результатов измерения,  $n$  – число результатов, по которым рассчитывали  $\bar{x}$ ;  $t(\alpha, f)$  – табличное значение  $t$ -критерия для уровня значимости  $\alpha = 1 - P$  и числа степеней свободы  $f$ , по которым рассчитывали величину  $S$  (Приложение 5).

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие типы воды в зависимости от типа связи воды с компонентами минералов существуют? Охарактеризуйте их.
2. Приведите примеры веществ, содержащих кристаллизационную воду.
3. Что называют гигроскопичностью? От чего она зависит?
4. Что называют точкой гигроскопичности?
5. Почему безводные соли, образующие кристаллогидраты, необходимо хранить в эксикаторе?
6. Как рассчитывают доверительный интервал?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

### **Определение растворимости бихромата калия в воде при комнатной температуре. Обработка результатов измерений**

**Цель:** определить растворимость бихромата калия в воде, обработать результаты измерений с помощью двухфакторного дисперсионного анализа.

Результаты определения растворимости раствора зависят от ряда факторов.

Во-первых, при проведении измерений важно, чтобы за время перемешивания раствора с кристаллами установилось равновесие между жидкой и твердой фазами, т.е. экспериментатору важно убедиться в том, что действительно получен насыщенный при данной температуре раствор.

Во-вторых, величина растворимости соли зависит от температуры, при которой вели измерения. Поэтому, если при растворении соли выделяется или поглощается тепло, то в процессе приготовления раствора он нагревается или охлаждается и требуется выждать некоторое время, чтобы он принял комнатную температуру (определение растворимости проводится при комнатной температуре).

Таким образом, результат определений зависит от тщательности работы студента, и значения, полученные разными исполнителями, могут, вообще говоря, отличаться друг от друга.

**Оборудование и реактивы:** бюретка, колба на 100 мл, водяная баня, фарфоровые чашки, дистиллированная вода, бихромат калия.

### Экспериментальная часть

1. Рассчитать, пользуясь таблицей растворимости, навеску бихромата калия, необходимую для приготовления 50 мл насыщенного при комнатной температуре раствора. Для приготовления раствора взять 20 % избыток бихромата калия. Навеску соли перенести в колбу на 100 мл, прилить 50 мл дистиллированной воды, закрыть пробкой, тщательно и интенсивно перемешивать содержимое колбы в течение 15 минут. Перед фильтрованием раствора измерить температуру раствора. Нерастворившийся осадок соли отфильтровать, собрать фильтрат в сухую колбу.

Тщательно вымыть хромовой смесью и водой бюретку, затем 2-3 раза ополоснуть ее насыщенным раствором бихромата калия, закрепить бюретку в штативе, перелить в нее прозрачный раствор. Следить за тем, чтобы кончик бюретки был заполнен раствором. Отметить уровень жидкости в бюретке.

Взвесить две фарфоровые чашки с точностью до 0,1 г на. Отобрать из бюретки две пробы раствора по 10 мл в две взвешенные чашки. Объем раствора измерять каждый раз с точностью до 0,1 мл. Взвесить чашку с раствором. Упарить раствор до суха на водяной бане. Чашку с веществом поместить в сушильный шкаф. Довести вещество до постоянного веса, производя повторные взвешивания чашки с бихроматом до получения совпадающих результатов.

Взвесить чашку с сухим бихроматом калия. Остатки бихромата калия и его растворов перенести в банки специально для этого предназначенные. Результаты измерений записать в таблицу 1.

2. По завершении определения растворимости студентами всей подгруппы провести математико-статистическую обработку.

Расчет целесообразно проводить по схеме двухфакторного эксперимента с двухсторонней классификацией комплексного опыта. В качестве факторов рассматриваем следующие:

1. Изменение концентрации раствора в зависимости от времени перемешивания (фактор Т).

2. Различия в результатах, полученных разными экспериментаторами (фактор А).

3. Ошибка воспроизводимости, определяющая различия между двумя параллельными определениями.

В соответствии с этим обозначим:

$t$  – число определений растворимости при разном времени перемешивания; в нашем случае  $t = 2$ , т. к. каждый студент проводит определения при двух разных промежутках перемешивания (15 и 30 минут).

$a$  – число студентов, результаты которых рассматриваются в данных расчетах.

Таблица 1

Результаты определения растворимости бихромата калия в воде

Результаты измерений	Первый опыт (перемешивание 15 мин)		Второй опыт (перемешива- ние 30 мин)	
	Результаты параллельных определений			
	1	2	1	2
Температура насыщенного раствора				
Уровень раствора в бюретке, мл до сливания после сливания				
Объем раствора, взятого для выпа- ривания, мл				
Вес фарфоровой чашки с раствором, г				
Вес пустой фарфоровой чашки, г				
Вес раствора, г				
Вес фарфоровой чашки с сухой солью, г I взвешивание II взвешивание III взвешивание				
Вес бихромата калия, содержащегоо- ся во взятом растворе, г I взвешивание II взвешивание				

Результаты измерений	Первый опыт (перемешивание 15 мин)		Второй опыт (перемешива- ние 30 мин)	
	Результаты параллельных определений			
	1	2	1	2
III взвешивание				
Растворимость бихромата калия по результатам каждого взвешивания, % I взвешивание II взвешивание III взвешивание				

$n$  – число параллельных определений. В данном опыте  $n = 2$ .

Таким образом, модель эксперимента:

$$G_{\Sigma}^2 = G_A^2 + G_T^2 + G_{AT}^2 + G_{\text{воспр}}^2.$$

Результаты определения растворимости бихромата калия записывают в таблицу 2.

Таблица 2

Растворимость бихромата калия

Время отбора пробы		Результаты параллельных определений (v)	Растворимость бихромата калия, измеренная разными исследователями, %				
			v	1-й студент $j = 1$	2-й студент $j = 2$	$n$ -й студент $j = n$	
↑ Фактор $T(i)$	15 минут после перемешивания $i=1$		v = 1	$x_{111}$	$x_{121}$	$x_{1n1}$	
			v = 2	$x_{112}$	$x_{122}$	$x_{1n2}$	
	30 минут после перемешивания $i=1$		v = 1	$X_{211}$	$X_{221}$	$X_{2n1}$	
			v = 2	$X_{212}$	$X_{222}$	$X_{2n2}$	



При проведении двухфакторного дисперсионного анализа вычисляют следующие вспомогательные суммы:

$$S_1 = \frac{\sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^a \left( \sum_{v=1}^n x_{ijv} \right)^2}{n},$$

$$S_2 = \frac{\sum_{i=1}^t \left( \sum_{j=1}^a \sum_{v=1}^n x_{ijv} \right)^2}{a \cdot n},$$

$$S_3 = \frac{\sum_{j=1}^a \left( \sum_{i=1}^t \sum_{v=1}^n x_{ijv} \right)^2}{t \cdot n},$$

$$S_3 = \frac{\sum_{j=1}^a \left( \sum_{i=1}^t \sum_{v=1}^n x_{ijv} \right)^2}{t \cdot n},$$

$$S_4 = \frac{\left( \sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^a \sum_{v=1}^n x_{ijv} \right)^2}{a \cdot t \cdot n},$$

$$S_5 = \sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^a \sum_{v=1}^n x_{ijv}^2.$$

Дисперсионные отношения, например,  $S_4^2/S_2^2$  (Приложение 6) сравнивают со значениями  $F_{\text{табл}}$  (табл. 3), выбранными из таблицы 3 в зависимости от числа степеней свободы для знаменателя ( $S_2^2$ ) и числителя ( $S_4^2$ ).

Таблица 3

Значения  $F_{\text{табл}}$  в зависимости от числа степеней свободы  
числителя и знаменателя дисперсионного отношения

		1	2	3	4	5	6	8	9
Число степеней свободы знаменателя	1	161	200	216	225	230	234	239	242
	2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,39
	3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,87
	4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96
	5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74
	6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06
	7	5,99	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,63
	8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,34
	9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,13
	10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,97
	11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,86
	12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,76
	13	4,67	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92	2,77	2,67
	14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,60
	15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,55
	16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,59	2,49
	17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,55	2,45
	18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,41
	19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,48	2,38
	20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,35

Если величина дисперсионного отношения, например,  $S_4^2/S_2^2$  больше  $F_{\text{табл}}$ , это означает, что величина  $S_4^2$  значимо отличается от величины  $S_2^2$ , т. е. фактор  $T$  оказывает явное влияние на суммарную дисперсию.

Таким же образом оценивают значимость остальных дисперсионных отношений и, следовательно, вклад остальных факторов в величину  $G_{\Sigma}^2$ . Если все дисперсионные отношения больше соответствующих значений  $F_{\text{табл}}$ , то приступают к вычислению компонент генеральной дисперсии (табл. 3). Сначала по формуле  $S_3^2 = nG_A^2 + G_{\text{воспр}}^2$ , зная  $G_{\text{воспр}}^2$  и  $n$ , вычисляют диспер-

сию взаимодействия  $G_{AT}^2$ . Отличие дисперсии взаимодействия от нуля означает, что лишь одновременное изменение двух факторов  $A$  и  $T$  приводит к флуктуации величины растворимости. Затем находят  $G_A^2$  и  $G_T^2$  по формулам:

$$S_3^2 = tnG_A^2 + nG_{AT}^2 + G_{\text{воспр}}^2 ;$$

$$S_4^2 = anG_A^2 + nG_{AT}^2 + G_{\text{воспр}}^2 .$$

Если величины  $G_A^2$ ,  $G_T^2$  и  $G_{AT}^2$  сравнимы по величине с дисперсией воспроизводимости, то это значит, что соответствующий фактор оказывает влияние на значение растворимости, т. е. эксперимент нужно повторить еще раз до получения сходящихся результатов.

Значения растворимости следует считать определенными правильно только в том случае, если все компоненты генеральной дисперсии равны нулю, т. е. все дисперсионные отношения меньше  $F_{\text{табл}}$ . В этом последнем случае не проводят расчета  $G_A^2$ ,  $G_T^2$  и  $G_{AT}^2$ , а для характеристики точности определения растворимости пользуются  $G_{\Sigma}^2$ . Если одно из значений  $G^2$  отличается от нуля, то проводят объединение дисперсий, для которых дисперсионные отношения меньше  $F_{\text{табл}}$ . Процесс объединения дисперсий состоит в сложении соответствующих сумм квадратов (столбец 2 приложение 6), если  $S_n^2/S_m^2 < F_{\text{табл}}$  и делении на сумму степеней свободы (находятся из значений в столбце 3, табл. 3).

Например, пусть  $S_2^2/S_1^2 > F_{\text{табл}}$ , а  $S_4^2/S_2^2 < F_{\text{табл}}$  и  $S_3^2/S_2^2 < F_{\text{табл}}$ . Это означает, что  $G_T^2 = 0$  и  $G_A^2 = 0$ , а величины  $S_4^2$  и  $S_3^2$  служат лишь дополнительной характеристикой дисперсии взаимодействия  $(G_{AT}^2)^{\text{объед}}$  для чего суммируют значения сумм квадратов (столбец 2) для строк пп. 1, 2, 3 и делят найденное число на суммарное число степеней свободы (столбец 2, строки 1, 2, 3).

$$G_{AT}^2 = \frac{(S_2 - S_4) + (S_3 - S_4) + (S_1 + S_4 - S_3 - S_2)}{(t-1) + (a-1) + (t-1)(a-1)} .$$

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие факторы влияют на результаты определения растворимости?
2. Расскажите основные этапы определения растворимости бихромата калия.
3. Приведите основные этапы статистической обработки полученных результатов.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

### Вычисление ошибки определения растворимости бихромата калия на основе закона распространения ошибок

**Цель:** вычислить ошибку определения растворимости бихромата калия на основе закона распространения ошибок

### Экспериментальная часть

Чтобы рассчитать ошибку определения растворимости бихромата калия необходимо воспользоваться экспериментальными данными, полученными в лабораторной работе № 10.

Случайная ошибка определения некоторой величины чаще всего складывается из нескольких частных ошибок измерения. Например, при определении величины растворимости бихромата калия в воде, результат зависит от ошибок взвешивания сухого остатка бихромата в чашечке и от ошибки взвешивания раствора. Найти суммарную ошибку определения растворимости бихромата можно на основе закона распространения ошибок.

Пусть определяемая величина  $y$  связана с некоторыми измеряемыми величинами  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  формулой

$$y = \varphi(x_1, x_2, x_3 \dots x_n).$$

Тогда общую ошибку определения величины  $y$   $G_y$  приближенно можно выразить следующим образом:

$$\sigma_y^2 = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \right)^2 \sigma_{x_1}^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} \right)^2 \sigma_{x_2}^2 + \dots + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_n} \right)^2 \sigma_{x_n}^2$$

Суммарная ошибка  $\sigma_y^2$ , вычисленная по вышеприведенному уравнению больше, чем каждое из слагаемых суммы.

Пример расчета ошибки определения навески вещества. При определении растворимости бихромата калия получены следующие результаты:

вес пустой чашки  $x_2 = 10,15$ ;

вес чашки с высушенным бихроматом  $x_1 = 12$ ;

вес сухого бихромата калия  $y = x_1 - x_2 = 1,85$  г.

Пусть показания весов снимаются с точностью  $\pm 0,05$  г. (ошибка весов).

Требуется определить абсолютную и относительную ошибки определения веса бихромата.

Находим абсолютную ошибку определения веса бихромата в соответствии с формулой:

$$\sigma_y = \pm \sqrt{\sigma_{x_1}^2 + \sigma_{x_2}^2} = \pm \sqrt{5^2 \cdot 10^{-4} + 5^2 \cdot 10^{-4}} = \pm 7 \cdot 10^{-2}.$$

Т.е. абсолютная ошибка веса  $K_2Cr_2O_7$  почти в 1,5 раза больше, чем ошибка весов.

Относительная ошибка определения веса бихромата калия составит:

$$\frac{\sigma_y}{y_1} = \frac{0,07}{1,85} = 0,038.$$

что в 7 раз выше, чем ошибка однократного взвешивания:

$$\frac{\sigma_x}{x_1} = \frac{0,05}{10} = 0,005.$$

Пример расчета вклада ошибки взвешивания в величину определения растворимости бихромата калия.

Пусть вес насыщенного раствора бихромата калия составил 15,00 г, а количество растворенного в нем бихромата калия составляет 1,85 г. Взвешивание велось на тех же весах, что и в примере выше, т.е. с точностью  $\pm 0,05$  г.

Определение растворимости бихромата калия по этим данным ведется в соответствии с формулой

$$P = \frac{m_{\text{н}} \cdot 100}{m_{\text{р}}},$$

где  $P$  – растворимость бихромата калия, %;  $m_{\text{н}}$  – масса бихромата калия, содержащегося в растворе с массой  $m_{\text{р}}$ .

Ошибку определения растворимости бихромата калия рассчитываем по формуле

$$\frac{\sigma_{\delta}}{D} = \pm \sqrt{\left(\frac{\sigma_{m_{\text{р}}}}{m_{\text{р}}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{m_{\text{н}}}}{m_{\text{н}}}\right)^2} \pm \sqrt{\left(\frac{0,07}{15}\right)^2 + \left(\frac{0,07}{1,85}\right)^2} = \pm 0,038 \approx 0,04.$$

Абсолютная ошибка определения растворимости бихромата калия составит при 23 °С:

$$\sigma_{\delta} = \pm 0,038 \cdot 12,3 = \pm 0,49 \approx \pm 0,5$$

Итак, растворимость бихромата калия в воде при 23 °С составляет  $12,3 \pm 0,5$ .

Рассчитайте ошибку определения навески вещества и вклада ошибки взвешивания в величину определения растворимости бихромата калия по своим экспериментальным данным.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Из каких ошибок складывается случайная ошибка определения растворимости бихромата калия?
2. Опишите этапы определения ошибки определения навески вещества.
3. Опишите этапы определения вклада ошибки взвешивания в величину определения растворимости?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12

### Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции. Метод наименьших квадратов

**Цель:** изучить влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

**Оборудование и реактивы:** стаканы, секундомер, серная кислота, тиосульфат натрия.

### Экспериментальная часть

В шесть стаканов наливают по 10 мл 2,5 % раствора серной кислоты, а в шесть других 5 % раствор тиосульфата натрия в пропорциях, указанных в таблице 1.

Таблица 1

Объемы растворов исходных веществ, используемые для приготовления растворов необходимой концентрации

Номер стакана	Объем 5 % раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мл	Объем воды, мл	Объем 2,5 % раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ , мл
1	10	30	10
2	15	25	10
3	20	20	10
4	25	15	10
5	30	10	10
6	40	-	10

Объемы растворов нужно отмерять возможно более точно. Растворы сливают попарно, доводят суммарный объем до 50 мл, добавляя соответствующее количество воды. Отмечают время сливания растворов. Спустя некоторый промежуток времени появляется муть. Отмечают время ее появления. Результаты записывают в таблицу 2.

Таблица 2

## Данные и результаты опыта

Номер опыта	Объем раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ , мл	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мл	Объем воды, мл	Общий объем, мл	Время, с

За ходом реакции следят, измеряя время появления осадка серы (помутнение раствора).

Каждое измерение выполняют дважды для определения ошибки воспроизводимости. Такая постановка опыта не только дает возможность установить общий закон зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, а именно констатировать возрастание скорости реакции с повышением концентрации реагентов, но и сделать выводы о порядке реакции.

Пример применения метода наименьших квадратов для доказательства линейной зависимости от  $1/c$ .

Пусть изменения времени помутнения раствора дали значения, перечисленные в Приложении 7. Из таблицы видно, что концентрация тиосерной кислоты прямопропорциональна объему  $V$  добавленного тиосульфата натрия.

Для доказательства существования линейной зависимости между  $t$  и  $1/v$  необходимо найти коэффициенты  $a$  и  $b$  условных уравнений:  $t = a + b \cdot (1/V)$  или  $t = a + b \cdot (1/c)$  или в обозначениях таблицы 3  $y = a + bx$ .

Для определения коэффициентов  $a$  и  $b$  уравнения  $t = a + b \cdot (1/v)$  проводят следующие промежуточные вычисления:

$$\sum_m x = 0,100 + 0,067 + \dots + 0,025 = 0,315$$

суммирование по столбцу 3.

$$\sum_m y = 36 + 25 + \dots + 9 = 115$$

суммирование по столбцу 2.

$$\sum_m x^2 = 0,010000 + 0,004489 + \dots + 0,000625 = 0,020303$$

суммирование по столбцу 5.



$$\sum_m xy = 3,600 + 1,675 + \dots + 0,225 = 7,400$$

суммирование по столбцу 6.

Затем подставляем найденные значения сумм в систему уравнений:

$$\begin{cases} ma + \left(\sum_m x\right)b = \sum_m y \\ \left(\sum_m x\right)a + \left(\sum_m x^2\right)b = \sum_m xy \end{cases}$$

При этом получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} 6a + 0,315b = 115 \\ 0,315a + 0,0203b = 7,400 \end{cases}$$

Решая систему уравнений, находим  $a = 0,37$  и  $b = 358$ , т. е.

$$t = 0,37 + 358 \cdot (1/v) \text{ или } y = 0,37 + 358x.$$

Находим ошибку определения величины  $y$  или  $t$  по формуле

$$\sigma_y = \pm \sqrt{\sum_m (\Delta t)^2 \cdot \frac{1}{m-1}},$$

т. е.

$$\sigma_y = \pm \sqrt{\frac{0,76}{5}} \approx \pm 0,4.$$

Строим график зависимости  $t$  от  $1/V$ , где сплошной линией изображаем зависимость  $t = a + b \cdot (1/V)$ , точками экспериментально полученные значения  $t$  и  $1/V$ , а пунктиром коридор ошибок ( $\sigma_y$ ). Наличие линейной зависимости между названными ве-

личинами свидетельствует о том, что исследуемая реакция протекает в соответствии с уравнением скорости первого порядка.

## **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Назовите основные этапы проведения эксперимента.
2. С какой целью каждое измерение выполняют дважды?
3. Как доказать с помощью метода наименьших квадратов линейную зависимость между временем и концентрацией?
4. На основании чего можно сделать вывод, что исследуемая реакция протекает в соответствии с уравнением скорости первого порядка?

## **УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ**

### **Основная литература**

1. Беляков, Г. И. Охрана труда и техника безопасности. – 3-е изд., пер. и доп. [электронный ресурс]. – Москва : Юрайт, 2018. – 404 с. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/ohrana-truda-i-tehnikabezopasnosti-413896>. – Загл. с экрана.
2. Беляков, Г. И. Пожарная безопасность.[электронный ресурс]. – Москва : Юрайт, 2018. – 143 с. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/pozharnaya-bezopasnost-428756>. – Загл. с экрана.
3. Беляков, Г. И. Электробезопасность [электронный ресурс]. – Москва : Юрайт, 2018. – 125 с. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/elektrobezopasnost-413894>. – Загл. с экрана.
4. Завертаная, Е. И. Управление качеством в области охраны труда и предупреждения профессиональных заболеваний [электронный ресурс]. – Москва : Юрайт, 2018. – 307 с. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/upravlenie-kachestvom-v-oblasti-ohrany-truda-i-preduprezhdeniyaprofessionalnyh-zabolevaniy-415181>. – Загл. с экрана.
5. Гайдуклова, Б. М. Техника и технология лабораторных работ. – Санкт-Петербург : Лань, 2018. – 128 с. – Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/103900>. – Загл. с экрана.
6. Маслова, В. М. Управление персоналом. – 3-е изд., пер. и доп. [электронный ресурс]. – Москва : Юрайт, 2018. – 506 с. – Режим

доступа: <https://biblio-online.ru/book/upravlenie-personalom-426463>.  
– Загл. с экрана.

7. Кошечкина, И. П. Метрология, стандартизация, сертификация. – Москва : НИЦ ИНФРА-М, 2019. – 416 с. – Режим доступа: <http://znanium.com/go.php?id=984035>. – Загл. с экрана.

### **Дополнительная литература**

1. Родионова, О. М. Медико-биологические основы безопасности. охрана труда [электронный ресурс]. – Москва : Юрайт, 2018. – 441 с. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/medikobiologicheskie-osnovy-bezopasnosti-ohrana-truda-414669>. – Загл. с экрана.

2. Родионова, О. М. Охрана труда [электронный ресурс]. – Москва : Юрайт, 2018. – 113 с. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/ohrana-truda-428143>. – Загл. с экрана.

### **Интернет-ресурсы**

1. Единая коллекция Цифровых образовательных ресурсов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://school-collection.edu.ru/>, свободный. – Загл. с экрана.

2. Единое окно доступа к информационным ресурсам [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://window.edu.ru/>, свободный. – Загл. с экрана.

3. Федеральный центр информационно-образовательных ресурсов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://fcior.edu.ru/>, свободный. – Загл. с экрана.

4. Химическая информационная сеть «Наука. Образование. Технологии» химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/>, свободный. – Загл. с экрана.

5. XuMuK.ru – сайт о химии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/>, свободный. – Загл. с экрана.

# Приложение 1

Значения  $r_{\max(\min)}$  для различных уровней значимости

Число степеней свободы	Уровень значимости $\alpha$			
	0,10	0,05	0,025	0,01
1	1,406	1,412	1,414	1,414
2	1,645	1,689	1,710	1,723
3	1,791	1,869	1,917	1,955
4	1,894	1,996	2,067	2,130
5	1,974	2,093	2,182	2,265
6	2,041	2,172	2,273	2,374
7	2,097	2,238	2,349	2,464
8	2,146	2,294	2,414	2,540
9	2,190	2,343	2,470	2,606
10	2,229	2,387	2,519	2,663
11	2,264	2,426	2,563	2,713
12	2,297	2,461	2,602	2,759
13	2,327	2,494	2,638	2,800
14	2,354	2,523	2,670	2,837
15	2,380	2,551	2,701	2,871
16	2,404	2,577	2,728	2,903
17	2,426	2,601	2,754	2,932
18	2,447	2,623	2,779	2,959
19	2,467	2,644	2,801	2,984
20	2,486	2,664	2,823	3,008
21	2,504	2,683	2,843	3,030
22	2,521	2,701	2,862	3,051
23	2,537	2,718	2,880	3,071
24	2,553	2,734	2,897	3,089
25	2,568	2,749	2,913	3,107
26	2,582	2,764	2,929	3,124
27	2,596	2,778	2,944	3,140
28	2,609	2,792	2,958	3,156
29	2,622	2,805	2,972	3,171
30	2,634	2,818	2,985	3,185

## Приложение 2

### Значения $t$ для различных уровней значимости (двухсторонний критерий)

Число степеней свободы	Уровень значимости $\alpha$			
	0,10	0,05	0,01	0,001
1	1,397	1,409	1,414	1,414
2	1,559	1,645	1,715	1,730
3	1,611	1,757	1,918	1,982
4	1,631	1,814	2,051	2,178
5	1,640	1,848	2,141	2,329
6	1,644	1,870	2,208	2,447
7	1,647	1,885	2,256	2,540
8	1,648	1,895	2,294	2,616
9	1,649	1,903	2,324	2,678
10	1,649	1,910	2,348	2,730
11	1,649	1,916	2,368	2,774
12	1,649	1,920	2,385	2,812
13	1,649	1,923	2,399	2,845
14	1,649	1,926	2,412	2,874
15	1,649	1,928	2,423	2,899
16	1,649	1,931	2,432	2,921
17	1,649	1,933	2,440	2,941
18	1,649	1,935	2,447	2,959
19	1,649	1,936	2,454	2,975
20	1,649	1,937	2,460	2,990
21	1,649	1,938	2,465	3,003
22	1,648	1,940	2,470	3,015
23	1,648	1,941	2,475	3,026
24	1,648	1,941	2,479	3,037
25	1,648	1,942	2,483	3,047
26	1,648	1,943	2,487	3,056
27	1,648	1,943	2,490	3,064
28	1,648	1,944	2,492	3,071
29	1,648	1,945	2,495	3,078
30	1,648	1,945	2,498	3,085

## Значения критерия Граббса

Объем выборки $n$	Проверка на один наибольший или один наименьший выброс при уровне значимости $\alpha$		Проверка на два наибольших или два наименьших выброса при уровне значимости $\alpha$	
	0,01	0,05	0,01	0,05
3	1,155	1,155	-	-
4	1,496	1,481	0,0000	0,0002
5	1,764	1,715	0,0018	0,0090
6	1,973	1,887	0,0116	0,0349
7	2,139	2,020	0,0308	0,0708
8	2,274	2,126	0,09563	0,1101
9	2,387	2,215	0,0851	0,1492
10	2,482	2,290	0,1150	0,1864
11	2,564	2,355	0,1448	0,2213
12	2,636	2,412	0,1738	0,2537
13	2,699	2,462	0,2016	0,2836
14	2,755	2,507	0,2280	0,3112
15	2,806	2,549	0,2530	0,3367
16	2,852	2,585	0,2767	0,3603
17	2,894	2,620	0,2990	0,3822
18	2,932	2,651	0,3200	0,4025
19	2,968	2,681	0,3398	0,4214
20	3,001	2,709	0,3585	0,4391
21	3,031	2,733	0,3761	0,4556
22	3,060	2,758	0,3927	0,4711
23	3,087	2,781	0,4085	0,4857
24	3,112	2,802	0,4234	0,4994
25	3,135	2,822	0,4376	0,5123
26	3,157	2,841	0,4510	0,5245
27	3,178	2,859	0,4638	0,5360
28	3,199	2,876	0,4759	0,5470
29	3,218	2,893	0,4875	0,5574
30	3,236	2,908	0,4985	0,5672

Значения  $F$  (односторонний критерий)  
для уровня значимости  $\alpha = 0,05$

$n - m - 1$	Число независимых факторов									
	1	2	3	4	5	6	8	12	24	$\infty$
1	161,45	199,50	215,72	224,57	230,17	233,97	238,89	243,91	249,04	254,32
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,41	19,45	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,74	8,64	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,91	5,77	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,68	4,53	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,00	3,84	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,57	3,41	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,28	3,12	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,07	2,90	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,91	2,74	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,79	2,61	2,40
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,69	2,50	2,30
13	4,67	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92	2,77	2,60	2,42	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,53	2,35	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,48	2,29	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,59	2,42	2,24	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,55	2,38	2,19	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,34	2,15	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,48	2,31	2,11	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,28	2,08	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,42	2,25	2,05	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,40	2,23	2,03	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,38	2,20	2,00	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,36	2,18	1,98	1,73
25	4,24	3,38	2,99	2,76	2,60	2,49	2,34	2,16	1,96	1,71
26	4,22	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,32	2,15	1,95	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,30	2,13	1,93	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,44	2,29	2,12	1,91	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,54	2,43	2,28	2,10	1,90	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,27	2,09	1,89	1,62
35	4,12	3,26	2,87	2,64	2,48	2,37	2,22	2,04	1,83	1,57
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,18	2,00	1,79	1,51
45	4,06	3,21	2,81	2,58	2,42	2,31	2,15	1,97	1,76	1,48
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,13	1,95	1,74	1,44
60	4,00	3,15	2,76	2,52	2,37	2,25	2,10	1,92	1,70	1,39
70	3,98	3,13	2,74	2,50	2,35	2,23	2,07	1,89	1,67	1,35
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,06	1,88	1,65	1,31
90	3,95	3,10	2,71	2,47	2,32	2,20	2,04	1,86	1,64	1,28
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,30	2,19	2,03	1,85	1,63	1,26
125	3,92	3,07	2,68	2,44	2,29	2,17	2,01	1,83	1,60	1,21
150	3,90	3,06	2,66	2,43	2,27	2,16	2,00	1,82	1,59	1,18
200	3,89	3,04	2,65	2,42	2,26	2,14	1,98	1,80	1,57	1,14
$\infty$	3,84	2,99	2,60	2,37	2,21	2,09	1,94	1,75	1,52	1,00

Значения  $t$  для различных уровней значимости

Число степеней свободы $n$	Уровень значимости $\alpha$ для двухстороннего критерия			
	0,10	0,05	0,02	0,01
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,30	6,96	9,92
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,02	2,57	3,36	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,80	2,20	2,72	3,11
12	1,78	2,18	2,68	3,05
13	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,76	2,14	2,62	2,98
15	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,72	2,09	2,53	2,85
21	1,72	2,08	2,52	2,83
22	1,72	2,07	2,51	2,82
23	1,71	2,07	2,50	2,81
24	1,71	2,06	2,49	2,80
25	1,71	2,06	2,49	2,79
26	1,71	2,06	2,48	2,78
27	1,71	2,05	2,47	2,77
28	1,70	2,05	2,47	2,76
29	1,70	2,04	2,46	2,75
30	1,70	2,04	2,46	2,70



Приложение 6

Результаты проведения двухфакторного дисперсионного анализа  
при двусторонней классификации опыта

Рассеяние	Сумма квадратов	Число степеней свободы	Дисперсии	Дисперсионные отношения	Компоненты генеральной дисперсии
Между определениями в разные промежутки времени (фактор $T$ )	$S_2 - S_4$	$t - 1$	$S_4^2 = \frac{S_2 - S_4}{t - 1}$	$S_4^2 / S_2^2$	$S_4^2 = anG_A^2 + nG_{AT}^2 + G_{\text{воспр}}^2$
Между данными разных исполнителей (фактор $A$ )	$S_3 - S_4$	$a - 1$	$S_3^2 = \frac{S_3 - S_4}{a - 1}$	$S_3^2 / S_2^2$	$S_3^2 = tnG_A^2 + nG_{AT}^2 + G_{\text{воспр}}^2$
Взаимодействие факторов $A \times T$	$S_1 + S_4 - S_3 - S_4$	$(t - 1)(a - 1)$	$S_2^2 = \frac{S_1 + S_4 - S_3 - S_2}{(t - 1)(a - 1)}$	$S_2^2 / S_1^2$	$S_2^2 = nG_{AT}^2 + G_{\text{воспр}}^2$
Воспроизводимость	$S_5 - S_1$	$t \cdot a \cdot (n - 1)$	$S_1^2 = \frac{S_5 - S_1}{a \cdot t \cdot (n - 1)} = G_{\text{воспр}}^2$		$G_{\text{воспр}}^2$
Сумма	$S_5 - S_4$	$a \cdot t \cdot n - 1$	$S_0^2 = \frac{S_5 - S_4}{a \cdot t \cdot n - 1} = G_{\Sigma}^2$		$G_{\Sigma}^2$

Зависимость времени помутнения раствора от концентрации  
(пропорциональной числу миллилитров добавленного раствора)

№	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3},$ мл	$x = 1/V$	Время до появления серы, $t = y$	$x^2$	$xy$	$t_{\text{выч}}$	$\Delta t$	$(\Delta t)^2$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	10	0,100	36	0,010000	3,600	36,2	0,2	0,04
2	15	0,067	25	0,004489	1,675	24,4	0,6	0,36
3	20	0,050	18	0,002500	0,900	18,3	0,3	0,09
4	25	0,040	15	0,001600	0,600	14,7	0,3	0,09
5	30	0,033	12	0,001089	0,400	12,3	0,3	0,09
6	40	0,025	9	0,000625	0,225	9,3	0,3	0,09
$m$ $= 6$		$\sum_m x = 0,315$	$\sum_m y = 115$	$\sum_m x^2 = 0,020303$	$\sum_m xy = 7,4$			$\sum_m (\Delta t)^2 = 0,76$