

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. ВАСИЛЯ СТЕФАНІКА  
ІНСТИТУТ ПРИРОДНИЧИХ НАУК  
КАФЕДРА НЕОРГАНІЧНОЇ ТА ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

Затверджено

на засіданні кафедри неорганічної  
та фізичної хімії

протокол № 8 від 11 квітня 2012 р.

## **Методичні вказівки та інструкція**

### **до виконання лабораторної роботи №2**

з курсу “Аналітична хімія навколишнього середовища”

## **Визначення карбонатної твердості води та наявності різних форм карбонатної кислоти**

Методична розробка  
асист. Базюк Л.В.

м. Івано–Франківськ  
2012

**Тема:** Визначення карбонатної твердості води та наявності різних форм карбонатної кислоти.

**Мета:** визначити тимчасову усувну та неусувну карбонатну твердість води. Ознайомитись з методикою визначення карбонатної кислоти та її форм у воді

**Знати:**

- суть кислотно-основного титрування;
- особливості фіксування точки еквівалентності в методі нейтралізації;
- суть визначення карбонатної твердості та карбонатної кислоти.

**Вміти:**

- визначати тимчасову усувну та неусувну карбонатну твердість води;
- визначати карбонатну кислоту та її форми у воді.

### **САМОСТІЙНА РОБОТА НА ЗАНЯТТІ**

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Виконання лабораторної роботи.
3. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
4. Обговорення висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2

Визначення карбонатної твердості води та наявності різних форм карбонатної кислоти.

### Теоретична частина

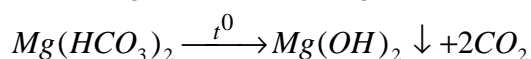
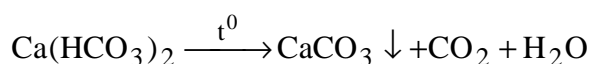
Карбонатна твердість природної води зумовлена наявністю у воді гідрокарбонатів кальцію і магнію, які зумовлюють також лужність води.

Різниця між лужністю загальною ( $L_3$ ) і вільною ( $L_B$ ) дорівнює вмісту гідрогенкарбонат-йону. Цю величину, виражену в ммоль-екв/дм<sup>3</sup>, називають *карбонатною* або *тимчасовою твердістю води* ( $T_K$ ).

при  $pH > 9$   $T_K = L_3 - L_B$  (ммоль-екв/дм<sup>3</sup>)

при  $pH < 9$   $T_K = L_3$  (ммоль-екв/дм<sup>3</sup>)

Карбонатна твердість називається тимчасовою тому, що вона майже повністю може бути усунена кип'ятінням:



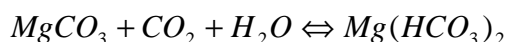
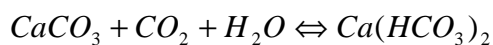
Тимчасову твердість поділяють на усувну і неусувну.

### Карбонатна кислота та її форми вмісту у воді

Карбонатна кислота у воді може бути присутня у трьох формах: **вільної** ( $CO_2$ ), **напів'язаної** ( $HCO_3^-$ ) та **зв'язаної** ( $CO_3^{2-}$ ).

**Карбон (IV) оксид**  $CO_2$ , під час розчинення у воді, частково вступає з нею у взаємодію з утворенням карбонатної кислоти. Окремо визначити вміст карбон(IV)оксид і карбонатної кислоти у воді важко, тому сумарну концентрацію цих компонентів приймають за концентрацію **вільної** карбонатної кислоти. Так як тільки близько 1% розчиненого карбон(IV)оксиду утворює карбонатну кислоту, розрахунок вмісту вільної карбонатної кислоти ведеться на  $CO_2$ . Концентрація вільної карбонатної кислоти в поверхневих водах може досягати 10 – 30 мг/л.

**Напівзв'язаною** формою карбонатної кислоти у воді є **гідрогенкарбонат-йони**  $HCO_3^-$ , які утворюються в процесі дисоціації карбонатної кислоти за першим ступенем:  $H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-$ , а також у результаті розчинення карбонатних порід під дією карбонатної кислоти:



Гідрогенкарбонат-йони – найпоширеніша форма карбонатної кислоти в природних водах (до 300 мг/л). Вони зумовлюють лужність і карбонатну твердість води.

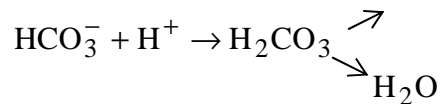
При дисоціації карбонатної кислоти за другим ступенем утворюються карбонат-йони:  $HCO_3^- \Leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$  (**зв'язана форма** карбонатної кислоти). Вони містяться тільки в лужних водах (при  $pH > 9$ ) у присутності іонів  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$ . Вміст  $CO_3^{2-}$  у природних водах невеликий внаслідок малої розчинності кальцій карбонату.

Визначення вмісту вільного  $CO_2$  проводять титруванням проби води 0,1N розчином лугу NaOH у присутності фенолфталеїну. При цьому  $CO_2$  переходить в гідрогенкарбонат-йон:



Гідрогенкарбонат-йони ( $HCO_3^-$ ) титруються 0,1N розчином HCl у присутності метилового оранжевого. При цьому має місце перебіг реакції:





У кінці титрування реакція, як можна бачити з рівняння, повинна бути слабокислою, тому за індикатор беруть метиловий оранжевий.

### *Експериментальна частина*

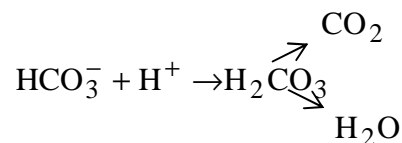
#### **Обладнання та реактиви:**

1. Колби для титрування місткістю 250 см<sup>3</sup>.
2. Піпетки місткістю 100 см<sup>3</sup>.
3. Бюретки місткістю 25 см<sup>3</sup>.
4. Робочий розчин; 0,1Н НСІ.
5. 0,1Н розчин NaOH; 0,1Н розчин НСІ.
6. Індикатори: фенолфталеїн та метиловий оранж (метиловий оранжевий).

### *Методичні вказівки*

#### **1. Хід визначення карбонатної твердості води при рН < 9**

У конічну колбу місткістю 250 см<sup>3</sup> піпеткою вмістити 100 см<sup>3</sup> досліджуваної води. Додати 2-3 краплини метилового оранжевого. Титрувати пробу води 0,1 Н робочим розчином НСІ до переходу забарвлення від жовтого до жовтогарячого (V<sub>1</sub>). При цьому має місце реакція:



Титрування повторити кілька разів, вибрати три результати, що збігаються, і визначити середній об'єм 0,1 Н розчину НСІ. Карбонатну твердість (Т<sub>к</sub>) розраховують за формулою:

$$T_k = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{1\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{ммоль-екв/дм}^3 \quad (1)$$

- де C<sub>НСІ</sub> - нормальна концентрація робочого розчину НСІ, моль/дм<sup>3</sup>;  
V<sub>1 НСІ</sub> - об'єм робочого розчину хлоридної кислоти, см<sup>3</sup>;  
V<sub>Н<sub>2</sub>О</sub> - об'єм взятої для аналізу води, см<sup>3</sup>.

#### **2. Хід визначення карбонатної твердості води при рН > 9**

а) до 100 см<sup>3</sup> проби води додають 2-3 краплини розчину фенолфталеїну і титрують 0,1 Н розчином НСІ до знебарвлення (V<sub>1</sub>);

б) до 100 см<sup>3</sup> проби води додають 2 – 3 краплини метилового оранжевого і титрують 0,1 Н розчином НСІ від жовтого до жовтогарячого кольору (V<sub>2</sub>)

Твердість карбонатну (Т<sub>к</sub>) обчислюють за формулою:

$$T_k = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{ммоль-екв/дм}^3,$$

- де V<sub>2</sub> – об'єм 0,1 Н розчину НСІ, який пішов на титрування у присутності метилового оранжевого, см<sup>3</sup>;  
V<sub>1</sub> – об'єм 0,1 Н розчину НСІ, який пішов на титрування у присутності фенолфталеїну, см<sup>3</sup>;  
C<sub>НСІ</sub> – нормальна концентрація розчину НСІ, моль/дм<sup>3</sup>;

$V_{H_2O}$  – об'єм проби води, взятий для аналізу, см<sup>3</sup>.

### 3. Визначення усувної та неусувної твердості води

Визначення неусувної карбонатної твердості ( $T_H$ ) проводять, як описано у досліді 1, після кип'ятіння досліджуваної води протягом 30 хвилин. Обчислення  $T_H$  ведуть за формулою (1).

Усувна карбонатна твердість води ( $T_Y$ ) розраховується як  
 $T_Y = T_K - T_H$ , (ммоль-екв/дм<sup>3</sup>).

### 4. Визначення вільної карбонатної кислоти $CO_2$

Піпеткою відміряти 100 см<sup>3</sup> досліджуваної води, додати 2-3 краплини фенолфталеїну і титрувати 0,1N розчином NaOH (розчин лугу додавати краплинами). При цьому кожен раз закривати колбу гумовою пробкою і перемішувати вміст колби плавним похитуванням до появи слабкого рожевого забарвлення розчину, яке не повинно зникати протягом 30 сек. У точці еквівалентності рН буферного розчину, що утворився, буде дорівнювати 8,37.

Під час титрування слід користуватися "свідком". Занотувати результати титрування і виконати розрахунок вмісту вільної вуглекислоти за формулою:

$$C_{CO_2} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot Me \cdot 1000}{V_{H_2O}} \quad \text{мг/дм}^3,$$

де  $C_{NaOH}$  - нормальна концентрація розчину лугу, моль/дм<sup>3</sup>;  
 $V_{NaOH}$  - об'єм розчину лугу, см<sup>3</sup>;  
 $Me$  - молярна маса еквіваленту  $CO_2$ , що дорівнює 44 г/моль;  
 $V_{H_2O}$  - об'єм проби води, взятої для аналізу, см<sup>3</sup>.

### 5. Визначення вмісту гідрогенкарбонат-йонів (напівзв'язаної карбонатної кислоти) при $4 < pH < 9$

В конічну колбу піпеткою відміряти 100 см<sup>3</sup> досліджуваної води, додати 2-3 краплини метилового оранжевого і титрувати 0,1 N розчином HCl від жовтого до жовтогарячого забарвлення індикатора (pH=4)

Розрахунок вмісту  $HCO_3^-$  проводять за формулою:

$$C_{HCO_3^-} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot Me \cdot 1000}{V_{H_2O}} \quad \text{мг/дм}^3,$$

де  $C_{HCl}$  – нормальна концентрація розчину HCl, моль/дм<sup>3</sup>;  
 $V_{HCl}$  – об'єм розчину HCl, що пішов на титрування, см<sup>3</sup>;  
 $Me$  – молярна маса еквіваленту  $HCO_3^-$ , що дорівнює 61 г/моль;  
 $V_{H_2O}$  – об'єм проби досліджуваної води, взятої для аналізу, см<sup>3</sup>.

### 6. Розрахунок агресивної карбонатної кислоти

Визначення агресивної карбонатної кислоти виконують, користуючись даними додатку 2. Введемо позначення: нехай  $S$  – це сума вільної і напівзв'язаної карбонатної кислоти ( $C_{CO_2} + C_{HCO_3^-}$ ), мг/дм<sup>3</sup>;  $q$  – сума напівзв'язаної і агресивної карбонатної кислоти, мг/дм<sup>3</sup>.

Складемо знайдені кількості вільної і напівзв'язаної карбонатної кислоти (останню знаходять множенням ммоль/л  $HCO_3^-$  на 22). Отриману суму знаходять в графі "S", а в графі "q" – суму напівзв'язаної та агресивної карбонатної кислоти. Кількість агресивної

карбонатної кислоти знаходять, відніманням вмісту напівзв'язаної кислоти від числа у графі "q".

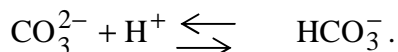
**Приклад.** Вміст йону  $\text{HCO}_3^- = 4,55$  ммоль/дм<sup>3</sup> і вільної карбонатної кислоти  $\text{CO}_2 = 60$  мг/дм<sup>3</sup>, тоді вміст напівзв'язаної карбонатної кислоти буде  $4,55 \times 22 = 100$  мг/дм<sup>3</sup>, сума вільної та напівзв'язаної карбонатної кислоти буде  $100 + 60 = 160$  мг/дм<sup>3</sup>. Знаходимо число 160 в графі "S" і відповідно йому число в графі "q" – 118,1. Цифра 118,1 є сумою напівзв'язаної та агресивної карбонатної кислоти.

Віднімаючи вміст напівзв'язаної вуглекислоти від суми напівзв'язаної та агресивної карбонатної кислоти, знаходимо кількість агресивної карбонатної кислоти:  
 $\text{CO}_2 = 118,1 - 100 = 18,1$  (мг/дм<sup>3</sup>).

## 7. Визначення карбонат-йонів $\text{CO}_3^{2-}$ та гідрогенкарбонат-йонів $\text{HCO}_3^-$ у воді при спільній їх присутності (рН > 9)

### 7.1. Визначення вмісту йонів $\text{CO}_3^{2-}$

У конічну колбу місткістю 250 см<sup>3</sup> відміряти циліндром 100 см<sup>3</sup> досліджуваної води, додати 2-3 краплини фенолфталеїну і титрувати 0,1 Н розчином НСІ до зникнення рожевого забарвлення ( $V_1$ ) При цьому перебігає реакція:



Розрахунок вмісту карбонатів виконують за формулою:

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot Me \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{мг/дм}^3,$$

де  $C_{\text{HCl}}$  – нормальна концентрація розчину НСІ, моль/дм<sup>3</sup>;

$V_{\text{HCl}}$  – об'єм 0,1Н розчину НСІ, що пішов на титрування у присутності фенолфталеїну, см<sup>3</sup>;

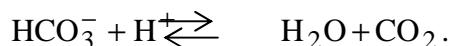
$Me$  – молярна маса еквіваленту  $\text{CO}_3^{2-}$ , яка дорівнює 60 г/моль;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$  – об'єм проби води, взятої для аналізу, см<sup>3</sup>.

Розчин не виливають, а діють так, як описано нижче.

### 7.2. Визначення вмісту йонів $\text{HCO}_3^-$

До відтитрованої з фенолфталеїном проби води (див. 7.1) додати 2-3 краплини метилового оранжевого і титрувати 0,1 Н розчином НСІ до появи жовтогогарячого забарвлення. При цьому гідрогенкарбонат-йони (і наявні раніше, і ті, що утворилися при титруванні  $\text{CO}_3^{2-}$ - йонів), перетворюються у вільну карбонатну кислоту



Розрахунок вмісту гідрогенкарбонатів виконують за формулою:

$$C_{\text{HCO}_3^-} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot Me \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{мг/дм}^3,$$

де  $V_2$  – об'єм НСІ, що пішов на титрування з метиловим оранжевим, см<sup>3</sup>;

$V_1$  – об'єм НСІ, що пішов на титрування проби води з фенолфталеїном, см<sup>3</sup>;

$C_{\text{HCl}}$  – нормальна концентрація кислоти, моль/дм<sup>3</sup>;

$Me$  – молярна маса еквіваленту  $\text{HCO}_3^-$ , що дорівнює 61 г/моль;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$  – об'єм проби води, взятої для аналізу, см<sup>3</sup>.

**Примітка.** Визначення вмісту йонів  $\text{HCO}_3^-$  можна здійснити і в інший спосіб – окремим титруванням однієї проби води в присутності фенолфталеїну ( $V_1$ ), а другої проби води – в присутності метилового оранжевого ( $V_3$ ).

Тоді, розрахунок вмісту гідрогенкарбонатів виконують за формулою:

$$C_{\text{HCO}_3^-} = \frac{(V_3 - 2V_1) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot Me \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

### КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що таке карбонатна твердість води, в яких одиницях вона вимірюється?
2. Наявністю яких сполук у воді зумовлена карбонатна твердість води?
3. Якими способами можна усунути карбонатну твердість води?
4. Як визначають карбонатну твердість? Дати обґрунтування вибору індикатора при визначенні карбонатної твердості.
5. Скласти рівняння реакції:
  - а) розклад гідрогенкарбонатів кальцію і магнію;
  - б) гідроліз гідрогенкарбонатів кальцію і магнію;
  - в) взаємодія гідрогенкарбонату кальцію з хлоридною кислотою та кальцій гідроксидом.
5. Твердість води, що містить кальцій гідрогенкарбонат, дорівнює 3 ммоль екв/л. Скільки грамів кальцій гідрогенкарбонату міститься в 1 м<sup>3</sup> цієї води?
6. На титрування 100 мл води в присутності метилоранжу витрачено 5 мл 0,1Н розчину НСІ. Після кип'ятіння цієї води протягом години на титрування 100 мл води витрачено 1,5 мл 0,1Н розчину НСІ. Визначити усуну та неусуну карбонатну твердість води.
7. Що називають вільною, напівзв'язаною та зв'язаною карбонатною кислотою?
8. Що таке рівноважна карбонатна кислота, як змінюється її наявність при підвищенні карбонатної твердості води і зростанні концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ?
9. Яка вуглекислота називається агресивною? Поясніть дію агресивної вуглекислоти на бетон і корозію металічних труб.
10. Методика визначення вільної вуглекислоти, карбонат-та-гідрокарбонат-іонів.
11. Обчислення агресивної  $\text{CO}_2$  за даними аналізу.
12. Визначити у воді концентрацію  $\text{HCO}_3^-$  – йону, коли відомо, що рН = 9, концентрація  $\text{CO}_3^{2-}$  – йону = 6 моль/дм<sup>3</sup>. Константа дисоціації карбонатної кислоти за другим ступенем  $K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11}$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ .

### ЛІТЕРАТУРА

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т.1,2,3. - М.: Химия, 1976.
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ. - М.: Химия, 1972.
3. Коростелев П.П. Лабораторная техника химического анализа. - М.:Химия, 1981.
4. Аналітична хімія / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська, В.В. Огурцов. - К.: Здоров'я, 2003. - 296с.
5. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. - М.: Протектор, 2000.

ГОСТ 2874-82. Вода питна. Гігієнічні вимоги і контроль за якістю

Головними вимогами до якості воді є:

- 1) безпечність у бактеріологічному відношенні;
- 2) нешкідливість хімічного складу;
- 3) сприятливі органолептичні властивості;
- 4) радіаційна безпечність.

**1. Органолептичні показники (фізичні показники)**

Показники	Норма, не більше
Запах за 20 <sup>0</sup> С і під час нагрівання до 60 <sup>0</sup> С, бал	2
Смак і присмак за 20 <sup>0</sup> С, бал	2
Каламутність, мг/дм <sup>3</sup>	1,5
Кольоровість, град.	20

**2. Показники, які впливають на органолептичні властивості води (хімічні показники)**

Показники	Норма, не більше
Сухий залишок	1000
Сульфати (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	500
Хлориди (Cl <sup>-</sup> )	350
Залізо (Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> )	0,3
Манган (Mn <sup>2+</sup> )	0,1
Мідь (Cu <sup>2+</sup> )	1,0
Цинк (Zn <sup>2+</sup> )	5,0
Поліфосфати (PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	3,5
Твердість загальна, ммоль-екв/дм <sup>3</sup>	7
Водневий показник рН	6,5 – 8,5

**3. Показники фізіологічної повноцінності мінерального складу води**

Показники	Норма, не більше
Мінералізація загальна (сухий залишок), мг/дм <sup>3</sup>	100-1000
Твердість загальна, ммоль-екв/дм <sup>3</sup>	1,5-7
Лужність загальна, ммоль-екв/дм <sup>3</sup>	0,5-6,5
Магній (Mg <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	10-80
Флуор (F <sup>-</sup> ) мг/дм <sup>3</sup>	0,7-1,5

**4. Токсикологічні показники**

Показники	Норма, мг/дм <sup>3</sup> , не більше
Алюміній залишковий (Al <sup>3+</sup> )	
Берилій	0,0002
Молібден (Mo <sup>2+</sup> )	0,25
Арсен (As <sup>3+</sup> , As <sup>5+</sup> )	0,05
Поліакриламід	2,0
Рлюмбум (Pb <sup>2+</sup> )	0,03
Купрум (Cu <sup>2+</sup> )	1,0
Селен (Se <sup>6+</sup> )	0,001
Стронцій (Sr <sup>2+</sup> )	7,0
Флуор (F <sup>-</sup> ) для кліматичних районів	
I та II	1,5



III	1,2
IV	0,7
Нітрати (у перерахунку на NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	45

#### 5. Вміст залишкового хлору та озону у воді

Вид реагенту	Залишкова концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	Тривалість контакту реагенту з водою, хв., не менше
Хлор вільний після РЧВ*	0,3 – 0,5	30
Хлор зв'язаний після РЧВ	0,8 – 1,2	60
Озон після камери змішування	0,1 – 0,3	12

\*РЧВ – резервуар чистої води..

#### 6. Мікробіологічні показники

Показники	Норма, шт., не більше
Число мікроорганізмів в 1 см <sup>3</sup>	100
Число бактерій групи кишкової палички в 1 дм <sup>3</sup> води (колі-індекс)	3

Обчислення агресивної CO<sub>2</sub>

S	q	S	q	S	q	S	q	S	q
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	45	43,0	89	77,3	133	104,3	177	126,2
2	2	46	43,9	90	78,0	134,8	104,8	178	126,6
3	3	47	44,7	91	78,7	135	105,4	179	127,0
4	4	48	45,6	92	79,3	136	105,9	180	127,5
5	5	49	46,5	93	80,0	137	106,5	181	127,9
6	6	50	47,3	94	80,8	138	106,9	182	128,4
7	7	51	47,8	95	81,4	139	107,5	183	128,6
8	8	52	48,4	96	82,1	140	108,1	184	129,2
9	9	53	49,0	97	82,7	141	108,6	185	129,7
10	10	54	50,7	98	83,3	142	109,1	186	130,2
11	11	55	51,5	99	84,0	143	109,6	187	130,6
12	12	56	52,4	100	84,6	144	110,2	188	131,0
13	13	57	53,2	101	85,3	145	110,7	189	131,4
14	13,9	58	54,0	102	85,9	146	111,2	190	131,9
15	14,9	59	54,8	103	86,5	147	111,7	191	132,3
16	15,9	60	55,7	104	87,2	148	112,2	192	132,7
17	16,9	61	56,5	105	87,7	149	112,5	193	133,2
18	17,8	62	57,2	106	88,4	150	113,2	194	133,7
19	18,8	63	58,1	107	89,1	151	113,7	195	134,0
20	19,7	64	58,8	108	89,7	152	114,3	196	134,4
21	20,8	65	59,6	109	90,4	153	114,7	197	134,8
22	21,7	66	60,4	110	90,9	154	115,3	198	135,2
23	22,7	67	61,2	111	91,6	155	115,8	199	135,7
24	23,7	68	62,0	112	92,2	156	116,3	200	136,0
25	24,6	69	62,8	113	92,8	157	116,6	210	141,6
26	25,6	70	63,5	114	93,4	158	117,3	220	145,6
27	26,5	71	64,3	115	94,0	159	117,6	230	149,8
28	27,5	72	65,0	116	94,6	160	118,1	240	153,8
29	28,4	73	65,8	117	95,1	161	118,6	250	161,2
31	30,3	75	67,3	119	96,3	163	119,6	260	164,9
32	31,2	76	68,0	120	97,0	164	120,1	270	168,5
33	32,2	77	68,8	121	97,6	165	120,6	280	171,9
34	33,1	78	69,5	122	98,1	166	121,0	290	175,3
35	34,0	79	70,3	123	98,6	167	121,5	300	178,8
36	34,9	80	71,0	124	99,2	168	122,0	310	182,1
37	35,9	81	72,7	125	99,8	169	122,5	330	185,0
38	36,8	82	72,4	126	100,4	170	123,0	340	188,3
39	37,7	83	73,1	127	100,9	171	123,4	350	191,3
40	38,6	84	73,8	128	101,5	172	123,9	360	194,2
41	39,5	85	74,5	129	102,1	173	124,3	370	197,3
42	40,3	86	75,2	130	102,6	174	124,7	380	199,9
43	41,2	87	76,9	131	103,2	175	125,2	390	202,8
44	42,1	88	76,5	132	103,7	176	125,6	400	205,7