

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»



Методические указания

к практическим и лабораторным занятиям по дисциплине
«Контроль состояния окружающей среды на предприятиях отрасли»
для направления подготовки 18.03.01 Химическая технология
направленность (профиль) Технология химических производств

Невинномысск 2024

Методические указания составлены в соответствии с программой по дисциплине «Контроль состояния окружающей среды на предприятиях отрасли». В методических указаниях приводятся теоретическое обоснование практических работ, указаны методики их выполнения, требования к оформлению отчета, приведены вопросы для защиты работы и примеры выполнения работ.

В приложении приведены статистические таблицы, необходимые для обработки данных и варианты заданий для выполнения работ.

Настоящие указания разработаны для направления подготовки 18.03.01 Химическая технология

Методические указания рассмотрены на заседании кафедры ХТМиАХП и рекомендованы к внутривузовскому изданию.

Составил старший преподаватель

К.С.Сылко

Рецензент доцент Е.Н. Павленко

Введение

Дисциплина «Контроль состояния окружающей среды на предприятиях отрасли» относится к дисциплине базовой части. Она направлена на формирование общекультурных, профессиональных и общепрофессиональных компетенций обучающихся в процессе выполнения работ, определенных ФГОС ВО.

Методические указания составлены на современном научном уровне и рассчитаны на студентов, по направлению 18.03.01 Химическая технология.

Последовательность лабораторных работ соответствует логической структуре ее прохождения. Предлагаемые методические указания содержат материал, который рекомендуется использовать студентам при осуществлении лабораторных работ.

СОДЕРЖАНИЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1	4
Универсальный газоанализатор УГ-2	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2	12
Методы анализа, используемые для контроля состояния окружающей среды. Оценка качества определения соответствия погрешностей анализа нормативам	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3	20
Выполнение измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4	24
Выполнение измерений массовой концентрации общего содержания железа в сточных водах	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5	29
Правила отбора газовых проб. Определение диоксида азота в атмосферном воздухе	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6	33
Определение хлора в воздухе фотометрическим методом, при взаимодействии хлора в кислой среде с метиловым оранжевым	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7	37
Выполнение измерений массовой концентрации содержания алюминия в сточных водах	
ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ	40
ЛИТЕРАТУРА	41

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР УГ-2

Цель работы: Определить концентрацию вредных газов в воздухе лаборатории с помощью универсального газоанализатора.

Время выполнения 3 часа.

1.1 Назначение газоанализатора УГ-2

Универсальный переносной газоанализатор типа УГ-2 предназначен для определения в воздухе производственных помещений концентраций вредных газов (паров), указанных в таблице 1.

Условия эксплуатации:

- температура окружающего воздуха от 10⁰С до 30⁰С;
- относительная влажность воздуха не более 90%;
- атмосферное давление от 986 гПа до 1039 гПа (740-780 мм рт. ст.);
- наличие пыли не более 40 мг/м³.

1.2 Устройство и принцип работы

Принцип работы газоанализатора УГ-2 основан на изменении окраски соля индикаторного порошка в индикаторной трубке после просасывания через нее воздухозаборным устройством воздуха, содержащего определяемый газ (пар).

В закрытой части корпуса (1) воздухозаборного устройства рисунок 1 находится резиновый сиффон (2) с двумя фланцами и стакан с пружиной (3).

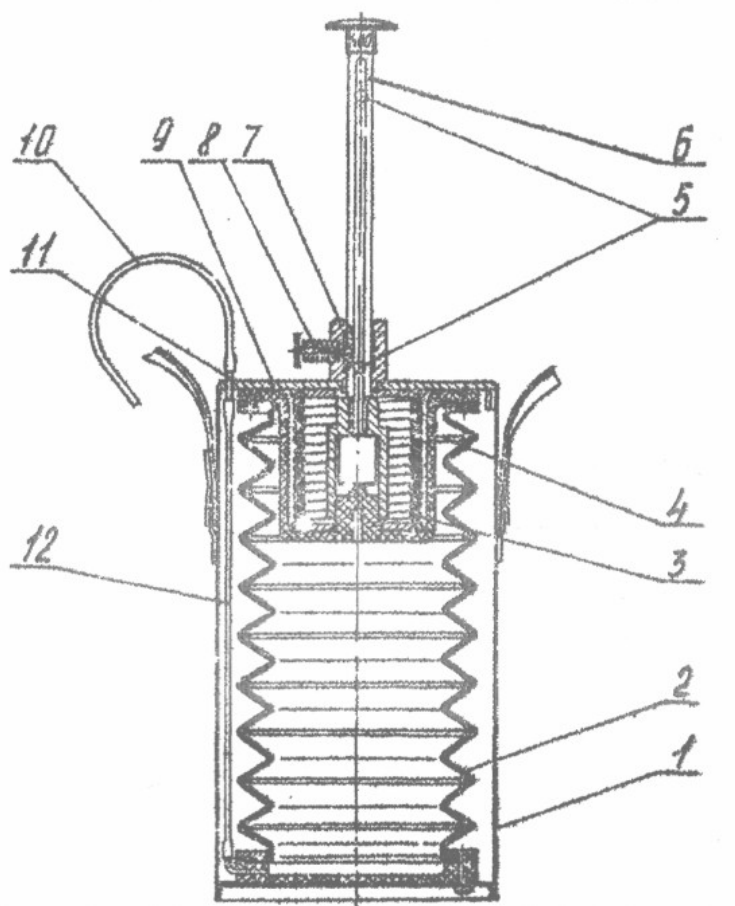
Во внутренних гофрах сиффона установлены распорные кольца (4) для придания сиффону жесткости и сохранения постоянства объема. На верхней плате (9) имеется неподвижная втулка (7) для направления штока (6) при сжатии сиффона. На штуцер (11) с внутренней стороны надета резиновая трубка (12), которая через нижний фланец соединяется с внутренней полостью сиффона.

К свободному кольцу трубки (10) при анализе присоединяется индикаторная трубка.

Исследуемый воздух через индикаторную трубку просасывается после предварительного сжатия сильфона штоком. На гранях (под головкой) штока обозначены объемы просасываемого при анализе воздуха.

На цилиндрической поверхности штока имеются четыре продольные канавки с двумя углублениями (5), служащими для фиксации двух положений штока фиксатором (8).

Расстояние между углублениями на канавках подобрано таким образом, чтобы при ходе штока от одного углубления до другого сильфон забирал заданный объем исследуемого воздуха.



1 – корпус; 2 – сильфон; 3 – пружина; 4 – кольцо распорное; 5 – канавка с двумя углублениями; 6 – шток; 7 – втулка; 8 – фиксатор; 9 – плата; 10 – трубка резиновая; 11 – штуцер; 12 – трубка резиновая

Рисунок 1 – Воздухозаборное устройство

Таблица 1

Определяемый газ (пар)	Просасы- ваемый объем, см ³	Верхнее значение шкалы, мг/м ³	Продолжи- тельность хода штока до защелкивания, с	Общее время просасы- вания воздуха, с
Аммиак	200	30	30 – 60	120
	100	100	4 – 10	40
Ацетон	300	2000	180 – 240	420
Ацетилен	300	1400	260 – 300	420
Бензин	300	1000	200 – 230	420
Бензол	300	200	230 – 280	420
Ксилол	300	500	100 – 132	240
Оксид углерода	200	120	180 – 240	420
Оксиды азота	300	50	220 – 300	420
Сернистый ангидрид	300	30	110 – 160	300
	100	120	15 – 45	60
Сероводород	300	30	140 – 200	300
	100	200	10 – 30	60
Толуол	300	500	200 – 230	420
Углеводороды нефти	300	1000	200 – 230	420
Хлор	300	15	270 – 330	420
Этиловый эфир	400	3000	405 – 435	600

Таблица 2 – Состав поглотительного порошка

Определяемый газ (пар)	Ампула с поглотительным порошком	
	Количество, шт.	Состав порошка
Аммиак	–	–
Оксиды азота	5	Силикагель, пропитанный раствором натрия углекислого и дифениламина
Бензол	10	Кальций хлористый, обезвоженный фракции (0,8-1,6) мм
Ксилол	10	Кальций хлористый, обезвоженный фракции (0,8-1,6) мм
Ацетон	10	Силикагель, пропитанный раствором натрия углекислого и метилового оранжевого индикатора

Таблица 3

Определяемый газ (пар)	Окраска индикаторного порошка	Газы (пары), улавливаемые фильтрующим патроном	Газы (пары), мешающие определению
Аммиак	Синяя	–	Кислот, щелочей и аминов
Ацетон	Желтая	Уксусной кислоты, уксусного ангидрида, соляной кислоты, сернистого ангидрида, в концентрациях, не превышающих предельно допустимые в 10 и более раз	Кетонов, уксусного ангидрида, сернистого ангидрида, хлористого водорода, уксусной кислоты и сложных эфиров в концентрациях, превышающих предельно допустимые в 10 и более раз.
Бензол	Светло-зеленый	Воды	Углеводородов, жирного и ароматического рядов
Ксилол	Красно-фиолетовая	Воды	Углеводородов, жирного и ароматического рядов
Окислы азота	Красная	–	Галогенов (хлора, брома, йода), озона в концентрациях, превышающих предельно допустимые в 10 и более раз

Перед снаряжением стеклянные трубки моют хромовой смесью, водой и сушат при температуре 120-130⁰С.

В один конец стеклянной трубки (1) рисунок 2 вкладывают тампон из ваты и уплотняют его с помощью стержня (2). Толщина тампона должна быть 2-3 мм. В стеклянную трубку через воронку (3) насыпают до края индикаторный порошок из ампулы (4), вскрытой перед употреблением. Постукиванием по трубке стержнем уплотняют столбик порошка. Длина уплотненного столбика порошка в трубке должна быть 68-70 мм и контролируется стержнем по нанесенной по ней отметке.

После уплотнения порошка вкладывают тампон.

Снаряженные индикаторные трубки герметизируют колпачками из смеси парафина с полиэтиленом в соотношении 1:3. Поверхность колпачков должна быть гладкой. Во избежание длительного соприкосновения порошка с воздухом трубки снаряжают не более 10 шт., сверху герметизируют и вкладывают в штатив.

Снаряжение индикаторных трубок проводят в сухом, хорошо вентилируемом помещении. Для перезарядки отработанных индикаторных трубок извлекают тампоны и высыпают использованный индикаторный порошок. Трубки моют и сушат для повторного использования, как указано выше.

Принадлежности для приготовления трубок должны использоваться строго по назначению и только для тех газов, для которых они предназначены, во избежание загрязнения индикаторного порошка и получения недостоверных результатов анализа воздуха.

1.3 Назначение и снаряжение окислительных и поглотительно-окислительных трубок для определения оксидов азота

Окислительная трубка предназначена для окисления оксида азота в диоксид при определении концентрации суммы оксида и диоксида азота, так как индикаторный порошок чувствителен только к диоксиду азота.

Для снаряжения окислительной трубки используют стеклянную трубку длиной 90 ± 2 мм.

В один конец трубки вкладывают тампон из ваты и с помощью воронки насыпают силикагель, пропитанный раствором марганцовокислого калия, подкисленного ортофосфорной кислотой слоем 17-19 мм. Уплотняют слой силикагеля постукиванием стержня о трубку. Длина уплотненного столбика должна быть 15-18 мм. Вкладывают второй тампон и герметизируют трубку.

Поглотительно-окислительная трубка предназначена для поглощения диоксида азота и окисления оксида азота в диоксид при определении концентрации оксида азота.

В один конец трубки вкладывают тампон из ваты и через воронку насыпают окислительный порошок слоем 17-20 мм, уплотняют порошок до слоя 15-18 мм и вкладывают тампон.

Насыпают поглотительный порошок, содержащий силикагель, пропитанный раствором натрия углекислого и дифениламинол, слоем 10-12 мм, вкладывают тампон и уплотняют столбик порошка до 9-11 мм.

Концы трубок герметизируют.

1.4 Порядок работы

Перед проведением анализа индикаторные трубки необходимо выдержать 30 минут. Для принятия температуры окружающей среды. Для определения концентрации определяемого газа (пара) открывают крышку воздухозаборного устройства, отводят фиксатор, берут из гнезда шток и вставляют его в направляющую втулку так, чтобы наконечник фиксатора скользил по канавке штока, над которой указан объем присасываемого воздуха.

Давлением руки на головку штока сильфон сжимают до тех пор, пока конец фиксатора попадет в верхнее углубление в канавке штока. Берут индикаторную трубку, освобождают от герметизирующих колпачков, избегая засорения ее герметизирующим материалом.

Постукивая стержнем по стенке трубки, проверяют ее уплотнение и, если при этом между столбиком порошка и тампоном образовался просвет, его устраняют нажатием стержня на тампон.

После этого ее присоединяют к резиновой трубке воздухозаборного устройства. При наличии в анализируемом воздухе паров (газов), мешающих определению, их улавливают фильтрующим патроном, который присоединяют с помощью резиновой трубки к индикаторной трубке узким концом встык.

При определении концентрации оксидов азота окислительную и поглотительно-окислительную трубки присоединяют к индикаторной трубке концом, который содержит темно-фиолетовый порошок.

Надавливая одной рукой на головку штока, другой отводят фиксатор. Как только шток начинает двигаться, фиксатор отпускают и включают секундомер.

Когда фиксатор войдет в нижнее углубление канавки штока, слышен щелчок, но просасывание воздуха еще продолжается. Общее время просасывания воздуха должно соответствовать указанному в таблице 1.

При просасывании заданного объема воздуха продолжительность хода штока должна укладываться в пределы, указанные на этикетке измерительной шкалы для определяемого газа (пара) рисунок 2

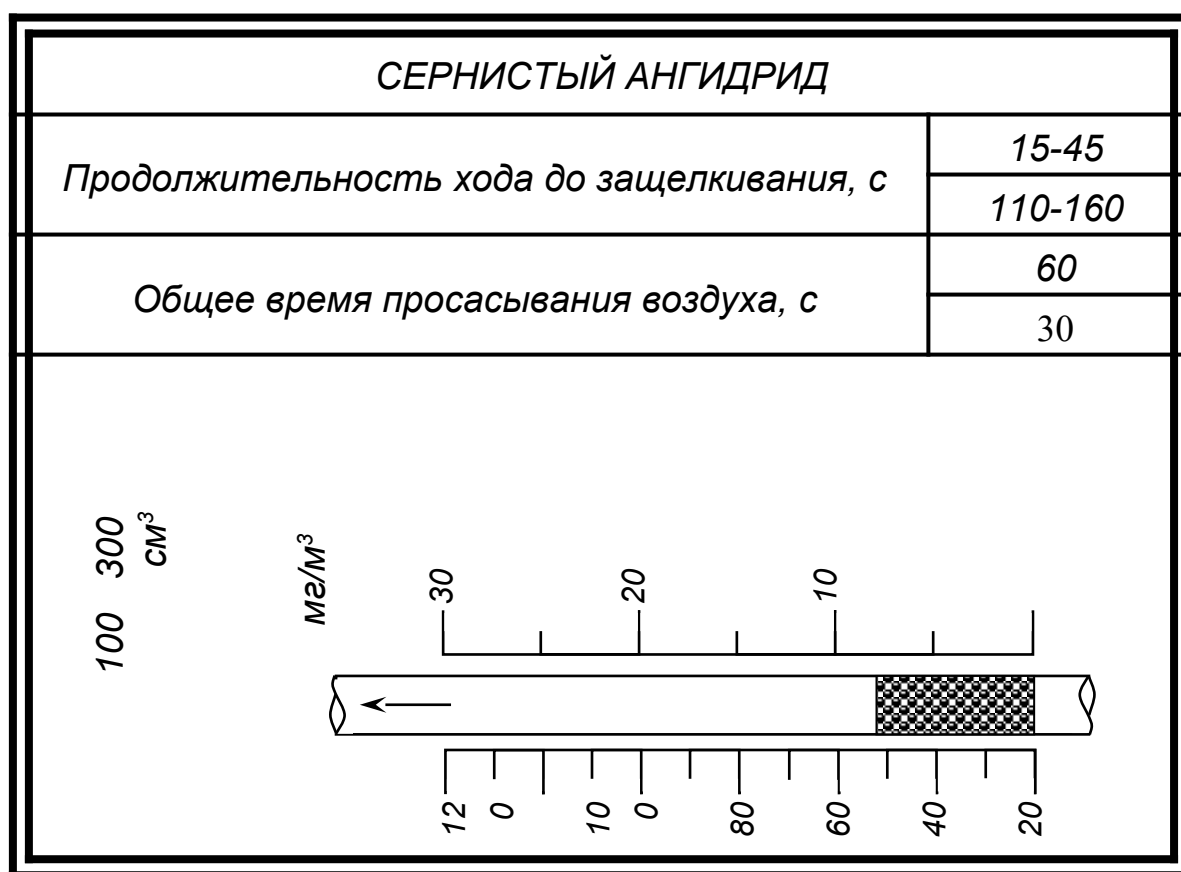


Рисунок 2 – Определение концентрации сернистого ангидрида

Если продолжительность хода штока меньше указанного на шкале, то столбик порошка в трубке уплотнен слабо и наоборот.

Окраска индикаторного порошка после воздействия определяемого газа (пара) должна соответствовать указанной в таблице 3.

Концентрацию определяемого газа (пара) находят, совмещая нижнюю границу столбика окрашенного порошка индикаторной трубки с началом измерительной шкалы этикетки.

Цифра на шкале, совпадающая с верхней границей окрашенного столбика порошка, указывает концентрацию определяемого газа (пара).

Измерения на каждом объеме проводить не менее 2-3 раз.

После проведения анализа патрон отсоединяют от индикаторной трубки, закрывают заглушками и укладывают на хранение до следующего анализа в эксикатор.

Примечания:

1. При определении концентрации аммиака результат показания индикаторной трубки умножить на поправочный коэффициент k , который находят по графику.

2. Определение концентрации оксида азота проводить индикаторной и поглотительно-окислительной трубкой и определение концентрации сумм оксида и диоксида азота – индикаторной и окислительной трубками.

3. Определение концентрации ацетона в присутствии кислых газов и жиров проводят индикаторной и поглотительной трубками, а при отсутствии – индикаторной.

4. При определении концентрации паров углеводорода нефти при температуре анализа, отличающейся от градуировочной, результат показания индикаторной трубки умножить на поправочный коэффициент.

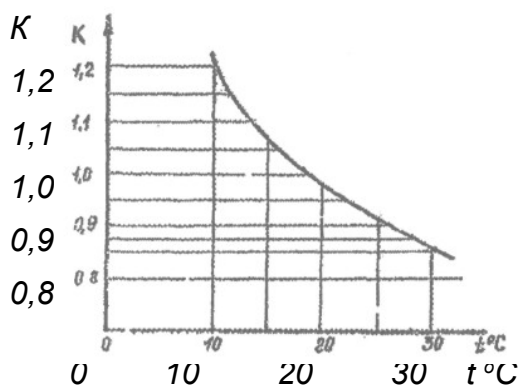


Таблица 4 – Поправочные коэффициенты для бензола

Температура, °С	Поправочный коэффициент
10	1,22
15	1,44
20	1,00
30	0,95

Рисунок 3 – График поправочных коэффициентов для аммиака

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СООТВЕТСТВИЯ ПОГРЕШНОСТЕЙ АНАЛИЗА НОРМАТИВАМ

Цель работы: Научиться оценивать достоверность результатов анализа и соответствие погрешностей нормативам.

Время выполнения 2 часа.

2.1 Теоретические основы

Охрана окружающей среды невозможна без достоверных данных об источниках и степени ее загрязнения.

При рассмотрении результатов анализа всегда возникает вопрос: насколько они точны и достоверны.

Неверно считать, что использование дорогостоящей аппаратуры однозначно обеспечивает более высокую достоверность, чем «старые», например фотометрические, методы. Сам факт использования новейших физических методов, приборов, ЭВМ для анализа вещества часто создает иллюзию «непогрешимости» этих средств контроля, правильности полученных с их использованием результатов. Применение самых современных приборов не дает оснований для излишнего оптимизма: новые методы таят в себе опасность наличия весьма значительных погрешностей, особенно систематических. Эта опасность вуалируется тем, что внешне все обстоит благополучно: работают отдельные узлы прибора, действует автоматика, компьютер обрабатывает данные, которые регистрируются печатающим устройством. Но неправильный пробоотбор, ошибки при пробоподготовке, необоснованный выбор образцов сравнения и некорректная градуировка, неверный учет взаимного влияния компонентов пробы – все это часто приводит к весьма значительному искажению результатов анализа и влечет за собой огромные потери. Поэтому сам аналитический контроль должен тщательно и надежно контролироваться.

Также неверно считать, что более правильны результаты у вышестоящей или контролирующей лаборатории (хотя последняя должна к этому стремиться).

Условно аналитический контроль за сточными водами можно разделить на два вида: регулирующий и фиксирующий. По результатам первого немедленно меняют какие-то технологические параметры процесса очистки, например, увеличивают дозу реагента. Результаты фиксирующего аналитического контроля используют для принятия тех или иных решений, например о соответствии параметров работы очистных сооружений проектным либо нормативным показателям, о необходимости строительства очистных сооружений с той или иной технологией очистки, о наложении штрафа за превышение нормативных показателей. В масштабах города, области, региона на основании данных фиксирующего аналитического контроля оценивается водоохранная деятельность в целом.

Очевидно, что недостоверные данные приведут к необоснованным штрафам, к дорогостоящим ошибкам в проектировании и строительстве очистных сооружений, к неправильному вложению средств в водоохранную деятельность.

Понятие достоверности не совпадает с понятием точности, а шире его. Понятие достоверности используют для того, чтобы характеризовать правильность какого-либо утверждения, соответствия его объективной реальности. Все анализы должны быть достоверны, иначе они бессмысленны, но требуемая точность анализа (не только абсолютная, а даже относительная) может быть разной.

Так, например, если требуется определить, превышена ли предельно допустимая концентрация (ПДК) кобальта в водоеме ($0,1 \text{ мг/дм}^3$), то погрешность анализа $\pm 50\%$ допустима, если найденная концентрация больше $0,2 \text{ мг/дм}^3$. (Предположим, найдена концентрация $0,3 \text{ мг/дм}^3$, тогда с учетом погрешности действительная концентрация лежит в интервале $0,3 \pm 0,15$ – в любом случае больше ПДК). Также допустима погрешность $\pm 50\%$, если найденная концентрация меньше $0,07 \text{ мг/дм}^3$. Например, найдено $0,05 \text{ мг/дм}^3$, то

есть с учетом погрешности действительная концентрация лежит в интервале $0,05 \pm 0,025$ – в любом случае ниже ПДК.

Если же найдена концентрация $0,11 \text{ мг/дм}^3$, то вывод о превышении ПДК недостоверен даже при впятеро большей точности, когда погрешность составляет всего $\pm 10\%$. Действительная концентрация в таком случае лежит в интервале $0,09-0,12 \text{ мг/дм}^3$.

При систематическом фиксирующем контроле следует стремиться к снижению числа выполняемых анализов за счет усреднения проб (естественно для тех компонентов, которые можно консервировать и хранить), и обоснованному снижению частоты анализов. Нормативные документы позволяют уменьшать частоту отбора при стабильных показателях вплоть до одной пробы в год.

Силы и средства, сэкономленные за счет уменьшения «фиксирующих» анализов, следует направить на повышение их качества. С этой точки зрения в худшем положении оказываются лаборатории, выполняющие разовые анализы, а это в основном лаборатории контролирующих организаций. Увеличение доли работ по повышению качества анализов однозначно ведет к уменьшению их количества и, следовательно, уменьшению объема контроля.

Для большинства методик нормативная погрешность составляет $\pm 25\%$, то есть уже вторая значащая цифра не является достоверной, тем более третья и четвертая.

Важным является вопрос о минимальной определяемой концентрации анализируемого вещества, из 1 дм^3 пробы невозможно определить меньше, чем $0,5 \text{ мг/дм}^3$ нефтепродуктов, а из 500 см^3 – меньше, чем $5 \div 15 \text{ мг/дм}^3$ взвешенных веществ.

2.2 Общие вопросы освоения методик, основные источники ошибок

Выполнение анализа сточных вод, показывает, что воспроизведение аналитических методик не вызывает, как правило, каких-либо затруднений. Основные ошибки возникают на подготовительных стадиях, а также при построении градуировочного графика и расчете результатов анализа.

Освоение фотометрической методики идет по следующим стадиям:

- 1) приготовление растворов реактивов;
- 2) подготовка реактива для приготовления стандартного раствора; проверка его чистоты;
- 3) приготовление стандартных растворов, проверка правильности приготовления;
- 4) выполнение анализа растворов стандартной серии для построения градуировочного графика;
- 5) вывод расчетной формулы;
- 6) проверка правильности освоения методики на модельной и натуральной сточной воде;
- 7) оценка качества анализа.

При выполнении анализа химик имеет дело с большим количеством различных растворов. Чтобы не сделать ошибки в последующих расчетах, необходимо использовать единые сокращения для обозначения растворов и строго их придерживаться.

Градуировочный график строят по данным анализа растворов стандартной серии, полученных при разбавлении различных объемов рабочего стандартного раствора.

Рабочий стандартный раствор пригоден только свежеприготовленный; готовят его разбавлением более концентрированного основного стандартного раствора, который может храниться длительное время. В некоторых случаях возникает необходимость иметь еще более концентрированный запасной стандартный раствор.

Описание каждой методики начинается с того, что взятую для анализа пробу воды разбавляют или концентрируют до определенного объема. Полученный при этом раствор называется анализируемым раствором (ан). Последней стадией анализа является колориметрирование. Раствор, полученный на последней стадии анализа, называется раствором для колориметрирования (к). Объем этого раствора всегда указан в методике. С объемом раствора для колориметрирования не следует путать фактический объем раствора, заливаемого в кювету для колориметрирования.

В процессе колориметрирования следует различать растворы: рабочего опыта (р), холостого (х) и сравнения (ср).

В некоторых случаях ошибки возникают из-за недостаточного знания номенклатуры неорганических соединений и тривиальных названий. Например, часто путают между собой кальцинированную Na_2CO_3 , кристаллическую $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $n = 1; 7; 10$, каустическую NaOH и питьевую NaHCO_3 соду; нашатырный спирт NH_4OH и нашатырь NH_4Cl , желтую $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и красную $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ кровавую соль и т. д.

2.2.1 Приготовление реактивов и стандартных растворов

При приготовлении стандартных растворов часто полагают, что достаточно воспользоваться реактивом высокой степени чистоты, чтобы приготовить стандартный раствор точной концентрации. Это неверно. Почти все реактивы, применяемые для приготовления стандартных растворов, гигроскопичны, а многие образуют кристаллогидраты переменного состава.

Для правильного приготовления стандартного раствора необходимо подготовить реактив (выделить в виде вещества определенного состава), а затем проверить. Если действовать таким путем, то нет необходимости в использовании «химически чистых» и «чистых для анализа» реактивов; достаточно квалификации «чистый».

При проверке может оказаться, что содержание основного вещества в реактиве больше или меньше теоретического. Например, содержание семиводного сульфата никеля в соответствующем реактиве может быть 95% (присутствует гигроскопическая вода), а может быть 105% (реактив частично потерял кристаллизационную воду, его состав соответствует формуле $\text{NiSO}_4 \cdot 6,25 \text{H}_2\text{O}$). По этой причине массу навески для приготовления стандартного раствора следует увеличить или уменьшить по сравнению с той, которая приведена в методике.

Приготовленный стандартный раствор следует также проверить. В ряде случаев концентрация основного стандартного раствора (то есть раствора, содержащего точное количество вещества, который

может храниться длительное время и из которого готовят менее концентрированные рабочие стандартные растворы) недостаточна для проверки его принятым методом (чаще всего трилометрическим или гравиметрическим). Поэтому целесообразнее приготовить более концентрированный запасной стандартный раствор, который затем уже разбавляют до концентрации основного стандартного раствора. Отличие фактической концентрации стандартного раствора от требуемой расчетной концентрации следует учитывать с помощью поправочного коэффициента к концентрации стандартного раствора K , который показывает отношение фактической концентрации стандартного раствора к расчетной концентрации:

Во многих лабораториях, чтобы не вводить коэффициент K в последующие расчеты, предпочитают вторично приготовить раствор, взяв новую навеску с учетом этой поправки.

2.2.2 Фотометрирование, построение градуировочного графика, вывод расчетной формулы

Фотометрические методы анализа основаны на законе Ламберта-Бугера-Бера, в соответствии с которым оптическая плотность раствора D прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества C и толщине слоя раствора l :

$$D = k_{\lambda}lC,$$

где k_{λ} – коэффициент пропорциональности.

Если концентрация выражается в моль/дм³ и толщина слоя в см, то k_{λ} называется коэффициентом молярного поглощения (обозначается ε_{λ}), который показывает оптическую плотность раствора с концентрацией 1 моль/дм³, измеренную в кювете 1 см при длине волны излучения λ нм. Если концентрация выражается в мг/дм³ и толщина слоя в см, то k называется коэффициентом удельного поглощения (обозначается a_{λ}), который показывает оптическую плотность раствора с концентрацией 1 мг/дм³, измеренную в кювете 1 см при длине волны излучения λ нм.

Результаты колориметрирования записывают в таблицу 2.1.

Таблица 2.1

№ п/п	Объем взятого рабочего стандартного раствора, V_{pc} , см ³	Количество находящейся в растворе меди, M , мг	Расчетная концентрация меди в колориметрируемом растворе, C_k^p	Оптическая плотность, D , Бер	Примечание
1	0	0	0	0,035	1) дата
2	0,5	0,005	0,2	0,095	2) $C_{pc}^c = 10$ мг/дм ³
3	1,0	0,010	0,4	0,160	3) $K = 0,995 \cong 1,0$
4	1,5	0,015	0,6	0,260	4) $V_{ан} = V_{cc} = 100$ см ³
5	2,0	0,020	0,8	0,290	5) $V_k = 25$ см ³
6	2,5	0,025	1,0	0,360	6) $C_k^p = \underline{\hspace{2cm}}$
7	3,0	0,030	1,2	0,440	7) КФК-2 №1
8	3,5	0,035	1,4	0,485	8) $l = 2$ см
9	4,0	0,040	1,6	0,543	9) $\lambda = 440$ нм
10	5,0	0,050	2,0	0,680	

Здесь: $V_{ан}$ – объем анализируемой пробы, см³; V_{cc} – объем раствора стандартной серии (градуировочный), см³; l – длина кюветы, см; λ – длина волны, нм.

Формула для расчета C_k^p :

$$C_k^p = C_{pc}^p : V_k = 5 \cdot V_p : 50 = 0,1 \cdot V_{pc},$$

где C_k^p – расчетная концентрация меди в колориметрируемом растворе, мг/дм³; C_{pc}^p – расчетная концентрация рабочего стандартного раствора, мг/дм³; V_k – объем взятого колориметрируемого раствора, см³; V_p – объем рабочего раствора, см³; V_{pc} – объем взятого рабочего стандартного раствора, см³.

Градуировочный график строят по данным таблицы в координатах: концентрация меди в колориметрируемой пробе, мг/дм³ – оптическая плотность, Бер.

2.3 Чувствительность, предел определения, точность анализа

Чувствительность и предел определения являются важнейшими аналитическими характеристиками. Часто под чувствительностью

методики химики понимают ту минимальную концентрацию вещества, которую можно достоверно определить данной методикой. Это неверно. Такая характеристика так и называется: минимальная определяемая концентрация, или нижняя граница определяемых концентраций, или предел определения.

От предела определения следует отличать предел обнаружения – ту минимальную концентрацию вещества, при которой можно с уверенностью говорить о наличии анализируемого вещества в пробе.

Чувствительность методики является характеристикой фотометрической реакции и на практике она пропорциональна углу наклона градуировочного графика. Удобнее всего ее выражать величиной оптической плотности раствора с концентрацией 1 мг определяемого вещества в литре растворителя, замеренной в кювете 1 см по отношению к холостому опыту при длине волны λ нм. Но эта величина и есть коэффициент удельного погашения a_λ .

Ранее была широко распространена оценка чувствительности по Сенделу $S = 1:1000 a$, которая выражалась в микрограммах на квадратный сантиметр.

В отличие от чувствительности предел определения связан не только с фотометрической реакцией, но и со всей методикой анализа в целом: прежде всего со стадией концентрирования, то есть соотношением $V_{ст} : V_k$ (концентрирование может осуществляться не только за счет упаривания пробы или ее отгонки в меньший объем, но и экстракцией в меньший объем растворителя, а также высаждения с последующим растворением в меньшем объеме), а также использованием кювет большей длины.

Таким образом, задача нахождения минимально определяемой концентрации сводится к задаче нахождения той минимальной величины оптической плотности, которую еще можно надежно измерить.

Распространенной ошибкой является мнение, что любое значение оптической плотности, полученное в результате анализа, можно использовать для расчета. Вопрос оценки минимально определяемой концентрации настолько важен, что его следует разобрать более подробно.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОСФАТ-ИОНОВ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

3.1 Сущность метода

Метод основан на фотометрическом измерении интенсивности окраски анализируемого раствора. Массовую долю P_2O_5 рассчитывают с помощью градуировочного графика.

Время выполнения: 3 час.

3.2 Оборудование, посуда, реактивы, растворы

Весы общего назначения по ГОСТ 24104 – 80 4 класса точности.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 – 80 2 класса точности или аналогичного типа.

Набор гирь по ГОСТ 7323 – 82.

Спектрофотометр с монохроматором или фильтром с фотоэлектрическим элементом, фотоэлектрокалориметры типа КФК ($\lambda = 440$ нм) и ФЭК-56 (светофильтр №4) или другой аналогичный прибор с кюветами с толщиной поглощающего слоя $l = 10$ мм.

Шкаф сушильный ШС–40М с погрешностью регулирования температуры до $+2,5^{\circ}C$.

Эксикатор по ГОСТ 23932 – 79, заполненный осушителем.

Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770 – 74.

Бюретки по ГОСТ 29228 – 91, пипетки по ГОСТ 20292 – 74 2 класса с пределами допускаемых погрешностей по ГОСТ 8.100 – 73.

Стаканчики СН–34/12 или СН–60/14 ГОСТ 25336 – 82.

Реактивы квалификации (ч.д.а.).

Кислота азотная по ГОСТ 4461 – 77, плотностью $1,4$ г/см³, разбавленная 1:2.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 – 77, плотностью $1,15-1,19$ г/см³, раствор с массовой долей соляной кислоты 20%.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765 – 78 раствор с массовой долей аммония молибденовокислого – 5%, готовят следующим образом: 50 г молибденовокислого аммония взвешивают, результат взвешивания записывают с точностью до третьего десятичного знака, растворяют в 500 см³ горячей воды, разбавляют до 1 дм³ водой и фильтруют.

Аммоний ванадиевокислый, мета ГОСТ 9336 – 75 раствор с массовой долей аммония ванадиевокислого 0,25% готовят следующим образом: 2,5 г мета-ванадиевокислого аммония ч.д.а. растворяют в 500 см³ горячей воды, приливают 20 см³ H₂SO₄ концентрированной кислоты и доводят объем раствора водой до 1 дм³, фильтруют.

Стандартный раствор дигидрофосфата калия (х.ч.) по ГОСТ 4198 – 75. Навеску KН₂РO₄ (1,917 г.), взвешенную с точностью 2·10⁻⁴ г, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 дм³, приливают 10 см³ концентрированной серной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Получают раствор (раствор А), 1 см³ которого содержит 1 мг Р₂О₅. 25 см³ раствора А переносят в мерную колбу емкостью 500 см³ доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Получают раствор (раствор Б), 1 см³ которого содержит 0,05 мг Р₂О₅.

Реактив на фосфаты готовят следующим образом: смешивают в равных объемах (1 дм³) раствора азотной кислоты, разбавляют 1:2 мета-ванадиевокислого и молибденовокислого аммония в указанной последовательности.

3.3 Построение градуировочного графика

В мерные колбы емкостью 100 см³ приливают 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 см³ раствора Б, что соответствует содержанию Р₂О₅ по 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мг. Объемы в колбах доводят дистиллированной водой до суммарного объема, равного 50 см³, приливают по 25 см³ смеси* реактивов, доводят объем до метки дистиллированной водой и

* Смесь устойчива в течение 6-8 часов.

перемешивают. Через 15 минут измеряют оптическую плотность окрашенных растворов с помощью фотокалориметра в кювете с рабочей длиной $l = 10$ мм при $\lambda = 440$ мкм. Относительной холостой пробы.*

Для приготовления холостой пробы в мерную колбу емкостью 100 см^3 приливают 50 см^3 дистиллированной воды, 25 см^3 смеси реактивов, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

По получении значений оптической плотности строят градуировочный график: по оси абсцисс – содержание P_2O_5 в мг; по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности.

3.4 Проведение анализа

При выполнении массовой доли водорастворимого P_2O_5 отбирают пипеткой 5 см^3 раствора исследуемой пробы и при определении общего P_2O_5 – 5 см^3 , переносят в мерную колбу емкостью 100 см^3 и доводят дистиллированной водой до суммарного объема 50 см^3 . Затем приливают 25 см^3 смеси реактивов, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают*.

Через 15 минут. Окрашенные растворы фотометрируют в кювете с рабочей длиной $l = 10$ мм при $\lambda = 440$ мкм. Относительно холостой пробы, приготовленной также как и при построении градуировочного графика.

3.5 Обработка результатов

Массовую долю P_2O_5 как общего, так и водорастворимого в анализируемой пробе в процентах рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot V_1 \cdot 100}{1000 \cdot V_2 \cdot g},$$

где: a – масса P_2O_5 , найденная по градуировочному графику, мг; V_1 – объем разбавления, см^3 ; 1000 – пересчет мг в г.; 100 – пересчет в %;

* Если для измерения используют ФЭК–М, то применяют синий светофильтр, если ФЭК–56-светофильтр № 4.

* В случае необходимости раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», отбрасывая первые порции фильтрата.

V_2 – аликвотная часть раствора на калориметрирование, см.; g – масса навески сточной воды, г.

Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результатов измерений для водорастворимого P_2O_5 при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляют:

поддиапазон (0,1 – 0,4%)	$\pm 0,125 \cdot 10^{-2} \%$;
поддиапазон (0,4 – 1,6%)	$\pm 2,00 \cdot 10^{-2} \%$;
поддиапазон (1,6 – 6,4%)	$\pm 7,22 \cdot 10^{-2} \%$;
поддиапазон (6,4 – 10,0%)	$\pm 23,43 \cdot 10^{-2} \%$.

Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результатов измерений для общего P_2O_5 при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляют:

поддиапазон (0,1 – 0,4%)	$\pm 0,99 \cdot 10^{-2} \%$;
поддиапазон (0,4 – 1,6 %)	$\pm 2,48 \cdot 10^{-2} \%$;
поддиапазон (1,6 – 6,4%)	$\pm 9,65 \cdot 10^{-2} \%$;
поддиапазон (6,4 – 10,0 %)	$\pm 26,43 \cdot 10^{-2} \%$.

3.6 Контроль точности измерений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми для каждого поддиапазона не превышает значения допускаемого расхождения, равного:

– для анализа растворимого P_2O_5 :

поддиапазон (0,1 – 0,4%)	$\pm 2,25 \cdot 10^{-2} \%$;
поддиапазон (0,4 – 1,6 %)	$\pm 4,46 \cdot 10^{-2} \%$;
поддиапазон (1,6 – 6,4%)	$\pm 9,24 \cdot 10^{-2} \%$;
поддиапазон (6,4 – 10,0 %)	$\pm 13,60 \cdot 10^{-2} \%$;

– для анализа общего P_2O_5 :

поддиапазон (0,1 – 0,4%)	$\pm 1,83 \cdot 10^{-2} \%$;
поддиапазон (0,4 – 1,6 %)	$\pm 4,19 \cdot 10^{-2} \%$;
поддиапазон (1,6 – 6,4%)	$\pm 16,00 \cdot 10^{-2} \%$;
поддиапазон (6,4 – 10,0 %)	$\pm 26,00 \cdot 10^{-2} \%$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Цель работы: Определить массовую концентрацию II и III-х валентного железа в сточной воде.

Время выполнения 3 часа.

4.1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Для определения общего содержания железа рекомендуют несколько методов с применением о-фенантролина, роданида и сульфосалициловой кислоты.

Роданидный метод известен давно и основан на реакции ступенчатого образования комплексов роданид-иона с ионами трехвалентного железа.

Для определения этим методом общего содержания железа предварительно проводят окисление железа II (которое может присутствовать в воде) в железо III. В качестве окислителей используют персульфат, перекись водорода, а чаще всего – перманганат в кислой среде. Преобладание в растворе того или иного комплекса зависит от концентрации реагентов и pH среды.

Более богатые роданидом комплексы окрашены в более интенсивный красный цвет. Оптимальная кислотность раствора соответствует 0,05-0,2 н. соляной, серной или азотной кислоте.

Окраска водных растворов роданидных комплексов неустойчива во времени, поэтому измерение окраски следует производить в течение 2-3 минут после введения роданида.

Определению железа роданидным методом мешают анионы, образующие устойчивые комплексы с трехвалентным железом, в том числе фториды, фосфаты, цитраты. Определению железа мешают ионы металлов, образующих в условиях реакции окрашенные

комплексы с роданидом (кобальт, молибден, висмут, титан), мешающее влияние также оказывает медь.

Метод рекомендуется для проб сточной воды, сильно загрязненных органическими веществами в растворенном и взвешенном состоянии. В процессе кипячения с окислителем органические вещества полностью разрушаются и не мешают дальнейшему определению железа.

При определении железа с о-фенантролином и сульфосалициловой кислотой сильно загрязненные пробы требуют предварительной минерализации.

В кислой среде сульфосалициловая кислота взаимодействует с железом III, образуя комплекс сиреневого цвета; в щелочной среде железо (как II, так и III) образует комплекс ярко-желтого цвета. Определению мешает присутствие более высоких, чем железо, концентраций алюминия и меди, которые подобно железу образуют цветные комплексы.

4.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА С РОДАНИДОМ

В методике изменен только общий объем колориметрируемого раствора (уменьшен с 57,5 до 50 см³). Фотометрирование проводят при длине волны около 495 нм в кювете длиной 2 или 3 см.

4.2.1 Реактивы

1) Железо-аммонийные квасцы, стандартный основной раствор с концентрацией железа 1 г/дм³.

Растворяют 8,634 г двенадцативодных железо-аммонийных квасцов в 500 см³ дистиллированной воды, прибавляют 2 см³ концентрированной соляной кислоты и доводят объем до 1 дм³ дистиллированной водой.

2) Рабочий стандартный раствор с концентрацией железа 20 мг/дм³.

Разбавляют 10 см³ основного стандартного раствора дистиллированной водой до 500 см³. Используют свежеприготовленным.

3) Серная кислота, ч.д.а., раствор разбавленный (1:2).

4) Перманганат калия, примерно 0,1 н. раствор.

Растворяют 3,2 г перманганата калия ч.д.а., в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм³.

5) Щавелевая кислота, примерно 0,1 н. раствор.

Растворяют 6,3 г щавелевой кислоты ч.д.а. в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм³.

6) Роданид калия или аммония ч.д.а. 20% раствор.

7) Соляная кислота ч.д.а., раствор разбавленный (1:1).

4.2.2 Анализ растворов стандартной серии. Построение градуировочного графика

В ряд стаканов для кипячения помещают 0, 1, 2 . . . 10 см³ рабочего стандартного раствора и разбавляют дистиллированной водой приблизительно до 50 см³.

В рабочий раствор добавляют 2,5 см³ разбавленной серной кислоты, 2,5 см³ раствора перманганата калия и кипятят 5 минут, пока не останется примерно 25-35 см³ жидкости. Горячий раствор вначале обесцвечивают щавелевой кислотой, а затем по каплям прибавляют к нему 2,5 см³ разбавленной соляной кислоты. Раствор перемешивают, добавляют 5,0 см³ раствора роданида, доводят до метки дистиллированной водой и после перемешивания колориметрируют по сравнению с дистиллированной водой.

Результаты колориметрирования заносят в таблицу, аналогичную таблице 2.1.

Формула для расчета C_k^p :

$$C_k^p = C_{pc}^p \cdot V_{pc} : V_k = 20 \cdot V_{pc} : 50 = 0,4 \cdot V_{pc},$$

где C_k^p – расчетная концентрация железа в колориметрируемом растворе, мг/дм³; C_{pc}^p – расчетная концентрация рабочего стандартного раствора, мг/дм³; V_k – объем взятого колориметрируемого раствора, см³; V_{pc} – объем взятого рабочего стандартного раствора, см³.

Градуировочный график строят по данным таблицы в координатах: концентрация железа в колориметрируемой пробе, мг/дм³ – оптическая плотность, Бер.

4.2.3 Анализ сточной воды

В стаканчик для кипячения емкостью 200 см³ помещают 50 см³ хорошо перемешанной пробы с концентрацией железа не более 4,0 мг/дм³ (или меньший объем пробы сточной воды, доведенный до 50 см³ дистиллированной водой). Далее ход анализа аналогичен ходу анализа растворов стандартной серии. Если в процессе кипячения раствор перманганата обесцветился (израсходовался на окисление органических веществ), то в пробу необходимо добавлять раствор перманганата калия до тех пор, пока после кипячения не будет оставаться устойчивое розовое окрашивание. Холостой опыт выполняют так же, как и рабочий, но вместо сточной воды используют дистиллированную воду.

Расчет производят по формуле:

$$C_{ст} = П\Delta D : V_{ст}, \text{ мг/дм}^3.$$

4.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

4.3.1 Реактивы

1) Основной стандартный раствор с концентрацией железа 1 г/дм³. Приготавливают так же, как в разделе 4.2.

2) Рабочий стандартный раствор с концентрацией железа 25 мг/дм³. Разбавляют 5 см³ основного стандартного раствора железа до 200 см³ дистиллированной водой.

3) Раствор хлористого аммония. Растворяют 107 г хлористого аммония в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм³.

4) Аммиак разбавленный (1:1).

5) Сульфосалициловая кислота, 20%-й раствор. Растворяют 20 г реактива в 80 см³ дистиллированной воды.

4.3.2 Анализ растворов стандартной серии. Построение градуировочного графика

В ряд мерных колб емкостью 100 см³ наливают 0; 1; 2 . . . 10 см³ рабочего стандартного раствора железа и разбавляют примерно до 90 см³ дистиллированной водой.

В каждую колбочку приливают последовательно 2 см³ раствора хлористого аммония, 2 см³ сульфосалициловой кислоты, перемешивают, добавляют 2 см³ раствора аммиака, доводят до метки, еще раз перемешивают и через 5 минут колориметрируют при длине волны примерно 430 нм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

Результаты колориметрирования заносят в таблицу, аналогичную таблице 2.1.

Формула для расчета C_k^p :

$$C_k^p = C_{pc}^p : V_k = 25 \cdot V_{pc} : 100 = 0,25 \cdot V_{pc}.$$

Градуировочный график строят по данным таблицы в координатах: концентрация железа в колориметрируемой пробе, мг/дм³ – оптическая плотность, Бер.

4.3.3 Анализ сточной воды

К 100 см³ сточной воды (или к меньшему объему, доведенному до 100 см³ дистиллированной водой) прибавляют 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты и упаривают на плитке до объема около 10 см³. Затем ее разбавляют дистиллированной водой до объема около 50 см³ и фильтруют в мерную колбу на 100 см³, доводя объем приблизительно до 90 см³. Далее анализ продолжают как в п 4.3.2.

Холостая проба готовится, как и рабочая, но вместо сточной воды используют дистиллированную воду.

Расчет выполняется аналогично (см. п.4..2.3).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

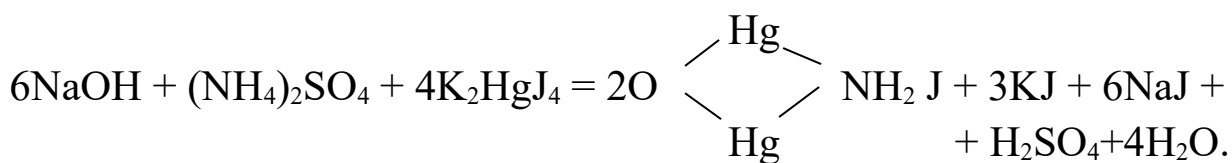
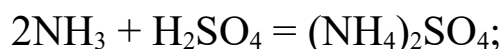
ПРАВИЛА ОТБОРА ГАЗОВЫХ ПРОБ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИОКСИДА АЗОТА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Цель работы: Измерить объемную долю аммиака в хвостовых газах фотоколориметрическим методом в диапазоне от 0,001 до 0,030%.

Время выполнения 3 часа.

5.1 Метод измерений

Анализ основан на поглощении аммиака и аммиачных солей раствором серной кислоты и измерения оптической плотности окрашенных в желтый цвет растворов, содержащих комплексное соединение, образующееся при взаимодействии ионов аммония с реактивом Несслера.



5.2 Средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы

1) Концентрационный фотоколориметр КФК-2МП по ГОСТ 12083 – 78 с абсолютной погрешностью измерения коэффициента пропускания не более $\pm 1,5\%$.

2) Весы лабораторные общего назначения модели ВЛА-200 по ГОСТ 24104 – 88 или весы другого типа с пределом взвешивания 200 г с ценой наименьшего деления не более $1 \cdot 10^{-4}$ г не ниже второго класса точности.

3) Манометр АМ 133 (100), манометр абсолютного давления с верхним пределом измерения 133 гПа.

- 4) Набор гирь.
- 5) Моновакуумметр диаметром 160 мм с верхним пределом измерения избыточного давления 0,06 мПа.
- 6) Термометр, секундомер, бюретка, пипетки, колбы, цилиндры.
- 7) Кислота серная с молярной концентрацией $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01$ моль/дм³.
- 8) Аммоний хлористый, калия тетраiodомеркурат (II) в щелочном растворе (реактив Несслера).

5.3 Подготовка к выполнению измерений

5.3.1 Приготовление основного раствора А

Навеску хлорида аммония массой 0,3147 г растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают содержимое колбы.

Получают основной раствор А с массовой концентрацией хлорида аммония (в пересчете на аммиак) 0,1 мг/см³.

5.3.2 Приготовление основного раствора Б

Пипеткой отбирают 10 см³ раствора А, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают содержимое колбы.

Получают основной раствор Б с массовой концентрацией аммиака 0,01 мг/см³.

Раствор Б используют свежеприготовленным.

5.4 Построение градуировочного графика

В десять мерных колб вместимостью 50 см³ вносят бюреткой 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75; 2,00; 2,25; 2,50 см³ основного раствора Б, что соответствует массам аммиака 0,0025; 0,0050; 0,0075; 0,010; 0,0125; 0,0150; 0,0175; 0,020; 0,0225; 0,0250 мг. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают растворы в течение 10-15 с, затем добавляют в колбы по 1 см³ реактива Несслера и снова тщательно перемешивают содержимое колб.

Одновременно в одиннадцатой мерной колбе готовят раствор сравнения, прибавляя к 50 см^3 дистиллированной воды 1 см^3 реактива Несслера.

Через 10 минут измеряют оптические плотности градуировочных растворов по отношению к раствору сравнения на фотоколориметре со светофильтром с максимумом пропускания при длине волны $4000 \pm 5 \text{ нм}$ в кюветах с толщиной поглощающего света 50 мм.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс значения масс аммиака в миллиграммах, а по оси ординат – соответствующие им значения оптических плотностей.

5.5 Отбор проб

В колбу для отбора пробы наливают цилиндром 45 см^3 раствора серной кислоты, колбу плотно закрывают пробкой со вставленной в нее капиллярной трубкой, помещают в защитный чехол и эвакуируют из нее воздух до остаточного давления 20-30 мм рт. ст. Затем проверяют герметичность колбы, переворачивая ее пробкой вниз. Если колба герметична, пузырьки воздуха через раствор не барботируются.

После проверки герметичности колбы фиксируют в ней остаточное давление (P1) по манометру.

Продувают пробоотборную линию и вставляют в тройник пробоотборной точки свободный конец капиллярной трубки так, чтобы он находился за отростком, через который сбрасывают давление.

Колбу присоединяют краном вниз, открывают кран (или зажим) и отбирают газ (до прекращения прохождения пузырьков через поглотительный раствор), после чего колбу доставляют в лабораторию и выдерживают ее при температуре окружающего воздуха (периодически встряхивая для лучшего растворения аммиака) в течение 20-30 минут, затем регистрируют по моновакуумметру давление (P2) в колбе и температуру окружающего воздуха.

Для удаления оксидов азота в колбу открывают в вытяжном шкафу и оставляют открытой в течение 5-10 минут.

5.6 Выполнение измерений

Содержимое колбы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, промывают пробку и пробоотборную колбу 5 см³ дистиллированной воды, сливая смывную воду в мерную колбу, доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают раствор в колбе, затем добавляют 1 см³ реактива Несслера и снова тщательно перемешивают содержимое колбы.

Через 10 минут измеряют оптическую плотность раствора по отношению к раствору сравнения на фотоколориметре. Раствор сравнения готовят так же, как и при построении градуировочного графика.

По измеренной оптической плотности по градуировочному графику находят массу аммиака в колориметрируемом растворе.

5.7 Вычисление результата измерений

Объемную долю аммиака в хвостовых газах (C , %) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m \cdot 1,3 \cdot 100}{V_0}$$

Массовую концентрацию аммиака в хвостовых газах (C_1 , мг/м³) вычисляют по формуле:

$$C_1 = \frac{m \cdot 1000 \cdot 1000}{V_0}$$

где: m – масса аммиака, найденная по градуировочному графику, мг;

1,3 – удельный объем газообразного аммиака, см³/мг;

V_0 – объем пробы газа, приведенный к нормальным условиям, см³, вычисленный по формуле:

$$V_0 = \frac{(V - 45) \cdot 273 \cdot (P_2 - P_1)}{(273 + t) \cdot 760}$$

где V – вместимость пробоотборной колбы, см³;

P_1 – остаточное давление в колбе до отбора пробы газа, мм рт. ст.;

P_2 – давление в колбе после отбора пробы газа, мм рт. ст.;

t – температура окружающего воздуха, °С.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА В ВОЗДУХЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ, ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХЛОРА В КИСЛОЙ СРЕДЕ С МЕТИЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ

Цель работы: Определить содержание хлора в воздухе.

Время выполнения 3 часа.

При взаимодействии хлора в кислой среде с метиловым оранжевым ослабляется розовая окраска раствора. Уменьшение интенсивности окраски пропорционально количеству хлора.

Минимальная определяемая концентрация 0,2 мкг в анализируемом объеме раствора.

Диоксид серы, оксиды азота (до 10 мг/м³) и озон (до 5 мг/м³) не мешают определению.

6.1 Реактивы

- 1) Метиловый оранжевый, х. ч.
- 2) Бромид калия, х. ч.
- 3) Этиловый спирт, ректификат.
- 4) Серная кислота с концентрацией $C(1/2H_2SO_4) = 0,05$ моль/дм³.
- 5) Хлорамин Б.
- 6) Йод возогнанный, растертый и высушенный.
- 7) Тиосульфат с концентрацией $C(1/2Na_2S_2O_3) = 0,1$ моль/дм³.

6.2 Приготовление растворов

Поглотительный раствор. В мерной колбе на 1 дм³ растворяют 0,1 г метилового оранжевого в 100 см³ горячей воды, по охлаждению прибавляют 0,5 г бромида калия, 20 см³ этилового спирта, содержимое колбы перемешивают и доводят объем водой до метки. Раствор устойчив.

Рабочий поглотительный раствор. В мерную колбу на 100 см³ вливают 4 см³ раствора серной кислоты с концентрацией $C(1/2H_2SO_4) = 0,05$ моль/дм³ и 5 см³ исходного поглотительного раствора, доводят

объем до метки водой; 25 см³ этого раствора помещают в коническую колбу и титруют рабочим стандартным раствором хлора до лимонно-желтой окраски. На 25 см³ рабочего поглотительного раствора должно расходоваться 2,5-3 см³ рабочего стандартного раствора хлора.

Если на титрование расходуется больше или меньше стандартного раствора хлора, то необходимо поглотительный раствор соответствующим образом разбавить или приготовить более концентрированный раствор. Хранить его следует в темном месте.

Стандартный раствор хлора. Растворяют 5 г хлорной извести в 250 см³ воды и оставляют раствор в покое на несколько часов. Затем прозрачный раствор фильтруют в мерную колбу на 1 дм³, доводят объем до метки бидистиллятом, переливают в темную склянку и определяют титр раствора титрованием его раствором тиосульфата с концентрацией $C(1/2Na_2S_2O_3) = 0,02$ моль/дм³.

Перед применением раствора каждый раз определяют содержание хлора йодометрически. Для титрования берут 10 см³ исходного раствора хлора в коническую колбу с притертой пробкой на 250 см³, вливают 5 см³ 10%-ной серной кислоты, 60 см³ воды, всыпают 1 г йодида калия, раствор взбалтывают и оставляют в темном месте на 5-10 минут. Затем титруют свежеприготовленным раствором тиосульфата с концентрацией $C(1/2Na_2S_2O_3) = 0,02$ моль/дм³ до образования бледно-желтой окраски, вливают в раствор 1 см³ 0,5%-го крахмала и титруют до обесцвечивания. Содержание хлора определяют из расчета: 1 см³ раствора тиосульфата с концентрацией $C(1/2Na_2S_2O_3) = 0,02$ моль/дм³ соответствует 0,709 мг хлора.

Рабочий стандартный раствор с содержанием хлора 10 мг/см³. В мерную колбу на 100 см³ вливают столько исходного раствора, чтобы в нем содержалось 1000 мкг хлора, и доводят объем до метки бидистиллятом. Перед применением раствора проверяют содержание хлора йодометрически: раствор титруют раствором тиосульфата с концентрацией $C(1/2Na_2S_2O_3) = 0,002$ моль/дм³, который готовят

перед титрованием. 1 см³ этого раствора соответствует 0,0709 мг хлора.

6.3 Отбор пробы

Для определения разовой концентрации воздуха со скоростью 0,5 дм³/мин протягивают через поглотительный прибор с пористым фильтром № 1, содержащий 2,5 см³ поглотительного раствора. Продолжительность отбора 20-30 минут. При изменении окраски поглотительного раствора отбор прекращают.

Для определения среднесуточной концентрации воздуха со скоростью 5 дм³/мин протягивают в течение суток через поглотительный прибор с пористым фильтром № 1, содержащий 5 см³ поглотительного раствора. При наполнении прибора отмечают уровень жидкости, который периодически доводят водой до первоначального.

Допустимо проводить отбор с перерывами в 2-4 ч в один и тот же поглотительный прибор.

6.4 Ход определения

Из поглотительного прибора жидкость выливают в колориметрическую пробирку. Затем строят шкалу стандартов:

Номер стандарта	0	1	2	3	4	5	6
Рабочий стандартный раствор, см ³	0	0,02	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
Рабочий поглотительный раствор, см ³	не более 2 см ³ во все пробирки						
Содержание хлора, мкг	0	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5

Пробу колориметрируют на белом фоне. Шкала сохраняется в течение месяца в темном месте.

Можно концентрацию хлора установить фотометрически. Для этого готовят серию стандартных растворов с содержанием 1, 2, 3 и 4 мкг хлора в 5 см³. Измеряют оптические плотности полученных

растворов и строят калибровочный график. В качестве контрольного раствора используют поглотительный раствор, предварительно измерив его оптическую плотность по отношению к дистиллированной воде. Перед отбором проб проверяют оптическую плотность поглотительного раствора. Если значение оптической плотности изменилось, то раствор разбавляют водой или добавляют в него исходный поглотительный раствор до получения первоначальных данных.

Концентрацию C (в мг/м³) вещества в воздухе вычисляют по формулам:

$$C = \frac{V \cdot a}{V_1 \cdot V_0},$$

$$C = \frac{b}{V_0},$$

где a – количество вещества, найденное в анализируемом объеме раствора, мкг; V – общий объем исследуемого раствора, см³; V_0 – объем исследуемого воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм³; V_1 – объем исследуемого раствора, взятый для анализа, см³; b – количество вещества, найденное во всем объеме исследуемого раствора, мкг.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Цель работы: Определить массовую концентрацию алюминия в сточной воде.

Время выполнения 3 часа.

7.1 Теоретические основы

Наиболее распространенным реактивом для определения алюминия является алюминон.

Колориметрическое определение алюминия с алюминоном основано на образовании комплексного соединения красного цвета, которое при небольших концентрациях образует коллоидные псевдорастворы.

Коллоидный окрашенный раствор стабилизируют добавлением желатины или гуммиарабика.

Определению мешает присутствие некоторых металлов (железа, хрома, меди, титана), а также фторидов, полифосфатов, сероводорода, хлора, окрашенных веществ и мути. Мешающее действие железа устраняют восстановлением его до двухвалентного железа тиогликолевой или аскорбиновой кислотой. Мешающее действие меди и окислителей можно устранить добавлением тиосульфата натрия. Сильно окрашенные и мутные пробы перед анализом минерализуют. Интенсивность окрашенного комплекса значительно зависит от рН раствора, температуры и продолжительности реакции, а также от избытка алюминона. Рекомендуют в реакционную смесь вводить лимонную кислоту, исследуемая вода не должна содержать цитраты, тартраты, фториды, оксалаты и комплексон III, которые дают с алюминием прочные комплексы.

Для стабилизации коллоидного раствора в колориметрируемую пробу вводят раствор желатины; рН раствора поддерживают ацетатным буферным раствором рН = 5,0-5,3.

7.2 Реактивы

1) Основной стандартный раствор алюминия с концентрацией 1 г/дм³.

Растворяют 17,6 г алюмокалиевых квасцов в дистиллированной воде, подкисленной 0,5 см³ концентрированной соляной кислотой, и доводят до 1 дм³.

2) Рабочий стандартный раствор с концентрацией 5 мг/дм³.

Готовят разбавлением основного стандартного раствора в 200 раз (например, 5 см³ до 1 дм³) дистиллированной водой или готовят разбавлением 5 см³ ГСО 5215 – 90 до 100 см³ дистиллированной водой.

3) Водный раствор аскорбиновой кислоты, 1%-й.

Раствор устойчив в течение нескольких часов. Растворяют 0,5 г реактива в 50 см³ воды.

4) Водный раствор алюминона, 0,1%-й.

При хранении в склянке темного стекла устойчив 7-10 суток.

5) Водный раствор желатины, 1%-й.

Навеску желатины заливают всей порцией дистиллированной воды и оставляют для набухания. После этого ее растворяют на кипящей водяной бане, при необходимости фильтруют. Срок хранения – 2 дня в холодильнике.

После холодильника перед употреблением разогревают на водяной бане.

1.2 Анализ растворов стандартной серии. Построение градуировочного графика

В ряд мерных колб на 50 см³ помещают 0, 1, 2; . . . 8 см³ рабочего стандартного раствора и разбавляют дистиллированной водой приблизительно до 30-40 см³.

К полученному раствору добавляют 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают и ставят в водяную баню с температурой 70-80°С на 1 минуту. (Температуру удобно поддерживать с помощью контактного термометра.)

Затем растворы вынимают и выстаивают еще 4 минуты. После этого прибавляют 2,5 см³ ацетатного буфера, 5 см³ желатины и точно 5,0 см³ алюминона. Пробу разбавляют до метки дистиллированной водой, перемешивают и помещают в ту же водяную баню на 10 минут. Затем пробы вынимают и охлаждают в водяной бане с холодной водой или под струей воды и колориметрируют в кювете с толщиной слоя 1 см при длине волны около 540 нм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

Результаты колориметрирования записывают в таблицу 2.1.

Формула для расчета C_k^p :

$$C_k^p = C_{pc}^p : V_k = 5 \cdot V_p : 50 = 0,1 \cdot V_{pc}.$$

Градуировочный график строят по данным таблицы в координатах: концентрация алюминия в колориметрируемой пробе, мг/дм³ – оптическая плотность, Бер.

7.3 Анализ сточной воды

Пробу сточной воды подкисляют соляной кислотой до рН 2,3-3,0. При наличии в пробе хрома в концентрациях равных или превышающих концентрацию алюминия поддерживают строго рН 3,0.

Пробу фильтруют, отбирают такой объем сточной воды, чтобы содержание алюминия в пробе было от 0,005 до 0,04 мг, помещают в мерную колбу на 50 см³, разбавляют, если требуется, до 30-40 см³ дистиллированной водой и далее продолжают анализ аналогично изложенному в п. 7.2.

Холостая проба готовится, как и рабочая, но вместо сточной воды используют дистиллированную.

Расчет выполняют по формуле:

$$C_{ст} = П\Delta D : V_{ст}, \text{ мг/дм}^3.$$

8 ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

1. К работе допускаются лица, прошедшие инструктаж по безопасной работе в химической лаборатории.
2. Работу выполнять с применением средств индивидуальной защиты.
3. Работать только на исправных электроприборах и оборудовании.
4. Стеклянная посуда должна быть целой, без трещин и изломов.
5. Перед работой вентиляция в лаборатории должна быть включена.
6. При работе с УГ-2 необходимо соблюдать меры безопасности, предусмотренные при работе с определяемым газом (паром).
7. По окончании работы и перед принятием пищи необходимо тщательно вымыть руки с мылом.
8. При эвакуации воздуха из колбы, при отборе в нее газа колба должна быть помещена в защитный чехол.
9. После работы все электроприборы должны быть обесточены, посуда вымыта, рабочее место убрано.

Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

1. Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины (модуля)

1.1. Перечень основной литературы:

1. Безопасность труда в химической промышленности: учеб. пособие: / Под ред. Л.К.Мариной.- М.: Академия, 2012. ISBN 978-5-7695-4291-6

1.2. Перечень дополнительной литературы:

- 1.Федеральный закон "Об охране окружающей среды" 10 января 2002
2. П.П. Кукин, В.Л. Лапин, Н.Л. Понаморов. Безопасность технологических процессов и производств (охрана труда); Уч. Пособие.- М.: Высшая школа, 2001.-318с.

2. Перечень учебно-методического обеспечения самостоятельной работы обучающихся по дисциплине (модулю)

1 МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ЗАНЯТИЯМ, ПРОВОДИМЫМ В ИНТЕРАКТИВНОЙ ФОРМЕ ОБУЧЕНИЯ по направлениям подготовки: 13.03.02 Электроэнергетика и электротехника, 18.03.01 Химическая технология 15.03.02 Технологические машины и оборудование, 15.03.04 Автоматизация технологических процессов и производств, 15.04.04 Автоматизация технологических процессов и производств (магистратура), 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии / сост.: М.В. Должикова, А.А. Евдокимов, Е.Н. Павленко, А.И. Колдаев, А.В. Пашковский, Т.С. Чередниченко. – Невинномысск: НТИ (филиал) СКФУ, 2022. – 45 с

3. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины (модуля)

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование
- 6 <http://ecograde.bio.msu.ru> – Информационная система «Фундаментальные проблемы оценки состояния экосистем и экологического нормирования»